

# Integrirani hidrogeološko-hidrokemijski model Daruvarskog geotermalnog vodonosnika

---

**Borović, Staša**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:539261>

*Rights / Prava:* [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-12**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Staša Borović

**INTEGRIRANI HIDROGEOLOŠKO-  
HIDROGEOKEMIJSKI MODEL  
DARUVARSKOG GEOTERMALNOG  
VODONOSNIKA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

dr. sc. Andrea Bačani

Zagreb, 2015



University of Zagreb

Faculty of mining, geology and petroleum engineering

Staša Borović

# **INTEGRATED HYDROGEOLOGICAL- HYDROGEOCHEMICAL MODEL OF DARUVAR GEOTHERMAL AQUIFER**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

dr. sc. Andrea Bačani

Zagreb, 2015

**Mentorica:**

dr. sc. Andrea Bačani

Redovita profesorica Rudarsko–geološko–naftnog fakulteta

## ZAHVALE

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Andrei Bačani, svojoj prvoj profesorici hidrogeologije na dodiplomskom studiju, koja me podrškom i savjetima pratila i tijekom cijelog poslijediplomskog studija, kao i u izradi ove disertacije.

Zahvaljujem dr. sc. Tamari Marković, voditeljici i mentorici na Zavodu za hidrogeologiju i inženjersku geologiju Hrvatskog geološkog instituta, na srdačnoj i trajnoj pomoći u osmišljanju ovdje prikazanog istraživanja, terenskom i kabinetskom radu, kemijskim analizama te interpretaciji hidrogeokemijskih podataka.

Zahvaljujem dugogodišnjim istraživačima geotermalnog izvorišta u Daruvaru, Vinku Mrazu, dipl. ing. geol. i dr. sc. Ozrenu Larvi, koji su mi dali neograničeni pristup svim dostupnim podacima i rezultatima prethodnih istraživanja.

Zahvaljujem dr. sc. Tomislavu Kureviji na konstruktivnim savjetima u svim fazama izrade rada, kao i na ekspeditivnosti u čitanju i korekcijama rukopisa.

Zahvaljujem dr. sc. Kostu Urumoviću mlađem na nesebičnoj pomoći u obradi podataka pokusnih crpljenja te određivanju hidrogeoloških parametara iz granulometrijskih podataka.

Zahvaljujem Mateju Manjariću, dipl. ing. geol., kolegi, prijatelju i vrsnom poznavatelju terena i litostratigrafije Papuka, ne velikoj pomoći u obilasku zaleđa Daruvara i pronalaženju izdanaka svih članova geološkog sklopa, što bi bez vodiča bilo teško do nemoguće.

Zahvaljujem dr. sc. Marcu Poli na pomoći u tumačenju strukturno-tektonskih podataka iz Daruvara i okolice u hidrogeološkom kontekstu te u izradi numeričkog modela daruvarskog hidrotermalnog sustava. Još važnije, zahvaljujem mu na ljubavi i podršci.

Zahvaljujem dr. sc. Adrianu Banaku na veoma korisnoj literaturi o paleoklimatološkim istraživanjima, koja je poslužila za temeljitiju interpretaciju izotopnih istraživanja.

Zahvaljujem dr. sc. Mirku Belaku na ponovnom mikroskopskom pregledu izbrusaka stijena iz bušotine DS-1.

Zahvaljujem Heleni Čučuzović, dipl. ing. kem. tehn., na kemijskim analizama brojnih uzoraka voda, dr. sc. Nikolini Ilijanić na određivanju sastava sedimenta iz Antunovog vrela rendgenskom difraktometrijom te mr. sc. Ozrenu Hasanu na analizi istog sedimenta SEM-om.

Zahvaljujem kolegi Hrvoju Buriću na pomoći u izradi grafičkih priloga.

Zahvaljujem dr. sc. Surendri Vermi, koautoru programa SolGeo, što mi je na korištenje dao program i uputstva, čime mi je nemjerljivo skratio vrijeme potrebno za kemijsku geotermometriju.

Zahvaljujem dr. sc. Paulu Hsiehu, koautoru programa HYDROTHERM, koji mi je brzo i efikasno pomogao riješiti za mene nepremostive probleme u implementaciji numeričkih simulacija daruvarskog hidrotermalnog sustava.

Zahvaljujem dr. sc. Radovanu Čepelaku što mi je dopustio uvid u arhivske podatke Zavoda za balneoklimatologiju gdje su pronađene historijske kemijske analize daruvarskih geotermalnih voda.

Zahvaljujem gospodinu Slavku Pokornju, voditelju Tehničke službe održavanja Daruvarskih toplica, na logističkoj podršci prilikom terenskih radova na daruvarskom izvorištu te na pribavljanju podataka o crpljenju.

Zahvaljujem dr. sc. Mironu Kovačiću koji me zaposlio kao znanstvenu novakinju na Geotermalnoj karti i time mi omogućio rad na ovom zanimljivom polju istraživanja.

Zahvaljujem svim kolegicama i kolegama iz Hrvatskog geološkog instituta koji su mi bili naklonjeni, a osobito kolegicama i kolegama iz Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju na pruženoj materijalnoj, profesionalnoj i osobnoj potpori, razumijevanju i svakodnevnoj jutarnjoj antistres terapiji.

Zahvaljujem obitelji koja me odgajala u uvjerenju da je znanje bogatstvo i usadila mi znatiželju koja potiče na trajno istraživanje. Zahvaljujem im što su me cijeli život podržavali u svakom odabiru.

Zahvaljujem svim prijateljicama i prijateljima koji su bili uz mene na usponima i padovima i ohrabрили me da ustrajem u svemu što je važno, pa tako i u ovom poslu.

*Fala!*

## SAŽETAK

Temelj ove disertacije je istraživanje Daruvarskog geotermalnog vodonosnika i prirodnog izvorišta temperatura do 50 °C. Oni su dio hidrotermalnog sustava razvijenog u tektoniziranim i okršnim trijaskim karbonatima. Sistematizacijom i obradom podataka iz prethodnih geoloških, hidrogeoloških i geofizičkih istraživanja utvrđeno je da se radi o strukturno-tektonski predisponiranom hidrotermalnom sustavu vezanom uz *strike-slip* tektoniku koja je prisutna na užem i širem području istraživanja te su izračunati hidrogeološki parametri vodonosnika pomoću podataka iz pokusnih crpljenja. U sklopu geotermijskih istraživanja utvrđen je blago povišeni geotermalni gradijent u okolici Daruvara koji odgovara regionalnoj geotermalnoj anomaliji Panonskog bazena (40 °C/km) te lokalna geotermalna anomalija u samom Daruvaru uzrokovana cirkulacijom geotermalnih voda, koje konvekcijom topline gradijent podižu na 69 °C/km. Prikupljeni su i uzorci stijena koje čine podinu istraživanog prostora, mjereni su njihovi termički parametri te je utvrđeno da imaju povoljna svojstva za kondukciju topline. Izvršene su kemijske analize uzoraka voda koje jasno ukazuju na vapnenačko-dolomitnu litologiju vodonosnika, uz trošenje silikata, na anoksične uvjete u vodonosniku te miješanje s vodama iz plićih vodonosnika na prostoru izvorišta, dok su geotermometrima predviđene ležišne temperature od 75-90 °C. Izotopna istraživanja ukazuju na meteorsko porijeklo voda i prihranjivanje prije otprilike 9000 godina. Na temelju prikupljenih podataka o sustavu provedene su 2D simulacije toka vode i topline u programu HYDROTHERM koje su omogućile bolji uvid u njegovo funkcioniranje te vrijeme i mjesto prihranjivanja vodonosnika. Primjenom interdisciplinarnе metodologije omogućeno je rafiniranje konceptualnog modela hidrotermalnog sustava. Razvijena metodologija može se koristiti u istraživanju geotermalnih vodonosnika u razlomljenim karbonatnim stijenama koji su brojni diljem svijeta, a prihranjuju i najveći broj prirodnih geotermalnih izvorišta u Hrvatskoj.

**Ključne riječi:** hidrotermalni sustav, hidrogeološke funkcije rasjeda, hidrogeološki parametri, termički parametri, hidrogeokemija, numerički model, konceptualni model, Daruvarski geotermalni vodonosnik

## ABSTRACT

This doctoral thesis describes the research of Daruvar geothermal aquifer and natural springs (50 °C). They are a part of hydrothermal system developed in fractured and karstified Triassic carbonates. By analyzing data from previous geological, hydrogeological and geophysical research it was found that the system is structurally controlled and related to strike-slip tectonics that is present in Daruvar and wider area of research, and hydrogeological parameters of the aquifer were calculated from existing pumping test datasets. In the scope of geothermal research an elevated geothermal gradient was determined in the area surrounding Daruvar, corresponding to the regional geothermal anomaly of the Pannonian Basin (40 °C/km), and local geothermal anomaly in Daruvar caused by geothermal water circulation, which increases geothermal gradient by convection to 69 °C/km. In addition, samples of rocks which comprise the structural fabric of the study area have been collected, their thermal parameters were measured and it was found they have favourable heat conduction properties. Chemical analyses of water samples were performed and they clearly point to limestone-dolomite aquifer, presence of silicate weathering, anoxic conditions in the aquifer and mixing with water from shallow aquifers in the area of natural springs, while geothermometers predict reservoir temperature of 75-90 °C. Isotopic studies indicate meteoric origin of the water and 9000 years residence time. Based on the collected data 2D simulations of water and heat flow in the program HYDROTHERM were carried out, which enabled a better insight into system functioning and time and area of aquifer recharge. By applying interdisciplinary methodology it was possible to refine and constrain the conceptual model of Daruvar hydrothermal system. This methodology can be applied to the exploration of geothermal aquifers in fractured carbonate rocks which are frequent worldwide, and also supply the majority of natural geothermal springs in Croatia.

**Keywords:** hydrothermal system, hydrogeological functions of faults, hydrogeological parameters, thermal parameters, hydrogeochemistry, numerical model, conceptual model, Daruvar geothermal aquifer.



## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. ISTRAŽIVANO PODRUČJE.....	4
3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	8
4. GEOLOŠKA GRAĐA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	11
4. 1. Litostratigrafski odnosi.....	11
4.2. Strukturno – tektonski odnosi.....	18
4.2.1. Strukturno – tektonski odnosi na širem području.....	18
4.2.2. Strukturno – tektonski odnosi u blizini izvorišta geotermalnih voda.....	19
4.3. Hidrogeološki odnosi.....	24
4.3 1. Utjecaj elemenata strukture na hidrogeološka svojstva.....	24
4.3.2. Hidrogeološki parametri naslaga na području geotermalnog izvorišta.....	31
4.4. Glavne spoznaje dobivene interpretacijom strukturnih i hidrogeoloških podataka.....	34
5. GEOTERMIJSKA ISTRAŽIVANJA.....	36
5.1. Mogući uzroci pozitivnih geotermalnih anomalija.....	36
5.2. Geotermalni gradijent na području Daruvara.....	42
5.2.1. Bušotina Dar-1 u Daruvaru.....	43
5.2.2. Bušotine u okolici Daruvara.....	43
5.3. Termička svojstva stijena na području Daruvara.....	47
5.3.1. Definicije termičkih parametara.....	47
5.3.2. Metoda mjerenja i instrument.....	49
5.3.3. Rezultati mjerenja na uzorcima iz okolice Daruvara.....	50
5.4. Glavne spoznaje dobivene geotermijskim istraživanjima.....	52
6. HIDROGEOKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA.....	54
6.1. Historijska hidrogeokemijska istraživanja.....	55

6.2. Uzimanje uzoraka podzemnih voda.....	56
6.3. Analitičke tehnike i metode.....	57
6.4. Fizikalne i fizikalno – kemijske značajke podzemnih voda.....	58
6.5. Sadržaji osnovnih aniona i kationa.....	66
6.6. Sadržaji ostalih značajnih iona.....	72
6.7. Izotopna istraživanja.....	77
6.7.1. Radioaktivni izotopi.....	77
6.7.2. Stabilni izotopi.....	79
6.8. Geotermometrija.....	83
6.9. Usporedba Daruvarskog hidrotermalnog sustava s drugim sustavima sličnih obilježja.....	88
6.10. Geokemijsko modeliranje.....	94
6.11. Glavne spoznaje dobivene hidrogeokemijskim istraživanjima.....	96
7. NUMERIČKO MODELIRANJE.....	98
7.1. Obilježja programa HYDROTERM 3.1. ....	98
7.2. Inicijalni model.....	102
7.2.1. Početni i granični uvjeti.....	102
7.2.2. Rezultati provedenih simulacija.....	106
7.3. Revidirani model.....	110
7.3.1. Početni i granični uvjeti.....	110
7.3.2. Rezultati provedenih simulacija.....	112
7.4. Glavne spoznaje dobivene numeričkim modeliranjem.....	118
8. RASPRAVA.....	119
9. ZAKLJUČCI.....	128
10. LITERATURA.....	132
ILUSTRACIJE.....	149
PRILOZI.....	154
ŽIVOTOPIS AUTORICE.....	225
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA.....	227

## 1. UVOD

Geotermalne vode Republike Hrvatske sadrže energetski potencijal značajan za grijanje na razini države, a za proizvodnju električne energije i kaskadno korištenje vode (grijanje, balneoterapija i rekreacija, staklenici, uzgoj ribe) na izdvojenim lokacijama (Borović & Marković, 2015). S obzirom na to da je stupanj korištenja geotermalnog potencijala u Hrvatskoj nizak, a svijest o potrebi korištenja obnovljivih izvora energije u porastu, očekuje se povećanje interesa za ovaj resurs u bliskoj budućnosti. Kako bi se on koristio na održiv način, potrebno je poznavanje svih sastavnica pojedinih geotermalnih sustava.

Geotermalni sustavi čine heterogenu skupinu, a uzrok tome su različiti načini postanka. Glavne osobine na temelju kojih se klasificiraju su geološke, hidrogeološke i termičke, a u skladu s klasifikacijom se primjenjuju i različite metode istraživanja (Moeck, 2014). Prirodna izvorišta geotermalne vode u Hrvatskoj nalaze se dominantno u njenom sjeveroistočnom dijelu, na prostoru Panonskog bazena, a pripadaju tipu geotermalnih sustava u kojima dominira kondukcija topline. U bazenu su identificirane tri razine regionalnog toka geotermalnih voda: gravitacijski tokovi u plitkim bazenskim klastitima i karbonatnim vodonosnicima ispod njih te tok uzrokovan nadtlakom u najdubljim vodonosnicima (Horváth i dr., 2015).

Na globalnoj razini, karbonatne stijene su najznačajniji geotermalni vodonosnici izvan područja aktivnog vulkanizma (Goldscheider i dr., 2010). U skladu sa svojim značajem, bili su predmet brojnih istraživanja koja su koristila različite metodologije. U proučavanju geotermalnih sustava potrebno je odrediti porijeklo fluida, područje i način prihranjivanja, vodonosnik/e, uzroke i smjer toka fluida, dubinu do koje se spušta te uzroke i načine zagrijavanja i izviranja. Potencijalno područje prihranjivanja u ranim fazama istraživanja se određuje geološkom prospekcijom, odnosno definiranjem izdanaka dobro propusnih stijena na topografski istaknutim područjima (Šimunić, 2008). Ispitivanje porijekla vode zasniva se na analizama omjera stabilnih izotopa kisika i vodika u usporedbi s oborinskom vodom istraživanog područja, a vrijeme zadržavanja vode u vodonosniku određuje se radiometrijskim datiranjem tricijem i ugljikom-14 (Allen i dr., 2006; Makni & Ben Dhia, 2013; Mohammadi & Parizi, 2013; Pasvanoglu, 2013; Tut Haklidir, 2013; Wen i dr., 2012). Iz analiza kemijskog sastava vode može se utvrditi vodonosnik s kojim je ona postigla kemijsku ravnotežu, prisutnost procesa miješanja i/ili ionskih izmjena te temperatura ekvibracije vode i vodonosne stijene (Mutlu & Gülec, 2005; Mutlu & Kilic, 2009; Rman, 2009; Schtruhsacker i

dr., 1983; Sonney & Vuataz, 2010; Tut Haklidir, 2013; Wen, i dr., 2012). Što se tiče mogućnosti zagrijavanje vode, važno je utvrditi postoje li na istraživanom području strukture koje mogu osigurati dostatni toplinski tok iz unutrašnjosti Zemlje te omogućuju li stijene prijenos topline prema površini. Ukoliko se radi o hidrotermalnom sustavu s vodom meteorskog porijekla, važno je utvrditi postoje li strukture kojima se oborinska voda može infiltrirati, ponirati na veću dubinu, tamo se zagrijati i izvirati.

Područje istraživanja disertacije prirodno je izvorište geotermalne vode u Daruvaru te njegova okolica: karbonatno zaleđe zapadnog Papuka te bazenski prostor Lonjsko–ilovske depresije na istoku. Svijest o potrebi istraživanja ovog vrijednog i kontinuirano eksploatiranog resursa postoji. Ipak, glavni cilj dosadašnjih istraživanja bio je utvrđivanje eksploatacijskih izdašnosti pojedinih objekata, bez namjere integralnog istraživanja geotermalnog sustava. Upravo to je bila motivacija izrade disertacije i povezivanja rezultata dostupnih metoda kako bi se dobile potpune spoznaje o sustavu, od prihranjivanja, preko tečenja i zagrijavanja, do izviranja vode, temeljena na rezultatima različitih pristupa vodonosniku: hidrogeološkog, hidrogeokemijskog i geotermijskog. Interdisciplinarna metoda opisana u ovom radu o Daruvarskom geotermalnom vodonosniku naći će svoju primjenu i izvan njegovih okvira, budući da sličnih geotermalnih vodonosnika u tektoniziranim i okršenim karbonatnim stijenama ima diljem Hrvatske, kao i diljem svijeta.

Na temelju dosadašnjih spoznaja definirani su ciljevi disertacije:

- određivanje hidrogeoloških parametara Daruvarskog geotermalnog vodonosnika
- određivanje hidrogeokemijskih značajki voda kako bi se iz njih prikupili podatci o termičkim i oksidacijskim uvjetima u vodonosniku i reakcijama na izvorištu
- utvrđivanje lokalnih i regionalnih geotermijskih značajki koje su omogućile postanak Daruvarskog geotermalnog vodonosnika
- razrada metodologije istraživanja za slične geotermalne vodonosnike koji prihranjuju najznačajnija prirodna izvorišta geotermalne vode u Hrvatskoj i šire.

Istraživanje počiva na sljedećim hipotezama, koje će radom biti potvrđene ili opovrgnute:

- na području Daruvara postoji pozitivna geotermalna anomalija
- Daruvarski geotermalni vodonosnik je hidrotermalnog postanka
- strukturno-geološka situacije na izvorištu omogućuje izviranje geotermalne vode i kontakt geotermalne i recentne meteorske vode
- temperature u vodonosniku su više nego na izvorištu.

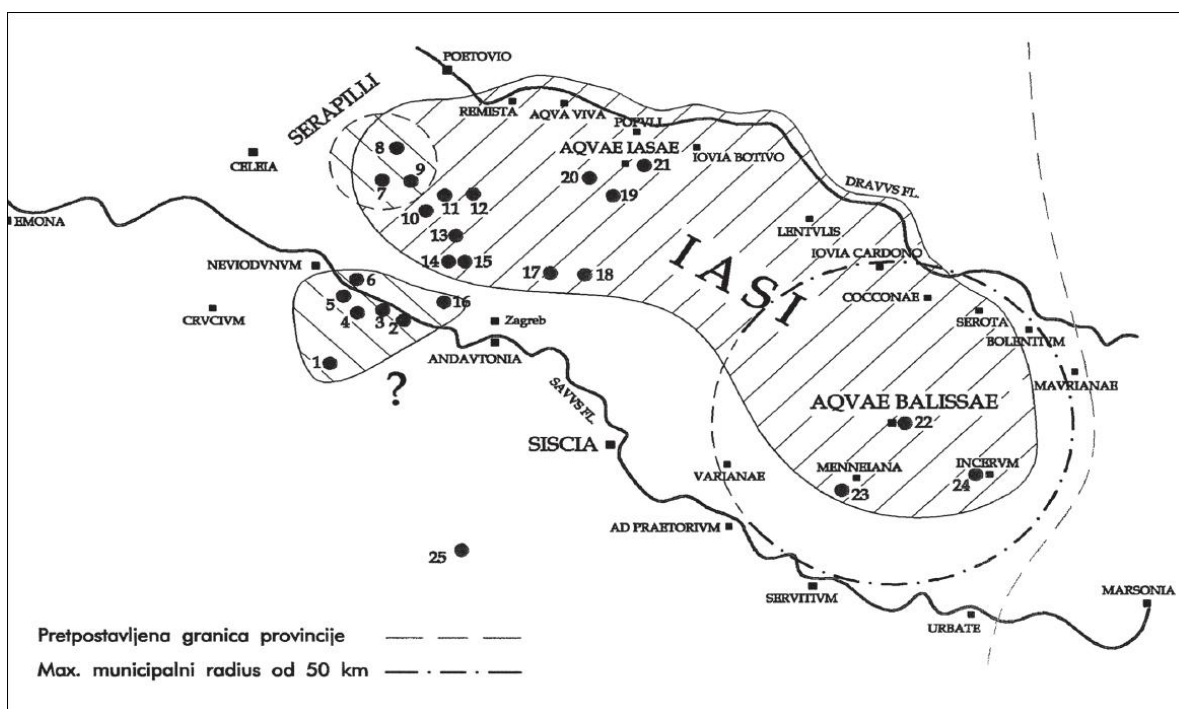
Kako bi se postigli navedeni ciljevi istraživanja i omogućilo potvrđivanje ili opovrgavanje navedenih hipoteza, provedena su terenska, laboratorijska i kabinetska istraživanja. Budući da se Daruvarski geotermalni vodonosnik u radu istražuje s triju aspekta - hidrogeološkog, hidrogeokemijskog i geotermijskog - čiji su rezultati potom integrirani, korišteni materijali i metode navedeni su za svaku skupinu istraživanja odvojeno, radi jednostavnijeg praćenja teksta.

Spoznaje prikupljene u radu omogućit će bolje razumijevanje hidrotermalnih sustava u karbonatima i doprinijeti njihovom sustavnom i održivom korištenju na dobrobit kako stanovništva, tako i okoliša.

## 2. ISTRAŽIVANO PODRUČJE

Izvorište geotermalne vode nalazi se u samom središtu grada Daruvara, a sastoji se od više objekata: Ivanovo vrelo, Antunovo vrelo, Marijina vrela i Centralna blatna kupelj. Osim prirodnih izvora postoje i dvije bušotine, D-1 i Dar-1, dok su ostale napuštene. Temperatura varira od izvora do izvora, kao i sezonski, a kreće se u rasponu od 40 do 50 °C.

Korištenje termalnih voda i mulja/peloida/fanga dokumentirano je u vrijeme rimske antike, no više neolitskih i eneolitskih kultura u blizini izvorišta upućuju na još starije korisnike blagodatnih termalnih voda. U rimskim zapisima daruvarski topli izvori i naselje koje se ovdje formiralo nazivaju se *Aquae Balissae*, što znači „vrlo jake vode“ ili „vrlo jaka vrela“ (Schejbal, 2003). Osim pronađenih natpisa postoje i arheološki nalazi rimske kaptaze i kupališta kod današnjeg Ivanovog vrela. Prema količini pronađenog zlatnog novca i natpisa, čini se da je do procvata antičkog lječilišta došlo u drugom stoljeću nove ere, a posjetili su ga i carevi Hadrijan, Marko Aurelije, Komod, Septimije Sever i Konstantin I. Veliki. Car Hadrijan je 124. godine naselju dodijelio prestižni status municipija, *Municipium Iasorum*, a teritorij mu se prostirao između obala rijeke Save na jugu te Drave na sjeveru, u radijusu od pedesetak kilometara (Slika 2.1.).



Slika 2.1. Položaj antičkog naselja *Aquae Balissae* na mjestu današnjeg Daruvara. Crni kružići označavaju geotermalne izvore sjeverozapadne Hrvatske (preuzeto iz Schejbal, 2003)

Nakon promjena uzrokovanih velikim seobama naroda (4. - 7. stoljeće nove ere) do 11. je stoljeća ovo područje pripadalo srednjovjekovnoj Zagrebačkoj biskupiji i Križevačkoj županiji. U Daruvarskoj kotlini, na brežuljku Stari Slavik iznad geotermalnih izvora plemići Nelipići od Dobre Kuće podižu svoju utvrdu Kamengrad (Kuwar). Položaj, promet, plodno tlo, ugodna klima kao i već tisućljeće ranije poznati ljekoviti izvori omogućili su na prostoru kotline razvoj četiri srednjovjekovna trgovišta - Toplice, Četvrtkovac, Dimičkovine i Podborje s franjevačkim samostanom. Tradicionalno liječenje toplom vodom nastavljeno je i u srednjem vijeku. Tri crkve Blažene Djevice Marije ukazuju da se topla voda naročito cijnila, kao i u prapovijesti i rimsko doba, u tretmanu liječenja ženske neplodnosti.

Provale i osvajanja Turaka sredinom 16. stoljeća prekidaju razvoj područja. Franjevački samostan u Podborju je u to doba bio pretvoren u tursku pograničnu tvrđavu. Naseljavaju se Vlasi kao čuvari Habsburške monarhije od Otomanskog carstva. Prostor trgovišta Toplica s crkvom Blažene Djevice Marije pored geotermalnih vrela, za vrijeme Turaka je bio poznat kao Ilidža - turski opći naziv za naselje/lječilište na termalnom vrelu (starotur. iladž – lijek; tur. Iliça – lječilište, čest toponim u Turskoj).

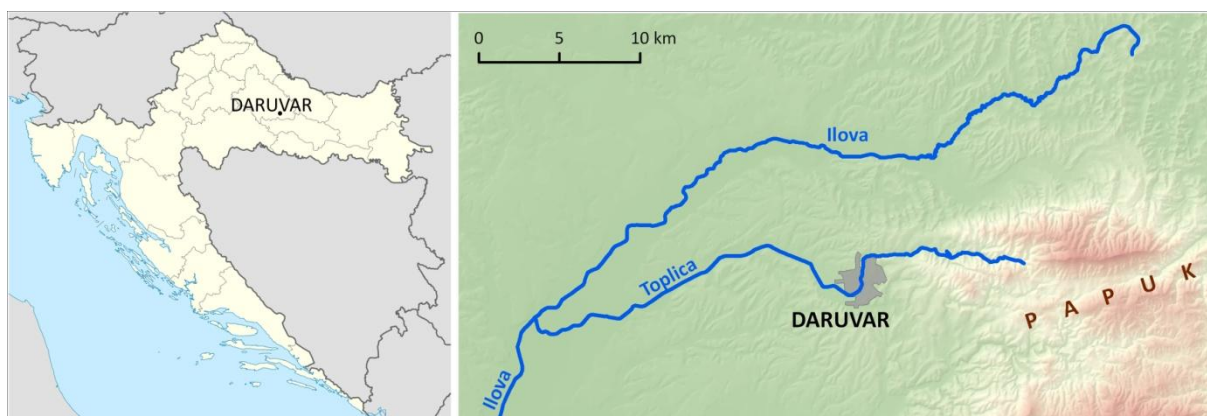
Nakon izгона Turaka 1699. područje pada pod upravu bečke dvorske komore do 1745. godine, kada vlastelinstva Podborje, Sirač i Pakrac kupuje grof pl. Antun Janković. Janković mijenja hrvatsko ime naselja Podborje u Daruvar sa značenjem *Ždralov grad* na mađarskom jeziku. Hrvatsko narodno ime Podborje ostaje u upotrebi sve do sredine 20. stoljeća kao dodatak uz imena susjednih naselja kao *Batinjani Podborski, Vrbovac Podborski, Doljani Podborski, Podborski Kravjak*.

S ciljem gospodarskog razvoja dinastija Jankovića naseljava svoje posjede poljoprivrednicima i obrtnicima iz ostatka Hrvatske, te iz Češke, Slovačke, Njemačke i Mađarske te je tako prostor, rijetko naseljen nakon ratova s Turcima, ponovno napučen. Doseljenicima s iskustvom u poljodjelstvu, obrtu i trgovini obećana je zemlja za kultivaciju te materijal za izgradnju kuća. Izgradnjom prvih gradskih kupki (1772.) Jankovići su zacrtali jednu od osnovnih funkcija grada Daruvara, a to je termalno lječilište. Kasnije grof Julije Janković (1820. - 1904.) postaje mecena Ilirskog preporoda te mnogih hrvatskih ustanova nastalih za i nakon vremena Bachovog apsolutizma i kasnije. Potpomogao je gradnju HAZU, Narodnog muzeja, spomenika banu Jelačiću, osnivač je mnogih humanitarnih i prosvjetnih zaklada, osobito u Požeškoj županiji gdje je djelovao na promicanju školstva i narodnog zdravlja.



*Slika 2.2. Centralno blatno kupalište u Julijevom parku u Daruvaru*

Odlaskom iz Daruvara 1879. grofovska porodica Janković prodaje posjede te napušta ove krajeve. Izgradnja pruge Banova Jaruga - Daruvar - Barcs, otvorene uz nazočnost samog cara Franje Josipa I. 1897. godine, doprinijela je gradskom razvoju pa su uskoro izgrađeni novi objekti: restoran *Terasa*, *Švicarska vila*, *Vila Arcadia* i Centralna blatna kupka koja sa svojom velikom kupolom postaje jedan od simbola Daruvara (Slika 2.2.).



*Slika 2.3. Geografski smještaj i položaj Daruvara*



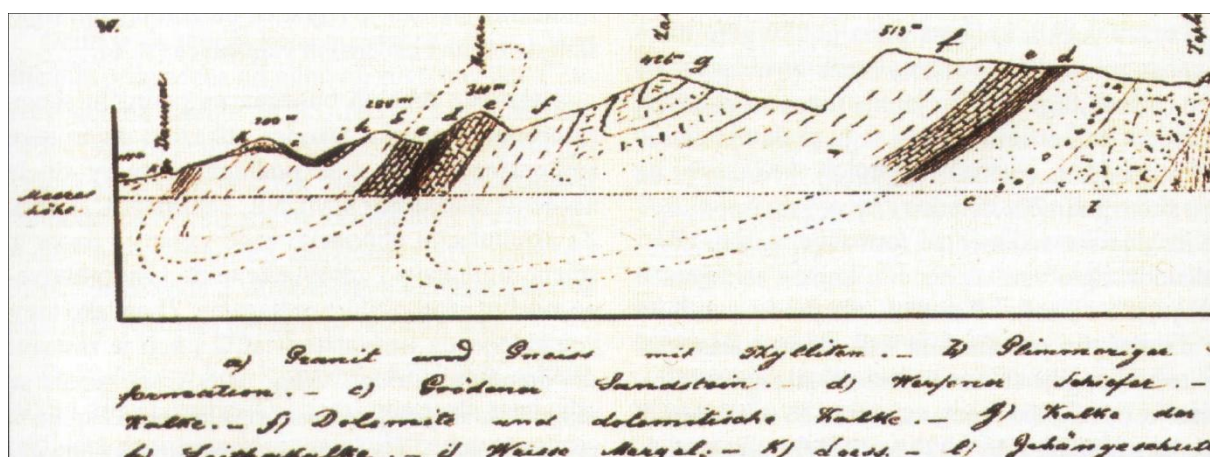
U današnje je vrijeme Daruvar grad od 11 633 stanovnika (2011. godine) te predstavlja subregionalno središte jugoistočnog dijela Bjelovarsko – bilogorske županije. Grad se nalazi u dolini rječice Toplice koja je lijeva pritoka rijeke Ilove. Smjestio se između Ilovske depresije na zapadu i obronaka Papuka na istoku (Roglić, 1974) (Slika 2.3.). Termalni se izvori i dalje upotrebljavaju za zdravstveni i rekreacijski turizam u kompleksu „Termal“ i Termalnom vodenom parku „Aquae Balissae“. Zdravstveni je turizam izrazito propulzivna grana turističke industrije te mu se predviđa stalan rast u budućnosti (Mintel, 2011). Podloga za takve prognoze je demografsko starenje populacije, osobito u razvijenim državama gdje starije stanovništvo koje treba više zdravstvenih tretmana ima i višu kupovnu moć (UNDESA, 2012) te bi ovaj resurs s vremenom morao dobiti još veći značaj. Činjenice da se termalni izvori koriste već tisućljećima te da se u budućnosti očekuje još intenzivnija uporaba poticaj su za istraživanje, kako bi se resurs temeljito upoznao i osiguralo njegovo dugoročno održivo korištenje.

### 3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Prvi pisani podatci o Daruvarskim toplicama potječu od Austrijanca Crantza koji je 1777. godine izvijestio o istraživanjima Catinellija i Lalanquea iz 1773. Oni navode da su u to vrijeme postojala četiri izvora. 1762. godine kaptiran je najtopliji izvor te su izgrađena četiri bazena (Antunova kupelj). 1810. godine sagrađena je Ivanova kupelj na ostacima rimske kaptaze. Za ostala se dva vrela navodi da su „na livadi“, a pretpostavlja se da su to današnja Marijina vrela. Centralno blatno kupalište izgrađeno je 1909. godine te su toplice između dva svjetska rata imale pet kupelji i tri smještajne zgrade. Nakon II. svjetskog rata oštećeni objekti su renovirani, a 1960. je otvoren i bolnički odjel.

Geološkom građom zapadne Slavonije prvi se bavio poznati slovački geolog Dioniz Stur (1861., 1862.). On vapnence kod Daruvara klasificira kao „Kössenske naslage“, što bi značilo gornji norik i ret (Golebiowski, 1990), dok za one u okolici pretpostavlja da su stariji.

1884. godine o fenomenu Daruvarskih toplica piše Gjuro Pilar. Veliku važnost njegovom radu daju dva zaključka. Prvi je da geološki i tektonski odnosi uzrokuju pojavljivanje izdašnog izvorišta geotermalne vode, a drugi da je termalna voda u Daruvaru vadoznog porijekla i vezana uz gornjopaleozojske i donjotrijaske klastite. Pretpostavljao je da se oborinska voda nakuplja na zapadnim obroncima Papuka gdje vodonosne stijene izdanjuju. Voda se zatim spušta na dno sinklinale do dubine 1 600 m, zagrijava se i kao termalna voda izvire uz rasjed koji odvađa vodonosne stijene od neogenskih naslaga (Slika 3.1.).



Slika 3.1. Pilarov profil daruvarskog područja (preuzeto iz Marković, 2002)

Nakon toga Koch 1908. i 1919. veže termalne vode uz rasjed te navodi da postoji pukotina Daruvar – Lipik, a osim toplih vrela na krajevima te pukotine, duž nje se mogu opaziti klisure

i krpe litavskog (Daruvar, Batinjani) i triadičkog vapnenca (Daruvar, Rosići, Pijanovo brdo) što, po njemu, predstavljaju „preostatke odlomljene gorske česti“.

Poljak (1911 i 1952) se bavio geološkom građom slavonskih planina. Tako je obradio i zapadni dio slavonskog gorja (Papuk i Psunj). Smatrao je, kao i Koch, da su ove planine horstovi te da neogenske naslage periklinalno naliježu na njih.

Šikić i Brkić (1975) na osnovu razvoja donjeg trijasa zaključuju da slavonske planine ne pripadaju Dinaridima, već odgovaraju zoni koja se proteže od Zapadnih Alpa preko centralne zone Istočnih Alpa do Karavanki. U istom su radu dali i prikaz razvoja mezozojskih naslaga Papuka.

Geološku građu užeg i šireg područja Daruvara najdetaljnije je u svojem radu opisao Jamičić, osobito u sklopu Osnovne geološke karte 1 : 100 000 list Daruvar te pripadajućeg tumača (Jamičić, 1988; Jamičić i dr., 1989). Jamičić je građu slavonskih planina interpretirao nešto drugačije. Umjesto građe horsta, on smatra da su planine nastale reversnim kretanjem, moguće čak i manjim navlakama. Područje daruvarskog izvorišta u Julijevom parku u centru grada prema toj je interpretaciji na granici dviju tektonskih jedinica: Papuk i Pribrežje Papuka.

Makrofosile na temelju kojih je načinjena determinacija trijaskih i neogenskih stijena i sedimenata analizirao je Brkić (1976 – 1980), neogensku mikrofaunu određivala je Šikić (1976 – 1980), a analize termalnih voda načinila je Jurišić – Mitrović (2001).

Bać i Herak (1962) su prihvatili Pilarovu ideju o prihranjivanju, kretanju i izviranju vode, ali su promijenili Pilarov vodonosnik, te su verfenske klastite u njihovoj interpretaciji u ulozi vodonosnika zamijenili trijaski i srednjomiocenski karbonati.

U Zavodu za hidrogeologiju i inženjersku gologiju Hrvatskog geološkog instituta istraživanja daruvarskog izvorišta provodila su se u više navrata. Elaborati starijih istraživanja zajedno s originalnim mjerenim podacima dostupni su u sklopu arhivske građe te će neki tijekom izrade disertacije biti reinterpretirani.

U arhivu Hrvatskog geološkog instituta najstariji izvještaj o vodama daruvarskog lječilišta datira iz 1948. godine (Miholić). Radi se o opisu izgleda i stanja kaptaža te su navedene samo temperature pojedinih izvora, dok kemijske analize voda nisu rađene.

Slijedi ga elaborat Babića i dr. (1971) o hidrogeološkim istraživanjima termomineralnih voda kupališnog lječilišta Daruvar. Autori su opisali geološku i tektonsku situaciju na daruvarskom području, dali hidrogeološke karakteristike, a rađeni su i istražni radovi: plitke bušotine na području kupališnog lječilišta (24 bušotine ukupne dubine 55 m) i pokusna

crpljenja na Marijinih vrelima, „Hladnom“ vrelu te Ivanovom i Antunovom vrelu. U priložima se nalaze i originalni podatci pokusnog crpljenja koji će biti interpretirani u svrhu utvrđivanja hidrauličkih parametara vodonosnika. U plitkim bušotinama također je mjerena temperatura te je izrađena orijentacijska karta plitkih izoterma na dubinama 1 m i 1.5 m koje, iako su potpovršinske, mogu biti veoma korisne u daljnjem istraživanju.

Istraživanja Daruvarskog geotermalnog vodonosnika nastavljena su 1980-ih godina. 1983. godine bušene su tri istražne i jedna strukturna bušotina. Od svih njih danas postoji još samo jedna istražna bušotina te su opisi bušotina od velikog značaja. Isto tako, rađena su pokusna crpljenja te će originalni podatci biti reinterpetirani. U ovom dijelu istraživanja uključena su i geoelektrična ispitivanja (Simetić, 1980). Ponovno je provedeno i prospektorsko bušenje na prostoru Julijevog parka kako bi se odredila debljina prahovitog sedimenta, tzv. fanga, za terapijske potrebe lječilišta te kako bi se preciznije iscertale plitke izoterme. Izrađeno je 79 plitkih prospektorskih bušotina ukupne dubine 198 m te je izbušeno i 11 pijezometara promjera 70/80 mm, u ukupnoj dubini od 34,5 m.

Nakon duže stanke u istraživanjima, 2007. godine pojavila se potreba za udvostručenjem količine crpljenja (sa 6 L/s na 12 L/s) za potrebe rekreacije i rehabilitacije u specijalnoj bolnici. Budući da se radilo o znatno većem djelovanju na prirodni režim izviranja, logično je da su se ponovno izvodili i istražni radovi (Kovačić i dr., 2007). Provedeno je pokusno crpljenje na bušotini D-1 u Julijevom parku u blizini Marijinih vrela u trajanju od deset dana.

Već sljedeće godine rađeni su novi hidrogeološki istražni radovi radi utvrđivanja eksploatacijske izdašnosti objekata Ivanovo vrelo i Š-3 jer je izgrađen novi termalni vodeni park te se dodatno povećala potražnja za termalnom vodom. U ovoj fazi izvedena su i geofizička istraživanja - seizmičko refleksijsko i refrakcijsko profiliranje, geoelektrično profiliranje i geoelektrično sondiranje - s ciljem točnijeg određivanja geoloških struktura na prostoru Julijevog parka te na širem gradskom području. Podatci geofizičkih istraživanja bit će korišteni u izradi hidrogeološkog konceptualnog modela. U ovoj fazi istraživanja utvrđivano je i vrijeme zadržavanja voda u podzemlju radiometrijskim datiranjem prema aktivnosti tricija i ugljika-14 te su određivani omjeri stabilnih izotopa vodika i kisika s ciljem utvrđivanja porijekla geotermalnih voda.

## **4. GEOLOŠKA GRAĐA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA**

U sklopu istraživanja za ovu disertaciju nije rađeno geološko kartiranje, već su podatci o geološkoj građi preuzeti iz postojećih istraživanja (Slika 4.1.) i interpretirani u smislu mogućnosti prihranjivanja vode te postanka geotermalnog vodonosnika i izvorišta. U nastavku slijede pregledi litostratigrafskih, strukturno - tektonskih i hidrogeoloških odnosa relevantnih za proučavanje geotermalnog vodonosnika. Podatci su preuzeti iz sljedećih izvora, kronološki: Babić i dr., 1971; Mraz, 1983; Jamičić, 1989; Jamičić i dr., 1989; Jamičić, 1995; Crnko i dr., 1998; Crnko & Jamičić, 2008; Mraz i dr., 2008; Bukovac & Jamičić, 2009; Hećimović, 2009abc; Jamičić, 2009abcd; Jamičić & Crnko, 2009; Pikija, 2009; Sokač, 2009abcd; Šimunić, 2009abc; Velić & Vlahović, 2009.

### **4. 1. Litostratigrafski odnosi**

#### **Paleozoik – Pz**

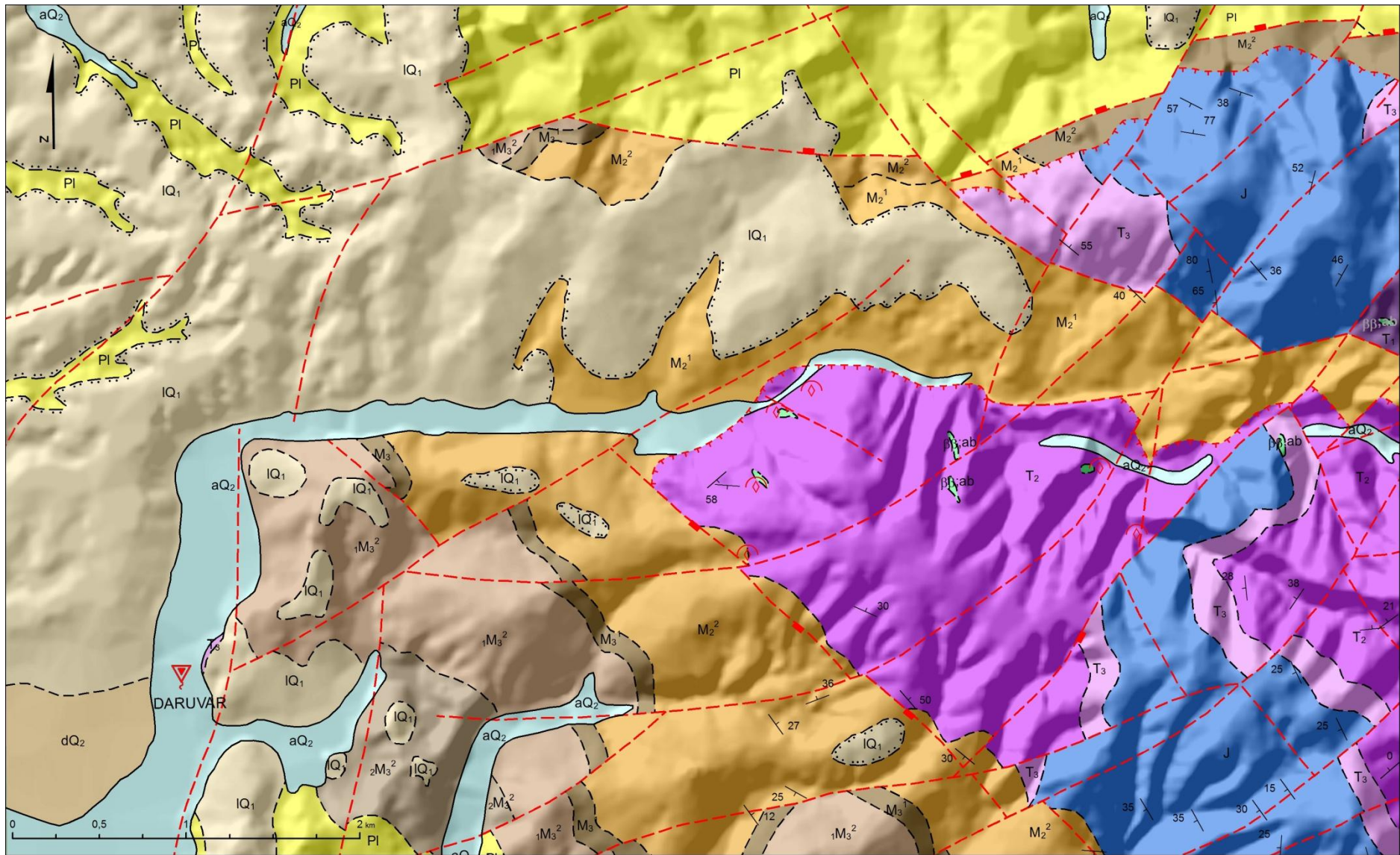
Desetak kilometara istočno od Daruvara, u području rječice Mala Toplica, vidljivi su izdanci granitoidnih migmatita s lećama i žilama petežno granita, gnajseva i škriljavaca. Prema najnovijim podacima (Jamičić & Crnko, 2009) ove stijene su nastale za perioda ordovicija, silura i devona.

#### **Permotrijas - PT**





Na migmatitima slijede dobro uslojeni kvarcni konglomerati i pješčenjaci. Konglomerati Toplice sadrže dominantno valutice granita iz papučkog metamorfnog kompleksa, no podređeno i druge litološki raznolike klaste, a debljina im je između 350 i 400 m. Smatra se da su nastajali kao sedimenti delta, kanala i jezera u oksidativnom kontinentalnom okolišu (Bukovac & Jamičić, 2009), a na kristalin naliježu transgresivno.

Kontinuirano na opisane konglomerate talože se kvarcni pješčenjaci koji čine prijelazni horizont prema trijasu. Debljina im je ustaljena, a doseže 100-120 m.

Migmatiti zapadnog dijela Papuka zajedno s permotrijaskim sedimentima vjerojatno čine podlogu svih mlađih naslaga u širem području Daruvarskih toplica, zbog čega su neki stariji geolozi (usp. poglavlje 3) pretpostavljali da su upravo ove stijene nosioci geotermalne vode.



### Legenda:

	kamenolom
	termalni izvor
	slojevi
	geološka granica
	pretpostavljena geološka granica
	rasjed
	transgresivna geološka granica
	pretpostavljeni reversni rasjed
	aQ <sub>2</sub> šljunci i pijesci
	dQ <sub>2</sub> deluvijalna ilovače i šljunci
	IQ <sub>1</sub> prapor
	PI pijesci i lapori
	<sub>2</sub> M <sub>3</sub> <sup>2</sup> lapori
	<sub>1</sub> M <sub>3</sub> <sup>2</sup> vapneni lapori, vapnenci
	M <sub>3</sub> <sup>1</sup> bituminozni lapori
	M <sub>2</sub> <sup>2</sup> bituminozni vapnenci i pješčenjaci
	M <sub>2</sub> <sup>1</sup> pijesci i šljunci
	J tankopločasti vapnenci
	T <sub>3</sub> vapnenci i dolomiti
	T <sub>2</sub> dolomiti i dolomitični vapnenci
	T <sub>1</sub> pješčenjaci i vapnenci
	ββ;ab spilitizirani dijabaz

Slika 4.1. Geološka karta istraživanog područja (modificirano prema Babić i dr., 1971; Jamičić, 1989 i Mraz, 1983)

#### Donji trijas - T<sub>1</sub>

Prijelaz iz perma u trijas obilježen je kontinuiranom sedimentacijom na svim lokalitetima gdje su bila moguća izravna promatranja (Sokač, 2009d). Donji trijas je zastupljen dobro uslojenim kvarcnim pješčenjacima i laminiranim šejlovima. U vršnom dijelu dolaze ljubičasti siltiti s proslojcima tufitičnih pješčenjaka, što upućuje na vulkansku aktivnost. Debljina naslaga ne prelazi 150 m.

## Srednji trijas - T<sub>2</sub>

Srednjotrijaski razvoj karakteriziran je postupnim ustaljenjem karbonatne sedimentacije. Anizički dio izgrađuju dolomiti, dolomitični vapnenci, vapnenci i dolomitno-vapnenačke breče. U ladiničkom dijelu nalaze se uslojeni vapnenci s ulošcima i proslojcima laporovitih vapnenaca. Ukupna debljina ovih naslaga procjenjuje se na 200-300 m. U istočnom brdskom zaleđu Daruvara ove karbonatne naslage imaju znatno rasprostiranje, što je značajno za akumulaciju oborinskih voda u podzemlje masiva Papuka.

## Gornji trijas - T<sub>3</sub>

Transgresivno na karbonate srednjeg trijasa nastavljena je sedimentacija karbonata: dolomiti i dolomitični vapnenci noričke starosti, te markantni gornji horizont (ret) vapnenaca i dolomitiziranih vapnenaca s proslojcima klastita. Dominiraju kasnodijagenetski dolomiti, dok su ranodijagenetski prisutni podređeno. Izmjena različitih genetskih tipova dolomita koja se vizualno raspoznaje kao izmjena tamnijih i svjetlijih sivih slojeva dolomita obično se naziva *glavni dolomit* (njem. *Hauptdolomit*; tal. *Dolomia Principale*) koji približno odgovara razvoju opisivanom u širokom pojasu južne i središnje Europe, a najpotpunije je istražen na tipskim lokalitetima u Alpama (Sokač, 2009a). Radi se o nepravilnim vertikalnim i lateralnim izmjenama dolomikrita, fenestralnih dolomikrita i dolomitiziranih stromatolita taloženih u prostranom peritajdalnu karbonatne platforme te zbog aridne klime ranodijagenetski dolomitiziranih. Unutar njih ima i pojava tempestitnih breča i intraformacijskih breča debljina do 30 m. Na prostoru zapadnog Papuka ove naslage čine široki pojas, a isti su sedimenti nabušeni i uz termalna vrela u Daruvaru. Njihova ukupna debljina na području Daruvara kreće se u rasponu 50 - 100 metara, dok su već kod Sirača debljine znatno veće, no nemoguće ih je odrediti zbog pokrivenosti neogenskim sedimentima (Crnko & Jamičić, 2008). Na tom području aktivna su i dva kamenoloma dolomita, a vide se i ostatci kamenoloma iz prošlosti.

Sokač (2009a) navodi da su naslage karbonata gornjeg trijasa sjeveroistočno od dinaridskog krša nastale kontinuiranom sedimentacijom na srednji trijas te ukupna debljina tih dolomita dostiže i do tri puta veću debljinu u odnosu na područje Dinarida (preko 1000 m).

## Jura - J

Nakon razvoja mlađeg trijasa u intertajdalnom okolišu, u juri na području Slavonije nastupa dubokomorska bazenska sedimentacija koja je trajala sve do zatvaranja Tethysa u



paleogenu (Velić & Vlahović, 2009). Jurske su naslage na području slavonskih planina očuvane isključivo na zapadnom dijelu Papuka (Jamičić, 2009b). To su sivi tankopločasti vapnenci čija se debljina slojeva kreće od nekoliko milimetara do dvadesetak centimetara. Na lokalitetima Kik i Razvale na zapadnom Papuku može se pratiti potpuni slijed naslaga od gornjeg trijasa (ret) do prelaza u donju kredu (berijas). Budući da je debljina naslaga oko 100 m, smatra se da je sedimentacija bila kondenzirana (Jamičić i dr., 1989).

#### Donja kreda – K<sub>1</sub>

Prijelazom iz jure u kredu kao najčešći oblik sedimentacije pojavljuju se turbiditi s izmjenama kalkarenita i lapora, no već krajem berijasa dolazi do promjena u taložnim okolišima uzrokovanih sinsedimentacijskom tektonikom (Šimunić, 2009b).

Završetkom donje krede na prostoru slavonskih planina dolazi do emerzije koja je potrajala sve do srednjeg miocena, kada ovo područje postaje priobalno te se zbog čestih oscilacija razine mora izmijenjuju marinski, brakični i slatkovodni taložni okoliši. Krajem badena dolazi do oslađivanja, a važnu ulogu igra i sinsedimentacijska tektonika koja tijekom mlađeg miocena uzrokuje formiranje velikih potolina (Murske, Dravske, Savske) kao i niza manjih.

#### Otnang – M<sub>2</sub>

U široj okolini Daruvara najstariji neogenski član predstavljaju otnanški sedimenti molasnog tipa: konglomerati, pješčenjaci, šljunci, pijesci, gline i tufiti u čestoj međusobnoj vertikalnoj i horizontalnoj izmjeni. Na području Daruvara prekriveni su mlađim naslagama, no izdanjuju na području Razvala na zapadnom Papuku (Šimunić, 2009a). Procijenjena debljina naslaga varira između 350 i 550 m (Jamičić i dr., 1989; Crnko i dr., 1998).

#### Gornji baden – M<sub>4</sub><sup>2</sup>

Gornjobadenski sedimenti u širokoj zoni nalaze istočno od Daruvara, a tek manji izdanci konglomeratičnih litotamnijskih vapnenaca otkriveni su uz trijasku dolomite pokraj izvorišta termalne vode. Većinom je transgresivan na starije naslage, na prostoru Papuka na naslage otnanga. Zastupljen je konglomeratima, pješčenjacima i pijescima u donjem horizontu, te litavcem, vapnenačkim pješčenjacima i laporima u gornjem horizontu. Debljina je procijenjena na 150 do 250 metara.

### Sarmat – M<sub>5</sub>

Sarmatski sedimenti su kontinuirano taloženi na gornjobadenskim, a zastupljeni su tinjčastim i vapnenačkim pješčenjacima, pijescima, vapnencima i laporima. Debljina sarmatskih naslaga iznosi oko 60 m.

### Donji panon – M<sub>6</sub><sup>1</sup>

Donjopanonske *Croatica* naslage slijede kontinuirano na sedimentima sarmatske starosti. To su tanko uslojeni laporoviti vapnenci, vapnenci i vapnenački lapori, mjestimično s proslojcima vapnenačkih pješčenjaka. Ove naslage imaju najveće rasprostiranje na užem području Daruvara, a debljina im doseže 30 – 50 m.

### Gornji panon – M<sub>6</sub><sup>2</sup>

Na donjopanonskim sedimentima kontinuirano slijede svijetlosivi, neuslojeni *Banatica* lapori gornjeg panona, čija debljina na ovom području ne prelazi 200 m.

### Donji pont – M<sub>7</sub><sup>1</sup>

Stijene donjopontske starosti, tzv. *Abichi* naslage, zastupljene su pjeskovitim laporima, jako glinovitim laporima i pijescima koji mjestimice dolaze kao proslojci. Litološki su slični *Banatica* naslagama. Debljina im u bližoj okolini Daruvara varira u rasponu od 200 m do 350 metara.

### Gornji pont – M<sub>7</sub><sup>2</sup>

Gornjopontske *Rhomboidea* naslage kontinuirano dolaze na *Abichi* naslagama, a izgrađuju ih nevezani ili slabo vezani tinjčasti pijesci s rijetkim proslojcima pješčenjaka, pjeskovitih lapora i lapora. Debljina ovih naslaga je jako promjenjiva i kreće se između 100 i 300 metara. Zbog prekrivenosti kvartarnim sedimentima ne nalaze se na površini na području Daruvara.

## Kvartar

Kvartarni sedimenti zauzimaju razmjerno velike površine na brežuljkastom području sjeverno, južno i zapadno od Daruvara. Na zapadnim padinama Papuka i na području Ilovske depresije nalaze se stijene pleistocenske, a u dolinama vodotoka holocenske starosti.

### Pleistocen – praporne naslage (les) 1 – Q<sub>1</sub>

Sedimenti pleistocenske starosti zastupljeni su većinom praporom (glinovito-pjeskoviti silt, siltozne gline, glinoviti silt, rjeđe zaglinjeni pijesci). Nastao je tijekom glacijala djelovanjem vjetra koji je s uzdignutih područja nosio čestice stijena i minerala u ove krajeve, gdje su zatim taložene na kopnu ili u močvarama i barama. Les se većinom nalazi na pobrđu u zapadnom dijelu Daruvara. Izluživanjem karbonata iz lesa nastaju tzv. „šarene ilovače“ – beskarbonatno tlo s željezovitim i manganskim konkrecijama.

### Holocen – Q<sub>2</sub>

Aluvijalne se naslage nalaze u dolinama vodotoka. Karakterizira ih nepravilna izmjena šljunaka, pijesaka i gline. Osobito je važna pojava pjeskovito-glinovitog praha s organskim primjesama na području Daruvarskih toplica, tzv. fanga, koji se koristi u terapijske svrhe. Na širem području Daruvara zastupljena su dva genetska tipa holocenskih naslaga – deluvijalno-proluvijalni (dpr-Q<sub>2</sub>) i aluvijalni (a-Q<sub>2</sub>) sedimenti.

Deluvijalno-proluvijalni sedimenti su pretežno resedimentirani prapor koji je prešao u siltozne i pjeskovite gline, te pijesci, šljunci i gline.

U dolinama većih vodenih tokova (pa tako i u dolini riječice Toplice na području Daruvara) taložene su gline, pijesci i šljunci različitog granulometrijskog sastava. Ovaj sediment je nastao nanošenjem materijala iz uzvodnih dijelova vodotoka. Debljina aluvijalnih kvartarnih sedimenata na užem području izvorišta termalne vode u Daruvaru, na temelju podataka istražnih bušotina i geofizičkih mjerenja iznosi od 5 do 13 metara.

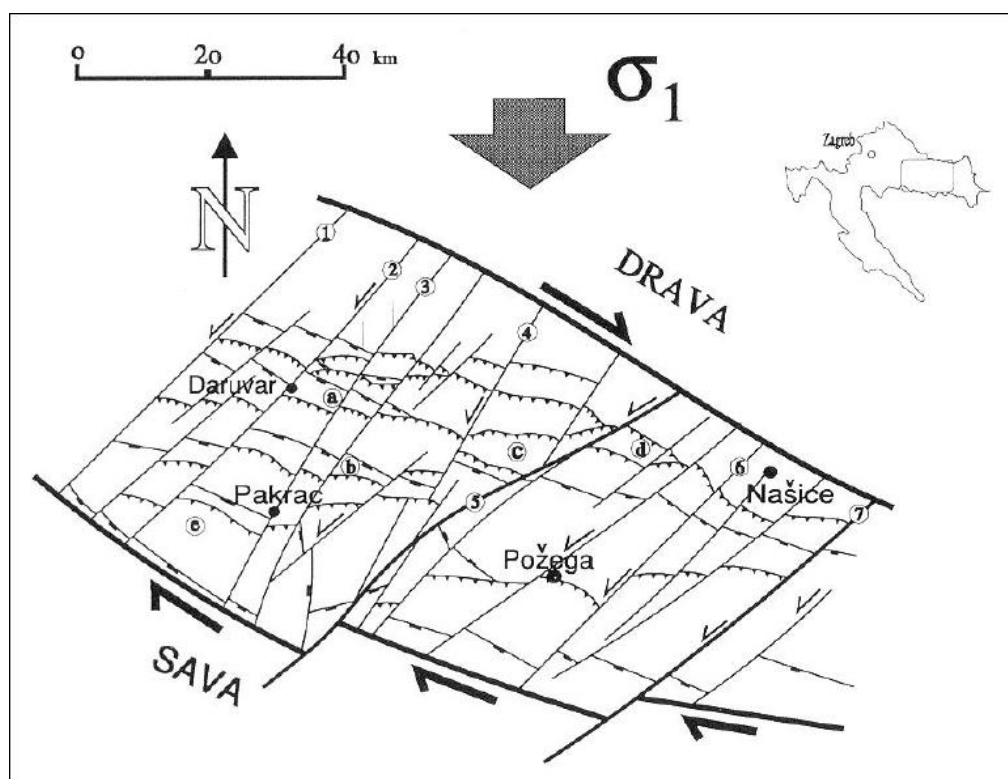
Kvartarni sedimenti naliježu na laporovite gline i lapore gornjeg panona ili direktno na trijaske dolomite i vapnence.

## 4.2. Strukturno – tektonski odnosi

### 4.2.1. Strukturno – tektonski odnosi na širem području

Obilježje panonskog prostora Hrvatske jest složenost njegovog recentnog tektonskog sklopa. Takva je situacija posljedica sudjelovanja ovog prostora u čak pet vremenski odvojenih tektonskih događaja u razdoblju od pretkambrija do kvartara. Ti su događaji bili različitih orijentacija, no orijentacije starijih struktura su često određivale orijentaciju mlađih. Prve tri faze deformacije – bajkalska, kaledonska i hercinska orogeneza – uključivale su i pojavu metamorfizma, dok ostale dvije, laramijska faza alpinske orogeneze i neotektonski pokreti, nisu (Jamičić, 2009c).

Glavnu ulogu u formiranju današnjeg strukturnog sklopa imala su tangencijalna kretanja tijekom tercijara i pliokvartara uz istovremeno djelovanje i radijalnih tektonskih pokreta. Ti su pokreti bili praćeni boranjem, rasjedanjem, navlačenjem te znatnim spuštanjem pojedinih dijelova terena (Crnko & Jamičić, 2008). Zbog toga se događanja tijekom triju starijih orogeneza neće ovdje posebno opisivati.



Slika 4.2. Pojednostavljena strukturna karta slavonskih planina s pregledom neogenske tektonike. Rasjedi i strukture: 1) Ilovski rasjed; 2) Daruvarski rasjed; 3) Pakrački rasjed; 4) Brzajski rasjed; 5) Radlovački rasjed; 6) Našički rasjed; 7) Diljski rasjed; a) struktura Španovica; b) struktura Pakrani; c) i d) struktura Velince-Velika-Kapovac-Petrov vrh; e) struktura Bijela stijena-Krička (preuzeto iz Jamičić, 1995)

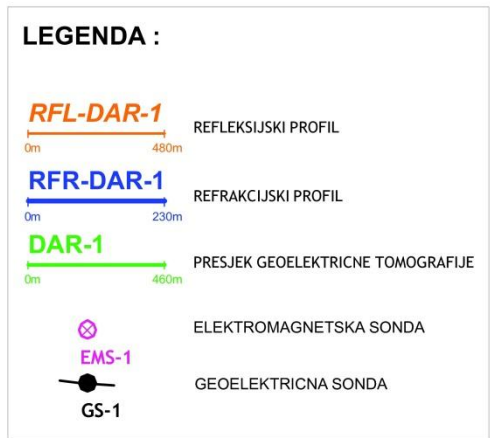
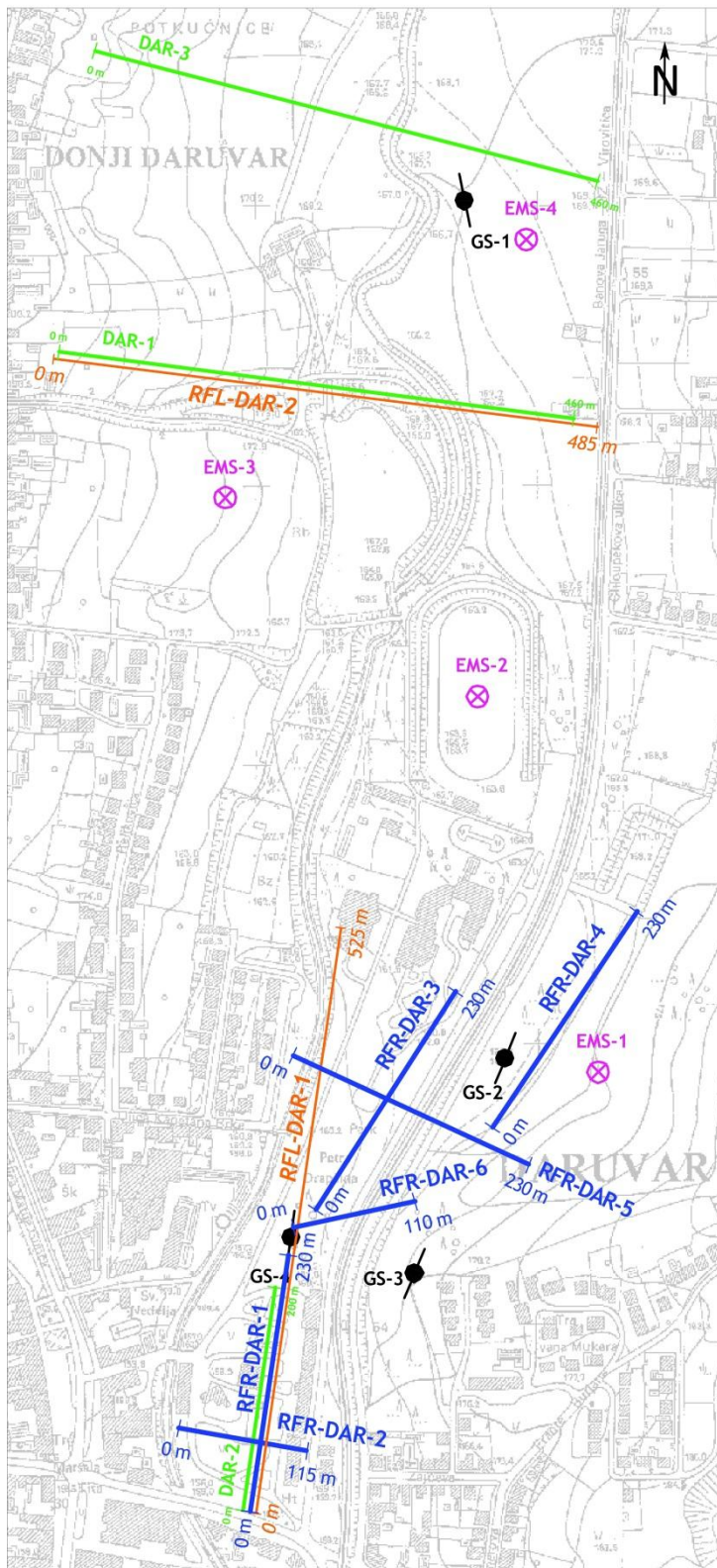
Tijekom laramijske faze alpinske orogeneze u dolinama današnje Drave i Save formirane su rasjedne zone s desnim karakterom transporta (Slika 4.2.). Između njih su se formirali konjugirani desni (sintetički) i lijevi (antitetički) rasjedi. Budući da se odvijala ekstenzija u pravcu istok-zapad, u pravcu sjever-jug je dolazilo do kompresije, a povećanjem kompresije lijevi konjugirani rasjedi pružanja SI-JZ preuzeli su dominantnu ulogu u oblikovanju južnog ruba panonskog bazena. Na Slici 4.2. može se vidjeti da jedan od spomenutih lijevih rasjeda prolazi kroz Daruvar (Daruvarski rasjed označen brojem 2), dolinom rječice Toplice.

Blokovi, međusobno odvojeni lijevim rasjedima, nastavkom razmicanja uz desne rasjede u današnjim dolinama Drave i Save počinju rotirati u desno, što dovodi do kompresije unutar blokova. U početnim fazama rotacije u sjeveroistočnim dijelovima blokova formiraju se duboki lomovi, duž kojih danas nalazimo pojave magmatskih stijena otnanške i karpatske starosti. Desnom rotacijom blokova došlo je do približavanja desnih rasjeda, odn. sužavanja prostora između Drave i Save, što je uzrokovalo izdizanje i boranje s osima pružanja istok-zapad. Bore su se ispočetka formirale uz normalne rasjede, a kasnije su na sjevernim i sjeveroistočnim krilima prelazile preko fleksurnih oblika u reversne rasjede približno sjeverne vergencije. Lijevom rotacijom izdignutih oblika istočni su dijelovi antiformalni i sinformni zatvarani, što je u konačnici rezultiralo strukturom prebačenih bora. Strukture nastale u najmlađoj fazi oblikovanja tektonskog sklopa južnog dijela Panonskog bazena, tj. tijekom neogena, nastale su uz rasjede po pružanju (*strike-slip* rasjede) s izraženom transpresijom prostora (Jamičić, 2009c).

#### 4.2.2. Strukturno – tektonski odnosi u blizini izvorišta geotermalnih voda

Jaka tektonska aktivnost na području izvorišta termalne vode u Daruvaru dokazana je u istražnim bušotinama DS-1 (1983. godine) i Dar-1 (2009. godine). Obje su bušotine prošle kroz izrazito razlomljene rasjedne zone u intervalima od 27-33 m i 103-110 m u DS-1, odnosno 88-92 m, 132-138 m i 176-190 m u Dar-1.

Na jaku razlomljenost i rasjedanje trijaskih karbonata ukazuju i podatci kompleksnih geofizičkih radova izvedenih tijekom 2008. godine (Krsnik & Ivandić, 2008). Istraživano područje obuhvatilo je tri mikrolokacije: samo područje izvorišta termalne vode u Julijevom parku, područje istočno od parka, sa suprotne strane željezničke pruge, koje se naziva Rimska šuma, te područje sjeverno od izvorišta, na prostoru sjevernije od kompleksa Termal i nogometnog igrališta (Slika 4.3.).

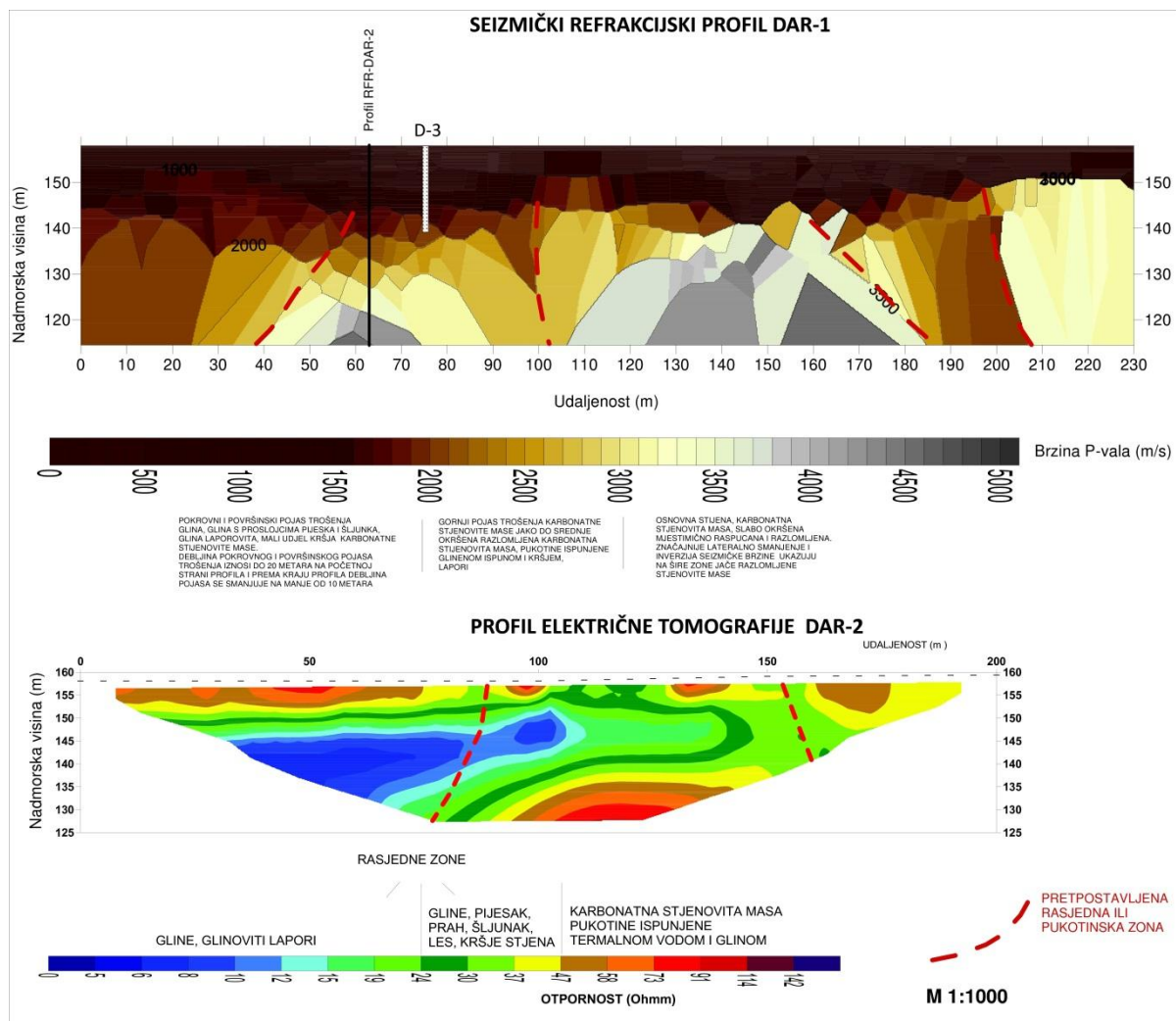


M 1 : 5000

Slika 4.3. Lokacije geofizičkih istražnih radova provedenih u Daruvaru 2008. godine (modificirano prema Krsnik & Ivandić, 2008)

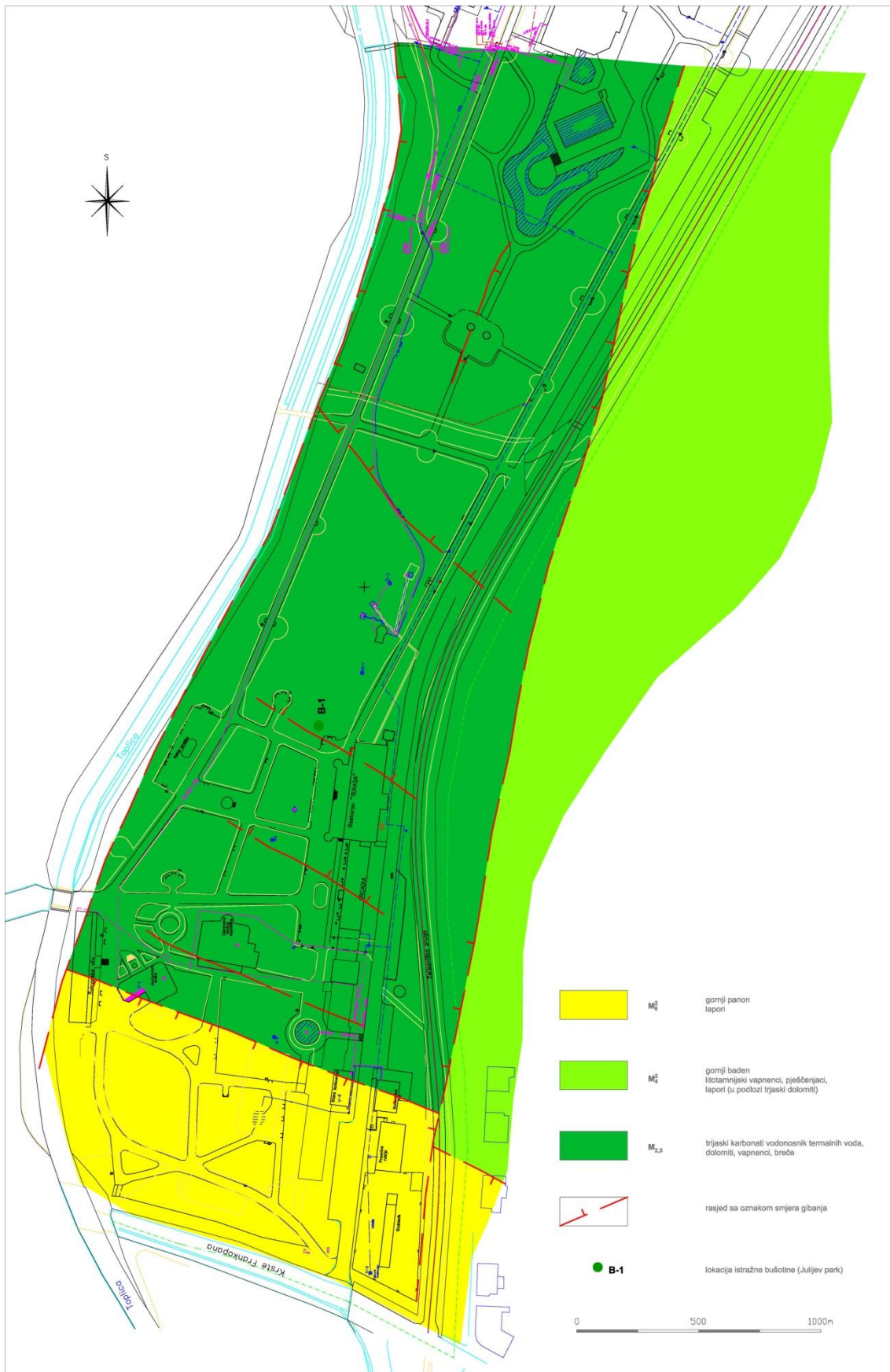
Električnom tomografijom i refrakcijskom seizmikom utvrđena je građa terena do dubine od 40 m, identificirana su mjesta povećane razlomljenosti (pukotine i rasjedi) te kontakt

lapora i karbonata. Prema rezultatima ovih metoda određene su trase za refleksijsko seizmičko profiliranje kojima je detektirano prostiranje pukotinskih i rasjednih razlomljenih zona u dubljim dijelovima (do 300 m). Također su odabrane i lokacije za geoelektrično i elektromagnetsko sondiranje kojima je utvrđivana debljina karbonatne stijenske mase. Prema poznatom litološkom profilu istražne bušotine iz 1983. godine poznato je da je vodonosnik termalne vode razlomljena karbonatna stijenska masa, što znači da je obilježavaju niske električne otpornosti koje nisu karakteristične za kompaktne karbonate.



Slika 4.4. Profili seizmičke refrakcije i električne tomografije po istom tragu u Julijevom parku. Lokacije profila kao na Slici 4.3. (modificirano prema Krsnik & Ivandić, 2008)

Karbonatna stijenska masa prisutna je ispod cijelog Julijevog parka, a područje je ispresijecano rasjedima uz koje se javljaju termalni izvori. Vodonosnik je na jugu ograničen nepropusnim naslagama lapora, što se vidi na profilima seizmičke refrakcije i električne tomografije (Slika 4.4). Najvećem rasjedu odgovara široka rasjedna zona oko devedesetog metra obaju profila, gdje su vidljivi veliki kontrasti kako seizmičkih brzina, tako i električnih otpornosti.



Slika 4.5. Strukturno – tektonski sklop užeg područja izvorišta u Julijevom parku u Daruvaru (modificirano prema Mraz & Larva, 2008)



Na temelju hidrogeološke interpretacije navedenih podataka geofizičkih mjerenja te podataka prikupljenih tijekom istražnog bušenja u sklopu ranijih hidrogeoloških istraživanja na području izvorišta, rekonstruiran je i interpretiran strukturno-tektonski sklop i geološka građa terena užeg područja izvorišta prekrivenog mlađim kvartarnim sedimentima (Slika 4.5.).

Osnovnu strukturu formiraju dva paralelna rasjeda duž doline Toplice pružanja SI–JZ (SSI–JJZ), dok se među njima nalazi niz poprečnih, paralelnih lomova, koji su formirali blokovsku strukturu trijaskog karbonatnog vodonosnika ispod kvartarnog nanosa.

Krajnji južni poprečni rasjed koji tangira Antunovo i Ivanovo vrelo, doveo je u kontakt trijasko karbonate i neogenske naslage. Sjeverno od ovog rasjeda uočava se niz paralelnih lomova s generalnim smjerom nagiba rasjedne plohe prema sjeveru, sve do kompleksa Termala, gdje nije bilo moguće izvesti geofizička mjerenja. Poprečnim geofizičkim profilima izvedenim sjeverno od Termala i nogometnog igrališta potvrđeno je protezanje strukture dolinom Toplice između dva paralelna rasjeda. S obzirom na to da je geološki pretpostavljen reversni rasjed pružanja ZSZ–IJI dolinom Toplice između Termala i igrališta, ostaje otvoreno pitanje neposrednog prostiranja trijaskog karbonatnog vodonosnika ispod kvartarnih sedimenata sjeverno od ovog rasjeda, odnosno postoji mogućnost da je prekriven mlađim, gornjobadenskim ili gornjopanonskim naslagama.

### 4.3. Hidrogeološki odnosi

#### 4.3.1. Utjecaj elemenata strukture na hidrogeološka svojstva

Podatci geofizičkih istraživanja provedenih u Daruvaru tijekom 2008. godine ukazuju na jaku razlomljenost i rasjedanje trijaskih karbonata. Sekundarna tektonska i disolucijska poroznost takvih karbonata izrazito je visoka te omogućuje velike brzine toka u podzemlju. Budući da se isti trijaski, a i jurski, karbonati nalaze na površini na zapadnim obroncima Papuka, njihova dobra propusnost može omogućiti efikasnu infiltraciju većih količina oborinske vode u podzemlje. Da su vode na izvorištu zaista porijeklom oborinske pokazuju i omjeri stabilnih izotopa vodika i kisika, kao što će biti prikazano u dijelu 6.7.2. Tonjenje mezozojskih naslaga prema zapadu (Slika 4.1.) uzrokuje tok akumuliranih voda prema zapadu u smjeru nagiba slojeva i pada potencijala.

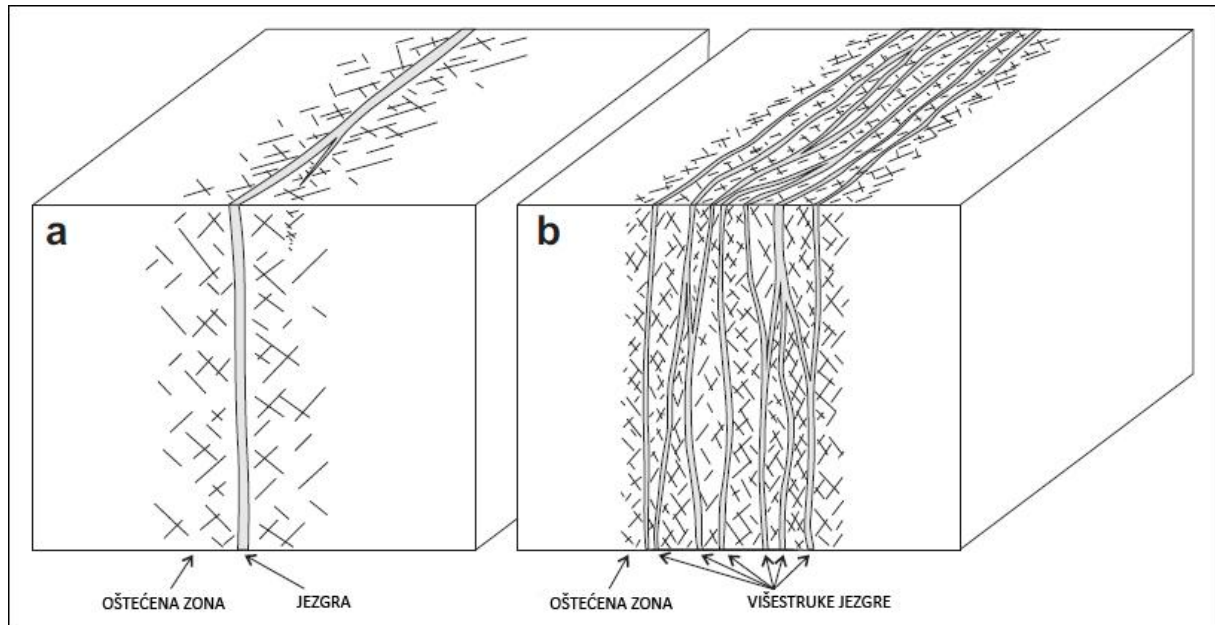
Pomaci dijelova struktura duž regionalnih lijevih rasjeda doveli su u kontakt mezozojski karbonatni kompleks i debele naslage tercijskih sedimenata (Jamičić, 1995), što je veoma značajno u hidrogeološkom smislu. Naime, iako unutar nekih neogenskih naslaga, primjerice miocena, ima čak i dobro propusnih sedimenata (npr. šljunci i pijesci otnanga, badenski konglomerati i litavci), one djeluju kao slabo propusna cjelina zbog proslojaka glina i lapora te pliocenskih lapora (Crnko & Jamičić, 2008).

Zahvaljujući tektonskoj situaciji u samom Daruvaru, odnosno nizu poprečnih rasjeda pružanja ZSZ-IJI (Slika 4.5.), neogenski sedimenti predstavljaju učinkovitu barijeru otjecanju podzemnih voda prema zapadu i jugu na prostoru Julijevog parka, dok rasjedne strukture omogućavaju njihovo izviranje. Iz toga proizlazi da trijaski dolomiti ispod Julijevog parka u Daruvaru predstavljaju hidraulički zatvoreni vodonosnik s arteškim svojstvima.

Blokovska struktura trijaskog karbonatnog vodonosnika ispod kvartara na prostoru Julijevog parka omogućuje izviranje termalne vode na površinu, te će hidrogeološka funkcija rasjeda na ovom području biti detaljnije prikazana.

Rasjedi u zoni krutih deformacija Zemljine kore predstavljaju litološki heterogene i strukturno anizotropne diskontinuitete koji mogu funkcionirati kao zone preferiranog toka, barijere ili oboje na svojim različitim dijelovima (Caine i dr., 1996). Koja će funkcija doći do izražaja na pojedinoj lokaciji, zavisi od većeg broja čimbenika, primjerice: litologije, pomaka i geometrije rasjeda, uvjeta deformacije, tipova popratnih struktura, međudjelovanja stijena i

fluida kao i od promjena navedenih čimbenika u prostoru i vremenu. Ipak, postoje zajedničke značajke koje opisuju većinu rasjednih zona. Njihova građa obuhvaća tri zone koje se međusobno značajno razlikuju: jezgra rasjeda, oštećena zona i protolit (Slika 4.6.).



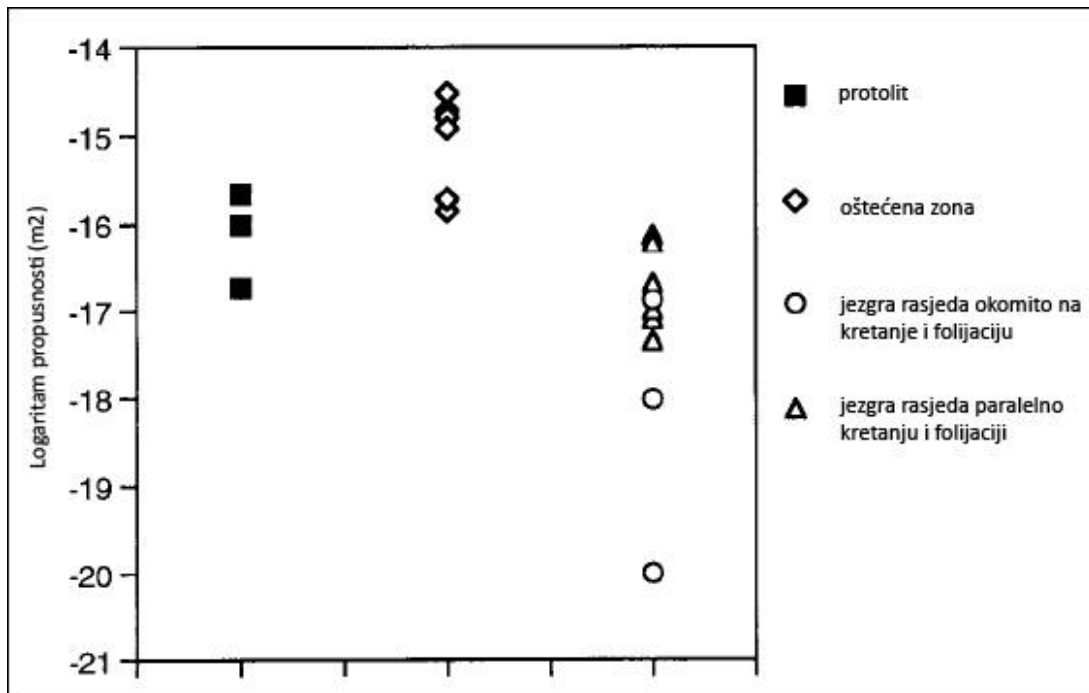
Slika 4.6. Tipične arhitekture rasjedne zone (a) jedna jezgra okružena oštećenom zonom; (b) model rasjeda s više jezgara među kojima su leće ispucalog protolita (modificirano prema Faulkner i dr., 2010)

Glavnina pomaka rasjeda događa se duž njegove jezgre, dok u okolnoj oštećenoj zoni nastaju brojne pukotine različitih redova veličine, od mikroskopskog mjerila do više ekvivalentnih paraklaza duž kojih se gibanje odvija istovremeno (Faulkner, 2010). Na taj se način umjesto uvjetno jednostavne arhitekture (Slika 4.6.a), u rasjednoj zoni formira veći broj jezgara, dok je oštećena zona među njima i oko njih (Slika 4.6.b).

Jezgra rasjeda može imati raznoliki sastav, između ostalog to mogu biti jednostavne uglučane plohe duž kojih je došlo do kretanja, žlijebovi ispunjeni glinovitim materijalom, fragmentirani protolit (tektonska breča), kemijski izmijenjen protolit te kataklazit ili ultrakataklazit (Caine i dr., 1996; Faulkner i dr., 2010). Zbog usitnjavanja zrna i mineralizacije, jezgre rasjeda su obično slabije propusne od protolita.

Oštećena zona je mreža pukotina nastalih u protolitu kao posljedica kretanja duž jezgre. Povećani broj pukotina dovodi do razvoja sekundarne pukotinske poroznosti te se propusnost povećava u odnosu na protolit, a osobito u odnosu na jezgru. U radu Caine i dr. (1996) navode se istraživanja Ode i dr. (1987) i Bruhna (1993) koja su korištenjem procjene temeljene na odnosu broja pukotina i mjerenja propusnosti utvrdila generalnu zakonitost za stijene niske

primarne poroznosti: propusnost oštećene zone je dva do tri reda veličine veća od propusnosti protolita te četiri do šest redova veličine veća negoli u jezgri rasjeda (Slika 4.7.). Veličina i prostorna promjenjivost ovako izratitog kontrasta propusnosti vjerojatno je najvažniji čimbenik u formiranju sustava kanala i barijera u tektoniziranim područjima.



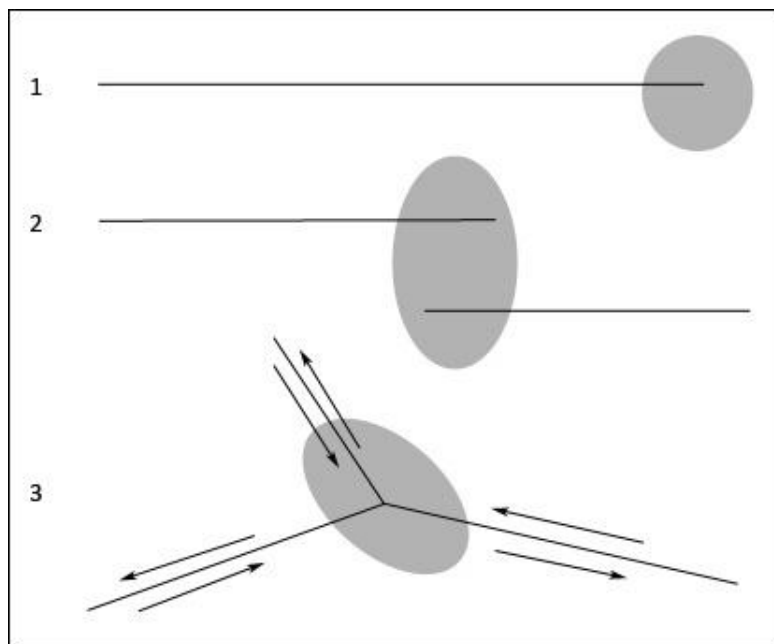
Slika 4.7. Razlike u propusnosti između protolita, oštećene zone i jezgre rasjeda utvrđene laboratorijskim mjerenjima (modificirano prema Evans i dr., 1997)

Kod stijena visoke primarne poroznosti (npr. klastita) pri deformaciji u oštećenoj zoni se odvija suprotni proces te dolazi do smanjenja propusnosti u odnosu na protolit (Faulkner i dr., 2010). Široke oštećene zone su karakteristične za područja koja su prošla kroz više faza deformacije. Područje Daruvara i njegovog zaleđa (Zapadni Papuk), kao što je navedeno u dijelu o geologiji i tektonici, deformirano je tijekom pet tektonskih događaja te je očekivano da oštećene zone rasjeda budu široke, a broj rasjeda velik. Isto tako, kao što je prikazano na Slikama 4.4. i 4.5., na prostoru Julijevo parka u Daruvaru postoji mogućnost izrazito velikog kontrasta u propusnosti između široke oštećene zone visoke propusnosti u trijaskim dolomitima i zone neogenskih sedimenata čija je slaba primarna poroznost uz rasjed dodatno reducirana. Situaciju izrazitog kontrasta propusnosti najbolje ilustrira bušotina D-3 izbušena tik uz Ivanovo vrelo 1983. godine (Mraz, 1983). Iako se uz navedeni najjužniji poprečni rasjed nalaze Ivanovo i Antunovo vrelo - najizdašniji i najtopliji izvori - čini se da je bušotina locirana na rasjedu. Završena je na 19 m u laporu bez prisustva vode, što pokazuje da je u

rasjedu (koji se jasno vidi i na geofizičkim presjecima – Slika 4.4.) propusnost svedena na najnižu mjeru, odnosno bušotina je završena u samoj jezgri rasjeda.

Osim spomenutog pojedinačnog rasjeda, i cijela struktura Julijevo parka koja je utvrđena geofizičkim istraživanjima, a prikazana Slikom 4.5., ima povoljna obilježja za pojavu izvorišta. Iako se hidrotermalni izvori često vežu uz rasjede po pružanju, kvantitativno dokumentiranje kretanja fluida i topline u takvom tektonskom okruženju rijetko je bilo tema znanstvenog istraživanja (Baietto i dr., 2008). Iz tog razloga nije sigurno koji mehanizmi *strike-slip* tektonike uopće kontroliraju tu cirkulaciju, ali stoji činjenica da se i aktivna hidrotermalna izvorišta i očuvana hidrotermalna mineralna ležišta najčešće nalaze na završetcima individualnih rasjeda ili na presjecištima više rasjeda (Curewitz & Karson, 1997).

Prema Curewitz & Karson (1997) hidrotermalni izvori povezani s rasjedima javljaju se na nekoliko vrsta specifičnih lokacija, među kojima su za slučaj Daruvara, zbog opisane tektonske građe i prisustva većeg broja rasjeda, značajne dvije vrste: izvori na prostoru interakcije rasjeda i/ili izvori na uklještenom presjecištu rasjeda (primjeri 2. i 3. - Slika 4.8.).



Slika 4.8. Hidrotermalni izvori na različitim strukturama: 1. izbijanje rasjeda na površinu; 2. interakcija rasjeda; 3. uklješteno presjecište rasjeda (prema Curewitz & Karson, 1997)

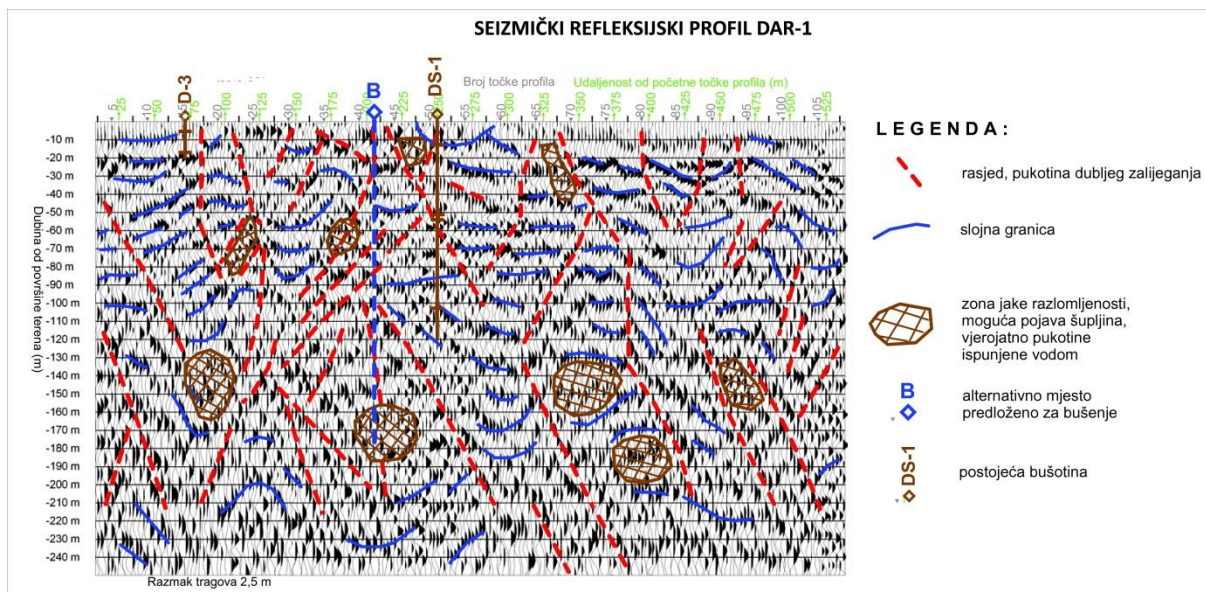
U dijelu o tektonici na prostoru Julijevo parka (4.2.2.) opisano je te na Slici 4.5. prikazano pružanje rasjeda. Za rasjede pružanja SSZ-JJI duž toka Toplice je poznato da su regionalni rasjedi po pružanju lijevog karaktera transporta (Jamičić, 1995; Crnko i dr., 1998), no to nije slučaj za rasjede ZSZ-IJI koji su poprečni na njih. Naime, unatoč tome što je geološko

kartiranje provedeno u više navrata (posebno u svakom elaboratu navedenom u literaturi) i u različitim mjerilima, nigdje se ne spominje karakter transporta poprečnih rasjeda u Julijevom parku. Tek se u Larva & Mraz (2008) navodi da im rasjedne plohe imaju generalni nagib prema sjeveru. Budući da je cilj geofizičkih istražnih radova iste godine (Krsnik & Ivandić, 2008) bilo određivanje lokacija za bušenje nove eksploatacijske bušotine, najvažnije je bilo pronaći razlomljene zone u kojima bi povoljna hidrogeološka obilježja omogućila što veći dotok vode u bušotinu, a ne strukturna interpretacija, istražni su radovi bili prilagođeni toj namjeni.

Kako se svi spomenuti rasjedi nalaze na veoma malom prostoru, otprilike 250 m\*500 m (0.125 km<sup>2</sup>) i križaju se, neosporno je da među njima postoji interakcija. Nameće se pitanje kakav je međusobni kontakt ovih rasjeda, što je teško reći bez poznavanja karaktera pomaka. Postoje dva argumenta koje je moguće navesti za interpretaciju poprečnih rasjeda kao konjugiranih antitetičkih rasjeda regionalnom lijevom rasjedu.

Prvi od njih je zakon eksponencijalnog smanjenja (engl. *power-law scaling*), koji govori da se povezane rasjedne strukture mogu pratiti od razine tektonskih ploča pa sve do pukotina milimetarskih dimenzija u pojedinim naslagama (Peacock, 2003). Prema takvoj interpretaciji, regionalni lijevi rasjed smjera SSI-JJZ je konjugirani antitetički rasjed desnim rasjedima u dolinama Drave i Save. Kad se ista zakonitost spusti jednu razinu niže, dakle, na rasjede subordinirane onima u dolini Toplice, pretpostavka je da će se zbog istih tektonskih mehanizama koji pokreću ove procese, i između njih formirati antitetički konjugirani rasjedi, koji bi imali smjer kakav je i zabilježen geofizičkim istraživanjima, a karakter transporta bi bio desni. U prilog toj pretpostavci govori i činjenica da ovi poprečni rasjedi postoje isključivo između rasjeda u dolini Toplice u Julijevom parku, dok se na širem prostoru ne pojavljuju.

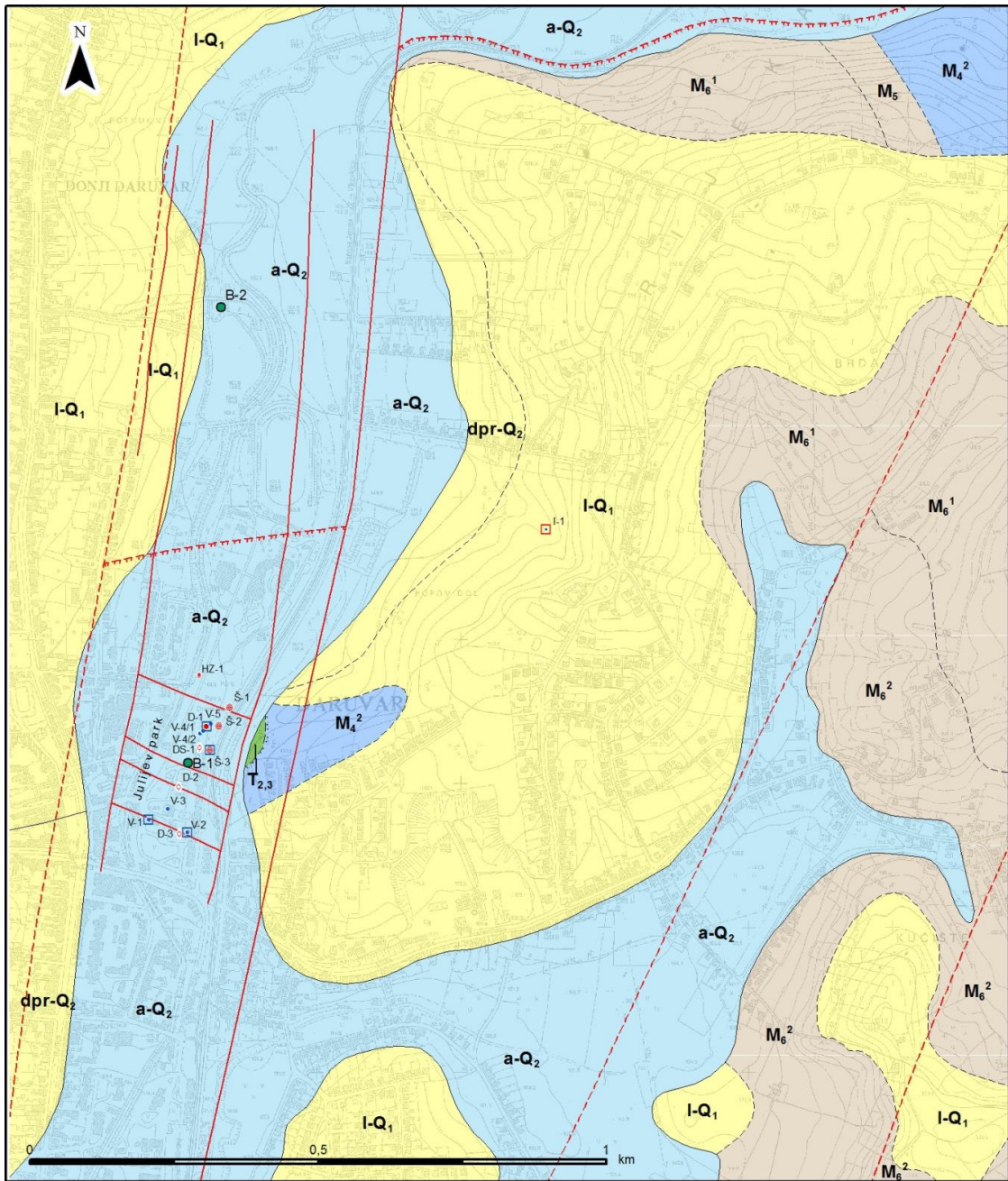
Drugi je argument seizmički refleksijski profil (Slika 4.9.) na kojem se vidi da iako postoje jasno vidljive pukotine i mjesta velike razlomljenosti, pojedine slojne plohe se mogu pratiti i preko pukotina. Budući da je navedeni presjek okomit na rasjede, u slučaju vertikalnog pomaka to ne bi bilo moguće. Ipak, valja napomenuti da se ne mogu pratiti sve slojne plohe duž cijelog profila, pa je isto tako moguće da na nekim dijelovima postoji i vertikalno kretanje.



Slika 4.9. Seizmički refleksijski profil DAR-1. Lokacija profila kao na Slici 4.3. (modificirano prema Krsnik & Ivandić, 2008).

Razvoj rasjedne zone u prisustvu geotermalnih voda svakako ovisi o hidrotermalnim alteracijama stijene fluidima koji cirkuliraju nastalim pukotinama, što je bilo predmet brojnih istraživanja (Aharonov i dr., 1998; Giger i dr., 2007; Morrow i dr., 2001; Nakatani & Scholz, 2004; Tenthoey i dr., 2003; Yasuhara i dr., 2005). Ispostavilo se da je smanjenje propusnosti u početku jako brzo, a sa starošću rasjeda se usporava, dok je ukupno smanjenje propusnosti proporcionalno temperaturi fluida. Osnovni procesi koji dovode do smanjenja propusnosti su taloženje i otapanje. Hidrotermalni sustavi su stoga, geološki gledano, kratkotrajni fenomen, osobito ukoliko se neka rasjedna zona ne reaktivira, čime bi se zapunjene pukotine ponovno otvorile. Ukoliko postoji remobilizacija dubokih starih rasjeda neotektonskim pokretima, hidrotermalni je sustav, gledano iz civilizacijske perspektive, stabilna i dugotrajna pojava kao što je slučaj u Daruvaru.

Moguće je i postojanje pozitivne povratne sprege između rasjedanja i hidrotermalne aktivnosti: napredovanja rasjeda i njihova križanja stvaraju i održavaju propusnost koncentrirajući naprezanje i lomeći naslage. Smanjena čvrstoća, stalno vlaženje i povećani porni pritisak u rasjednim zonama rezultati su interakcije stijena i fluida. To pak povećava potencijal za kretanje duž rasjeda i njegovo napredovanje. Taj međudnos rasjeda i hidrotermalnog sustava odražava kompleksnu međuzavisnost između rasjedanja, s njim povezanog stvaranja pukotina manjih dimenzija (oštećene zone) te toka geotermalnih fluida (Curewitz & Karson, 1997).





STRATIGRAFSKE OZNAKE	LITOLOŠKI OPIS	POROZNOST	PROPUSNOST	OBJEKTI	
	a-Q <sub>2</sub>	šljunci, pijesci s različitim udjelima praha	međuzrska	osrednja	V-1 Antunovo vrelo V-2 Ivanovo vrelo
	dpr-Q <sub>2</sub> ; l-Q <sub>3</sub>	prapor, prašinate gline, pjeskovite gline, prah, pijesci, šljunci	međuzrska	vrlo slaba	V-3 Centralne kupke
	M <sub>4</sub> <sup>2</sup>	konglomerati, vapnenački pješčenjaci, lapori, litotamnjski vapnenci	pukotinska	slaba	V-4/1-2 Marijina vrela V-5 Hladni izvor
	T <sub>23</sub>	breče, dolomitični vapnenci, klastiti, kristalinični vapnenci, dolomiti	pukotinska do pukotinsko-kavemozna	osrednja do dobra	Š-1; 2; 3 Kontrolna okna
	M <sub>6</sub> <sup>2</sup> ; M <sub>6</sub> <sup>1</sup> ; M <sub>5</sub>	lapori, vapnenački lapori, vapnenci, pješčenjaci, pijesci, bituminozni lapori	pukotinska i međuzrska	vrlo slaba	D-1; 2; 3 Plitke istražne bušotine DS-1 Duboka istražna bušotina

	geološka granica		bušeni zdenac		zahvat hladne vode
	geološka granica - prekrivena		izvor		zahvat termalne vode
	transgresivna granica - prekrivena		istražno-piezometarska bušotina		lokacija istražne bušotine
	rasjed		kontrolno okno		
	rasjed - prekriven		kopani zdenac		
	reversni rasjed - pretpostavljen				

Slika 4.10. Hidrogeološka karta Daruvara (modificirano prema Mraz & Larva, 2008)

#### 4.3.2 Hidrogeološki parametri naslaga na području geotermalnog izvorišta

U skladu s više opisanom strukturno-tektonskom situacijom na području prirodnog geotermalnog izvorišta u Julijevom parku u Daruvaru, očekivano je da vodonosnik, trijaski dolomit, ima povoljna hidraulička svojstva. Takvu konstataciju svakako je potrebno provjeriti računskim metodama kao što će biti prezentirano u nastavku.

Pokusna crpljenja nisu rađena u sklopu istraživanja za ovaj rad, već su korišteni podatci pokusnih crpljenja koja su provedena u prethodnim istraživanjima na prostoru Daruvara 1971. (Babić i dr.), 1983. (Mraz) te 2009. godine (Larva i dr.). Budući da se radi o preuzetim setovima podataka, slijedi kratak opis načina na koji su testiranja provedena. Lokacije objekata na kojima su vršena crpljenja prikazane su na hidrogeološkoj karti na Slici 4.10.

Kratkotrajna pokusna crpljenja 1971. godine (Babić i dr., 1971) provedena su na Marijinim vrelima i Hladnom zdencu u kolovozu, a na Antunovom i Ivanovom vrelo u listopadu. Za određivanje hidrauličkih parametara termalnog vodonosnika ovo pokusno crpljenje nije korišteno jer ne zadovoljava ni minimalne uvjete za korištenje standardnih metoda interpretacije rezultata. Naime, crpljeno je iz prirodnih izvorišta, a ne iz zdenca. Opažanje je također vršeno na drugim prirodnim izvorištima te u dvije bušotine, međutim te su bušotine plitke i ne dopiru do karbonatnog vodonosnika, već su završene u kvartarnom pokrovu. Kao što će biti prikazano u potpoglavlju 6.10., kontakt između voda u navedenim dvjema vrstama

naslaga svakako postoji, te razina voda u bušotinama reagira na crpljenje iz geotermalnog vodonosnika, no korištenjem ovih parametara definiraju se svojstva kvartarnog nanosa, a ne geotermalnog vodonosnika. Budući da je u ostalim pokusnim crpljenjima situacija bila povoljnija, odnosno u boljem skladu sa zahtjevima pojedinih računskih metoda obrade podataka, odlučeno je da se rezultati ovog crpljenja ne uzimaju u proračun.

Mraz (1983) izvodi dugotrajnija pokusna crpljenja. Prilikom izgradnje kolektora otpadnih termalnih voda zasječene su djelomično i trijaskke karbonatne stijene te je u kolektor počela prodirati i termalna voda iz samog vodonosnika. Zbog toga je, osim na prirodnim izvorima i u bušotinama, provedeno i pokusno crpljenje na trima revizijskim oknima (Š-1, Š-2 i Š-3). Iz ovog seta podataka za određivanje hidrogeoloških parametara odabrano je crpljenje na strukturnoj bušotini DS-1 zacijevljenoj u trijaskim karbonatima, dubine 115 m, uz opažačke bušotine D-1 i D-2 također zacijevljene u trijaskim karbonatima, udaljene od DS-1 30 m, odnosno 80.5 m. Nijedna od ovih bušotina nije završeni zdenac, što nije ni očekivano s obzirom na veliku debljinu trijaskog karbonatnog kompleksa na ovom području. Opažanje je u vrijeme ovog pokusnog crpljenja zapravo provedeno vrlo detaljno na 22 opažačka objekta, međutim, kao i u crpljenju iz 1971. najveći broj njih nije došao do trijaskih stijena pa nisu uzeti u proračun. Proizvodna bušotina ima duljinu filtera 30 m (na dubini od 85 do 115 m), dok opažačke bušotine imaju filtere na dubinama: D-1 5.30 – 8.50 m; D-2 9.0 - 13.50 m (Mraz, 1983). Bačani (2006) navodi da će, generalno, u vodonosnicima međuzrnske ili pukotinske poroznosti udaljenosti između proizvodne i opažačke bušotine od 10 do 100 m dati najpovoljnije rezultate. Kruseman & de Ridder (1994) sugeriraju da bi udaljenost opažačke bušotine trebala biti najmanje 1.5 puta veća od debljine vodonosnika, što nije slučaj s navedenim objektima, opet zbog velike debljine karbonatnog kompleksa. Što se tiče dubine opažačke bušotine u odnosu na dubinu filtera na crpljenom objektu, optimalno je da opažački objekt ima filter otprilike na sredini filtera crpljenog objekta, što također nije slučaj kod ovog pokusnog crpljenja gdje je proizvodna bušotina mnogo dublja od dviju opažačkih. Zaključno, niti kod ovog crpljenja uvjeti nisu bili idealni, ali dio preduvjeta za izračun je ispunjen u odnosu na ranija crpljenja.

Crpljenje na bušotini DS-1 trajalo je ukupno deset i pol dana, od toga tjedan dana samostalno, a kasnije u kombinaciji s drugim objektima. Za proračun su korištena opažanja iz prvog tjedna, kada se crpilo samo iz DS-1, prvo količinom od 8 L/s do ustaljenja razine podzemne vode, a zatim količinom od 10 L/s također do ustaljenja razine, uz odgovarajuća sniženja 1.6 m odnosno 2.2 m (Mraz, 1983).

Treći set podataka čini pokusno crpljenje provedeno u prosincu 2009. godine (Larva i dr., 2009) na najnovijoj bušotini Dar-1, nakon njezinog bušenja i opremanja. Slotirana čelična cijev je ugrađena u dva intervala, oba u trijaskim dolomitima: 127.8-134.0 m te 140.2-187.0 m. Pokusno crpljenje počelo je 10 prosinca 2009. U bušotinu je na dubinu od 43.0 m spuštена crpka kapaciteta 50 L/s. U prvoj fazi izvedeno je testiranje u tri koraka u trajanju po četiri sata crpnim količinama 10.1 L/s, 20.3 L/s i 30 L/s. Snižanja razine vode u bušotini nakon svakog koraka iznosila su 0.12 m, 1.23 m i 2.73 m. Stacionarni uvjeti toka podzemne vode nisu uspostavljeni. Nakon toga je uslijedilo mjerenje povrata razine podzemne vode također u trajanju od 4 h.

Sljedećeg dana počelo je testiranje stalnom količinom crpljenja od 31.54 l/s. Trajalo je samo 11 sati, a prekinuto je na preporuku nadzornog inženjera zbog velikog utjecaja na izvorište u Julijevom parku. Zbog prouzročenih sniženja termalne vode na izvorištu bila je ugrožena redovita opskrba vodom Daruvarskih toplica i Termalnog vodenog parka. Maksimalno sniženje iznosilo je 3.28 m u uvjetima nestacionarnog toka podzemne vode. Ponovno je izvedeno mjerenje povrata razine podzemne vode u bušotini u trajanju od 15 sati. Zaostalo sniženje iznosilo je 0.27 m.

Nakon toga testiranje je nastavljeno manjom količinom (12.2 L/s) u trajanju od 34 sata. Uspostavljeni su stacionarni uvjeti toka podzemne vode s maksimalnim sniženjem od 0.54 m. Nakon završetka testiranja konstantnom količinom crpljenja uslijedilo je mjerenje povrata razine u bušotini u trajanju od 21 sata. Na kraju mjerenja je razina vode u bušotini bila za 0.16 m niže u odnosu na početak testiranja u koracima.

Za izračunavanje hidrauličkih parametara isproban je veći broj setova podataka i metoda. Na kraju je odabran set podataka iz 1983. godine. Prema preporukama (van Tonder i dr., 2002) za analizu rezultata pokusnih crpljenja u razlomljenim karbonatima prvo su isprobane Jacob – Cooperova i Theisova metoda te Theisova metoda povrata razine. Pri korištenju ovih metoda bilo je nemoguće dobiti pravac sniženja zbog velikog broja ekstrema, pa je odlučeno da se područje crpljenja, Julijev park, zbog jake tektoniziranosti u više faza promatra kao homogena porozna sredina, odnosno kao da je raspored pukotina ujednačen, te je primijenjena Thiemova metoda (Thiem, 1906) prema opisu iz Kruseman & de Ridder (1994). Ova metoda je već ranije uspješno primijenjena na raspucale karbonate hrvatskih otoka (Terzić, 2004; Terzić, 2007; Terzić i dr., 2007). Thiemova metoda predstavlja rješavanje sukcesivnih stacionarnih stanja u trenucima opažanja, te se računski dobiva vrijednost transmisivnosti u određenom trenutku. Prosječna vrijednost transmisivnosti izračunata je kao geometrijska

sredina, kako bi se smanjio utjecaj ekstrema na ukupni iznos. Za geotermalni je vodonosnik dobivena transmisivnost od  $0.03 \text{ m}^2/\text{s}$ , a cijeli se izračun nalazi u Prilogu 1.1.

Budući da je zbog strukturno-tektonske situacije u Julijevom parku (v. 4.3.1.) pretpostavljeno miješanje hladnih i termalnih voda, a bit će i dokazano u dijelu 6.10., za potrebe izrade numeričke simulacije odlučeno je da se iskoriste podatci o granulometriji naslaga iz plitkih istražnih bušotina izrađenih tijekom 1980-ih godina. Iz tih podataka računski su dobivene hidrauličke vodljivosti kvartarnih naslaga prisutnih u Julijevom parku.

Korištena je metoda Kozeny–Carmana, budući da Urumović & Urumović (2014) pokazuju da upravo ta metoda daje najtočnije rezultate za nekonsolidirane sedimente panonskog dijela Hrvatske. Granulometrijski podatci su bili dostupni za pedeset uzoraka, od toga pet dominantno šljunkovito – pjeskovitih (GW), a ostali dominantno prahovito – glinoviti (ML/CL) (Mraz, 1983). Dobiveni prosječni koeficijenti hidrauličke vodljivosti za navedene sedimente su kako slijedi: GW  $1.76 \cdot 10^{-2}$ ; ML/CL  $5.15 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ . Kompletni izračuni hidrauličkih vodljivosti naslaga nalaze se u Prilogu 1.2.

Izračun ovih parametara bio je potreban ne samo kako bi se utvrdile karakteristike geotermalnog vodonosnika, već i stoga što će biti korišteni za proračun propusnosti navedenih naslaga prilikom provedbe numeričke simulacije sustava. Važnost proračuna propusnosti iz transmisivnosti i hidrauličkih vodljivosti mjerenih *in situ* je u tome što vrijednosti navedene u literaturi variraju, zavisno od stanja stijene, za čak deset redova veličine i kreću se otprilike od  $10^{-10}$  do  $10^{-2} \text{ m/s}$  (Domenico & Schwartz, 1998). Na ovaj način je taj broj sveden na jedan red veličine, što je dovoljno za potrebe regionalnog simulatora kakav je HYDROTHERM.

#### **4.4. Glavne spoznaje dobivene interpretacijom strukturnih i hidrogeoloških podataka**

Dominantni član geološkog sklopa na području Daruvara i istočnog zaleđa su razlomljeni mezozojski karbonati, dok se zapadno nalazi tektonski spušten bazen Lonje s debelim neogenskim naslagama. U podlozi se nalaze permotrijaski metasedimenti i granitoidi paleozeojske ili pretkambrijske starosti.

Istraživano je područje bilo izloženo deformacijama tijekom pet regionalnih tektonskih događaja, što je dovelo do dubokog rasjedanja duž više puta reaktiviranih paraklaza, koje sežu sve do granitoida.

Zapadna vergencija struktura zapadnog Papuka omogućuje gravitacijski tok podzemnih voda prema Daruvaru. Hidrogeološki parametri čvrstih mezozojskih karbonatnih stijena su povoljni zbog tektoniziranosti i hipogenetskog okršavanja.

Izviranje voda iz Daruvarskog geotermalnog vodonosnika predisponirano je također tektonski. Površinska geofizička istraživanja i bušotine ukazuju na široku razlomljenu zonu duž rasjeda pružanja ZSZ-III u Julijevom parku u Daruvaru, gdje je u kontakt dovedena razlomljena zona geotermalnog vodonosnika s nepropusnim neogenskim naslagama kojima je propusnost tijekom rasjedanja dodatno reducirana. Veliki kontrast propusnosti u kombinaciji s gravitacijskim tokom prema zapadu i konvekcijskim strujanjem uzrokuje izviranje geotermalne vode. Izgledno je da u Julijevom parku postoji struktura izgrađena od rasjeda po pružanju (*strike-slip*) čije je funkcioniranje u pozitivnoj povratnoj sprezi s funkcioniranjem hidrotermalnog sustava.

## 5. GEOTERMIJSKA ISTRAŽIVANJA

Ovaj dio rada ima za cilj odrediti postojanje geotermalne anomalije na području Daruvara i njene uzroke. Kako bismo to utvrdili potrebno je provjeriti je li na ovom području zabilježen povišeni geotermalni gradijent u odnosu na okolni prostor. Ako jest, postoji konačan broj uzroka koji mogu dovesti do postojanja anomalije. Ti će mogući uzroci biti navedeni, kao i prihvaćeni ili odbaćeni. U tu svrhu traženi su podaci iz dubokih bušotina u okolici Daruvara, te proučena geološka građa prostora. Za toplinski tok iz Zemljine unutrašnjosti važni su i mehanizmi kojima toplina može doći do površine. To su u slučaju geotermalne energije mehanizmi kondukcije i konvekcije. Kondukcija topline ovisi o termičkim parametrima stijena i/ili sedimenata koji izgrađuju neko područje. Reprezentativni uzorci tih stijena su prikupljeni te su njihova termička svojstva izmjerena, kao što će biti prikazano i prodiskutirano u nastavku. Postojanje konvekcije fluida koja još učinkovitije prenosi toplinu bit će razmotreno u odnosu na poznatu geološku građu područja (razlomljenost rasjedima), te će biti razmotrene funkcije koje ti rasjedi mogu imati: barijere ili zone preferiranog toka zagrijanog fluida.

### 5.1. Mogući uzroci pozitivnih geotermalnih anomalija

Toplinski tok i geotermalni gradijent nisu ravnomjerno raspoređeni na površini Zemlje, već postoje područja gdje su ovi parametri znatno viši. Takva područja nazivaju se pozitivnim geotermalnim anomalijama. Dakako, postoje i negativne geotermalne anomalije, no o njima se neće posebno diskutirati budući da na mjestu s brojnim prirodnim geotermalnim izvorima kao što je Daruvar njihovo postojanje nije osobito vjerojatno.

Različiti autori nabrajaju moguće uzroke pozitivnih anomalija, a broj mogućih uzroka varira ovisno o tome koliko se detaljno pojedini uzrok analizira (Banks, 2008; Grant & Bixley, 2011; Kovačić, 2002).

Na globalnoj su razini najpoznatiji uzrok geotermalnih anomalija kontakti litosfernih ploča. Budući da kontakti mogu biti različite prirode, anomalije koje su njima uzrokovane

moгу se podijeliti na anomalije nastale na divergentnim i konvergentnim granicama ploča. Na divergentnim granicama nastaju srednjooceanski hrptovi u podmorju ili tektonski jarci/grabe na kontinentu. Srednjooceanski hrptovi danas postoje u svim svjetskim oceanima te u Adenskom zaljevu koji predstavlja začetak oceana, kao i na Islandu gdje Srednjoatlantski hrbat izlazi na površinu. Tektonski jarci poznati po pozitivnim geotermalnim anomalijama su primjerice Rajnski graben (abortirani rift) i Istočnoafričko riftno područje s vulkanima i jezerima u tektonskim jarcima. Na konvergentnim granicama ploča nastaju vulkanski otočni nizovi ili vulkanski lukovi, ovisno o tome radi li se o koliziji dviju oceanskih ploča ili oceanske i kontinentske ploče, a najzorniji je primjer Pacifički vatreni prsten. Na svim se takvim lokacijama bilježi značajna vulkanska aktivnost, kao i temperature vode od više stotina Celzijevih stupnjeva te emisije različitih vulkanskih plinova. Lokacija Daruvarskog geotermalnog vodonosnika ne može se dovesti u vezu s današnjim granicama litosfernih ploča niti su zabilježene naznake recentnog vulkanizma.

Osim vulkanizma na granicama ploča, geotermalne anomalije mogu uzrokovati i takozvane vruće točke unutar ploča. Vruće su točke površinska manifestacija uzdizanja rastaljenih stijena plašta do Zemljine kore uslijed niže gustoće. Najpoznatije među njima su Havajsko otočje i Yellowstone, jedna usred oceanske, a druga usred kontinentske ploče. Na ovakvim mjestima također se javljaju vulkanizam i izrazito visoke temperature te se neće razmatrati kao mogući uzrok zagrijavanja na području Daruvara.

Osim recentnog vulkanizma, pozitivnu anomaliju može izazvati i geološki mlada intruzija magmatskih tijela u Zemljinu koru. Budući da se ta intruzija (batolit) zbog veličine sporo hladi, ona u okolne stijene ispušta velike količine topline tijekom geološki kratkog vremena. Modeliranjem je ustanovljeno da anomalno veliki toplinski tok u sadašnjosti izazivaju samo magmatske intruzije stare do milijun godina (Rybach & Muffler, 1981). Budući da je starost magmatskih i metamorfnih stijena u okolici Daruvara paleozojska (Jamičić, 1989; Jamičić i dr., 1989), one ne mogu biti izvor topline za današnju povećanu gustoću toplinskog toka.

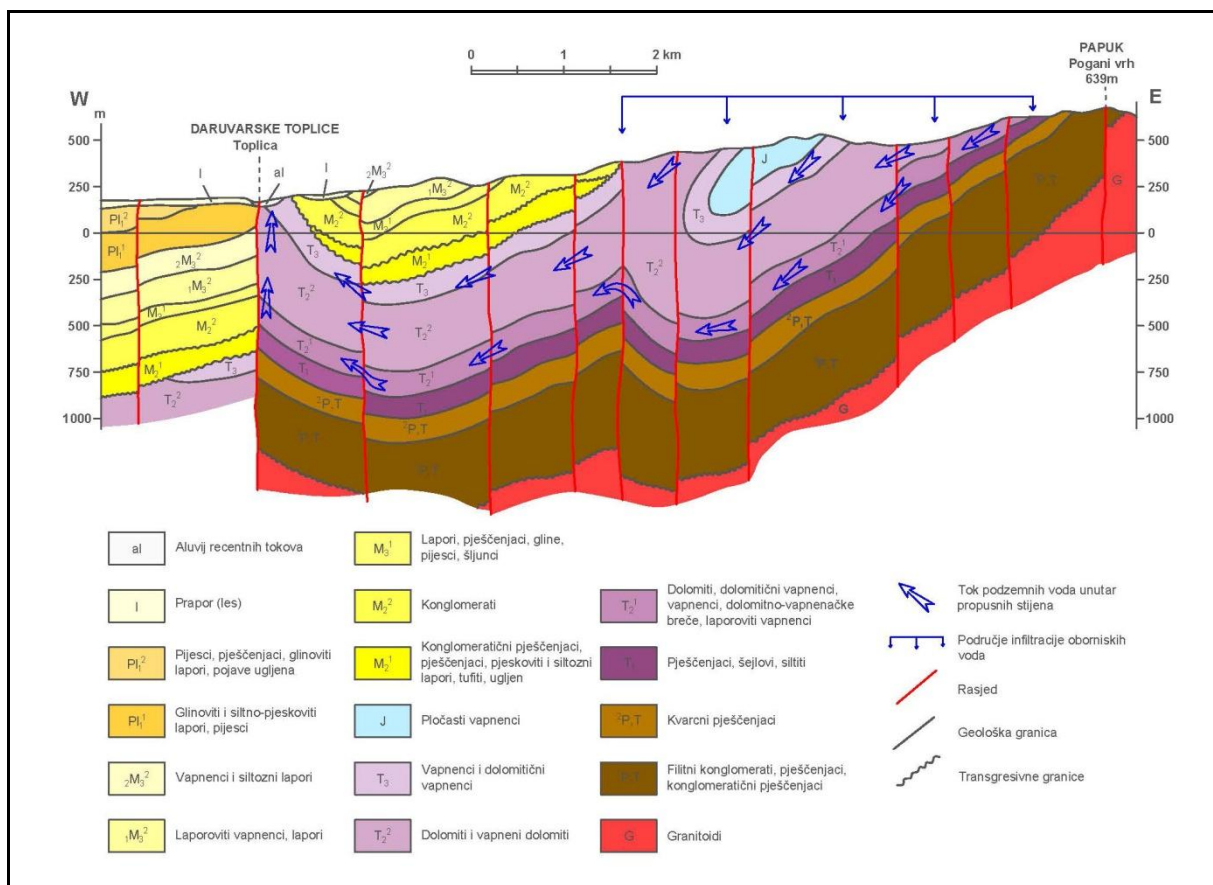
Sljedeći uzrok koji može dovesti do stvaranja pozitivne geotermijske anomalije jest varijabilnost toplinske vodljivosti stijena. Pod uvjetom da je toplinski tok iz unutrašnjosti Zemlje na nekom području ujednačen, u stijenama koje imaju nisku toplinsku vodljivost, mora se tijekom vremena uspostaviti veliki geotermalni gradijent. Zbog toga se ispod slojeva niske toplinske vodljivosti često pronalaze slojevi visoke temperature. Na taj se način formiraju niskoentalpijska geotermalna ležišta. Primjer takve anomalije je Pariški bazen u kojem dolazi do anomalno visoke temperature zbog prekrivenosti muljnjacima niske toplinske

vodljivosti (Banks, 2008). Kao što će biti prikazano u dijelu o mjerenjima toplinske vodljivosti stijena, na Daruvarskom području nije utvrđena prisutnost stijena izrazito niske vodljivosti koje bi dovele do ovakve akumulacije topline ispod sebe.

Radiogena proizvodnja topline unutar stijena prisutna je najčešće u granitima kao posljedica radioaktivnog raspada uranija, torija i kalija ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  i  $^{40}\text{K}$ ). Okvirne vrijednosti proizvodnje topline u granitima su poznate, zbog istraživanja potencijala HDR sustava (eng. Hot Dry Rock – suha vruća stijena) u koje se utiskuje fluid radi prijenosa postojeće topline na površinu. Ta istraživanja pokazuju da je prosjek na velikom broju granita diljem svijeta  $2.7 \mu\text{W}/\text{m}^3$  (Goldstein i dr., 2009), iako je proizvodnja topline izrazito varijabilna i unutar pojedinih granitnih tijela, primjerice u rasponu  $1.4 - 4.9 \mu\text{W}/\text{m}^3$  (Fritschle i dr., 2014). Budući da su graniti, gnajsevi i granitni migmatiti prisutni u trupu Papuka (Jamičić, 1989) moguće je da doprinose zagrijavanju podzemlja, međutim, nisu pronađeni podatci o mjerenju radiogene proizvodnje topline.

Tok podzemne vode može sudjelovati u brzom i učinkovitom prijenosu topline konvekcijom. Na lokacijama gdje postoje duboki rasjedi omogućeno je izdizanje vrućih geotermalnih voda prema površini, pod uvjetom da rasjed tvori oštećenu zonu visoke propusnosti, a ne, primjerice, zonu zdrobljenog i razmravljenog materijala koja onemogućuje kretanje fluida, kao što je opisano u dijelu 4.3.1. Na prostoru Julijevog parka u Daruvaru postoje brojni rasjedi (Crnko i dr., 1998) koji su doveli u kontakt vodonosnik (trijaski dolomit) s nepropusnim neogenskim naslagama koje usmjeravaju vodu u zonu veće propusnosti uz rasjed te se ona izdiže. Iako se konvekcija zagrijanih fluida događa i u pojedinačnim rasjedima, mnogo je učinkovitija u zonama sjecišta strike – slip rasjeda (Baietto i dr., 2008) kakvu predstavlja i Julijev park. Budući da se radi o izravnom, subvertikalnom toku kroz oštećene zone visoke propusnosti te uz male toplinske gubitke, v voda se pojavljuje na površini u obliku geotermalnih izvora (Slika 5.1.).



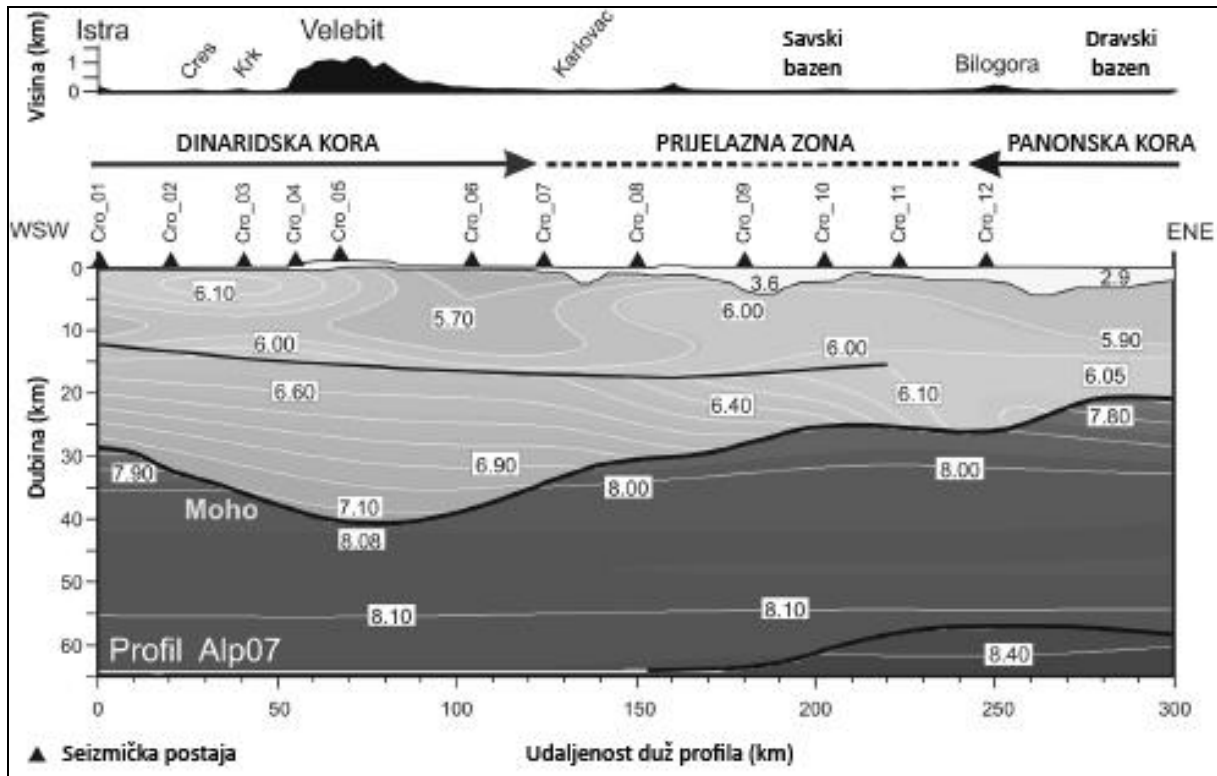


Slika 5.1. Geološki i hidrogeološki konceptualni model Daruvara i okolice prema Crnko i dr. (1998)

Izostazija, tektonika i klima mogu također utjecati na termičku situaciju u podzemlju. Primjerice, u dubokim sedimentacijskim bazenima dolazi do povećane subsidencije pod utjecajem težine sedimenta, zbog čega hladni sedimenti brzo dolaze na znatnu dubinu. Obrnuto, ako se neko područje izdiže zbog izostatskog poravnjanja, kao što je slučaj nakon posljednjeg ledenog doba, toplije stijene dolaze na relativno veću visinu (Banks, 2008). Osim toga, naglo izdizanje prilikom rasjedanja Zemljine kore, koje će biti praćeno i odgovarajućom pojačanom erozijom pokrovnih naslaga dovodi do istog učinka (Kovačić, 2002). Posljednja oledba imala je utjecaj i na temperature podzemlja do čak 300 m što je osobito izraženo u sjevernim predjelima Amerike i Euroazije, budući da je kod tih područja klimatsko i izostatsko poravnjanje još u tijeku. Ako se to ne uzima u obzir, moguće je značajno podcijeniti geotermalne toplinske tokove. Ovaj se uzrok neće dalje razmatrati, budući da se istraživano područje ne nalazi u navedenim visokim geografskim širinama.

Na kraju, uzrok pozitivne geotermalne anomalije može biti i smanjena debljina Zemljine kore. Na dijelovima Zemljine površine gdje je kora stanjena toplina iz vrućeg plašta se brže prenosi prema površini. Zemljina je kora, u odnosu na plašt, toplinski izolator. U plaštu se toplina uglavnom prenosi konvekcijom, a u kori kondukcijom. Budući da je konvekcija

mного učinkovitiji mehanizam prijenosa topline, područje kondukcije (kora) zapravo predstavlja barijeru slobodnom prolazu topline iz unutrašnjosti Zemlje prema površini. U skladu s time, što je kora tanja, toplinski tok koji stiže do površine je veći. Na desnom dijelu Slike 5.2. vidi se da je panonska kora znatno tanja negoli dinaridska ili prijelazna.

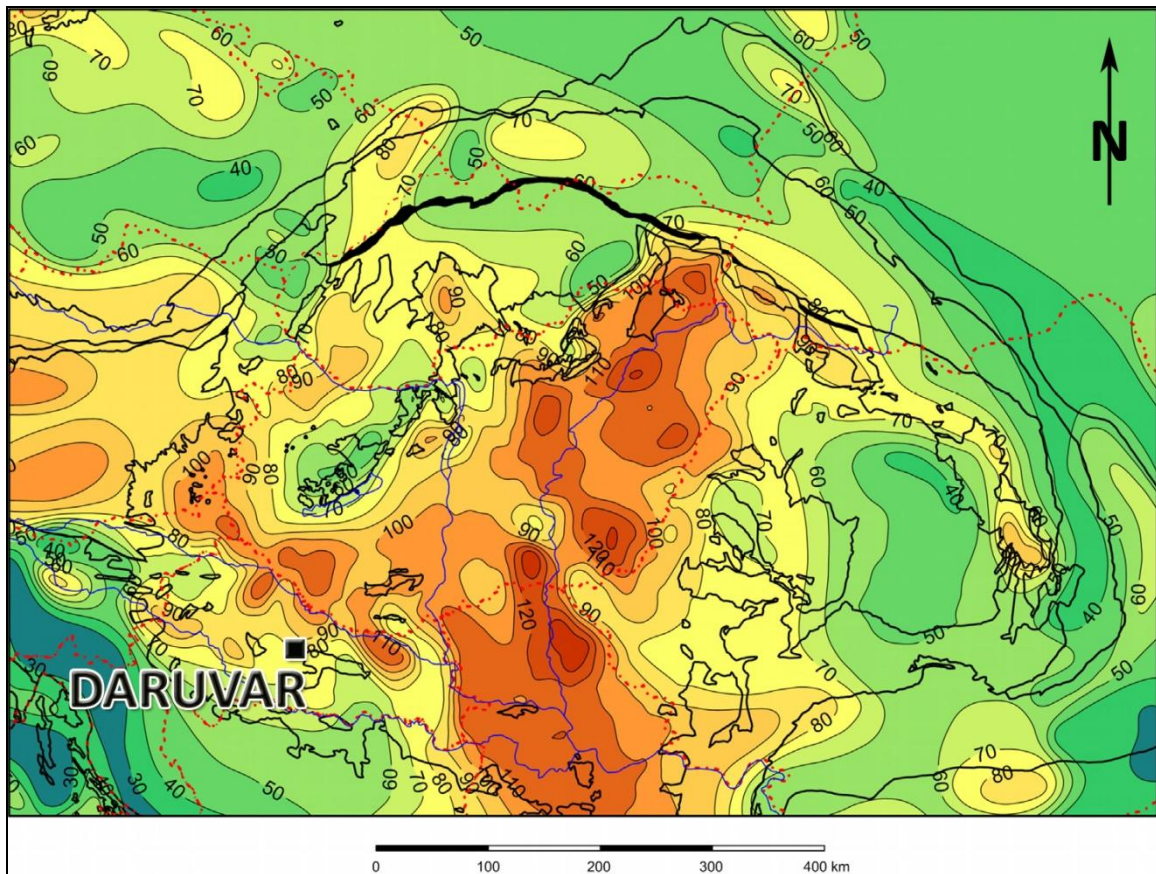


Slika 5.2. Model seizmičkih brzina snimljen dvadeset kilometara sjeverno od Daruvara (preuzeto od Orešković i dr., 2009)

Daruvar, smješten uz zapadne obronke Papuka, nalazi se u tektonskom smislu na jugozapadnom kraju Panonskog bazena kojeg, u skladu s položajem, karakterizira smanjena debljina kore te visoki geotermalni gradijent i toplinski tok. Prosječna vrijednost toplinskog toka je  $85 \text{ mW/m}^2$ , dok mjestimično doseže i  $110 - 120 \text{ mW/m}^2$ .

Od tih iznosa samo je trećinu (oko  $30 \text{ mW/m}^2$ ) moguće pripisati radiaktivnim raspadima u tankoj kori (Aljinović & Blašković, 1984; Bodri & Bodri, 1982), dok preostalih otprilike  $55 \text{ mW/m}^2$  mora pristizati od plašta. Prostor Panonskog bazena je tijekom miocena bio zalučni bazen (iza subdukcijske zone) te je u skladu s takvom morfologijom došlo do ekstenzije litosfere, čime se vruća astenosfera približila površini (Horváth & Royden, 1981). U Panonskom bazenu postoji visoka negativna korelacija ( $-72\%$ ) između površinskog toplinskog toka i dubine Mohorovičićevog diskontinuiteta, odnosno debljine kore (Bodri & Bodri, 1982). Osim toga, isti su autori koristeći empirijske odnose za površinsku gustoću toplinskog toka i debljinu litosfere koje su postavili Pollack & Chapman (1977) pokazali da u Panonskom

bazenu gotovo da postoji poklapanje debljine litosfere i kore, odnosno da je vruća astenosfera sa svojim konvektivnim strujanjem zaista blizu same kore budući da gornji kruti plašt nedostaje jer se smatra da je tijekom subdukcije došlo do njegove delaminacije (odvajanja od kore) i tonjenja dublje u astenosferu (Bodri & Bodri, 1982).



Slika 5.3. Karta gustoće toplinskog toka u Panonskom bazenu u  $mW/m^2$  (modificirano prema Horváth i dr., 2015)

Ove informacije o geotermalnim karakteristikama Panonskog bazena upućuju na zaključak da je upravo smanjena debljina litosfere uzrok pozitivne geotermalne anomalije na prostoru Daruvara koji se nalazi na njegovom jugozapadnom dijelu. Na Slici 5.3. vidljivo je da kad se Daruvar smjesti na kartu toplinskog toka Panonskog bazena, nalazi se na području gdje toplinski tok iznosi otprilike  $80 mW/m^2$ .

Karta na Slici 5.3. predstavlja grafički preuređenu kartu iz 1988. godine (Dóvényi & Horváth, 1988). Imajući u vidu da je izvorno mjerilo karte 1 : 2 000 000 i činjenicu da bivša Jugoslavija nije sudjelovala u njejoj izradi, brojke za Hrvatsku treba smatrati tek okvirnom vrijednosti, budući da su dobivene ekstrapolacijom iz podataka okolnih država.

## 5.2. Geotermalni gradijent na području Daruvara

Geotermalni je gradijent po definiciji vektorska veličina, dakle ovisi o raspodjeli temperature u tri dimenzije. To znači da ukoliko se želi utvrditi iznos i smjer toplinskog toka mora biti poznata distribucija temperatura u prostoru. Takva količina podataka dostupna je rijetko ili nikada (Beardsmore & Cull, 2001) te se mora uvesti pretpostavka da je maksimalni gradijent u Zemljinoj kori vertikalna. Ta je pretpostavka valjana ukoliko se površina Zemlje poistovjeti s horizontalnom granicom stalne temperature, odnosno minimaliziraju se lateralne promjene temperature. U tom slučaju se izračun geotermalnog gradijenta svodi na izraz

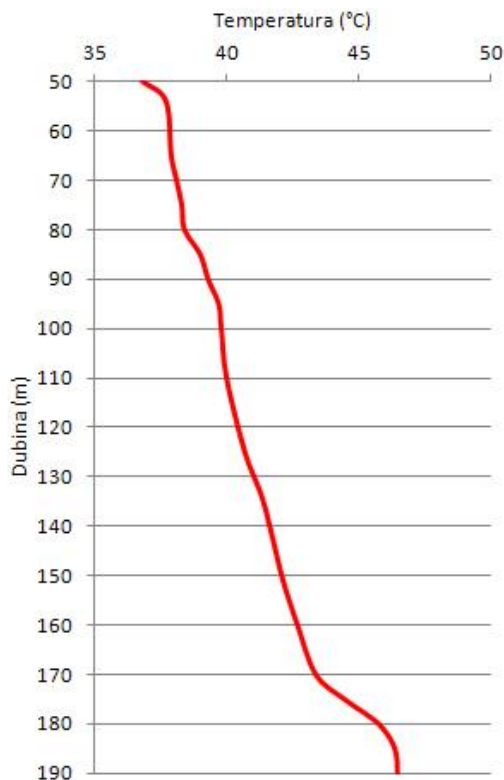
$$\Gamma = \Delta T / \Delta z$$

te je iznos geotermalnog gradijenta ( $\Gamma$ ) u smjeru vertikalno prema površini jednak promjeni temperature na odgovarajućem dubinskom intervalu. Iz toga proizlazi da je za najjednostavnije određivanje geotermalnog gradijenta potrebno poznavati temperaturu na dvije ili više dubina, s tim da je idealno ako je jedna od njih gornja granica, odnosno prosječna temperatura na površini. Dakako, što se više ograniči polje temperatura, to će točniji i precizniji biti dobiveni gradijent. Zbog toga je preporučljivo prikupiti što više podataka o potpovršinskim temperaturama u vertikalnom presjeku. To znači da je najpovoljnije provesti karotažu temperature u bušotini na području čiji termalni gradijent je potrebno utvrditi.

Geotermalni je gradijent prirodni čimbenik koji može značajno varirati na relativno malom prostoru, osobito ukoliko postoji konvekcija zagrijanog fluida. Na području Daruvara učinjena su karotažna mjerenja temperature samo u najnovijoj bušotini Dar-1 2009. godine. Međutim, radi se o relativno plitkoj bušotini (190 m) pa se rezultati mjerenja ne mogu smatrati reprezentativnima za veće dubine i širu okolicu. Ipak, kako je navedeno u dijelu 5.1., na daruvarskom području uistinu nema dokaza o postojanju recentne vulkanske aktivnosti ili rifta koji bi mogli dovesti do ekstremnih promjena geotermalnog gradijenta na malim udaljenostima. Iz tog razloga je odlučeno da se u istraživanju ne konzultira samo spomenuta bušotina, već su pretraženi i podaci o dubokim bušotima izvedenim u blizini za potrebe istraživanja ugljikovodika, te su izračunati geotermalni gradijenti i na tim lokacijama.

### 5.2.1. Bušotina Dar-1 u Daruvaru

Karotažna mjerenja u bušotini Dar-1 izvedena su 9. 12. 2009. godine nakon njenog čišćenja i osvajanja. Karotaža temperature rađena je od 50 do 189 m dubine, a rezultati su grafički prikazani na Slici 5.4.

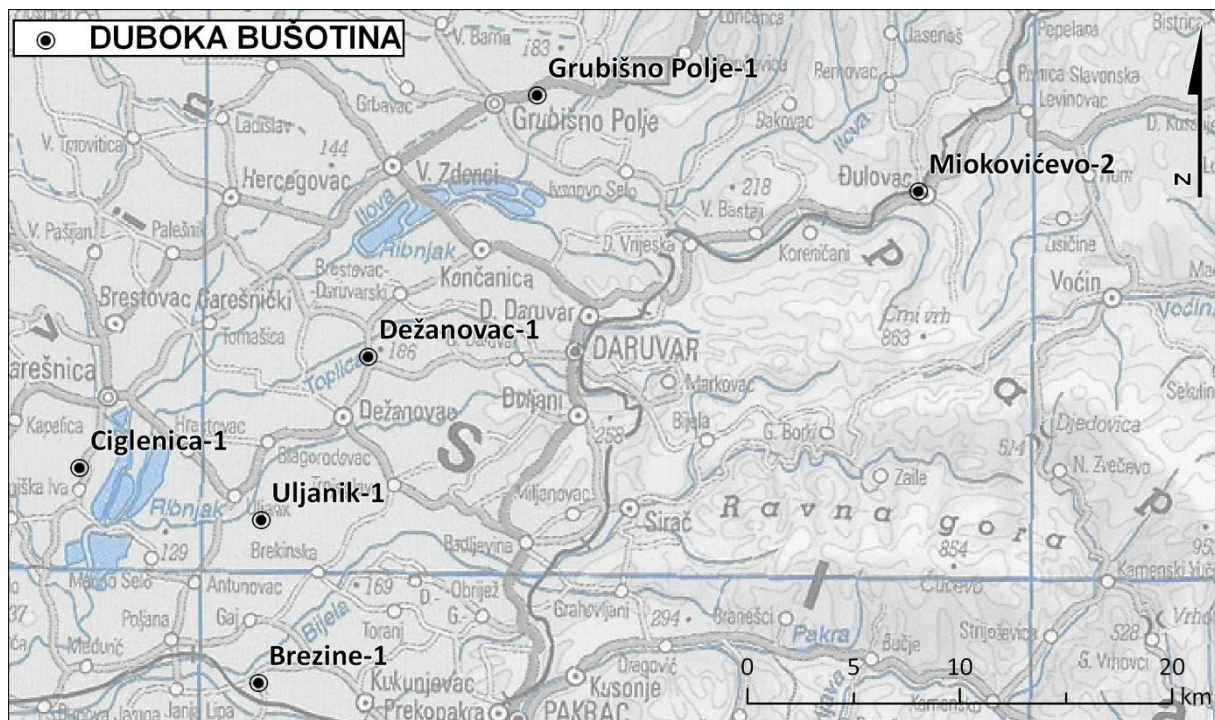


Slika 5.4. Dijagram karotaže temperature u bušotini Dar-1

Na dubini od 50 m temperatura je bila 36.8 °C, a na 190 m 46.5 °C, što na ovom dubinskom rasponu daje geotermalni gradijent od čak 69.29 °C/km.

### 5.2.2. Bušotine u okolici Daruvara

U dokumentaciji INA Naftaplina pronađeno je šest bušotina u okolici Daruvara, a udaljenosti se kreću od 9 do 23 kilometra (Slika 5.5.).



Slika 5.5. Lokacije dubokih bušotina u okolici Daruvara

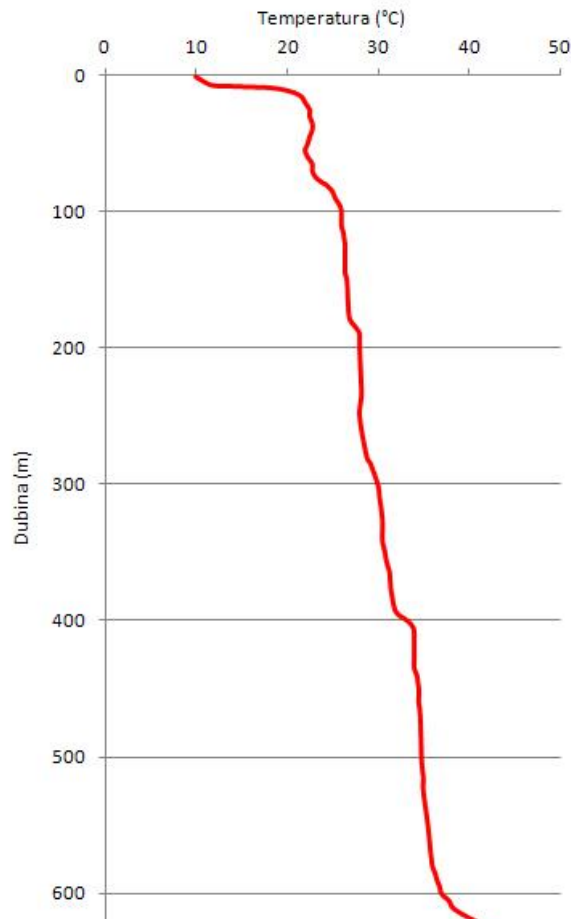
Od tih šest bušotina za dvije (Brezine-1 i Grubišno Polje-1) nema nikakvih podataka o temperaturi pa su razmatrani podatci iz preostale četiri, koji su prikazani u Tablici 5.1.

Tablica 5.1. Prosječni geotermalni gradijenti u bušotinama u okolici Daruvara

Bušotina	Godina	Dubina (m)	$T_{\max}$ (°C)	GTG (°C/km)
Ciglenica-2	1956.	936	47	36,73
Dežanovac-1	1993.	585	36,6	41,08
	1994.	1121	61,1	40,06
	2001.	613	40	44,81
Miokovićevo-2	1963.	806,8	42	36,42
Uljanik-1	1957.	1048	51,2	36,82

Važno je napomenuti da su preuzete vrijednosti u karotažnim dnevnicima sve deklarirane kao statičke temperature nakon više dana stabilizacije. Isto tako, te su vrijednosti umanjene za statičku temperaturu tla, a dubina bušotine za dubinu prigušenja godišnje amplitude temperature tla na 0.1 °C, što Jelić (1979) definira kao dovoljno stabilnu temperaturu za geotermijske proračune. Kurevija u svojoj doktorskoj disertaciji (2010) na temelju numeričkih proračuna navodi da se ta dubina može aproksimirati na 10.45 m u panonskom dijelu Hrvatske. Ovaj je postupak proveden zato što iznad dubine prigušenja temperaturu tla određuje varijacija temperature zraka, insolacije i vrste tla. Na samoj dubini prigušenja su u ravnoteži iznosi topline koji dolaze s površine i iz dubine, a tek ispod nje slijedi kontinuirani

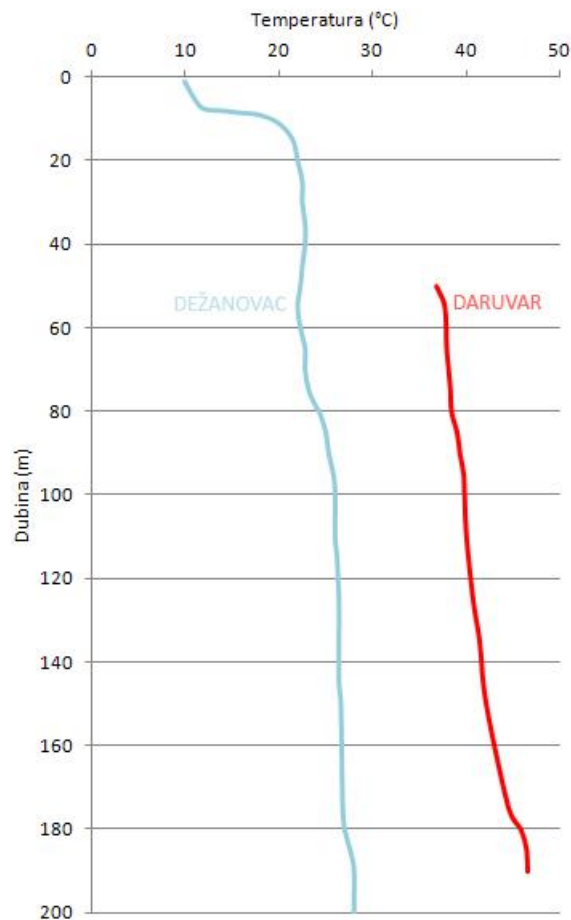
rast temperature pod utjecajem geotermalnog gradijenta (Banks, 2008). Iz tog je razloga površinski dio temperature krivulje izostavljen iz proračuna geotermalnog gradijenta. Kao statička temperatura tla uzeta je temperatura koju navode Kurevija & Vulin (2010) za panonski dio Hrvatske, 13 °C.



Slika 5.6. Dijagram karotaže temperature u bušotini Dežanovac-1

Prikaz karotaže temperature u bušotini Dežanovac (Sika 5.6.) odabran je jer je ova bušotina najbliža Daruvaru. Kao što se može iščitati iz Slike 5.5., zračna udaljenost je svega devet kilometara. Porast temperature s dubinom nije kontinuiran, već postoje zone brzog prirasta temperature između 75 i 90 m, 180 i 190 m, 390 i 400 m te ispod 600 m dubine. Nije jasno, niti je u karotažnom dnevniku zabilježeno, zbog čega mjerenje nije izvedeno i dublje od 600 m kad se utvrdilo da postoji tako velik prirast temperature, a dubina bušotine je 1211 m. Kad se napravi usporedni prikaz temperatura na dubinama koje su zahvatile obje bušotine (Slika 5.7.) vidljivo je da su na istim dubinama temperature u Daruvaru znatno veće (za 13.8 – 18.8 °C) negoli u Dežanovcu, što upućuje da uz visoki geotermalni gradijent kao posljedicu blizine astenosfere na području Daruvara postoji i prijenos topline konvekcijom zagrijanih

fluida, jer nije vjerojatno da se na tako malom dijelu bazenskog prostora znatno mijenja debljina litosfere.



Slika 5.7. Usporedni prikaz temperatura u bušotinama Dež-1 i Dar-1

Na svjetskoj razini, geotermalni gradijent u najplićim dijelovima kore prosječno iznosi 30 °C/km (Grant & Bixley, 2011). U Panonskom je bazenu iz razloga opisanih u potpoglavlju 5.1. geotermalni gradijent povišen te varira u rasponu od 30 – 70 °C/km (EIHP, 1998). Daruvarsko se područje nalazi u jugozapadnom rubnom dijelu Panonskog bazena i geotermalni gradijenti prikazani u Tab 5.1. u potpunom su skladu s takvim smještajem (geotermalni je gradijent blago povišen u odnosu na svjetski prosjek, ali ne izrazito kao što je slučaj u centralnom dijelu Panonskog bazena. S druge strane, u bušotini u Daruvaru izmjeren je geotermalni gradijent dvostruko viši od svjetskog prosjeka. Na temelju postojanja geotermalnog izvorišta i rasjednih struktura zaključeno je da se radi o povišenju gradijenta zbog konvekcije zagrijanog fluida. Ipak, takav visoki geotermalni gradijent nije moguće ekstrapolirati dalje u dubinu. S druge strane, vrijednost geotermalnog gradijenta utvrđena u Dežanovcu odnosi se na bazenski prostor zapunjen sedimentima i sedimentnim stijenama niske toplinske vodljivosti, što također nije slučaj u istočnom zaleđu Daruvara gdje



prevladavaju stijene visoke toplinske vodljivosti, osobito mezozojski karbonatni kompleks i granitoidi u njegovoj podlozi. Stoga je moguće zaključiti da je geotermalni gradijent u zaleđu Daruvara viši od 40 °C/km, a niži od 70 °C/km. Raspucale zone kojima struji zagrijani fluid moguće su i tamo, ali će za potrebe modeliranja u HYDROTHERM-u biti korišten prosječni geotermalni gradijent iz bušotine Dežanovac (40 °C/km) budući da u zaleđu Daruvara nema pritjecanja

### 5.3. Termička svojstva stijena na području Daruvara

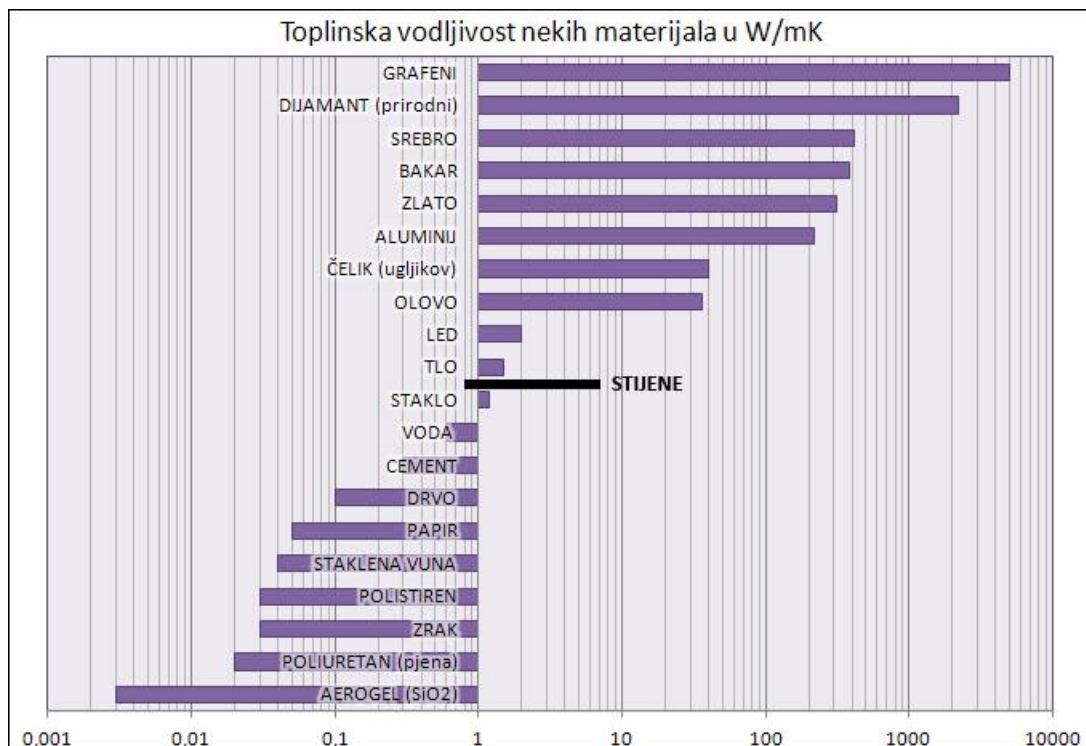
Poznavanje toplinskih svojstava poroznog medija (sustava stijena-fluid) postaje sve značajnije zbog povećanog interesa za toplinske procese u ležištima različitih fluida. Najčešće je to važno za naftna i geotermalna ležišta, ali i za podzemno skladištenje topline (engl. Underground Thermal Energy Storage, UTES) te za inženjerske zahvate u permafrostu (Somerton, 1992).

#### 5.3.1. Definicije termičkih parametara

Toplinska vodljivost je sposobnost materijala da provodi, odnosno transmitira, toplinu. To je koeficijent  $\lambda$  u Fourierovom zakonu vođenja topline:

$$q = -\lambda \text{ grad } T$$

pri čemu je  $q$  = toplinski tok ( $\text{W}/\text{m}^2$ ),  $\lambda$  = toplinska vodljivost ( $\text{W}/\text{mK}$ ), a grad  $T$  je temperaturni gradijent ( $\text{K}/\text{m}$ ). Zanimljivo je primijetiti da za tok topline koeficijent  $\lambda$  ima ekvivalentno značenje kao koeficijent hidrauličke vodljivosti u Darcyevom zakonu, odnosno tok vode i tok topline ne samo da su realno povezani u podzemlju, već su i osnovni zakoni koji reguliraju njihov tok veoma slični te upućuju na povezanost hidrogeologije i geotermije, odnosno termogeologije (Banks, 2008).



Slika 5.8. Toplinske vodljivosti nekih materijala (izvor: Beardsmore & Cull, 2001)

Tablica 5.2. Primjeri toplinskih vodljivosti stijena u W/mK iz različitih istraživanja

LITOLOGIJA	IZVORI PODATAKA									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pješčenjak	7.1	4.2±1.4	3.1±1.3		3.7±1.2	2.8		3.7±1.2		4.7±2.8
šejl	2.9	1.5±0.5	1.4±0.4		2.1±0.4	1.4				1.8
silit	2.9	2.7±0.9	3.2±1.3		2.7±0.2	2.7±0.9		2.7±0.2		
vapnenac	3.1	2.9±0.9	2.4±0.9	2.21	2.8±0.4		3.4±3.0	2.8±0.3		2.5±0.6
lapor	3.2	2.1±0.7	3.0±1.1		2.7±0.5					2.4±0.5
dolomit		5.0±0.6	3.1±1.4		4.7±0.8		4.8±1.5	4.7±1.1		3.7±1.8
granit							3.4±1.2		3.5±0.4	2.8±0.6
bazalt	1.8			1.7			1.7±0.6		2.0±0.2	1.5
konglomerat		2.4±0.8	3.2±1.8		2.1±1.0					

Reference preuzete iz Beardsmore & Cull (2001):

1 = Beardsmore, 1996; 2 = Majorowicz & Jessop, 1981; 3 = Beach i dr., 1987; 4 = Raznjevic, 1976; 5 = Reiter & Jessop, 1985; 6 = Taylor i dr., 1986; 7 = Roy i dr., 1981; 8 = Reiter & Tovar, 1982; 9 = Drury, 1986; 10 = Barker (1996)

Tablica preuzeta i modificirana prema Beardsmore & Cull (2001)

Toplinska vodljivost izuzetno zavisi od mineraloškog sastava i vrste stijene, stupnja konsolidiranosti kao i zasićenja fluidima. Toplinska vodljivost stijena generalno varira u malenom rasponu, otprilike 1-5 W/mK, dok toplinske vodljivosti pojedinih čistih minerala variraju čak za nekoliko redova veličine. Na Slici 5.8. prikazan je primjer toplinskih vodljivosti različitih prirodnih i umjetnih materijala, uključujući i raspon za stijene, dok su u

Tablici 5.2. prikazane vrijednosti toplinskih vodljivosti stijena o kojima su izvjestili različiti autori.

Što se tiče zasićenja fluidima, za hidrotermalne sustave poput daruvarskog važno je je li stijena suha ili saturirana vodom, budući da voda ima otprilike 25 puta veću toplinsku vodljivost od zraka, koji je toplinski izolator. Primjerice, toplinska vodljivost suhog dobro sortiranog pijeska je tri puta manja negoli toplinska vodljivost istog pijeska zasićenog vodom (Somerton, 1992). Kod visokoentalpijskih sustava sastav fluida u porama također dolazi do izražaja zbog razlika u toplinskim vodljivostima tekućina, para i plinova.

Toplinski kapacitet je mjera sposobnosti materijala da uskladišti toplinu. SI jedinica kojom se označava je J/kgK. Često se naziva i specifičnom topline. Predstavlja količinu topline koja je potrebna da se jednom kilogramu materijala temperatura podigne za jedan kelvin pri standardnim uvjetima.

Voda ima vrlo visoki specifični toplinski kapacitet (4.184 kJ/kgK), dok stijene u prosjeku imaju četiri puta manji toplinski kapacitet. U upotrebi je čest i volumni toplinski kapacitet koji se dobije tako da se specifična topline pomnoži gustoćom materijala te se izražava u kJ/m<sup>3</sup>K.

Toplinska difuzivnost je parametar značajan za rješavanje problema prijelaza topline. Koeficijent toplinske difuzivnosti ( $\alpha$ ) uvrštava se u jednadžbe difuzije, a povezan je s prethodna dva toplinska parametra na sljedeći način:

$$\alpha = \lambda / C_p,$$

dakle, on je kvocijent toplinske vodljivosti i volumnog toplinskog kapaciteta. SI jedinica toplinske difuzivnosti je m<sup>2</sup>/s.

### 5.3.2. Metoda mjerenja i instrument

Postoje dvije skupine metoda koje se koriste u mjerenju toplinske vodljivosti stijena: metode stacionarnog stanja (engl. steady state methods) i metode nestacionarnog stanja ili prijelaza topline (engl. transient methods).

Logično, pri korištenju metoda stacionarnog stanja potrebno je dugačko vrijeme čekanja kako bi se uspostavilo stacionarno stanje prolaska topline kroz uzorak. Metoda se, dakle, provodi isključivo laboratorijski i uključuje cijelo postrojenje za kvalitetnu provedbu, kao i opsežnu pripremu uzoraka određene geometrije. U skladu s tim, i dobiveni rezultati su visoke

točnosti, a povoljno je i što se mogu simulirati uvjeti tlaka, temperature i zasićenja fluidima kakvi vladaju duboko u podzemlju.

Metode prijelaza topline obuhvaćaju veliki broj različitih izvedbi mjernih aparata. Baziraju se na poznavanju rješenja jednadžbi nestacionarnog toplinskog toka za specifične početne i granične uvjete. Eksperimentalne tehnike variraju od uvjeta konstantnog prirasta temperature do konstantnog dotoka topline na granici.

Zbog jednostavnosti i ekonomičnosti u ovom je istraživanju korišten jedan od dostupnih uređaja za mjerenje toplinskih parametara prijelaznom metodom, ISOMET 2114 proizvođača Applied Precision iz Bratislave. Karakteristike uređaja navedene su u Tablici 5.3.

*Tablica 5.3. Karakteristike mjernog uređaja ISOMET 2114*

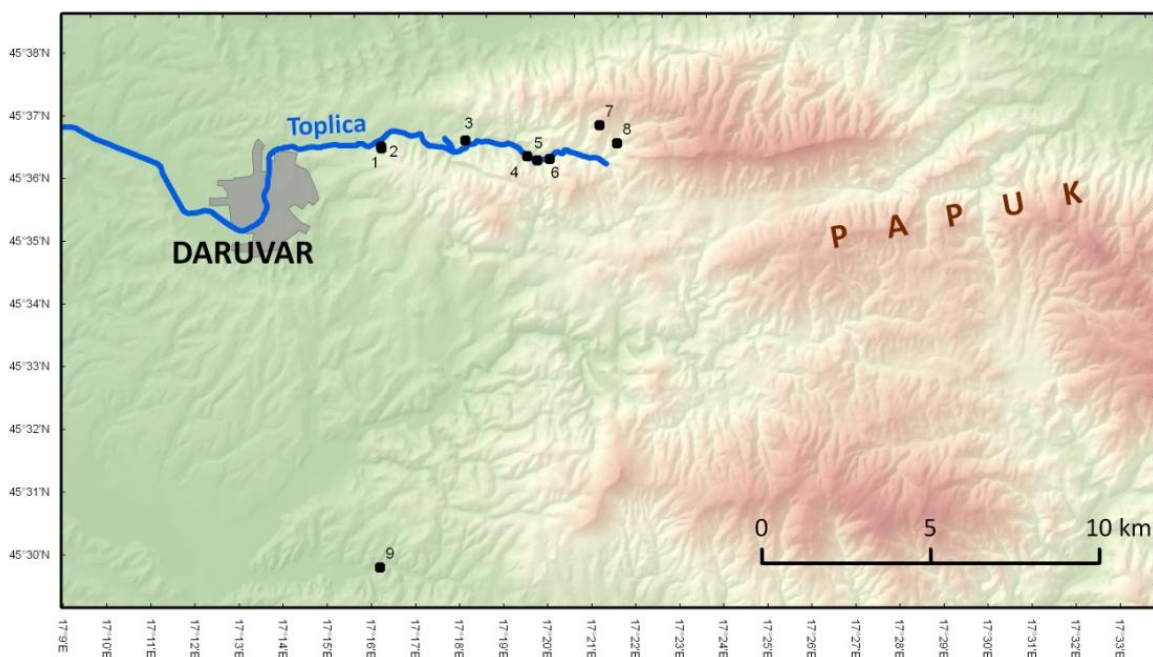
Mjereni parametar	Raspon	Točnost
Toplinska vodljivost	0.015 - 0.70 W/mK	5% očitka + 0.001 W/mK
	0.70 - 6.0 W/mK	10% očitka
Volumni toplinski kapacitet	$4 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^6$ J/m <sup>3</sup> K	15% očitka + $1 \cdot 10^3$ J/m <sup>3</sup> K
Temperatura	-20 - (+70) °C	±1 °C

Izvor: Applied Precision (2013)

### 5.3.3. Rezultati mjerenja na uzorcima iz okolice Daruvara

Geološki konceptualni model za ovo istraživanje preuzet je od Crnka i dr. (1998), a nadopunjen je geološkim podacima iz Jamičić (1989) i Jamičić i dr. (1989) te litostratigrafskim podacima zapadnog dijela Papuka iz Manjarić (2011). Uzorci stijena za mjerenje termičkih parametara prikupljeni su u neposrednom istočnom zaleđu Daruvara na zapadnim obroncima Papuka (Slika 5.9.).

Uzorci su zatim pripremljeni na način koji preporučuju autori ove metode mjerenja, metode modificirane vruće žice, Uran (1982) i Prelovšek & Uran (1984). Budući da se radi o uzorcima stijena, one su prepiljene dijamentnom pilom kako bi se dobila glatka ploha. Za bolji termički kontakt i sprječavanje brzog gubitka vlage iz uzoraka korištena je PE folija. Mjerenja su provedena površinskom sondom (Slika 5.10.). Svi su uzorci zadovoljavali dimenzije kontaktne površine i debljine preporučene od strane proizvođača: promjer minimalno 60 mm, a debljina 20 – 40 mm, ovisno o toplinskoj vodljivosti.



Slika 5.9. Lokacije uzorkovanja stijena za potrebe mjerenja toplinske vodljivosti

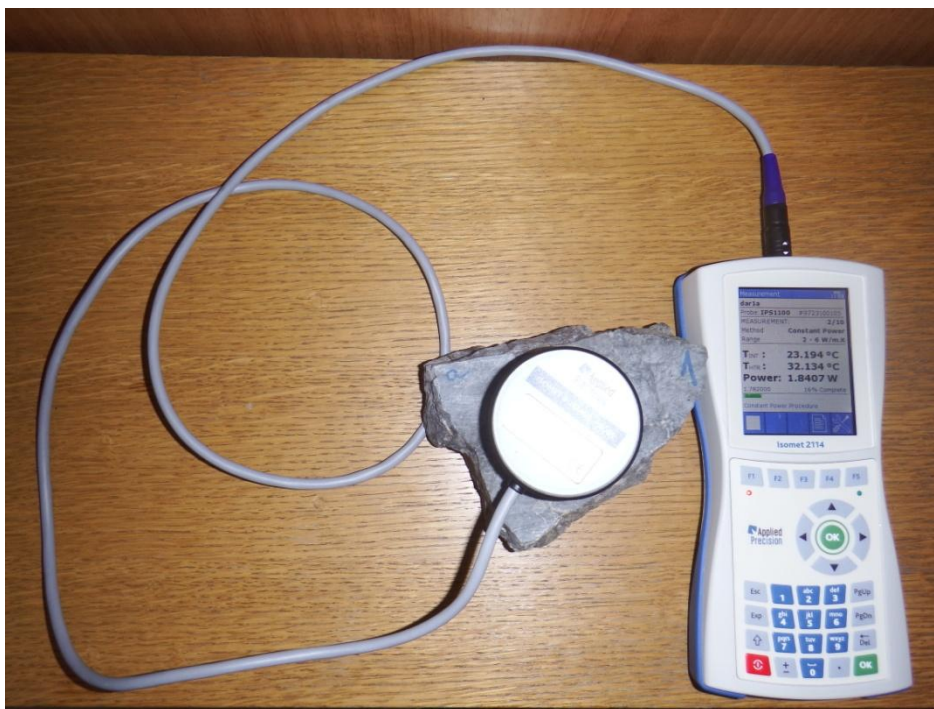
Zapisi mjerenja nalaze se u Prilogu 2, dok su u Tablici 5.4. prikazani sumarni rezultati, dakle, aritmetičke sredine većeg broja mjerenja za pojedine uzorke. Usporedbom Tablica 5.2. i 5.4. može se primijetiti da vrijednosti mjerenih toplinskih vodljivosti na daruvarskom području odgovaraju vrijednostima koje su prikazane kroz primjere iz literature.

Tablica 5.4. Mjereni toplinski parametri stijena iz okolice Daruvara

STIJENA	Toplinska vodljivost $\lambda$ (W/mK)	Volumni toplinski kapacitet $C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	Toplinska difuzivnost $a$ (m <sup>2</sup> /s)	Br. uzoraka	Br. mjerenja
dolomit	5.69	3.00	1.90	3	61
šejl s piritom	2.64	1.96	1.35	1	20
tankopločasti vapnenac	2.77	2.20	1.26	2	40
konglomerat	3.41	2.58	1.32	1	20
dijabaz	2.14	2.13	1.01	2	40
(meta)pješčenjak	6.24	2.68	2.57	3	60
konglomeratični pješčenjak	2.80	2.03	1.39	2	40
granitoid	3.36	2.43	1.38	1	20
vapnenački pješčenjaci	2.18	2.20	0.99	4	94

Važno je uočiti da u slijedu naslaga nisu u većoj mjeri zastupljene stijene koje bi bile značajni toplinski izolatori, odnosno onemogućavale prelazak topline iz unutrašnjosti prema

površini terena na ovom području. Kako navodi Kovačić (2002), stijene prema koeficijentima toplinske vodljivosti možemo podijeliti na izolatore ( $\lambda = 0.95-2.60$  W/mK), poluvodiče/stijene osrednje toplinske vodljivosti ( $\lambda = 2.60-3.20$  W/mK) te vodiče ( $\lambda > 3.20$  W/mK). Iz toga proizlazi da su jedini izolatori na ovom području dajkovi dijabaza (koji su zbog svoje morfologije zanemarivih dimenzija u smislu prijenosa topline kroz kilometre Zemljine kore) te badenske naslage (vapnenački pješčenjaci). S druge strane, trijaski dolomit, koji je zastupljen u slijedu od više stotina metara, ima izrazito visoku toplinsku vodljivost, čime je prolazak topline olakšan, kao i kroz permotrijaske pješčenjake i metapješčenjake čija su svojstva vođenja topline najpovoljnija.



*Slika 5.10. Mjerenje toplinske vodljivost trijaskog dolomita površinskom sondom*

#### **5.4. Glavne spoznaje dobivene geotermijskim istraživanjima**

Utvrđen je izuzetno visok geotermalni gradijent u bušotini Dar-1 u samom Daruvaru (69 °C/km), a 40 °C/km na širem području (u bušotini Dežanovac-1). Mogući uzroci pozitivne geotermijske anomalije utvrđeni na temelju smještaja daruvarskog područja na JZ rubu Panonskog bazena, poznate geološke građe i postojanja prirodnih geotermalnih izvora.

Iznos gradijenta u okolici Daruvara odgovara regionalnoj geotermalnoj anomaliji uzrokovanoj smanjenom debljinom litosfere u Panonskom bazenu. Iznos u samom Daruvaru je osobito visok te se može protumačiti jedino pristizanjem značajnih količina topline konvekcijom zagrijanih fluida kroz subvertikalnu razlomljenu zonu povoljnih hidrogeoloških parametara.

Radiogena produkcija topline vjerojatno doprinosi postanku pozitivne geotermalne anomalije jer su granitoidne formacije, koje čine temeljno gorje (*basement*) cijelog područja, najčešći izvor radiotermalnih pojava diljem svijeta.

Mjerenja su pokazala da su termička svojstva stijena koje čine geološki sklop ovog područja povoljna. Osobito visoku toplinsku vodljivost imaju trijaski dolomiti, permotrijaski metasedimenti te granitoidi, koji su i zastupljeni u vrlo debelim slojevima, te omogućuju učinkovit prijenos topline prema površini.

Prikupljeni podatci o geotermalnom gradijentu i mjereni termički parametri stijena koristit će se u izradi numeričkog modela u programu HYDROTHERM (v. poglavlje 7.), čime će se značajno povećati njegova vjerodostojnost u odnosu na korištenja podataka iz literature.

## 6. HIDROGEOKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA

Voda u prirodi nikada nije čisti kemijski spoj, već veoma komplicirana otopina i/ili smjesa različitih tvari, ovisno o tome s kojim tvarima dolazi u dodir i kojim je procesima bila izložena. Budući da u prirodi apsolutno netopljive tvari ne postoje, razumljivo je da voda uvijek sadrži otopljene i/ili suspendirane sastojke koji potječu od otapanja tvari ili hidrolitičkih reakcija sa sredinom u kojoj se voda nalazi (Levačić, 1997).

Za podzemne vode ta je sredina stijena, sediment ili tlo kroz koje prolazi, kao i ona u kojoj se akumulira i zadržava tijekom dužih vremenskih razdoblja. Kako bi se prikupile vrijedne informacije o porijeklu i kakvoći podzemnih voda, vremenu zadržavanja te značajkama vodonosnika, u hidrogeologiji se učestalo koriste hidrogeokemijska istraživanja.

Kemijska su svojstva podzemne vode determinirana kombinacijom utjecaja originalnog sastava vode koja se iz atmosfere (oborina) infiltrira s površine u podzemni rezervoar i kemijskih reakcija koje se događaju pri kretanju vode kroz različite stijene. Na konačni kemijski sastav vode utječu brojni čimbenici: nadmorska visina, vegetacija, klima, mineralni sastav stijena kroz koje prolazi te uvjeti u vodonosniku. Osim utjecaja spomenutih prirodnih faktora, porastom gustoće naseljenosti i intenziteta ljudskih djelatnosti, sve veći učinak imaju i mnogobrojni antropogeni faktori. Podzemnim vodama na taj način može biti pogoršano kvalitativno stanje prodiranjem sanitarnih i tehnoloških otpadnih voda, mineralnih gnojiva i zaštitnih sredstava iz poljoprivrede, slivnih voda s prometnica, procjednih voda iz odlagališta otpada i slično u vodonosnike. Prilikom interpretacije rezultata kemijskih analiza treba, iz navedenih razloga, uzeti u obzir sve utjecaje te njihovu moguću interakciju. Za interpretaciju dobivenih podataka i izračun složenijih kemijskih izraza u današnje vrijeme na raspolaganju stoje i brojni računalni programi, od kojih su neki korišteni i u ovom istraživanju.

Veoma je važno da se kemijske analize rade prema standardiziranim postupcima te da se redovito provjeravaju i kalibriraju uređaji koji služe za mjerenje određenih kemijskih parametara na terenu i u laboratoriju, o čemu se također vodila briga tijekom istraživanja.

Cilj ovog dijela rada je opisati metode koje su korištene u analizama voda iz Daruvara, prikazati rezultate analiza voda te utvrditi što dobiveni rezultati govore o porijeklu i starosti navedenih voda te kako se navedeno uklapa u postojeći geološki i hidrogeološki model istraživnog područja.



## 6.1. Historijska hidrogeokemijska istraživanja

U uvodu je navedeno da postoje arheološki nalazi koji potvrđuju korištenje daruvarskog izvorišta geotermalne vode još tijekom prapovijesti, dok iz vremena rimske antike postoje o tome i pisani dokazi.

U skladu s dugom tradicijom korištenja ovih voda, sasvim je očekivano da su ljudi u svrhu njene optimalne uporabe željeli ponešto saznati i o njenom kemijskom sastavu. Kako govori starija literatura, pojavom tehnika analitičke kemije javljaju se i prve analize voda iz Daruvara. Postoje izvještaji o kvalitativnim analizama čak i iz 18. stoljeća (von Crantz 1773.) te početka 19. stoljeća (1808.). Iako same analize nisu dostupne, prilično je vjerojatno da su zaista postojale, budući da zapise o njima nalazimo i kod hrvatskih i kod mađarskih stručnjaka (Papp, 1908; Haramustek i dr., 1952).

Najstarija kvantitativna kemijska analiza vode iz Antunovog vrela potječe iz 1893. godine, a prikazana je u Tablici 6.1. zajedno s još dvije analize starijeg datuma.

Tablica 6.1. Prikaz historijskih kemijskih analiza vode Antunovog vrela u usporedbi sa suvremenom analizom

ANALITIČAR	T (°C)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Fe (ppb)	Mn (µg/L)	Al (µg/L)
Wágner (1839) <sup>1</sup>			102.11	11.81	18.13	1.80	2.98	49.66	6266.60	2389.70	5821.50
Bošnjaković (1906) <sup>1</sup>			66.87	44.98	16.19	4.49	2.98	128.7	1446.00	955.80	19051.2
Miholić (1924) <sup>2</sup>	46.6	341.3	82.64	24.29	15.75	3.20	3.48	57.54	141.00	15,70	382.00
Marković (2013) <sup>3</sup>	47.9	315	81.70	22.20	12.20	3.80	1.80	52.80	140.00	17.00	9.00

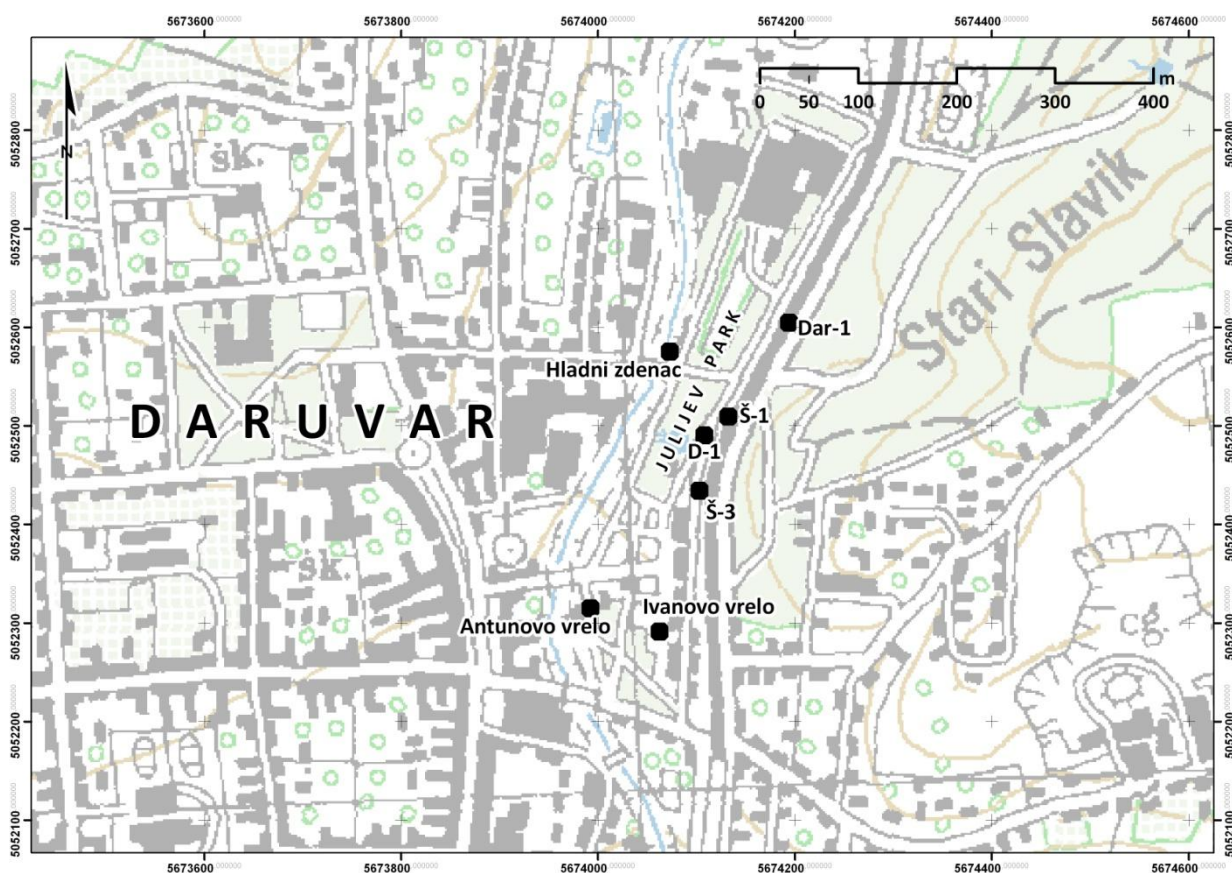
Izvori: <sup>1</sup>Papp (1908); <sup>2</sup>Haramustek i dr. (1952); <sup>3</sup>Borović i dr. (2013)

Zanimljivo je primijetiti veliku razliku u pogledu sadržaja metala. Na žalost, budući da stari izvještaji ne uključuju opise metodologije, teško je reći zbog čega je došlo do ovakvih rezultata. U analizama Wágnera i Bošnjakovića kemijski je sastav originalno bio izražen u obliku soli te su izrazi u mg/L i ppb dobiveni preračunavanjem putem relativnih atomskih masa. Pritom je moguć nastanak manje pogreške od nekoliko postotaka, ali ne nekoliko redova veličine kao što je to slučaj s metalima.

## 6.2. Uzimanje uzoraka podzemnih voda

Uzorkovanja voda za hidrogeokemijske analize vršeno je na mjesečnoj bazi u razdoblju od 15. 11. 2012. do 24. 4. 2014. na objektima prikazanim na Slici 6.1. Uzimale su se po dvije polietilenske bočice svake vode u bočice zapremine od 200 i 50 mL, koje su se prije uzimanja uzorka tri puta ispirale uzorkovanom vodom.

Iz kaptaže Antunovog vrela uzet je i uzorak sedimenta koji je taložen iz otopine, kako bi se stekao potpuniji uvid u originalni sastav geotermalne otopine.



Slika 6.1. Lokacije *in situ* mjerenja i uzorkovanja

Osim uzorkovanja, na mjesečnoj bazi rađena su i *in situ* mjerenja fizikalno - kemijskih parametara voda na istim objektima – temperature, elektrolitičke vodljivosti, pH vrijednosti i sadržaja otopljenog kisika u vodi. Fizikalno – kemijski parametri mjereni su multiparametarskom sondom Multi 3430 SET G tvrtke WTW.

### 6.3. Analitičke tehnike i metode

Voda iz bočica zapremine 200 mL koristila se za spektrofotometriju i ionsku kromatografiju, a voda u bočicama zapremine 50 mL na terenu se zakiselila na pH manji od 2 nitratnom kiselinom i koristila za atomsku apsorpcijsku spektrometriju. U uzorcima voda mjereni su u Hidrokemijskom laboratoriju Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju Hrvatskog geološkog instituta sljedeći hidrokemijski pokazatelji: anioni (sadržaji klorida, fluorida, bromida, jodida, sulfata i nitrata) pomoću ionskog kromatografa tvrtke LabAlliance, a sadržaj amonija, ortofosfata i silicija kolorimetrijski spektrofotometrom DL/2010 tvrtke HACH; osnovni kationi (sadržaji kalcija, magnezija, natrija i kalija) mjereni su atomskim apsorpcijskim spektrometrom tvrtke Perkin Elmer, kao i sadržaji kationa željeza, mangana, aluminijska, cinka, bakra, kroma i litija. Sadržaj hidrogenkarbonatnih iona mjereno je titrimetrijskom metodom sa sulfatnom kiselinom i kiselinsko–baznim indikatorima fenol–ftaleinom i bromkrezol–zelenom digitalnim titratorom tvrtke HACH. Ovi su postupci uzimanja i pripreme uzoraka i mjerenja uobičajeni u hidrokemiji, a kemikalije korištene za pripremu uzoraka i standardne otopine proizvodi su tvrtki HACH i Merck.

Izotopne analize načinjene su 2008. godine. Uzorci voda poslani su u Laboratorij za mjerenje niskih aktivnosti Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković gdje je mjerena aktivnost ugljika ( $^{14}\text{C}$ ) odnosno provedeno radiokarbonsko datiranje, te u Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH Institute of Water Resources Management, Hydrogeology and Geophysics, Graz, Austrija gdje su mjereni omjeri stabilnih izotopa vodika ( $\delta^2\text{H}$ ) i kisika ( $\delta^{18}\text{O}$ ). Aktivnost tricija ( $^3\text{H}$ ) u uzorkovanim vodama mjerena je u Hydrosys Ltd. Laboratory, u Budimpešti, Mađarska.

Na sedimentu iz kaptaze Antunovog vrela načinjena je kemijska analiza (sediment otopljen u zlatotopci i analiziran plamenom tehnikom na atomskom apsorberu) te mineraloška analiza rendgenskom difrakcijom i analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

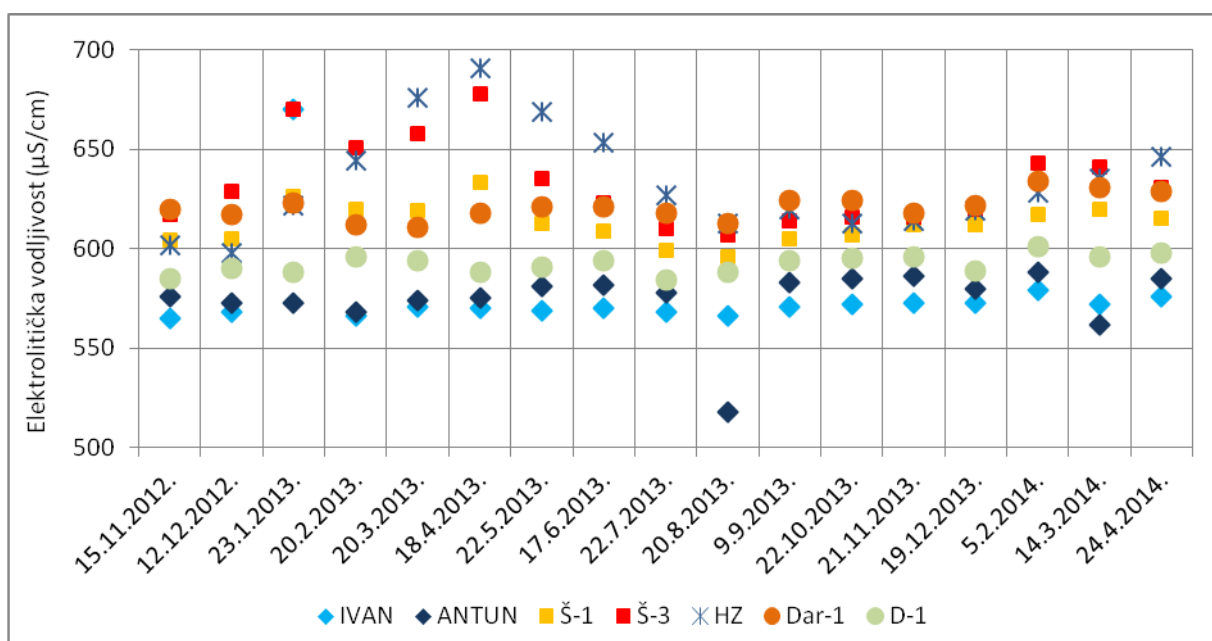
## 6.4. Fizikalne i fizikalno – kemijske značajke podzemnih voda

U dijelu 6.2. navedeno je da su vršena *in situ* mjerenja fizičko-kemijskih parametara voda s daruvarskog područja. Rezultati ovih mjerenja prikazani su u Tablici 6.2. s time da su za prikaz odabrane vrijednosti medijana mjerenih pokazatelja tijekom trajanja opažanja.

Tablica 6.2. Medijane vrijednosti fizičko-kemijskih parametara

	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	O <sub>2</sub> (mg/L)
IVAN	571	47,1	7,05	3,5
ANTUN	578	47,9	6,93	2,2
Š-1	612	32	6,89	1,29
Š-3	629	26,2	6,97	1,12
HZ	627	22,7	7,49	5,3
DAR-1	621	26,3	7,07	2,2
D-1	594	43,5	6,74	0,545

Osim medijanih vrijednosti ovih parametara, svakako je interesantno promotriti njihovo kretanje tijekom trajanja opažanja, što će u nastavku biti grafički prikazano.

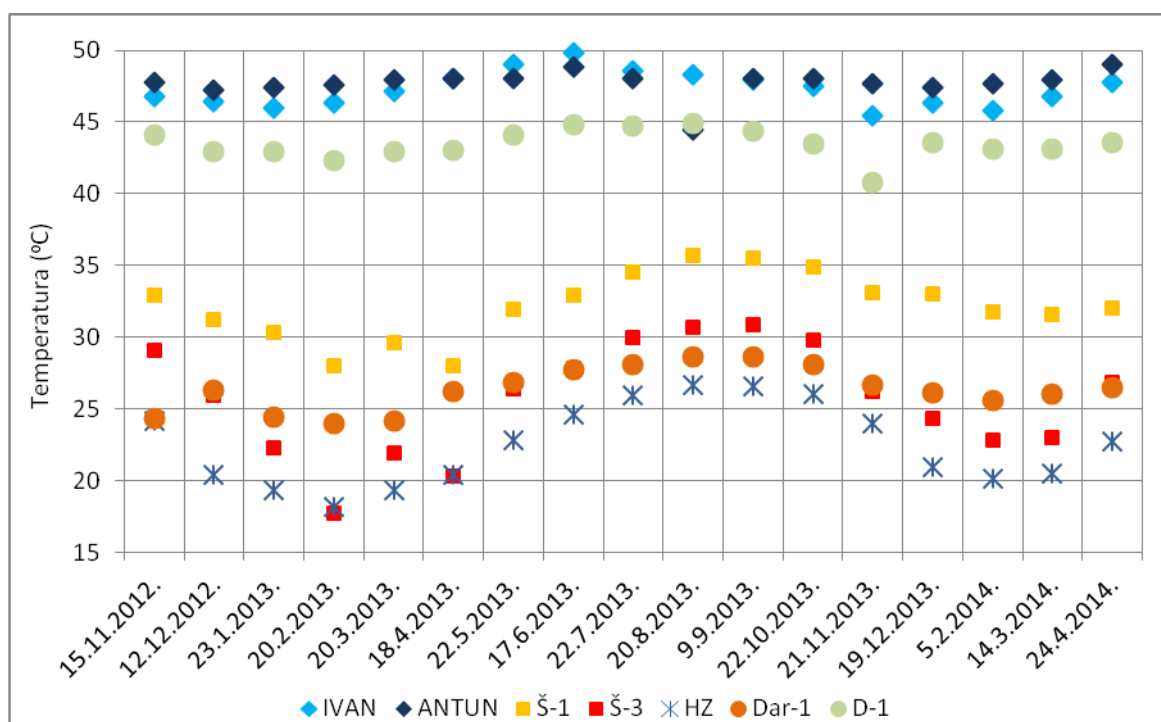


Slika 6.2. Kretanje vrijednosti elektrolitičke vodljivosti tijekom opažanja u Daruvaru

Iz Slike 6.2. vidi se da su vrijednosti elektrolitičke vodljivosti voda iz Ivanovog i Antunovog vrela te iz bušotine D-1 generalno ispod 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , u rasponima 565-670  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na Ivanovom vrelu, 518-588  $\mu\text{S}/\text{cm}$  na Antunovom vrelu i 584-601 na D-1. Na ostalim objektima vodljivost je generalno viša od 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , u rasponima 596-633 na Š-1, 607-678

na Š-3, 598-691 na Hladnom zdencu te 611-634 na bušotini Dar-1. Na Slici 6.2. je primjetno i da vrijednosti elektrolitičke vodljivosti manje variraju u bušotinama, negoli na ostalim objektima. To je očekivano, budući da se s povećanjem dubine uvjeti stabiliziraju i nisu toliko pod atmosferskim utjecajem (varijacija temperature i tlaka).

Na Slici 6.3. prikazana je varijacija temperatura voda tijekom opažanja. Vidljivo je da najviše temperature imaju upravo prirodni izvori, u rasponima 45.4-49.8 °C (Ivan) i 44.5-49 °C (Antun). Medijani u Tablici 6.2. pak pokazuju da je najčešće Antunovo vrelo toplije od Ivanovog. Budući da je Ivanovo vrelo kaptirano u obliku kružnog bazena na otvorenom, logično je pretpostaviti da se ljeti voda dodatno zagrijava insolacijom, što nije slučaj s Antunovim vrelom čija je kaptaža u potpunosti unutar zgrade te nema direktnog zagrijavanja insolacijom. Po temperaturi dva izvora slijedi bušotina D-1 čija temperatura varira u rasponu 40.8-44.9 °C, također u ovisnosti o dobu godine. Temperatura geotermalne vode u bušotini Dar-1 u samom vodonosniku za vrijeme pokusnog crpljenja u trajanju od 76 h bila je jednaka temperaturi dvaju izvora (47.8 °C), no budući da se od tada uopće ne crpi, moguće je da se u kanalu bušotine miješaju vode iz više vodonosnika. Cijev je slotirana na dva intervala u dolomitu, ali iznad se nalazi kavernozi i vodonosni litotamnijski vapnenac iz kojeg je moguće pritjecanje vode u bušotinu kroz oštećenja u cementaciji. Kako su vodonosnici bliže površini hladni, voda uzorkovana sa statičke razine ima mnogo niže temperature negoli pri pokusnom crpljenju, u rasponu 24.0-28.6 °C.



Slika 6.3. Kretanje vrijednosti temperature tijekom opažanja u Daruvaru

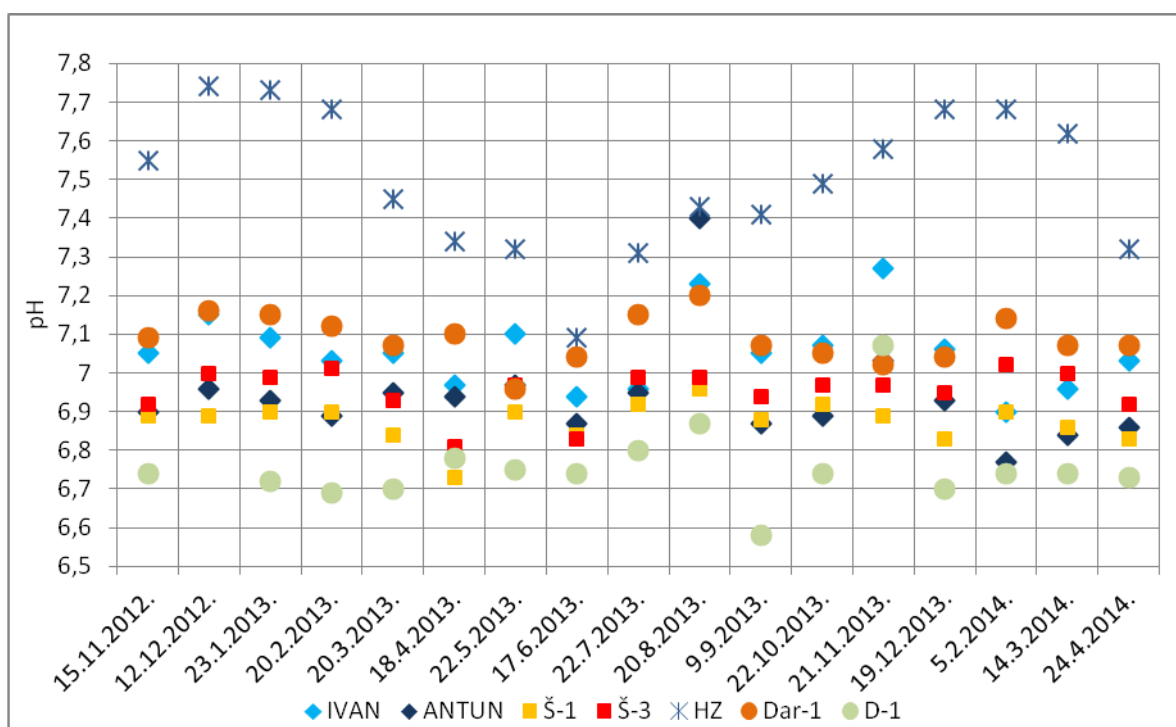
Očekivano, temperature voda u šahtovima, odnosno revizijskim oknima, te u „Hladnom“ zdencu su niže nego na geotermalnim izvorima, no još uvijek su daleko više od daruvrskog srednjaka zraka, 10.5 °C. Variraju u rasponima 28.0-35.7 °C na Š-1, 17.1-30.9 °C na Š-3 te 18.2-26.7 °C na HZ, ovisno o dobu godine. U šahtove se kanalizira voda koja izlazi iz kompleksa Termal radi kontrole, a isto tako prema elaboratu iz vremena izrade kanala (Mraz, 1983) poznato je da je zasječen geotermalni vodonosnik te geotermalna voda i tim putem ulazi u kanal. Izvedeno je i pokusno crpljenje radi utvrđivanja mogućih eksploatacijskih količina iz šahta Š-3 (Larva i dr., 2008), prije negoli su provedena dodatna istraživanja i izrađena najnovija bušotina Dar-1. Za vodu iz „Hladnog“ zdenca se pretpostavlja da je rezultat miješanja voda iz geotermalnog i aluvijalnog vodonosnika te joj zato temperatura i ostali pokazatelji i osciliraju najviše, a hidrogeokemijskim modeliranjem je miješanje i dokazano (potpoglavlje 6.10.)

Očito je da vode izvorišta i bušotine D-1 možemo po temperaturi okarakterizirati kao hipertermalne, dok su ostale hipotermalne prema modificiranoj balneološkoj skali za klasifikaciju geotermalnih voda (Tablica 6.3.).

Tablica 6.3. Kategorizacija geotermalnih voda prema temperaturi

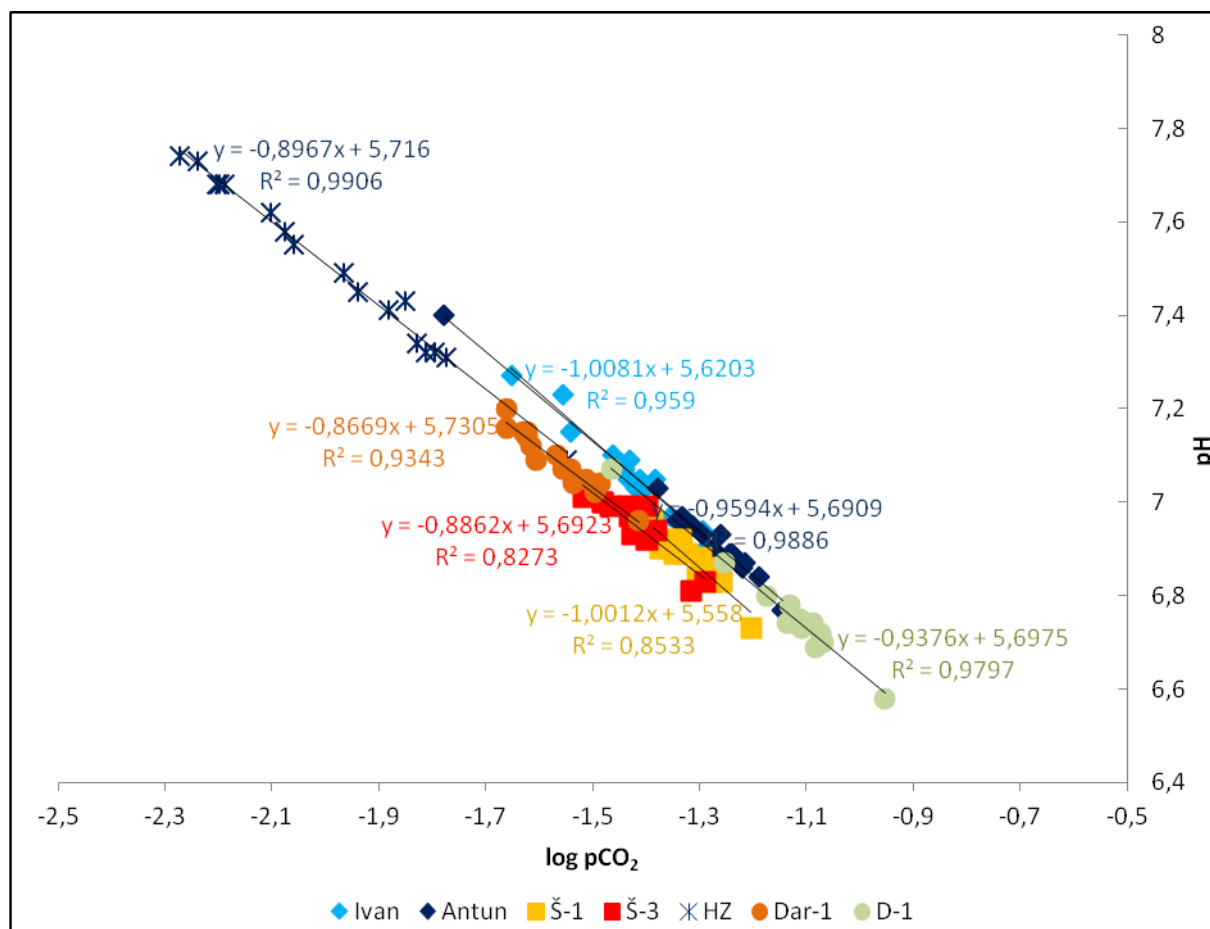
Temperatura	13 - 20 °C	>20 - 34 °C	>34 - 38 °C	>38 °C
Kategorija	subtermalna	hipotermalna	homeotermalna	hipertermalna

Izvor: Kovačić & Perica, 1998



Slika 6.4. Kretanje pH vrijednosti tijekom opažanja u Daruvaru

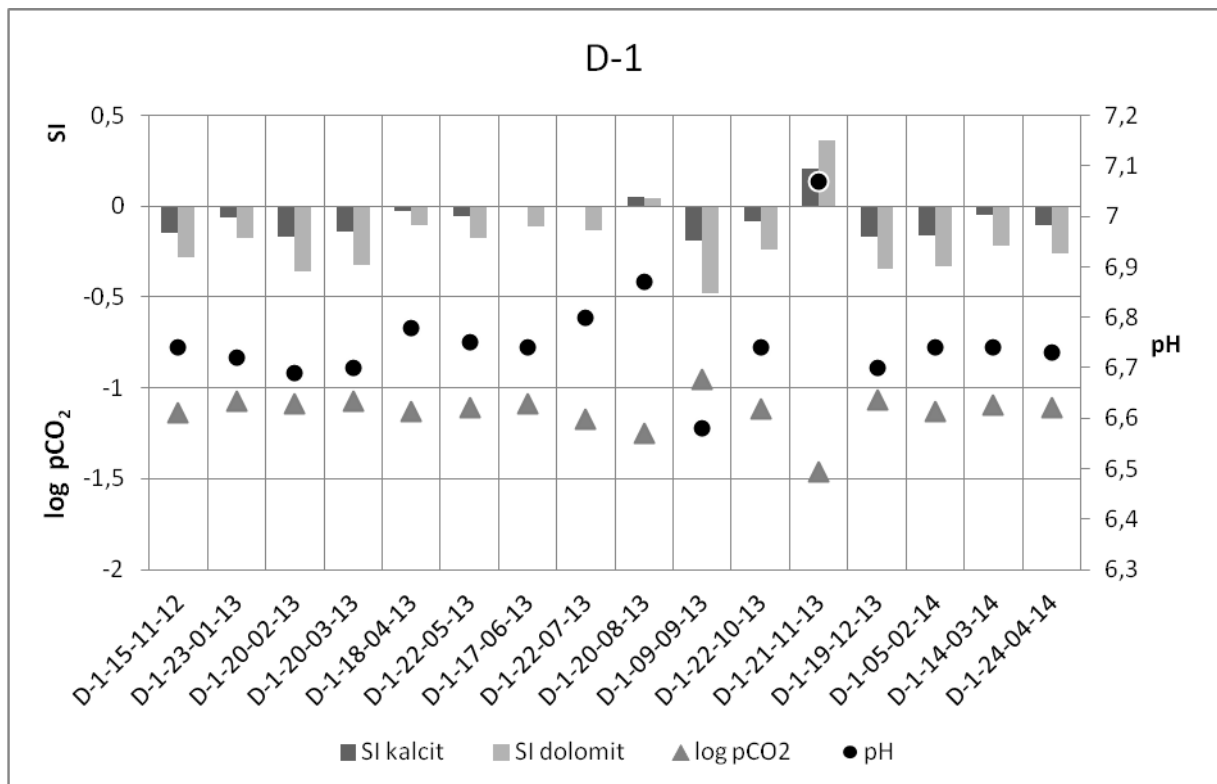
Kretanje pH vrijednosti prikazano je na Slici 6.4. Iz vrijednosti prikazanih na ordinati vidi se da se vrijednosti nalaze u neutralnom te blago lužnatom i blago kiselom području. Najveću varijabilnost ovoga parametra također bilježi Hladni zdenac, u rasponu 7.09-7.74. Na ostalim su objektima zabilježeni rasponi varijacije 6.90-7.27 na Ivanovom vrelu, 6.77-7.40 na Antunovom vrelu, 6.73-6.96 na šahtu Š-1, 6.81-7.02 na Š-3, 6.95-7.20 na bušotini Dar-1 te 6.58-7.07 na D-1.



Slika 6.5. Kretanje pH vrijednosti u odnosu na parcijalni pritisak ugljikovog dioksida

Na Slici 6.5. prikazana je ovisnost pH vrijednosti o parcijalnom tlaku ugljikovog dioksida (log pCO<sub>2</sub>) s pridruženim koeficijentima korelacije. Koeficijenti variraju u rasponu 0.82 do 0.99, dakle, generalno su vrlo visoki. Iz toga proizlazi da pH analiziranih voda prvenstveno ovisi o parcijalnom tlaku CO<sub>2</sub>, odnosno, što je veći parcijalni tlak, više se CO<sub>2</sub> otapa u vodi te nastaje karbonatna kiselina, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Kiselina disocira, čime se povećava koncentracija H<sup>+</sup> iona u otopini, odnosno smanjuje se pH vrijednost.

Najviši parcijalni tlak  $\log p\text{CO}_2$  je zabilježen na bušotini D-1 u iznosu 0.11, a najniži na zdencu HZ 0.005. Promatrajući prosječne vrijednosti, uočava se da je situacija jednaka te je i u prosjeku najviši  $\log p\text{CO}_2$  na D-1, a slijede ga Ivanovo i Antunovo vrelo, dok je najniži na HZ. Može se zaključiti da je geotermalna voda obogaćena plinovitim  $\text{CO}_2$ , budući da se radi o parcijalnim trakovima 60 do 150 puta višim nego u atmosferi ( $10^{-3.5}$ ), odnosno  $\log p\text{CO}_2 = -3.5$ ) te  $\text{CO}_2$  ne ulazi iz atmosfere u vodu, već se otplinjava iz vode. Budući da je bušotina D-1 većinu vremena zatvorena, a Ivanovo vrelo je otvorena kaptaža promjera 5 m (ima ogromnu reakcijsku površinu u dodiru s atmosferom,  $\sim 20 \text{ m}^2$ , što omogućava veće otplinjavanje), parcijalni tlak  $\text{CO}_2$  viši je u bušotinskoj nego u izvorskoj vodi.



Slika 6.6. Kretanje pH vrijednosti u odnosu na parcijalni tlak ugljikovog dioksida i pripadajući indeksi zasićenosti kalcita i dolomita na bušotini D-1

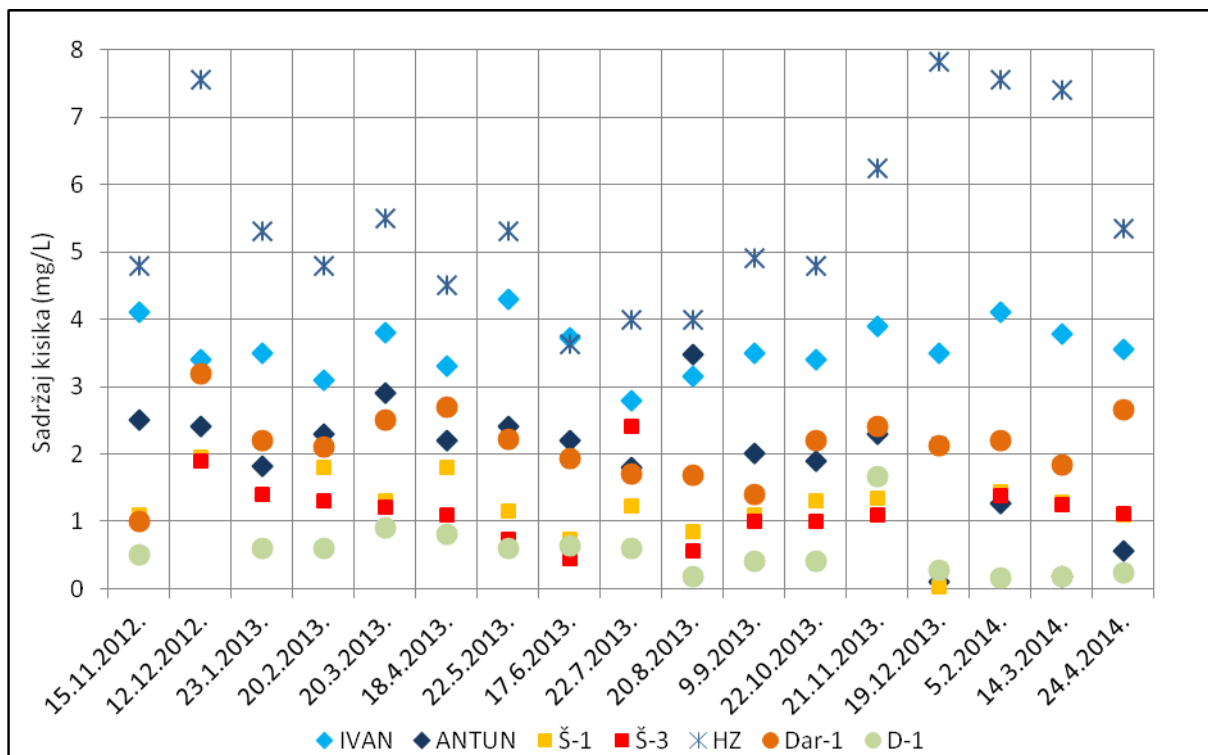
Prirodni izvori (Ivanovo i Antunovo vrelo) tijekom većine vremena imaju pozitivne indekse zasićenosti u odnosu na kalcit i dolomit. Kod Ivanovog vrela oni su uvijek pozitivni, dok su na Antunovom vrelu negativni samo kod jednog mjerenja, u veljači 2014. U to je vrijeme crpljenje bilo vrlo intenzivno (v. Prilog 3), a i na Ivanovom vrelu su se indeksi zasićenosti spustili na minimalnu zabilježenu vrijednost. To je u skladu s tvrdnjom da je voda iz dubljih dijelova vodonosnika obogaćena ugljikovim dioksidom. Naime, pri većim crpnim



količinama u objekte pritječe voda iz udaljenijih dijelova geotermalnog vodonosnika te sa sobom donosi više CO<sub>2</sub>. Voda s više CO<sub>2</sub> bi mogla otopiti više kalcita i dolomita nego što ima na raspolaganju te otopina ostaje nezasićena do slabije zasićena tim mineralima. Voda u šahtovima Š-1 i Š-3 je većinu vremena nezasićena u odnosu na kalcit i dolomit, kao i voda iz bušotine D-1 (Slika 6.6.). Kod svih je objekata zasićenost u odnosu na dolomit niža negoli u odnosu na kalcit. Voda iz bušotine Dar-1 je veoma promjenjiva, ali je, generalno gledano, većinu vremena zasićena u odnosu na kalcit, a nezasićena u odnosu na dolomit. Takva situacija je vjerojatno uzrokovana ulaskom hladnih voda iz litotamnijskih vapnenaca u bušotinu.

Bušotina D-1 je u eksploataciji te su stoga oscilacije pod utjecajem režima crpljenja, no jasno se vidi gore spomenuta pravilnost: viši parcijalni tlak CO<sub>2</sub> iz geotermalnog vodonosnika otapanjem u vodi uzrokuje niže pH vrijednosti. Takvi uvjeti omogućuju bolje otapanje kalcita i dolomita (Yoshimura i dr., 2004) te je geotermalna voda nezasićena u odnosu na navedene minerale. S druge strane, pri manjim crpnim količinama (v. Prilog 3) situacija se mijenja: pristiže manje CO<sub>2</sub> iz vodonosnika te se pH povisi, što omogućava otopljenom kalcitu i dolomitu da se izluži iz vode (indeksi zasićenosti poprimaju pozitivnu vrijednost). Ova se pravilnost najbolje uočava kod Hladnog zdenca koji ima najviši koeficijent korelacije od sviju objekata (Slika 6.5.), a nije u eksploataciji, niti služi za odvodnju otpadnih termalnih voda kao kanal na kojem su šahtovi Š-1 i Š-3. Navedene korelacije za ostale objekte nalaze se u Prilogu 4 te je moguće vidjeti da kod svih postoji pravilnost, ali da je najizraženija na objektima koji nisu pod utjecajem crpljenja – prvenstveno HZ, ali i Dar-1. Ova pojava ukazuje na interakciju geotermalne i "hladne" vode.

Kao i kod kretanja pH vrijednosti, i kod otopljenog kisika (Slika 6.7.) najvišu koncentraciju i najveću varijabilnost nalazimo kod Hladnog zdenca, u rasponu 3.62-7.82 mg/L. Najmanji sadržaj kisika ima voda iz bušotine D-1 (0.16-1.67 mg/L), a na ostalim objektima vrijednosti su u sljedećim rasponima: Ivanovo vrelo 2.80-4.30 mg/L, Antunovo vrelo 0.1-3.47 mg/L, Š-1 0.03-2.20 mg/L, Š-3 0.44-2.40 mg/L te Dar-1 1.00-3.20 mg/L.



Slika 6.7. Kretanje sadržaja otopljenog kisika tijekom opažanja u Daruvaru

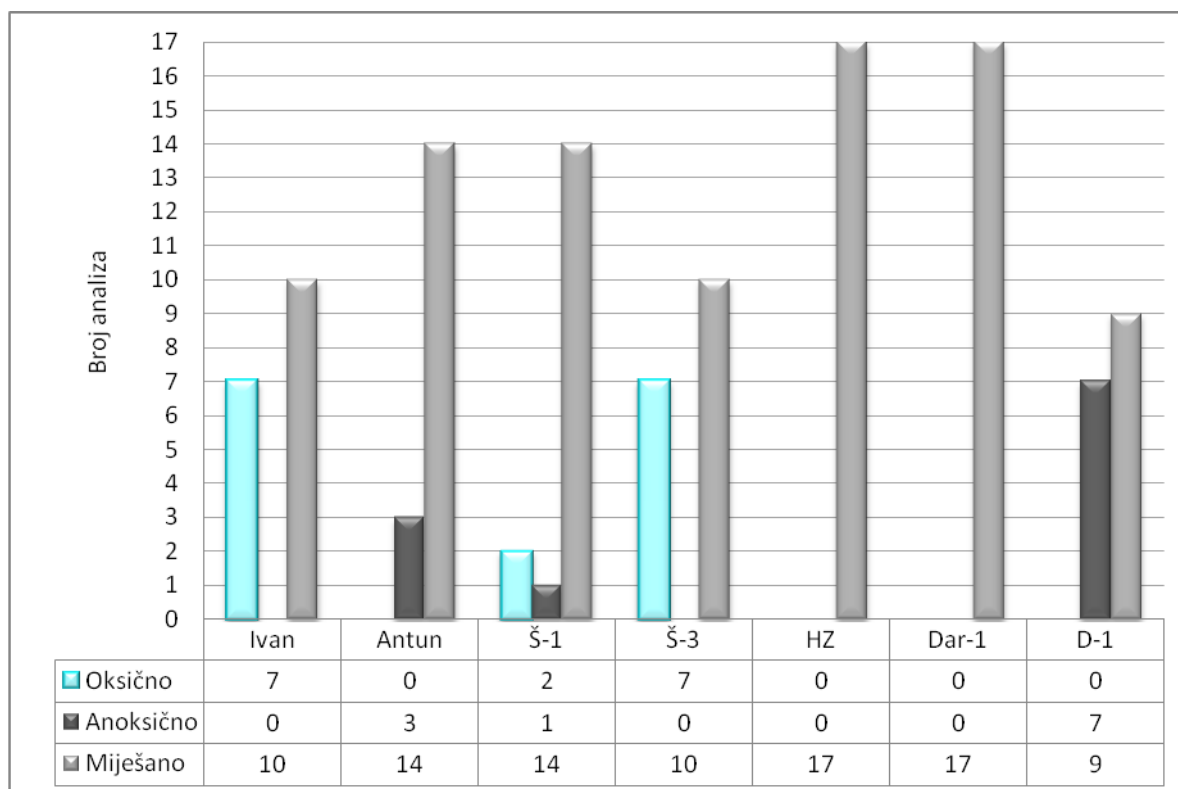
Dakako, sadržaj otopljenog kisika proporcionalan je aeriranosti vode u pojedinim objektima, a to posljedično utječe i na oksidacijska stanja u vodama. Redukcijsko/oksidacijska stanja podzemne vode utječu na mobilnost, degradaciju i topljivost brojnih iona u vodonosniku, kao što su amonijak, nitrati, željezo, mangan, aluminij, silicij, ali ukazuju i na genezu voda. Iz navedenih razlog je prilikom geokemijskih istraživanja poželjno odrediti redoks uvjete u podzemnoj vodi. Za određivanje redoks uvjeta u termalnom vodonosniku na području Julijevog parka korišten je MS Excel predložak, RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls, a tablice sa svim rezultatima po objektima i datumima uzorkovanja nalaze se u Prilogu 5.

U Tablici 6.4. i na Slici 6.8. zapaža se da u vodama Antunovog vrela i D-1 prevladavaju miješani oksično-anoksični do anoksični uvjeti (u D-1), a u vodama šahtova, Hladnog zdenca i Ivanovog vrela od miješanih oksično-anoksičnih do oksičnih uvjeta. Miješanim uvjetima naziva se stanje kad u vodonosniku ponestane otopljenog kisika iz zraka. Time nastaju reduktivni uvjeti, no ukoliko u vodi ima dovoljno  $\text{NO}_3^-$ , Fe oksid/hidroksida i  $\text{SO}_4^{2-}$  dolazit će do nadomještanja kisikom iz navedenih spojeva i stvorit će se oksični uvjeti. Iz Tablice 6.4. vidljivo je da se nedostatak kisika u vodi na svim objektima nadomješta iz izluženih Fe oksid/hidroksida te manjim dijelom iz  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nadomještanje kisika iz izluženih Fe

oksi/hidroksida utječe na koncentraciju otopljenog željeza u vodi. Redoks uvjeti su posljedica utjecaja doprinosa vode iz dubljih dijelova vodonosnika (reduktivna sredina; v. 6.6.), hladne vode (meteorske i iz plićih vodonosnika koje su dobro/bolje aerirane) te oblika zahvata (šahтови, otvorene/zatvorene kaptaze, bušotine).

Tablica 6.4. Redukcijsko-oksidacijski uvjeti u promatranim vodama

OBJEKT	REDOKS KATEGORIJA	REDOKS PROCES
Ivan	miješano oksično	$O_2$ -Fe(III)/ $SO_4$ $O_2$
Antun	miješano anoksično	$O_2$ -Fe(III)/ $SO_4$ Fe(III)/ $SO_4$
D-1	miješano anoksično	$O_2$ -Fe(III)/ $SO_4$ Fe(III)/ $SO_4$
Š-1	miješano	$O_2$ -Fe(III)/ $SO_4$
Š-3	miješano oksično	$O_2$ -Fe(III)/ $SO_4$ $O_2$
HZ	miješano	$O_2$ -Fe(III)/ $SO_4$



Slika 6. 8. Pojavnost određenih redukcijsko-oksidacijskih uvjeta na promatranim objektima u Daruvaru

Slično kao i sa sadržajem otopljenog kisika (Slika 6.7.), i oksidativni uvjeti se najčešće pojavljuju na Ivanovom vrelu. Na Hladnom zdencu dolazi do miješanja voda iz geotermalnog

vodonosnika i aluvijalnog vodonosnika rječice Toplice, a u bušotini Dar-1 između geotermalne vode i pitke hladne vode iz litotamnijskog vapnenca, te su na njima uvjeti posljedično mješoviti između dvaju krajnjih stanja. Najviše anoksičnih stanja bilježi voda iz aktivne bušotine D-1 koja najbolje odražava anoksične uvjete u vodonosniku jer je geotermalna voda u ograničenom kontaktu s vodama iz drugih vodonosnika, a osobito s atmosferom, suprotno nego na kaptiranim izvorima.

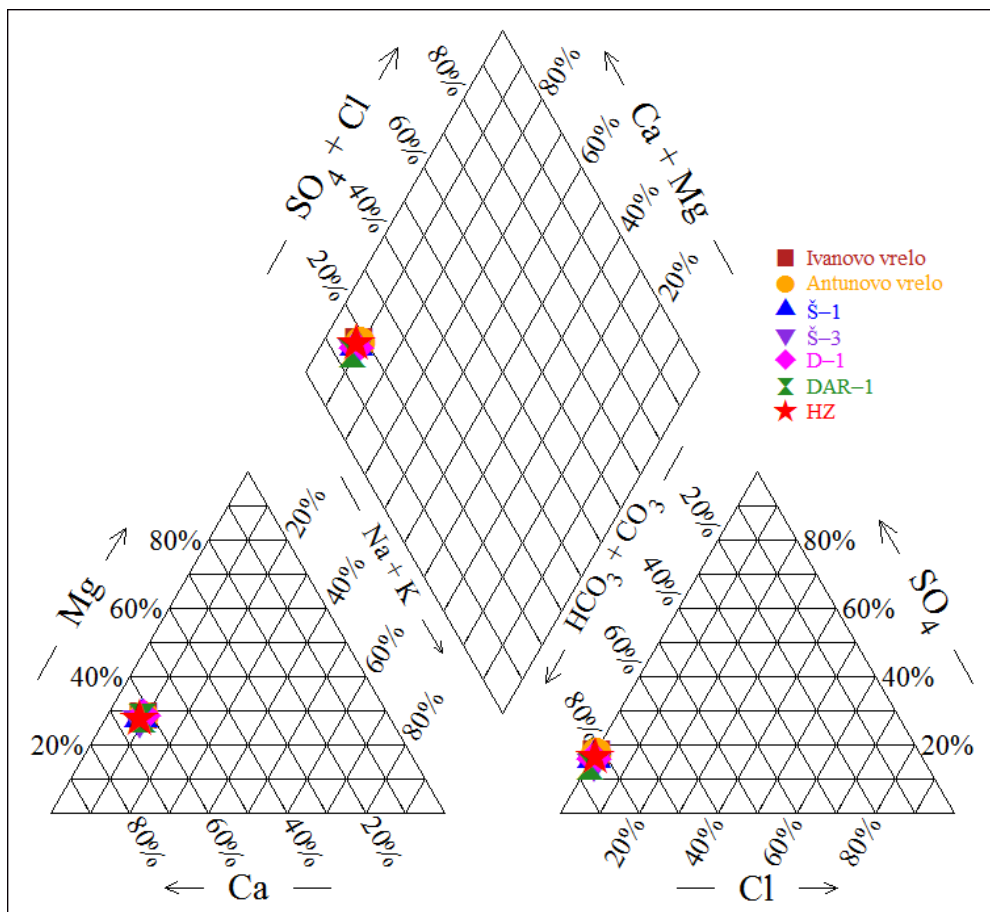
### 6.5. Sadržaji osnovnih aniona i kationa

Osnovni ionski sastav voda uzorkovanih u sklopu istraživanja prikazan je u Tablici 6.5.

Tablica 6.5. Medijane koncentracije glavnih kationa i aniona (mg/L)

	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
IVAN	79,4	22,1	11,7	3,6	312	1,9	51,9
ANTUN	81,7	22,2	12,2	3,8	315	1,8	52,8
Š-1	86,1	22,9	12,5	3,5	342,5	2,3	50,3
Š-3	89,7	23,3	12,8	3,4	350,5	3,3	48,5
HZ	90	23,8	12,4	3,5	354	2,1	55,9
DAR-1	84,9	22,8	12,4	3,6	344,5	1,8	44,6
D-1	81,95	22,9	12,15	3,55	331	2,05	48,45

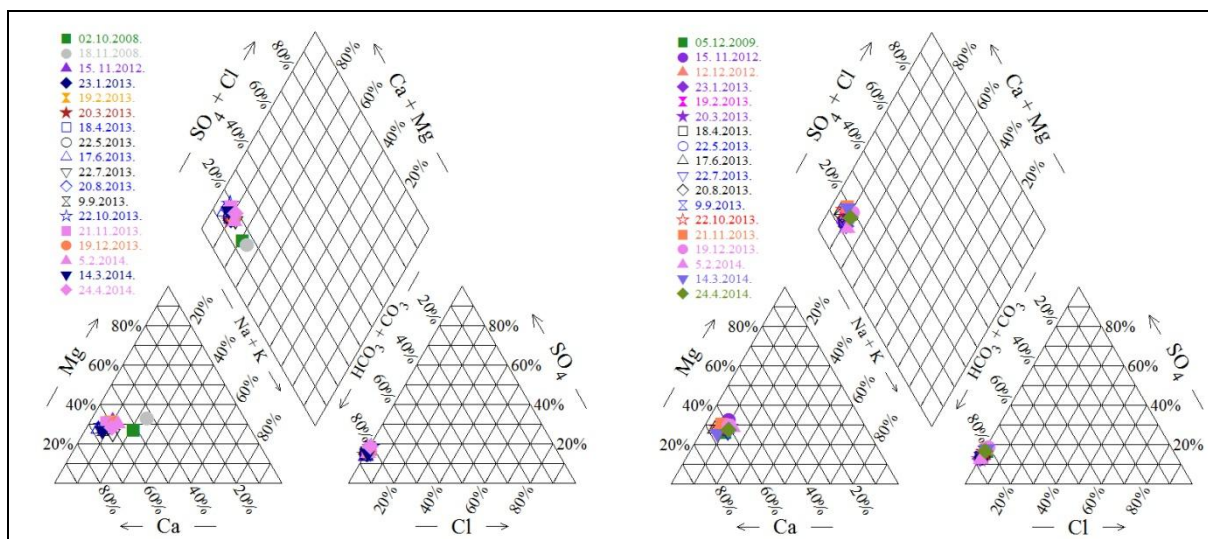
Vode pripadaju kalcijsko-magnezijsko hidrogenkarbonatnom tipu (CaMg-HCO<sub>3</sub>), što se odlično uočava kad se koncentracije glavnih iona unesu u Piperov dijagram (Slika 6.9.). On zorno prikazuje da se sve oznake (uzorci) preklapaju na dijelu koji pokazuje sastav aniona (izrazita dominacija hidrogenkarbonatnog aniona). Prema Hemu (1989) vodu možemo svrstati u određeni tip ukoliko je koncentracija pojedinog aniona i/ili kationa veća od 50%. To je svakako slučaj s dominantnim anionom i kationima u geotermalnim vodama daruvarskog vodonosnika.



Slika 6.9. Piperov dijagram medijanih sastava voda iz Daruvara

Po koncentraciji nakon kationa kalcija slijedi magnezijev, što je važno jer upućuje na mineraloški sastav vodonosne stijene. Hidrogeokemijski sastav geotermalnih voda u Daruvaru (dominacija  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  iona) upućuje da vode potječu iz dolomitnog vodonosnika. To nije iznenađujuće, budući da su trijaski dolomiti poznati kao vodonosnici geotermalne vode diljem kontinentalne Hrvatske (Šimunić, 2008), a na ovom prostoru su veoma važan član geološkog sklopa (Jamičić, 1989; Jamičić i dr., 1989).

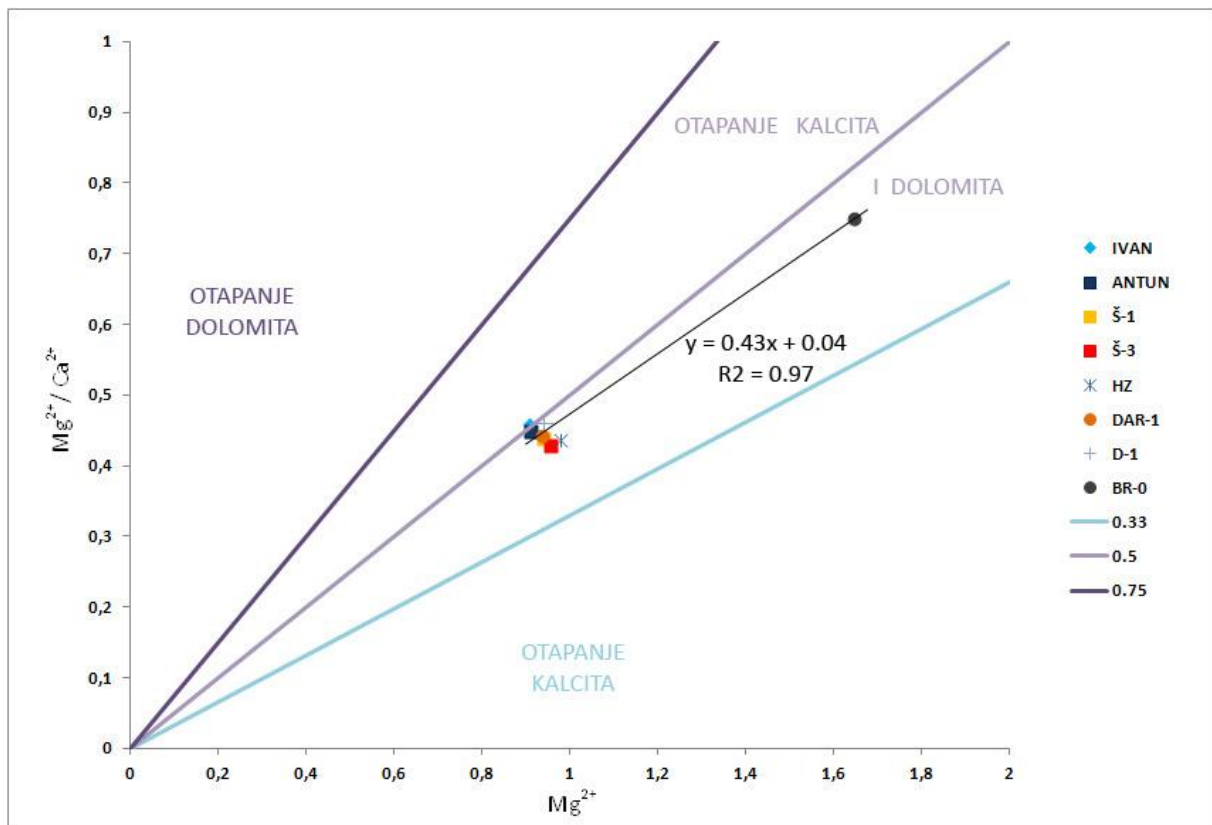
Ovisno o hidrogeološkim uvjetima, odnosno količini procjeđivanja oborinske vode kroz tanki kvartarni nanos Toplice, kemijski sastav geotermalne vode se blago mijenja. U uvjetima značajne oborine (primjer je 2008. godina na Slici 6.10.) postoji porast koncentracije  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  do te mjere da se sastav voda mijenja iz kalcijsko-magnezijsko-hidrogenkarbonatnog ( $\text{CaMg-HCO}_3$ ) u miješani hidrogenkarbonatni tip vode ( $\text{CaNaMg-HCO}_3$ ).



Slika 6.10. Piperov dijagram glavnih aniona i kationa bušotina D-1 (lijevo) i Dar-1 (desno)

Ova pojava pokazuje da u Julijevom parku (primjer je bušotina D-1), gdje se razlomljeni vodonosnik nalazi blizu površine, te čak izdanjuje na jednom mjestu, postoji kontakt suvremene meteorske vode i geotermalne vode. Za razliku od toga, kod vode iz bušotine Dar-1 takvih fluktuacija nema jer se tamo vodonosnik nalazi na 60 – 190+ m te recentne padaline ne utječu na sastav glavnih kationa u vodi.

Kako bi se detaljnije analizirala interakcija voda i vodonosnika, izrađen je dijagram medijanih koncentracija ekvivalentnih udjela  $Mg^{2+}$  u odnosu na  $Ca^{2+}$  za sve objekte, a uključen je i lokalitet BR-0 u kamenolomu u zaleđu Daruvara gdje iz dolomita izvire hladna voda. Na Slici 6.11. vidi se da upravo hladna voda ima najviši ekvivalentni udio magnezija u odnosu na kalcij. Osim toga, omjeri Mg/Ca prema Mg u vodama iz opažanih objekata pokazuju izrazito visoku korelaciju ( $R^2=0.97$ ), a koeficijent nagiba pravca je 0.42, odnosno pada u područje otapanja kalcita i dolomita koje je prisutno za koeficijente u rasponu 0.33-0.75 (Stumm & Morgan, 1996).

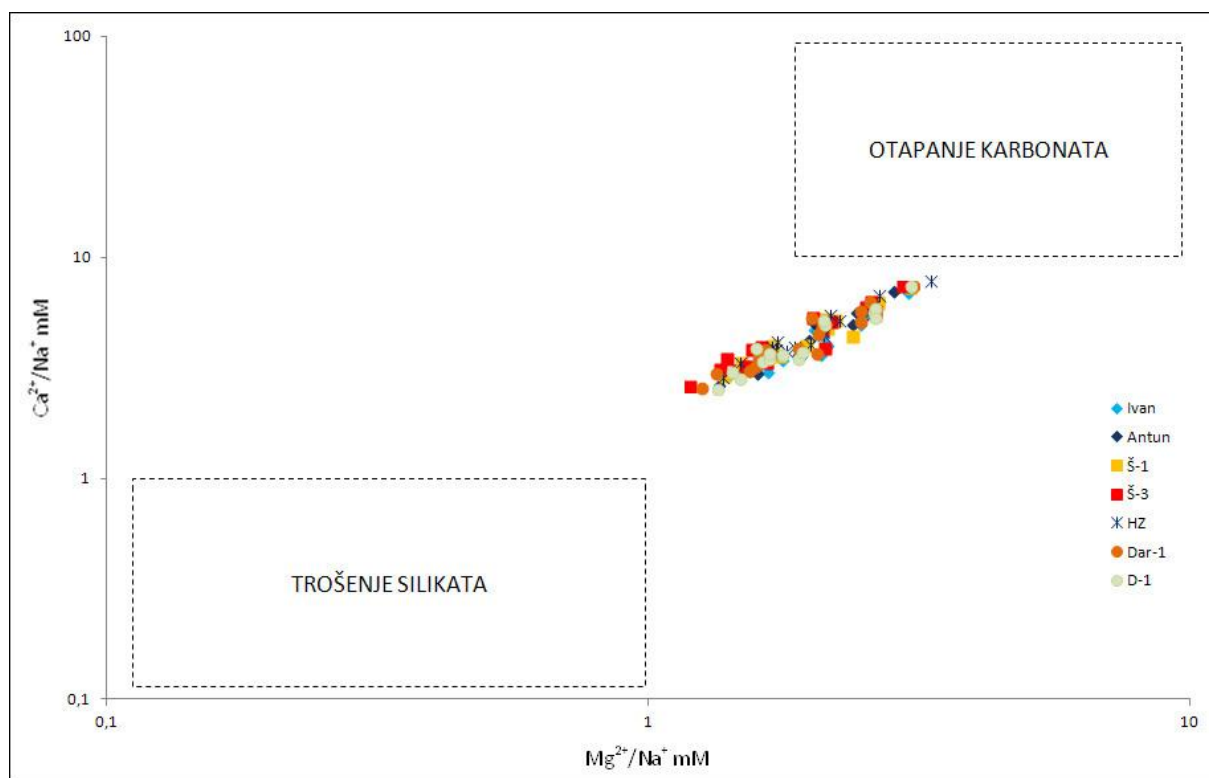


Slika 6.11. Omjer ekvivalentnih udjela  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  u odnosu na  $Mg^{2+}$  kao pokazatelj otapanja pojedinih minerala

Budući da se srednjo- i gornjotrijaske vodonosne naslage sastoje od dolomita, dolomitnog vapnenca, dolomitnih i vapnenačkih breča, vapnenaca, laporovitih vapnenaca i vapnenačkog dolomita (Crnko i dr., 1998) jasno je da će dolaziti do otapanja obaju navedenih minerala. Prema geološkoj interpretaciji područja istih autora (v. Slika 5.1.), dolomiti i vapnenački dolomiti dominiraju u srednjotrijaskim naslagama, a u gornjotrijaskim naslagama vapnenci i dolomitizirani vapnenci. Kamen koji se vadi u kamenolomu gdje je obavljeno uzorkovanje sadrži veoma čisti dolomit, a voda istječe iz zasječenog vodonosnika i ima tek blago povišenu temperaturu (18°C ljeti) što upućuje na pripadnost plićem cirkulacijskom sustavu. S druge strane, termalne vode pripadaju dubljem cirkulacijskom sustavu te su u kontaktu s više vrsta naslaga, uključujući i vapnenačke i granitoidne članove strukturnog sklopa.

Kao što je navedeno u uvodnom dijelu poglavlja, hidrogeokemijski facijesi podzemnih voda uzrokovani su kemizmom infiltrirane oborine, interakcija između vode i stijenskog matriksa te vremena zadržavanja vode u vodonosniku. Dva najraširenija procesa koja nastaju u međudjelovanju podzemne vode i vodonosnika su otapanje karbonata i trošenje silikata (Garrels & MacKenzie, 1971). Kemizam izmijenjenih voda ne zavisi samo od ukupnog kemijskog sastava stijenskog matriksa, već i od brzine trošenja. Meybeck (1987) navodi,

primjerice, da je brzina trošenja dolomita otprilike dvanaest, a kalcita čak osamdeset puta veća negoli brzina trošenja silikata. Iz Slika 6.9., 6.10. i 6.11. razvidno je da su hidrogeokemijski facijesi voda u Daruvaru dominantno određeni otapanje karbonatnih stijena (bilo dolomita, bilo vapnenca). Međutim, omjeri osnovnih kationa i aniona u analiziranim vodama mogu ukazivati i na postojanje ili nepostojanje otapanja drugih minerala izuzev kalcita i dolomita.

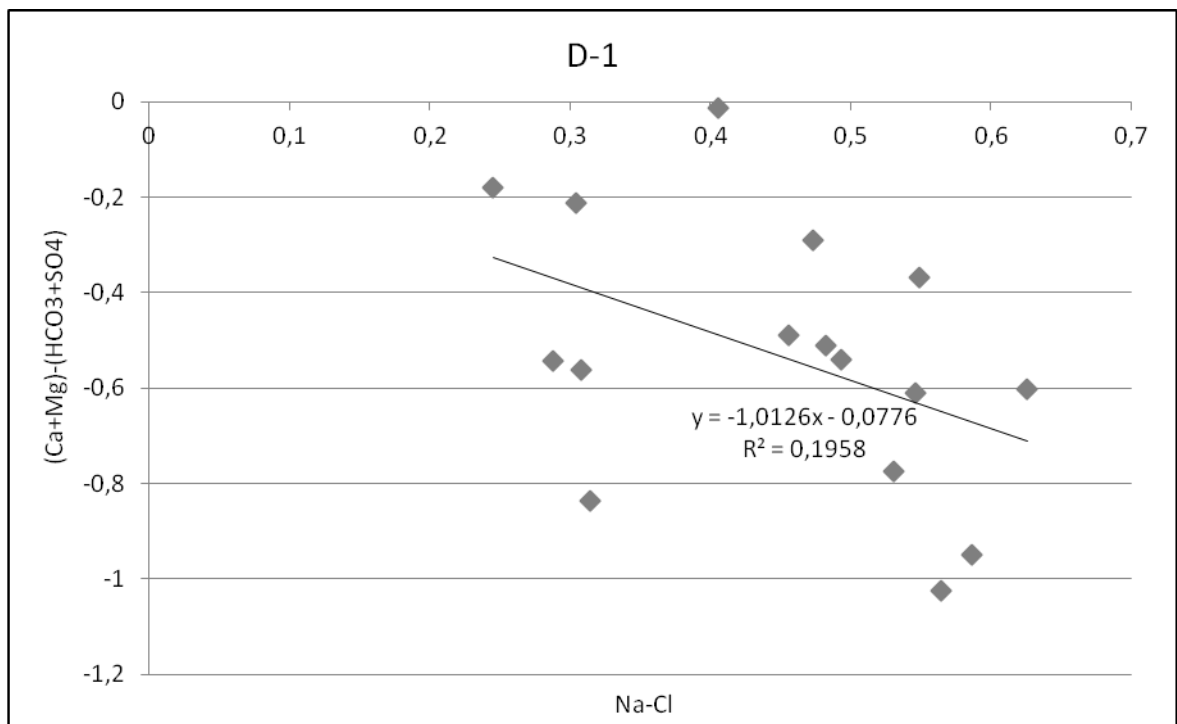


Slika 6.12. Bivarijatan dijagram miješanja  $Ca^{2+}$  normaliziranog po  $Na^+$  u odnosu na  $Mg^{2+}$  normaliziran po  $Na$

Na Slici 6.12. jasno je vidljivo da se svi uzorci nalaze između zona otapanja isključivo karbonata ili silikata. Zbog toga su načinjene dodatne korelacije kojima se može bolje protumačiti porijeklo pojedinih ionskih sastavnica u analiziranim uzorcima voda.

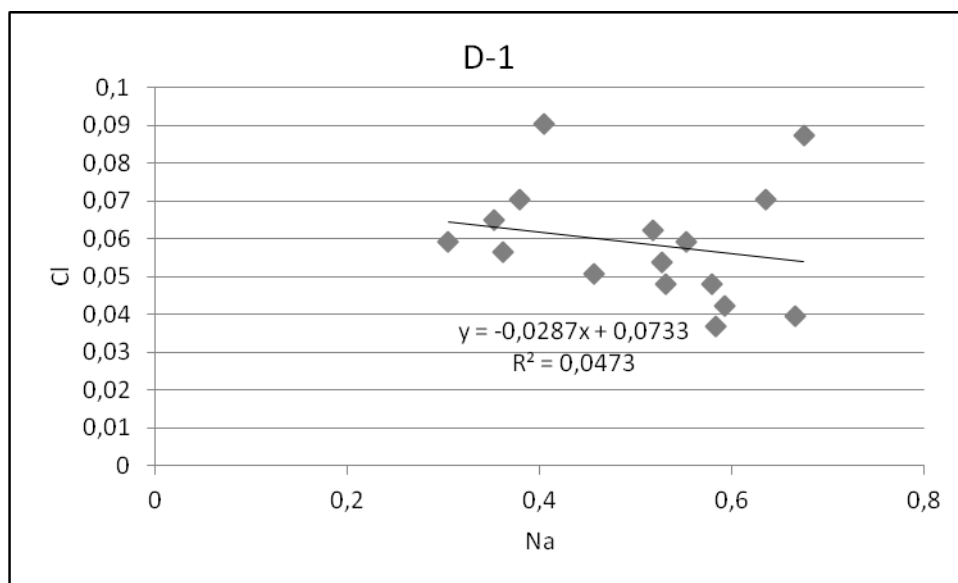
Jedan od takvih indikatorskih sustava je bivarijatan dijagram  $(Ca+Mg)-(HCO_3+SO_4)$  u odnosu na  $(Na-Cl)$  u ekvivalentnim jedinicama, kao što je prikazano na Slici 6.13. za bušotinu D-1. Ona je odabrana za prikaz jer je prisutna manja disperzija rezultata u odnosu na ostale objekte pa se lakše uočava glavni trend.





Slika 6.13. Kretanje omjera ekvivalenata glavnih aniona i kationa tijekom opažanja objekta

Koeficijent korelacije nije osobito visok ( $R^2 = 0.2$ ), međutim mnogo je veći nego na drugim objektima. To je posljedica dubine bušotine i zacijevljenosti isključivo u geotermalnom vodonosnom horizontu. U takvim uvjetima miješenje s recentnim vodama iz oborine i iz drugih vodonosnika je znatno smanjeno. Što je veća razlika Na-Cl, to je više HCO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub> u odnosu na Ca+Mg, što upućuje na otapanje minerala bogatih natrijem, ali ne halita. Koeficijent nagiba pravca od približno -1 znači da je prisutna kationska izmjena između vode i vodonosnika (Jankowski i dr., 1998).



Slika 6.14. Kretanje omjera ekvivalenata klora i natrija tijekom opažanja objekta

Slika 6.14. prikazuje da je korelacija kretanja natrija i klora negativna, što ne bi bio slučaj kod otapanja halita. Ove dvije korelacije načinjene su i za sve ostale opažane objekte, a nalaze se u Prilogu 6. Vidljivo je da je koeficijent nagiba pravca  $(Ca+Mg)-(HCO_3+SO_4)$  u odnosu na  $(Na-Cl)$  za većinu objekata negativan, dok je za šahtove Š-1 i Š-3 te Hladni zdenac pozitivan. Zapaža se da je u vodama koje sadrže veće udjele termalne vode prisutno trošenje albita, dok voda u šahtovima i Hladnom zdenacu otapa halit. U Prilogu 7 (korelacije iz programa AquaChem) također je pretpostavljeno trošenje albita na temelju omjera  $SiO_2/(Na+K-Cl)$ .

S obzirom na konceptualni model daruvarskog hidrotermalnog sustava (Slika 5.1.) vidljivo je da termalne vode sudjeluju u veoma dubokoj cirkulaciji kroz područje ispresijecano dubokim vertikalnim rasjedima. Kao što je prodiskutirano kad je bilo riječi o hidrogeološkim funkcijama rasjeda (v. 4.3.1.) moguće je da su rasjedne zone visokopropusne te omogućuju doticaj voda s granitoidnim stijenama koje se nalaze u podini. Ova mogućnost se navodi jer veći broj korelacija ukazuje na trošenje albita kojeg nema u plićim dijelovima hidrotermalnog sustava, dok su granitoidi ovog područja njime izuzetno bogati. Naime, tijekom istraživanja za OGK List Daruvar (Malešević, 1975 i 1976; Vragović, 1978) načinjene su mineraloške i kemijske analize čak 90 uzoraka granita, gnajseva i migmatitnih gnajseva koje su pokazale da je udio kiselog plagioklasa albita ( $NaAlSi_3O_8$ ) u stijenama od 38.3% do 44.0%. Cirkulacija zagrijane vode pod pritiscima koji vladaju u dubokom podzemlju svakako bi omogućila vodi trošenje albita prema sljedećoj reakciji:



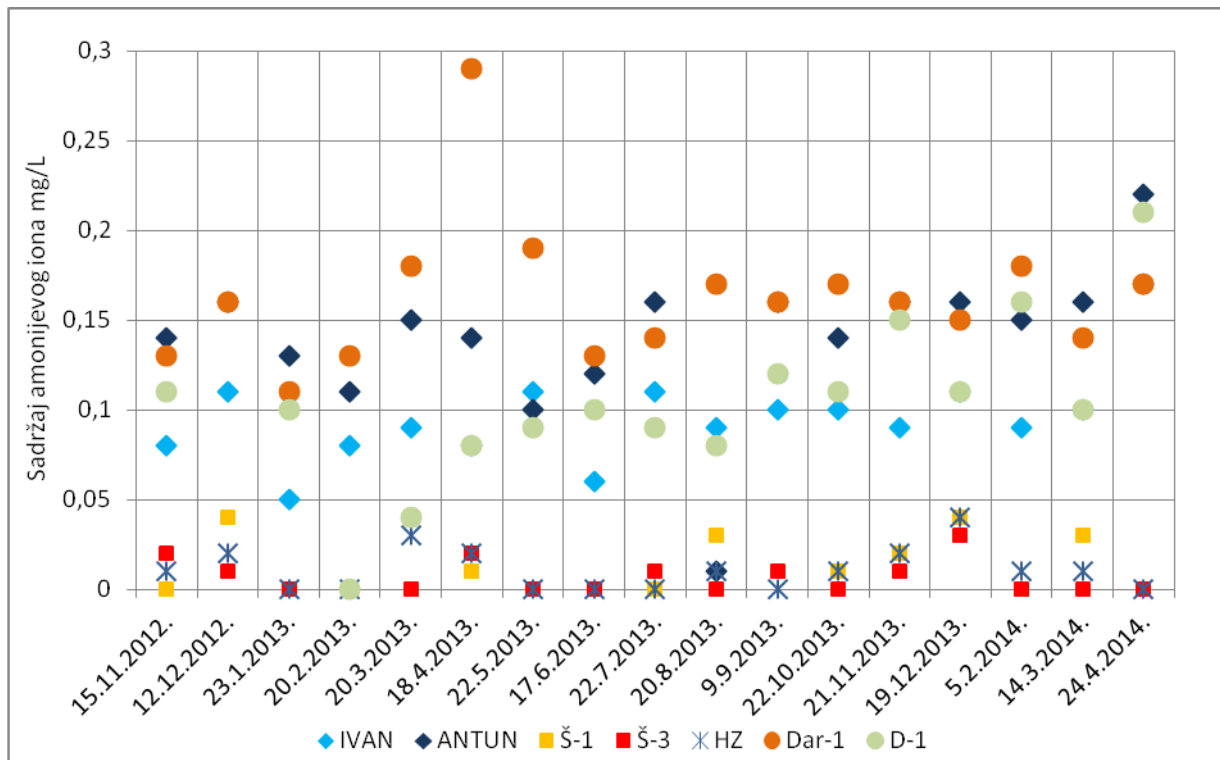
pri čemu dolazi do otpušnja natrijevih iona u vodu, a kalcijevi i magnezijevi ioni stupaju u reakcije s nastalim mineralima glina.

Otapanje halita (vidi Prilog 6) u šahtovima koji se nalaze uz prometnicu te zdencu HZ koji zahvaća aluvij rječice Toplice pripisano je soljenju prometnica tijekom hladnog dijela godine, dakle, antropogenog je porijekla.

## 6.6. Sadržaji ostalih značajnih iona

Amonijev ion ( $NH_4^+$ ) se često pojavljuje u geotermalnim vodama, i u znatno većim koncentracijama nego je slučaj u Daruvaru (do 1 g/L). Iako se i ionskom kromatografijom i

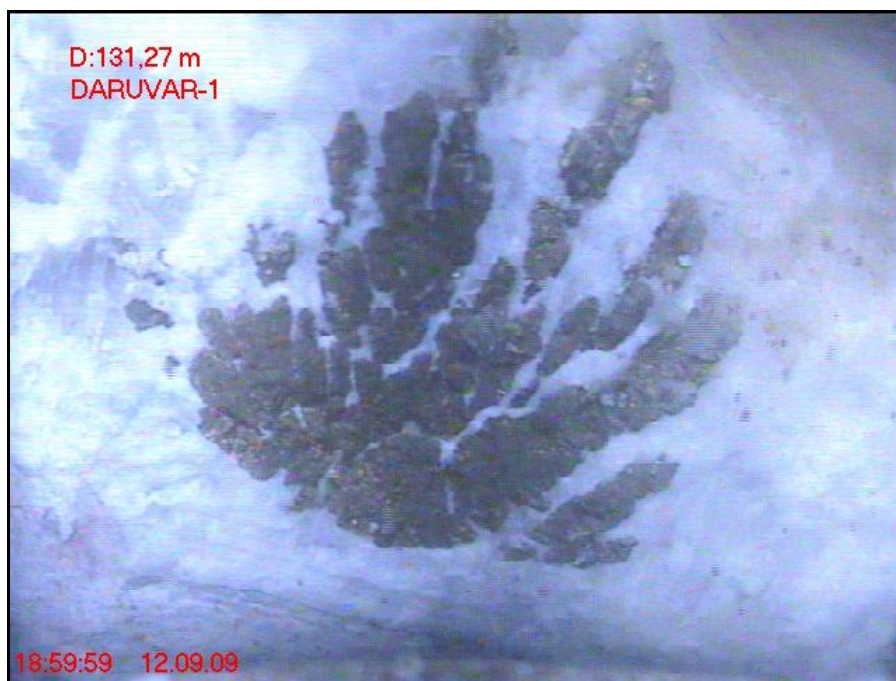
kolorimetrijom zapravo mjeri zbroj  $\text{NH}_3^0_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$  uobičajeno se ukupni udio „amonija“ u radovima pojavljuje kao  $\text{NH}_4^+$  (Holloway i dr., 2011).



Slika 6.15. Kretanje sadržaja amonijevog iona tijekom opažanja u Daruvaru

Uočljivo je (Slika 6.15.) da šahtovi i „Hladni“ zdenac sadrže najmanje otopljenog amonija, često i ispod razine detekcije ( $<0.01$  mg/L). U usporedbi s njima, izvori i bušotine imaju znatno više koncentracije, redom Dar-1 do 0.29, Antunovo vrelo do 0.22, D-1 do 0.21 te Ivanovo vrelo do 0.17 mg/L. Koncentracije bi vjerojatno bile i više kad bi se mogla pribrojiti i plinovita komponenta  $\text{NH}_3^0_{(\text{g})}$  koja se neminovno gubi. To bi bilo dobro provjeriti mjerenjem koncentracije plinova, međutim, za to nije bilo mogućnosti u sklopu ovog istraživanja. Porijeklo amonija u vodama Daruvarskog geotermalnog vodonosnika moglo bi se točnije utvrditi na temelju mjerenja stabilnih izotopa dušika u amonijaku.

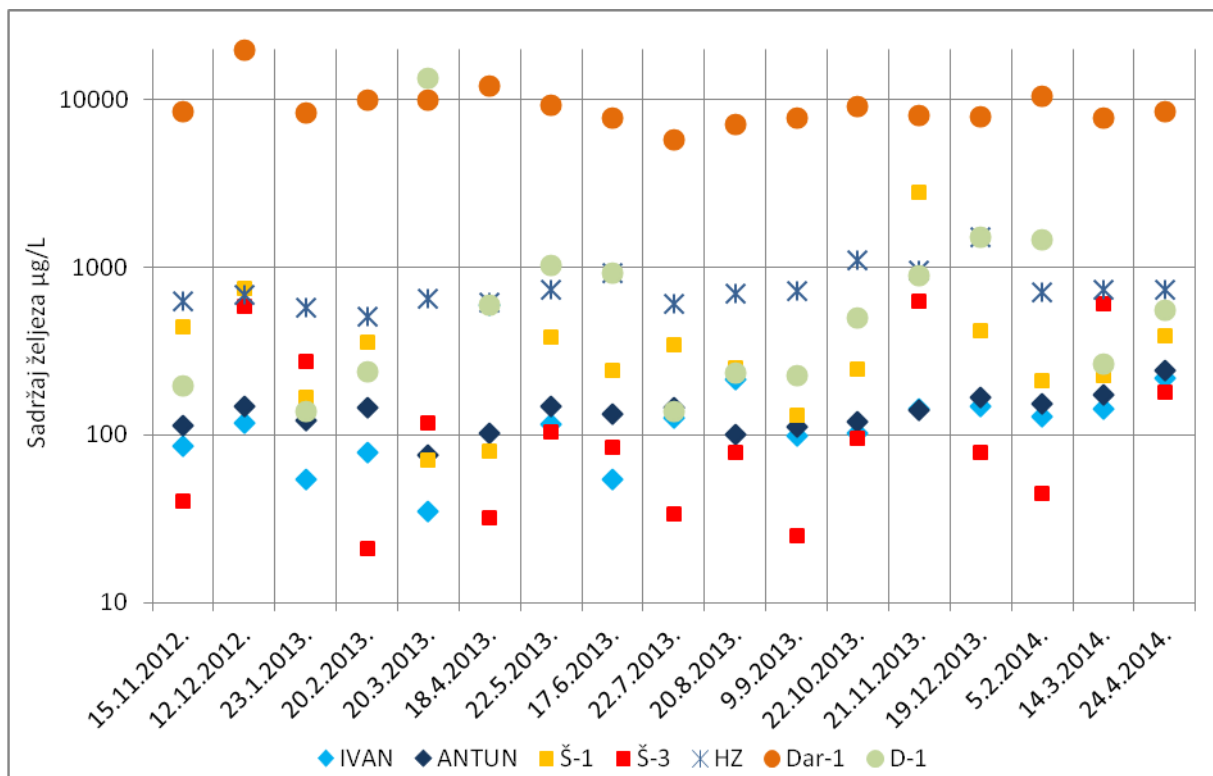
Interesantno je promotriti i kretanje otopljenog željeza u vodi, budući da prilikom kontakta geotermalne vode sa zrakom momentalno dolazi do taloženja željeznih oksida, hidroksida i karbonata. Ta je pojava posljedica promjene oksidacijsko – redukcijskih uvjeta i pH vrijednosti. Željezo je u otopini prisutno kao dvovalentni ion ( $\text{Fe}^{2+}$ ), što je posljedica reduktivnih uvjeta u vodonosniku. Da je zaista tako, vidi se iz Tablice 6.4. i Slike 6.8. (v. 6.4.), a isto je pokazalo i snimanje kanala bušotine Dar-1 koje je provedeno za vrijeme bušenja i istražnih radova 2009. godine (Slika 6.16.).



*Slika 6.16. Kristali pirita u kanalu bušotine Dar-1*

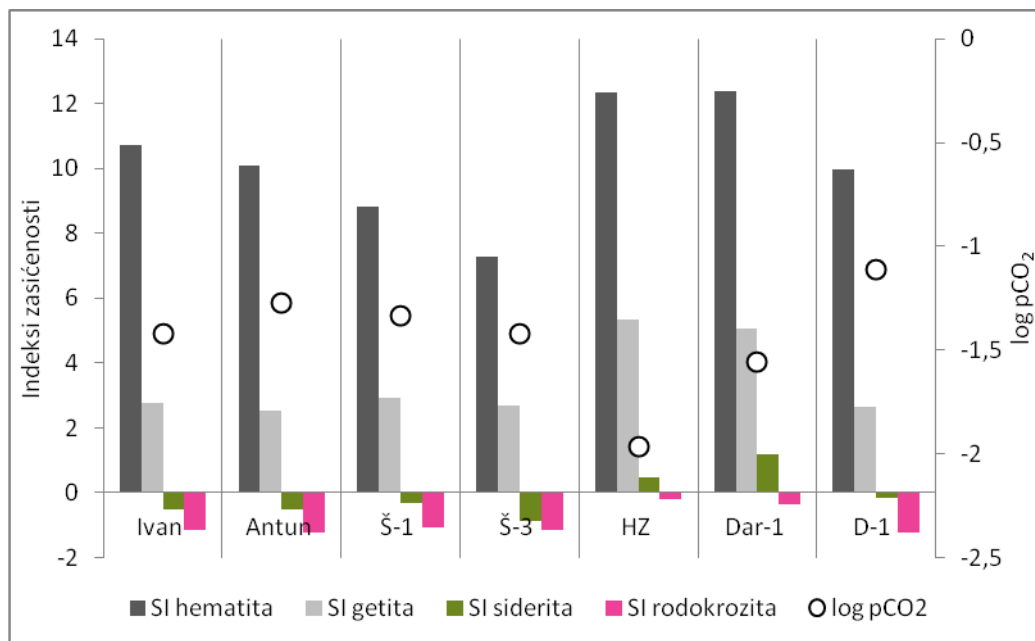
Pirit ( $\text{FeS}_2$ ) je tipični mineral reduktivnih sredina, gdje je željezo prisutno u svom reduciranom obliku (Bermanec, 1999). Porijeklo otopljenog divalentnog željeza u geotermalnoj vodi stoga je pripisano inicijalnim uvjetima u vodonosniku. Promjenom redoks uvjeta prema oksidacijskima dolazi do oksidacije iona željeza te oni prelaze u više oksidacijsko stanje,  $\text{Fe}^{3+}$ . U tom stanju željezo sudjeluje u tvorbi primijećenih oksihidroksida i karbonata slabo topljivih u vodi.

Na Slici 6.17. vidi se da daleko najviše koncentracije otopljenog željeza bilježi voda iz bušotine Dar-1 (medijan  $8439 \mu\text{g/L}$ ). Tako visoke koncentracije proizlaze iz činjenice da bušotina nije u funkciji (ne crpi se) te se  $\text{Fe}^{2+}$  ioni akumuliraju u otopini, a ne dolazi do taloženja jer je bušotina zatvorena poklopcem te je voda u minimalnom kontaktu s atmosferom.



Slika 6.17. Kretanje sadržaja otopljenog željeza tijekom opažanja u Daruvaru

Obraćajući pozornost na to da su na ordinatu na Slici 6.17. vrijednosti nanese logaritamski, vidljivo je da su na ostalim objektima koncentracije željeza deset do tisuću puta manje negoli na Dar-1. Po medijanim koncentracijama slijede Hladni zdenac (703 µg/L) te bušotina D-1 (528 µg/L). Na prirodnim su izvorima ove vrijednosti mnogo manje, s medijanima 118 µg/L na Ivanovom i 140 µg/L na Antunovom vrelu. Razlog tome je činjenica da su u prirodnim objektima (izvorima) vode više u kontaktu s atmosferom pa dolazi do taloženja željeza. Zapaža se razlika između Ivanovog vrela (otvorena kaptaza s najoksidativnijim uvjetima) i Antunovog vrela (kaptaza zatvorena u kućici s mnogo manjim prozračivanjem te miješanim redoks uvjetima). U najoksidativnijim uvjetima (Ivanovo vrelo) željezo se brže izlužuje i taloži pa ga u otopljenom obliku ima najmanje u odnosu na nešto zatvoreniju kaptazu Antunovog vrela, a osobito u odnosu na bušotine.



Slika 6.18. Medijani indeksa zasićenosti s obzirom na minerale željeza i mangana u opažanim vodama

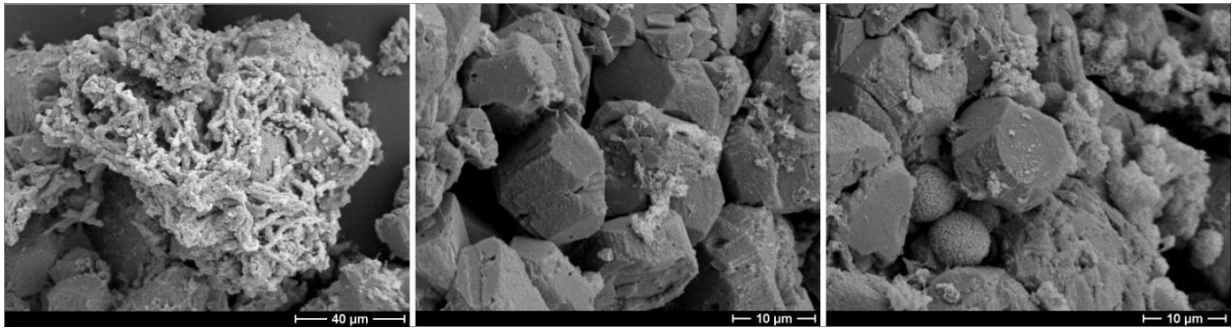
Iz Slike 6.18. vidljivo je da su uzorci daruvarskih voda visoko zasićeni hematitom te nešto manje getitom, dok su u odnosu na željezove i manganove karbonate većinom nezasićene. Objekti s najnižim parcijalnim tlakom CO<sub>2</sub> i najvišim pH zadržavaju najviše ovih mineralnih faza u otopini (npr. HZ), dok na Antunovom vrelu pri promjenama uvjeta dolazi do njihovog taloženja iz geotermalne otopine te se nakuplja sediment.

Tablica 6.6. Rezultati kemijske analize sedimenta iz Antunovog vrela

Ukupni sadržaji	Ca (%)	Mg (%)	Fe (%)	Na (ppm)	K (ppm)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
Sediment	11,2	3,6	1,3	319,5	317,5	494,5	5,3	25,5	32	419

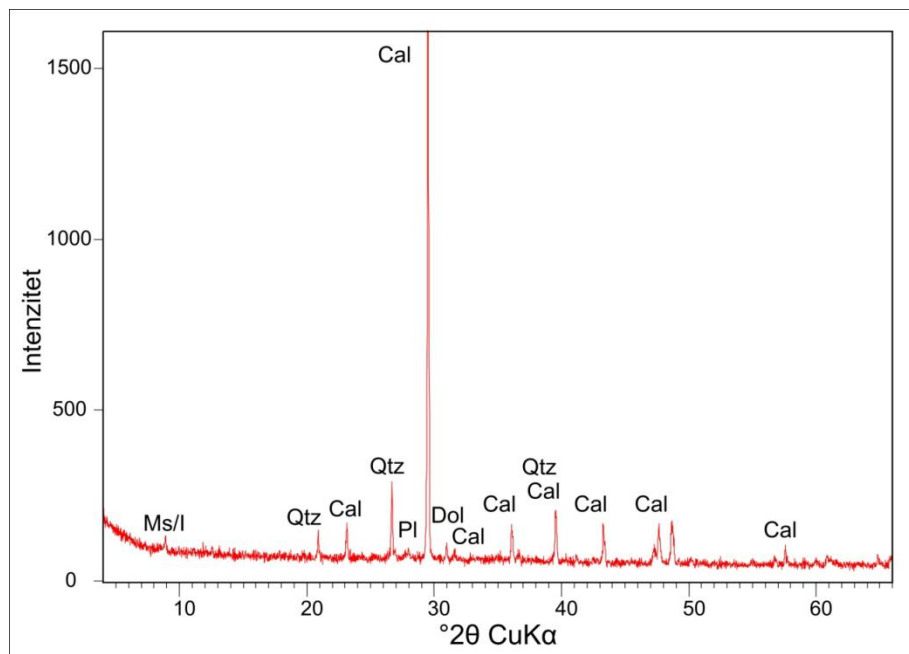
Kemijska analiza je pokazala da su u sedimentu najzastupljeniji kalcij, magnezij i željezo, zatim slijede mangan, aluminij, natrij i kalij, a najniže su udjeli cinka, bakra i kroma (Tablica 6.6).

Analiza SEM-om je pokazala da sediment sadrži hematit i getit, vjerojatno i limonit, kao i da u njemu obitavaju željezovite bakterije. Dokazana je i postojanost karbonatnih i silikatnih minerala (Slika 6.19).



Slika 6.19. Izgled sedimenta iz Antunovog vrelo - SEM fotografija

Snimka rendgenskim difraktometrom potvrđuje navedene analize. Kao što je vidljivo na Slici 6.20., najveći maksimum (*peak*) pripada kalcitu (Cal), kojeg slijedi kvarc (Qtz) te potom dolomit (Dol) i plagioklasi (Pl).



Slika 6.20. Rendgenski difraktogram sedimenta iz Antunovog vrelo

## 6.7. Izotopna istraživanja

### 6.7.1. Radioaktivni izotopi

Podatci o vremenu zadržavanja vode u vodonosniku dobiveni su radiometrijskim određivanjem starosti dvjema metodama, kao što prikazuje Tablica 6.7.

Prema aktivnosti tricija ( $^3\text{H}$ ) za sve vode uzorkovane u Daruvaru proizlazi da su submoderne vode, čije prihranjivanje potječe iz vremena prije 1950. godine. Radiokarbonska metoda daje vodama starost od 11 000 do 15 000 godina.

Tablica 6.7. Radioaktivni izotopi u vodama Daruvara

	$^3\text{H}$ (T.U.)	$^{14}\text{C}$ (pMC)
Antunovo vrelo	<0.5	14
Š-1	<0.5	14
D-1	<0.5	14

Izvor: Mraz & Larva, 2008

Kada se procjenjuje pouzdanost podataka o starosti, odnosno vremenu zadržavanja vode u podzemlju, važno je uočiti da postoje i drugi procesi, osim radioaktivnog raspada, koji mogu utjecati na starost dobivenu mjerenjem aktivnosti radionuklida. To su, prije svega, miješanje podzemnih voda i hidrokemijske promjene (Mook, 2001).

Da je miješanje moguće govore podatci o tektoniziranosti i disolucijskoj poroznosti i miocenskih vapnenaca i trijaskih dolomita. Osim toga, pri istražnom bušenju utvrđena je kavernožnost i jednog i drugog vodonosnika.

S druge strane, u kontaktu vode koja sadrži  $\text{CO}_2$  s vapnencem i dolomitom dolazi do njihovog otapanja. Kako se radi o stijinama čija se starost mjeri u milijunima i desetcima milijuna godina, ugljik koji na taj način dospjeva u vodenu otopinu u obliku hidrogenkarbonatnog i karbonatnog aniona ne sadrži nimalo radioaktivnog izotopa  $^{14}\text{C}$ , budući da je njegovo vrijeme poluraspada 5730 godina (Clark & Fritz, 1997).

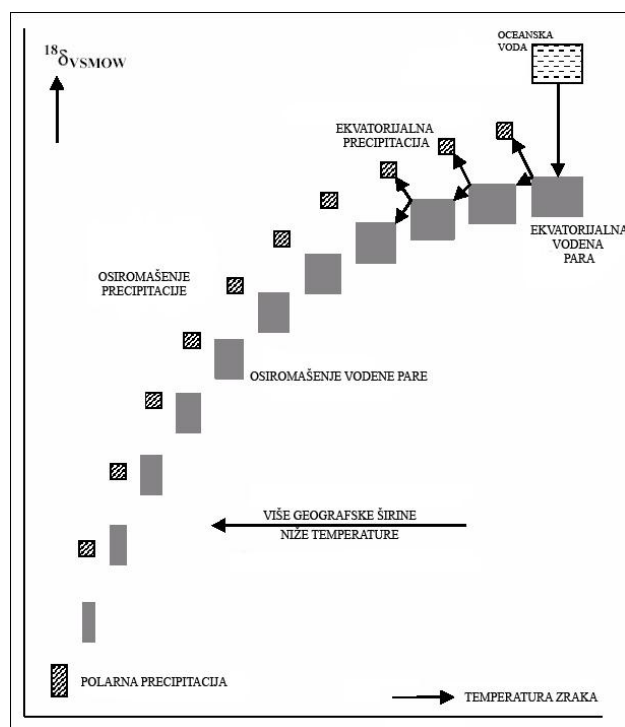
Isto tako, budući da nije poznata početna aktivnost  $^{14}\text{C}$  u vodama u času njihovog ulaska u podzemlje, starost je, prema opisu dobivenom iz Laboratorija za mjerenje niskih aktivnosti Instituta Ruđer Bošković, izračunata s početnom aktivnošću  $^{14}\text{C}$  jednakom onoj u atmosferi (100%). Međunarodna agencija za atomsku energiju (*engl. International Atomic Energy Agency, IAEA*) pak jasno navodi da kod određivanja starosti podzemne vode, upravo zbog navedenog procesa otapanja, metoda  $^{14}\text{C}$  „očito daje preveliku starost ukoliko se koristi  $A_{\text{init}} = 100\%$ “ (Mook, 2001). Isti priručnik navodi da se za krške terene može koristiti empirijska procjena početne aktivnosti  $^{14}\text{C}$  od 55 – 65%, odnosno rezervoarska korekcija od -5000 do -3500 godina u odnosu na vrijednosti dobivene s početnom aktivnošću od 100%, što bi ranije navedene vrijednosti smanjilo na raspon od 11.5 do 6 tisuća godina prije sadašnjosti.



## 6.7.2. Stabilni izotopi

Kisik ima tri stabilna izotopa:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$ , čija zastupljenost u prirodi iznosi 99.76%  $^{16}\text{O}$ , 0.035%  $^{17}\text{O}$  i 0.2%  $^{18}\text{O}$ . Vodik ima dva stabilna izotopa:  $^1\text{H}$  (protij) i  $^2\text{H}$  ili D (deuterij) koji su u prirodi zastupljeni s 99.985%  $^1\text{H}$  te 0.015%  $^2\text{H}$  (Nier, 1950).

U istraživanju podzemnih voda omjeri stabilnih izotopa kisika ( $\delta^{18}\text{O}$ ) i vodika ( $\delta\text{D}$ ) se koriste za određivanje porijekla podzemnih voda, područja prihranjivanja, hidrodinamičkih uvjeta, odnosno brzine izmjene voda u pojedinim dijelovima vodonosnika i hidrauličke povezanosti među pojedinim slojevima/vodonosnicima (Clark & Fritz, 1997). Uzrok varijacije omjera navedenih izotopa u vodama u prirodi je frakcionacija (odjeljivanje) pri faznim prijelazima, koja dominantno zavisi od temperature faznog prijelaza, tlaka i izotopnog sastava vode (Slika 6.21.). Primjerice, kod isparavanja se iz vodene otopine više izdvajaju lakši izotopi, a sama voda ostaje obogaćena težim izotopima. Također, što je temperatura faznog prijelaza niža, veći je i efekt frakcionacije između tekuće i plinovite faze. Rezultat ovisnosti stupnja frakcionacije o temperaturi i tlaku je razlika u omjerima tih izotopa u oborinama (Gat & Gonfiantini, 1981).



Slika 6.21. Osiromašenje oborinske vode izotopom  $\delta^{18}\text{O}$  sa sniženjem temperature (modificirano prema Mook, 2001)

Omjeri stabilnih izotopa u vodama istog geotermalnog sustava najčešće su stalni i odgovaraju lokalnoj meteorskoj vodi (oborini). Pojava koja se kod geotermalnih voda često zapaža je obogaćenje teškim izotopom kisika ( $^{18}\text{O}$ ) u odnosu na hladne podzemne vode, što je

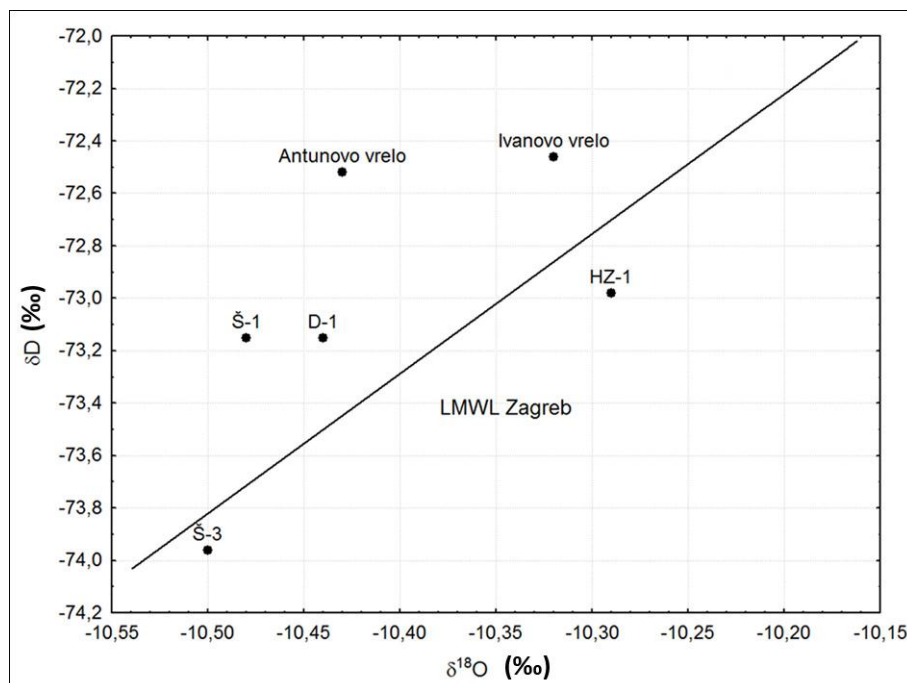
posljedica izdvajanja vodene pare ili interakcije s vodonosnom stijenom (Mook, 2001). Izdvajanje pare je najznačajnije u visokoentalpijskim geotermalnim sustavima (iznad 220 °C), dok je pomak zbog interakcije sa stijenom najizraženiji iznad 250 °C, a ispod te temperature se izrazito brzo smanjuje (Marini, 2000) te stoga u Daruvaru ove pojave nisu očekivane.

Tablica 6.8. Stabilni izotopi u vodama Daruvara

	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Ivanovo vrelo	-72,5	-10,32
Antunovo vrelo	-72,5	-10,43
Š-1	-73,2	-10,48
Š-3	-74,0	-10,50
HZ-1	-73,0	-10,29
D-1	-73,2	-10,44

Izvor: Mraz & Larva, 2008

Rezultati mjerenja stabilnih izotopa u vodama daruvarskog izvorišta numerički su prikazani u Tablici 6.8., a grafički uspoređeni s lokalnom linijom meteorske vode (LMWL – engl. Local Meteoric Water Line) za Zagreb na Slici 6.22.



Slika 6.22. Usporedba omjera stabilnih izotopa u vodama iz Daruvara s LMWL Zagreb (jednadžba LMWL preuzeta iz Vreča i dr., 2006)

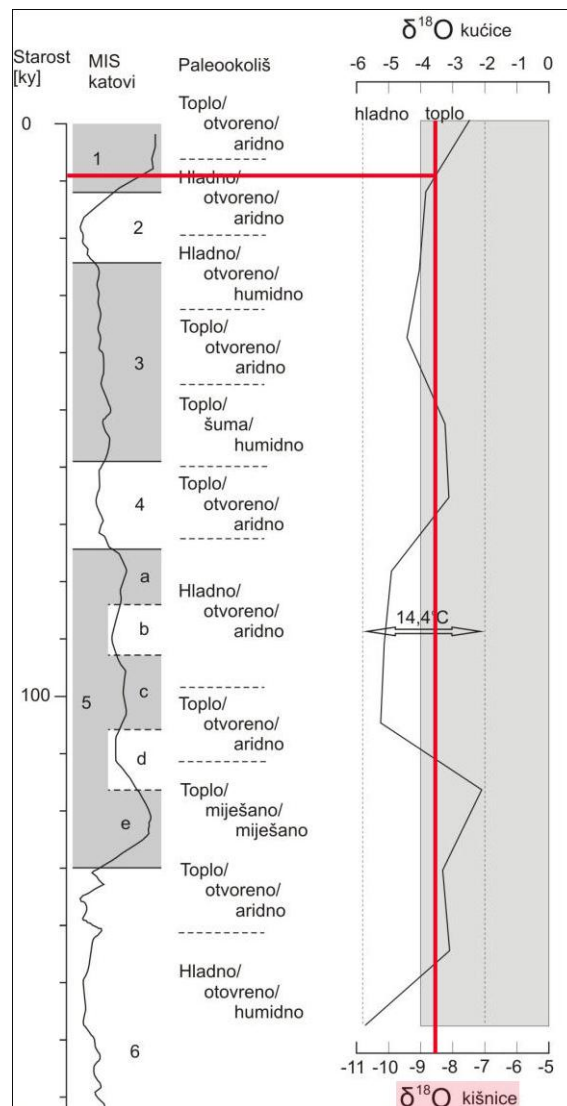
Vrijednosti iz Tablice 6.8. uspoređene su s jednadžbom pravca globalne meteorske vode (Global Meteoric Water Line, GMWL),  $\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10$ , te je ustanovljeno da odstupanja variraju između -0.9 i +1.3 % po uzorku, odnosno u prosjeku 0.1 %. Isto tako, odstupanja od pravca LMWL Zagreb (jednadžba prema Vreča i dr., 2006) su minimalna, kao što se vidi na Slici 6.22. Iz toga proizlazi da su geotermalne vode koje izvire u Daruvaru oborinskog porijekla.

Krajcar Bronić i dr. (2004) u svom su istraživanju varijacija sastava stabilnih izotopa vodika i kisika u oborinskim vodama Hrvatske dali visinski efekt za kontinentsku i primorsku Hrvatsku. Autori konstatiraju da se na svakih 100 m porasta nadmorske visine u kontinentskom dijelu Hrvatske  $\delta^{18}O$  smanjuje za 0.37 ‰. Iz te zavisnosti je moguće izračunati na kojoj su nadmorskoj visini oborine pale iz poznavanja njihovog izotopnog sastava. Budući da za Daruvar nisu dostupni podatci o izotopnom sastavu oborine, za usporedbu je ponovno korišten izotopni sastav oborine u Zagrebu. Prosjek  $\delta^{18}O$  iz triju godina (2001. – 2003.) iznosi -8.0 ‰, a uzorkovane su na Griču na 157 m nadmorske visine. U skladu s hidrogeološkim konceptualnim modelom prikazanim na Slici 5.1. tektonizirani karbonati u kojima je moguće prihranjivanje izdanjuju na nadmorskim visinama između 420 i 640 m. Ukoliko su, dakle, vode koje se pojavljuju na Daruvarskom izvorištu meteorskog porijekla i prihranjuju se na navedenim nadmorskim visinama, njihov  $\delta^{18}O$  bi trebao biti između -9.55 i -10.35 ‰ ili prosječno -9.95 ‰, uz navedeni visinski efekt.

Iz Tablice 6.8. vidi se da su uzorci iz Daruvara ipak dodatno osiromašeni teškim izotopom kisika. Prosječna mjerena  $\delta^{18}O$  vrijednost je -10.44 ‰. Budući da se ove vrijednosti razlikuju za prosječno 0.49 ‰, znači da povećana nadmorska visina područja prihranjivanja nije mogla samostalno do te mjere olakšati izotopni sastav kisika u vodama daruvarskog izvorišta.

Drugi mogući razlog smanjenja udjela teškog izotopa kisika je i niža temperatura za vrijeme prihranjivanja. Vreča i dr. (2006) navode da je temperaturni gradijent za  $\delta^{18}O$  u Zagrebu -0.33 ‰/°C, iz čega proizlazi da je temperatura u vrijeme prihranjivanja bila u prosjeku 1.47 °C niža negoli današnja prosječna temperatura. Kako bi se utvrdilo kojim razdobljima u prošlosti odgovara navedena temperaturna razlika, potrebno je poznavati paleotemperature na području istraživanja. Prema paleoklimatološkim istraživanjima koja ja za područje Slavonije proveo Banak (2012) na temelju determinacije izotopnog sastava kisika u kućicama malakofaune, utvrđeno je da su temperature prosječno bile niže za 1.5 °C prije 9 i 47 tisuća godina (Slika 6.23.), kao i u nekim starijim razdobljima, što je manje bitno zbog

činjenice da je u vodama utvrđena prisutnost radioaktivnog izotopa ugljika ( $^{14}\text{C}$ ) što znači da su one sigurno mlađe od 30 000 godina (Clark & Fritz, 1997).

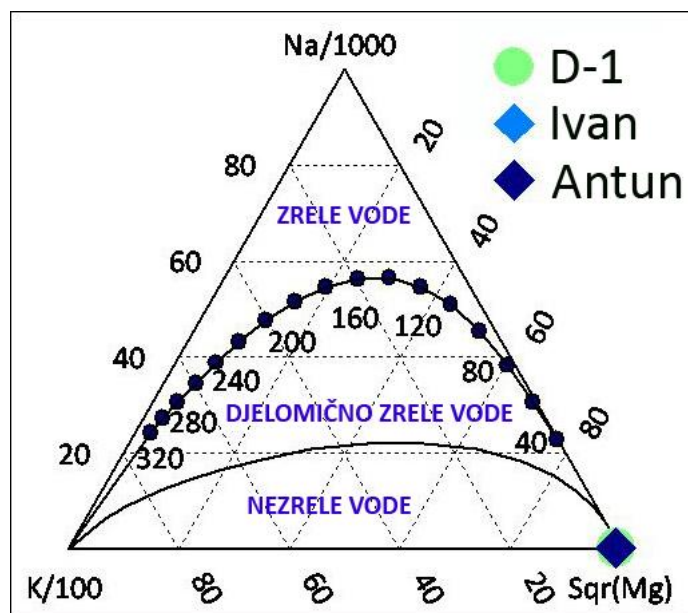


Slika 6.23. Determinacija starosti geotermalnih voda daruvarskog izvorišta na temelju izotopnog sastava kisika u kućicama malakofaune (modificirano prema Banak, 2012)

S obzirom da se intervali starosti prema  $^{18}\text{O}$  i  $^{14}\text{C}$  podudaraju isključivo u jednoj vrijednosti, 9 000 godina prije sadašnjosti, zaključeno je da upravo ta starost odgovara geotermalnim vodama iz daruvarskog izvorišta Cijeli postupak specificiranja vremena zadržavanja voda na temelju izotopnog sastava kisika prikazan je u Prilogu 8.

## 6.8. Geotermometrija

Tijekom dvadesetog stoljeća razvijeni su mnogi geotermometri kojima se procjenjuje originalna ležišna temperatura geotermalne vode. Teoretske osnove geotermometrije opisane su detaljno u temeljnim radovima autora koji su postavili određene empirijske odnose ionskog sastava i temperature na kojima se voda nalazila. SiO<sub>2</sub> geotermometri baziraju se na ovisnosti topljivosti minerala o temperaturi, dok se ionski geotermometri baziraju na ionskim izmjenama pri određenim temperaturama. Za upotrebu geotermometrijskih jednadžbi važne su dvije pretpostavke: da nema miješanja voda pri izlasku na površinu i da nema taloženja mineralnih faza. Takvi idealni uvjeti rijetko su prisutni u prirodi te je geotermometre uvijek potrebno koristiti pažljivo.



Slika 6.24. Giggenbachov dijagram s uzorcima voda iz Daruvara

Jedan od načina da se predvidi pouzdanost kemijske geotermometrije je utvrđivanje zrelosti ili stupnja ekvibracije prema Giggenbachovom dijagramu (Giggenbach, 1988), koji je izrađen za medijane koncentracije triju uzoraka iz Daruvara, kao što je prikazano na Slici 6.24. Vidljivo je da sva tri uzorka padaju na gotovo isto mjesto na dijagramu te da se svi oni nalaze u području nezrelih voda, drugim riječima, ili nije došlo do ekvibracije s vodonosnom stijenom ili je pri izlasku voda na površinu došlo do njenog miješanja s hladnijim vodama u plićim dijelovima vodonosnika. S obzirom na dugotrajno vrijeme zadržavanje voda prikazano

u prethodnom potpoglavlju, veća je vjerojatnost da se radi o miješanju na putu prema površini.

Budući da su geotermometrijske jednadžbe kompleksne, a koriste i različite jedinice (npr. mg/L, meq/L, mol/L) te se i kod najeminentnijih autora pojavljuju omaške koje se kasnije ispravljaju, a s malom omaškom može se izračunati ogromna razlika u temperaturi, postoji značajan broj računalnih programa koji služe upravo automatskom izračunavanju geotermometrijskih jednadžbi te time i minimaliziranju mogućih pogrešaka u preračunavanju jedinica, prepisivanju jednadžbi te izvođenju samih kalkulacija. Isto tako, za sve je jednadžbe definirano u kojem rasponu temperatura su valjane. U ovom radu za izračunavanje temperatura korišten je program SolGeo (Solute Geothermometers) autora Verma, Pandarinath & Santoyo (2008) koji uključuje 35 geotermometrijskih jednadžbi, a sve jednadžbe su prikazane u Prilogu 9. Odlika je ovog programa da se podatci unose tablično u željenoj jedinici, dok ih program preračunava u jedinice potrebne za pojedinu jednadžbu uz korištenje najnovijih izračuna atomskih masa i odgovarajućih gustoća za vode određene količine otopljenih tvari i temperature. U radu Verma i dr. (2008) je provedena validacija programa na velikom nizu podataka iz cijelog svijeta te se program pokazao kao učinkovito oruđe u predikciji temperatura. Od 35 geotermometara u programu SolGeo 13 ih je za potrebe uzoraka iz Daruvara eliminirano u startu jer se odnose na vodonosnike s temperaturama višim od 100 °C. Budući da je temperatura voda u Daruvaru na izvorištima do 50 °C, ne očekuje se da bi ostali izrazi bili primjenjivi.

Primjer izgleda tablice za unos podataka prikazan je u Tablici 6.9., dok su u Tablicama 6.10. i 6.11. prikazani rezultati izračuna temperature. Vidljivo je da nije prikazano 35 geotermometrijskih rezultata. Razlog tome je što program ne izračunava temperature u slučaju da omjeri pojedinih koncentracija, koje se u jednadžbama pojavljuju kao koeficijenti (Verma i dr., 2008), ne zadovoljavaju uvjete jednadžbe, pa na tim mjestima ostaje prazna kolona. Prazne kolone su ovdje izbrisane radi ekonomičnosti.

Tablica 6.9. Izgled tablice za unos podataka u program SolGeo

SAMPNAME	UNITS	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup> (mol/kg)	K <sup>+</sup> (mol/kg)	Li <sup>+</sup> (mol/kg)	Ca <sup>2+</sup> (mol/kg)	Mg <sup>2+</sup> (mol/kg)	Cl <sup>-</sup> (mol/kg)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )
ivan220513	mg/l	1,9	302,6	55,2	12,6	3,4	0,042	79,9	22,1	34,6	0,00055	0,00009	0,00001	0,00200	0,00091	0,00005	998,60
ivan170613	mg/l	1,9	309,9	51,9	6,9	3,1	0,041	82,9	22,00	38,2	0,00030	0,00008	0,00001	0,00207	0,00091	0,00005	998,60
ivan221013	mg/l	2,2	312,0	59,9	8,2	3,3	0,036	79,8	21,9	36,6	0,00036	0,00008	0,00001	0,00199	0,00090	0,00006	998,61
antun220513	mg/l	1,7	314,8	52,9	12,9	3,5	0,045	81,7	21,9	33,3	0,00056	0,00009	0,00001	0,00204	0,00090	0,00005	998,61
antun170613	mg/l	1,8	327,0	49,5	7,1	3,2	0,044	86,3	21,2	35,3	0,00031	0,00008	0,00001	0,00216	0,00087	0,00005	998,61
antun221013	mg/l	2,1	321,0	56,6	8,4	3,3	0,038	82,4	21,4	35,2	0,00037	0,00008	0,00001	0,00206	0,00088	0,00006	998,61
d1220513	mg/l	2,1	336,7	45,6	12,7	3,2	0,045	82,3	22,4	34,8	0,00055	0,00008	0,00001	0,00206	0,00092	0,00006	998,62
d1170613	mg/l	2,1	322,1	42,3	7	3	0,044	90,6	22,5	38,4	0,00031	0,00008	0,00001	0,00226	0,00093	0,00006	998,61
d1221013	mg/l	2,3	327,0	56,6	8,1	3,1	0,038	83,2	22,4	35,6	0,00035	0,00008	0,00001	0,00208	0,00092	0,00007	998,62
dar1131209	mg/l	4,43	342,0	52,7	16,1	4,82	0,045	97,8	23,9	11,2	0,00070	0,00012	0,00001	0,00244	0,00099	0,00013	998,65

Tablica 6.10. Temperature izračunate iz geotermometrijskih jednadžbi okarakterizirane kao nevjerodostojne (kratice kao u Prilogu 9, temperature u °C)

SAMPNAME	TNKFT73	TNKT80	TNKG88	TNKVS97	TNKA00	TNKC02	TNKDSR08	TNK2DSR08	TKMG88	TNLFM81	TNLKM89	TNLVS97	TNKCFT73	TNKMNN87
ivan220513	339	344	326	317	314	314	330	325	36	155	215	164	-81	17
ivan170613	469	466	390	384					34	206	256	216	-84	15
ivan221013	436	436	375	368					35	178	234	187	-82	16
antun220513	340	345	327	318	315	315	331	326	36	158	218	168	-81	18
antun170613	470	467	390	384					35	210	259	220	-84	15
antun221013	430	429	372	365					35	180	236	190	-83	16
d1220513	325	331	319	309	305	305	318	313	34	160	219	169	-82	17
d1170613	454	452	383	377					33	212	260	221	-85	14
d1221013	422	423	368	361					34	184	238	193	-83	16
dar1131209	362	366	338	330	330	329	350	344	42	141	204	151	-78	19

Tablica 6.11. Temperature izračunate iz geotermometrijskih jednadžbi okarakterizirane kao vjerodostojne (kratice kao u Prilogu 9, temperature u °C)

SAMPNAME	TSF77	TSFP82	TSVS97	TS2A00	TSV00
ivan220513	85	86	86	71	79
ivan170613	90	90	91	76	83
ivan221013	88	88	89	74	81
antun220513	84	84	85	70	77
antun170613	86	87	87	72	80
antun221013	86	87	87	72	80
d1220513	86	86	87	72	79
d1170613	90	90	91	76	84
d1221013	87	87	87	72	80
dar1131209	43	42	42	27	34

Prema preporukama navedenim u Harvey (2013) najbolje je izračunati sve geotermometrijske jednadžbe, a zatim evaluirati rezultate. U ovom radu te su preporuke uvažene te se rezultati dobiveni za daruvarske vode uspoređeni s rezultatima ostalih autora koji prezentiraju geotermometriju na vodama niskoentalpijskih sustava (primjerice Allen i dr., 2006; Mohammadi & Parizi, 2013; Mutlu & Güleç, 2005; Mutlu & Kiliç, 2009; Rman, 2009; Schtruhsacker i dr., 1983; Sonney, & Vuataz, 2010; Tut Haklidir, 2013; Wen, i dr., 2012) kako bi se ocijenilo je li ova metoda primjenjiva i možemo li se pouzdati u rezultate pojedinih geotermometara. Rezultati za koje se konstatiralo da su nevjerodostojni označeni su crvenom bojom (rezultati ionskih geotermometara, redom: Na-K, K-Mg, Li-Mg, Na-Li, Na-K-Ca-Mg), a vjerodostojni rezultati zelenom bojom (kvarcni geotermometri). Rezultati za bušotinu Dar-1 su zasebno istaknuti žutom bojom jer je uzorkovanje obavljeno samo jednom, pri pokusnom crpljenju kad je bušotina izrađena 2009. godine. Kemijska analiza je preuzeta iz elaborata Larva i dr. (2009) i nemamo podatke o njezinoj točnosti, kao ni mogućnost ponavljanja analize jer bušotina nije u funkciji. Vidljivo je da i dobivene temperature Dar-1<sup>1</sup> odudaraju od ostalih izračuna te se neće dalje razmatrati.

Za evaluaciju su odabrani primjeri iz literature u kojima su se autori bavili geotermometrijskim predviđanjem temperatura ekvibracije. To su, dakle, temperature dobivene empirijskim jednadžbama navedenim u Prilogu 9, a predstavljaju onu temperaturu na kojoj je postignuta kemijska ravnoteža geotermalne vode i kolektorske stijene (vodonosnika) (Fournier, 1990). Glavni je problem što na putu vode iz geotermalnog vodonosnika prema površini može doći do miješanja s drugim vodama, gubitka plinova ili

<sup>1</sup> Ovu analizu ne smije se miješati s analizama prikazanim u prethodnim poglavljima hidrogeokemijskih istraživanja. Vode u poglavljima 6.1 – 6.6. su uzorkovane u sklopu istraživanja za disertaciju na bušotini Dar-1, ali predstavljaju mješavinu svih voda koje ulaze u bušotinu s više filtera, što se vidi i prema niskoj temperaturi.



taloženja nekih mineralnih faza. Da bi korištenje geotermometrijskih jednadžbi bilo jednostavnije, ti se procesi u izračunu zanemaruju. Budući da se oni u prirodi uvijek odvijaju u manjoj ili većoj mjeri, preciznost ovakvih izračuna ne može biti visoka te ih valja uzeti kao okvirne vrijednosti.

Usporedbe s rezultatima iz literature pokazuju da autori koji su proučavali vode sličnih temperatura kao u Daruvaru mahom dolaze do jednakih zaključaka te preporučuju geotermometre bazirane na topljivosti SiO<sub>2</sub> (Tablica 6.12.).

*Tablica 6.12. Povoljno ocijenjeni geotermometri za niskoentalpijske sustave*

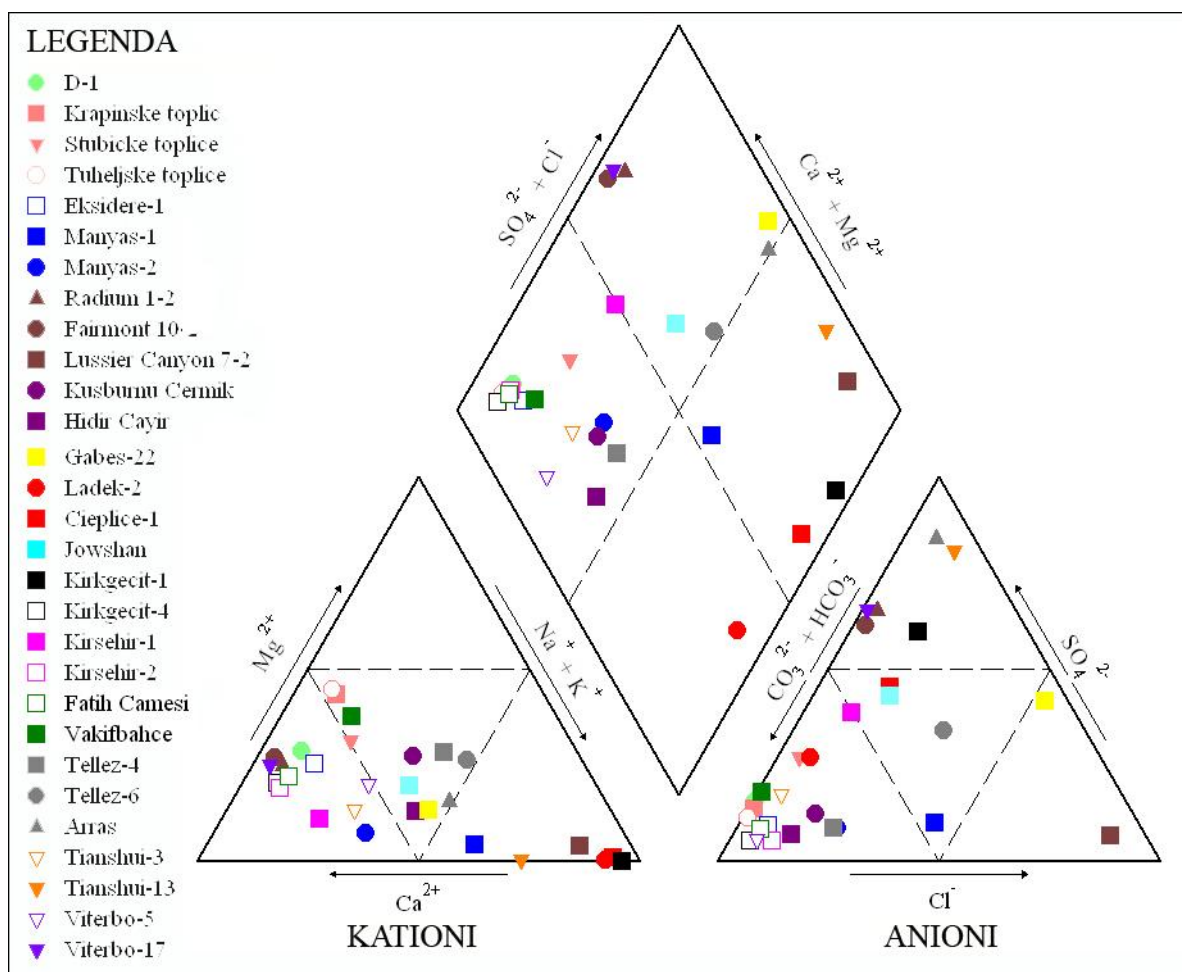
Izvor	Temperatura voda (°C)	Geotermometri s vjerodostojnim rezultatima
Allen i dr. (2006)	8,9 - 48,9	SiO <sub>2</sub>
Makni i dr. (2013)	24 - 58	SiO <sub>2</sub>
Mohammadi & Parizi (2013)	39,3 - 46,4	SiO <sub>2</sub> ; Na-K-Ca
Mutlu & Kiliç (2009)	31,8 - 98,5	SiO <sub>2</sub>
Porowski & Dowgiałło (2008)	20 - 87	SiO <sub>2</sub> ; Na-K-Ca; Na-K
Rman (2009)	22 - 106	SiO <sub>2</sub>
Sonney & Vuataz (2010)	12 - 112	SiO <sub>2</sub>
Schtruhsacker i dr. (1983)	49,0	K-Ca-Mg; SiO <sub>2</sub>
Wen i dr. (2012)	14,5 - 54,2	K-Mg; SiO <sub>2</sub>

Do istog zaključka dovodi nas i Tablica 6.10. Naime, jasno je da se iz evaluacije odmah mogu isključiti svi oni rezultati koji daju temperature ekvilibracije niže negoli su one na izvorištu (primjerice u Tablici 6.10. to su K-Mg, Li-Mg i Na-K-Ca-Mg geotermometri) jer nije poznat mehanizam kojim bi se voda uzdizanjem prema površini zagrijavala. Isto tako, mogu se eliminirati i izrazito visoke temperature u Tablici 6.10. dobivene Na-K i Na-Li geotermometrima jer, kako je pokazano u potpoglavlju 5.1., na području Daruvara ne postoje geološke i tektonske strukture koje bi omogućile zagrijavanje voda do 200 ili 300 °C. U Tablici 6.11. su zelenom bojom označene vjerodostojne predviđene temperature ekvilibracije u rasponu ≈75–90 °C koje su sve dobivene kvarcnim geotermometrima. S obzirom na geološki konceptualni model (Crnko i dr., 1998) koji pokazuje zalijeganje vodonosnika,

trijaskog dolomita, na dubine od otprilike jednog kilometra, geotermalni gradijent u samom Daruvaru koji iznosi 69 °C/km i prosječnu godišnju temperaturu zraka od 13 °C, temperature dobivene geotermometrijskim jednadžbama podudaraju se s onom koju bismo mogli pretpostaviti na temelju važećeg geološkog konceptualnog modela i mjenog geotermalnog gradijenta. Ako bismo pak koristili geotermalni gradijent koji je utvrđen na širem području (40 °C/km), morali bismo pretpostaviti da SiO<sub>2</sub> geotermometri precijenjuju temperaturu u vodonosniku.

### **6.9. Usporedba Daruvarskog hidrotermalnog sustava s drugim sustavima sličnih obilježja**

Usporedni prikaz obilježja različitih geotermalnih sustava predstavlja izniman izazov budući da su oni raznoliki, a uzrok tome su različiti načini postanka sustava, kretanja topline i fluida u podzemlju te vremena zadržavanja. Glavne osobine na temelju kojih se geotermalni sustavi klasificiraju su geološke, hidrogeološke i termičke (Moeck, 2014). Mnogi od njih su međusobno neusporedivi, primjerice hidrotermalni sustav u bazenskim uvjetima kakav se ovdje razmatra i hidrotermalni sustav povezan s magmatizmom gdje temperature dosežu po više stotina stupnjeva, prisutne su dvije faze većeg broja fluida i slično. Iz ovih razloga su u Tablici 6.13. prikazani uzorci voda iz navedenih hidrotermalnih sustava koji su po geološkim strukturama, vodonosnicima, temperaturama i kemizmu bliski daruvarskim vodama, te medijane koncentracije objekta D-1 (Daruvar) za usporedbu. Isti su podatci prikazani grafički na Piperovom dijagramu (Slika 6.25).



Slika 6.25. Piperov dijagram voda s lokaliteta prikazanih u Tablici 6.13.

Na prvi pogled je vidljivo da su vode iz Daruvara slične vodama iz druge hrvatske regije, Hrvatskog zagorja, što je očekivano budući da su oba lokaliteta smještena na jugozapadnom rubu Panonskog bazena i na oba lokaliteta je vodonosnik trijaski dolomit. Temperature variraju, vjerojatno u skladu s dubinom do koje se strukture spuštaju na pojedinom dijelu, kao i s omjerom miješanja geotermalnih voda s hladnijima na putu prema površini. Dominantni anion je kod svih ovih voda hidrogenkarbonatni, no kod voda iz Hrvatskog zagorja udio magnezijevog kationa je veći negoli u Daruvaru, odnosno ekvivalentni udio kalcijevih i magnezijevih kationa je 1 : 1. U Hrvatskom zagorju se trijaskie naslage sastoje pretežito od dolomita, dok u zaleđu Daruvara ima i vapnenaca, dolomitiziranih vapnenaca i vapnenačkih breča (Sokač, 2009a,b), a tu činjenicu reflektiraju i vode koje se u njima zadržavaju.

Tablica 6.13. Vrijednosti fizičko-kemijskih parametara i koncentracije glavnih aniona, kationa te SiO<sub>2</sub> odabranih geotermalnih lokaliteta

Lokalitet	Objekt	T (°C)	EC (μS/cm)	TDS (mg/L)	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Vodonosnik
Daruvar	D-1	43,5	594	422	6,74	81,95	22,90	12,15	3,55	331,00	2,05	48,45	33,80	dolomit
	Batinjska rijeka-0	18,2	652	463		87,9	40	1,4	0,7	413	2,9	14,6	5,3	dolomit
Hrvatsko zagorje <sup>1</sup>	Krapinske toplice	41,8	519	369	7,15	54,90	30,70	11,40	3,30	296,30	3,10	37,30		dolomit, vulkaniti?
	Stubičke toplice	53,9	627	445	6,98	66,90	25,40	25,30	6,30	281,80	12,10	88,30		
	Tuheljske toplice	32,8	623	442	7,32	63,80	36,90	11,30	3,00	367,90	3,50	37,60		
Balikesir (Turska) <sup>2</sup>	Ekşidere - 1	42,7		327	7,26	51,40	13,00	12,00	2,00	192,00	9,00	17,00	31,00	gnajs, mramor, granodiorit, vapnenac
	Manyas-1	49,8		1339	6,57	140,50	10,50	260,00	29,60	497,00	278,00	84,00	39,00	
	Manyas-2	34,4		852	6,87	140,40	10,60	89,00	10,80	439,00	85,00	44,00	33,00	
British Columbia (Kanada) <sup>3</sup>	Radium 1-2	44,0		828	6,69	150,00	33,20	14,90	3,27	217,00	13,20	356,00	38,00	dolomit, vapnenac
	Fairmont 10-2	46,7		2277	6,25	451,00	107,00	29,00	5,50	685,00	34,00	929,00	35,30	
	Lussier Canyon 7-2	43,2		2937	7,07	115,00	24,80	979,00	10,60	222,00	1400,00	148,00	21,30	
Diyadin (Turska) <sup>4</sup>	Kusburnu Cermik	64,0	3662	1683	6,45	172,00	76,80	146,00	68,90	891,00	116,00	122,00	63,30	razlomljeni vapnenci i mramori
	Hidir Cayir	45,0	3200	3295	7,36	360,00	65,00	364,00	59,00	2013,00	192,00	141,00	65,00	
Gabes (Tunis) <sup>5</sup>	Gabes-22	44,0		3990		500,00	97,00	585,00	80,00	183,00	1065,00	1135,00	33,00	pješčenjaci, okršeni vapnenci
Jelenia Gora - Cieplice (Poljska) <sup>6</sup>	Ladek-2	43,9		200	9,40	3,40	0,10	47,10	1,00	60,00	5,29	25,90	44,60	granit, gnajs, škriljavci
	Cieplice-1	86,7		620	8,70	8,42	0,82	160,00	4,84	164,70	43,31	162,30	42,50	
Jowshan (Iran) <sup>7</sup>	Jowshan	43,0	1474	1277	6,68	159,30	45,00	158,00	13,70	411,00	107,20	355,00	36,40	pješčenjak, šejl, vapnenac, konglomerat, gips
Kirkgecit (Turska) <sup>8</sup>	Kirkgecit-1	48,0	620	440	8,90	5,29	0,05	142,57	1,70	97,60	35,00	185,00	28 ili 46	vapnenci
	Kirkgecit-4	12,0	672	477	7,68	122,71	20,89	14,88	0,91	537,00	17,00	25,00		
Kirşehir (Turska) <sup>9</sup>	Kirşehir-1	48,0	1326	1096	6,43	182,40	18,30	63,10	11,40	444,60	56,40	269,30	50,70	mramor, vapnenac
	Kirşehir-2	15,0	478	339	7,29	64,90	10,40	9,30	0,80	205,20	13,40	9,90	25,50	
Marmara (Turska) <sup>10</sup>	Fatih Camesi	13,5	605	430	7,31	117,6	23,10	17,20	4,20	372,0	14,27	28,43	9,51	škriljavci, vapnenci
	Vakıfbahçe	45,9	560	398	7,15	56,00	27,51	20,02	4,04	340,00	3,00	59,10	19,19	

Pachuca (Meksiko) <sup>11</sup>	Tellez-4	40,0	700	616	7,90	44,00	25,00	61,00	14,00	342,00	63,00	34,00		vulkaniti (andezit, trahandezit, bazalt)
	Tellez-6	45,0	860	690	7,90	52,00	32,00	102,00	14,00	191,00	121,00	163,00		
	Arras	50,0	2200	1800	8,10	198,00	53,00	300,00	32,00	137,00	67,00	1044,00		
Tianshui (Kina) <sup>12</sup>	Tianshui-3	15,2	563	281	7,54	69,90	9,90	39,20	1,50	250,20	11,30	44,40	24,20	gnajs, karbonati
	Tianshui-13	49,3	1860	930	7,71	115,10	1,20	353,30	11,70	57,90	71,60	598,70	27,60	
Viterbo (Italija) <sup>13</sup>	Viterbo-5	19,3	727	516	6,74	93,60	22,00	36,00	42,00	441,40	17,70	22,70	60,00	karbonati
	Viterbo-17	53,2	3320	2357	6,18	710,00	152,20	26,70	29,50	1043,20	17,50	1589,00	49,00	

IZVORI:

<sup>1</sup> Marković i dr., 2015

<sup>5</sup> Makni i dr., 2013

<sup>8</sup> Sanliyuksel & Baba, 2011

<sup>11</sup> Huizar - Alvarez, 1997

<sup>2</sup> Mutlu & Kiliç, 2009

<sup>6</sup> Porowski & Dowgiało, 2009

<sup>9</sup> Pasvanoglu & Gültekin, 2012

<sup>12</sup> Wen i dr., 2012

<sup>3</sup> Allen i dr., 2006

<sup>7</sup> Mohammadi & Parizi, 2013

<sup>10</sup> Tut Haklidir, 2013

<sup>13</sup> Piscopo i dr., 2006

<sup>4</sup> Pasvanoglu, 2013

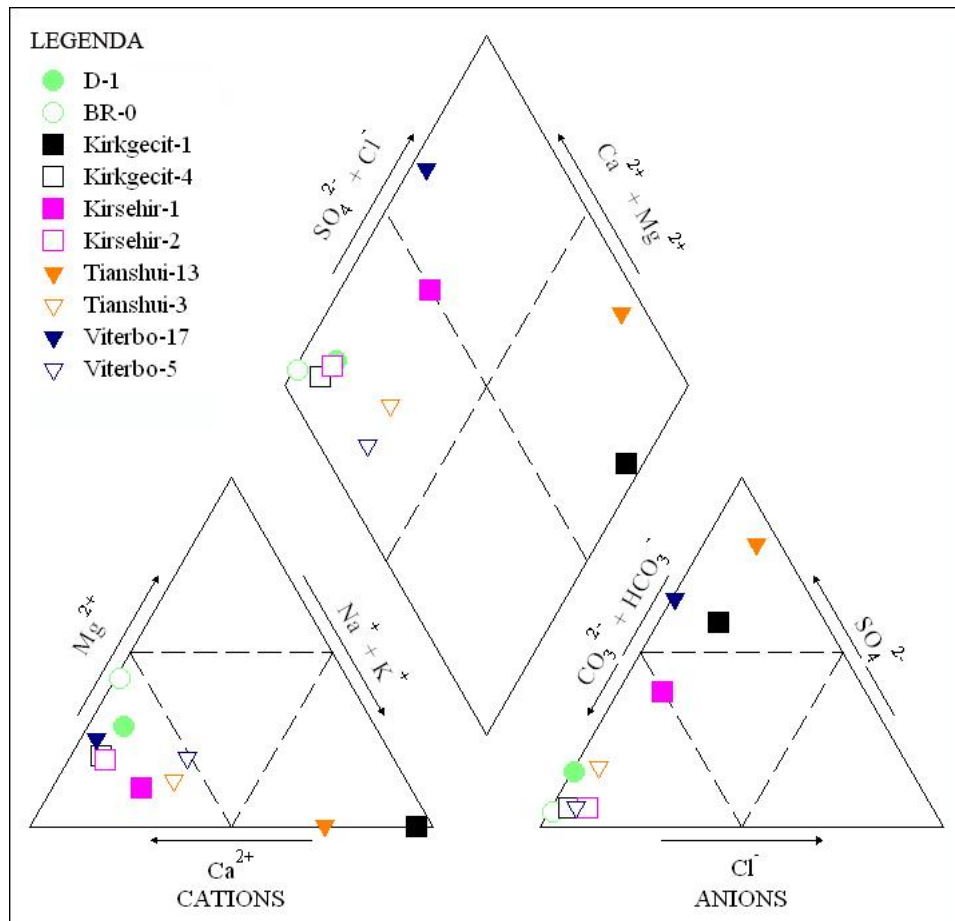
xy

različite vrijednosti u <sup>8</sup>

xy

izračunato iz EC (TDS = EC \* 0,71)

Druga je veoma interesantna pojava da geotermalne vode iz trijaskih vodonosnika u Hrvatskoj najviše nalikuju hladnim vodama koje izvire u sklopu drugih geotermalnih lokaliteta, gledano globalno (Slika 6.25.). Zbog toga je odlučeno da se zasebnim Piperovim dijagramom prikažu samo ona promatrana izvorišta iz Tablice 6.13. za koja su objavljeni kemijski sastavi i hladnih i termalnih voda (Slika 6.26.).



Slika 6.26. Piperov dijagram odabranih voda s lokaliteta prikazanih u Tablici 6.13.

Punim su znakovima prikazane termalne vode u rasponu temperatura 43.5-53.2 °C, a praznim simbolima hladne vode (12.0-19.3 °C) koje izvire u sklopu geotermalnih lokaliteta. Na gornjem dijelu dijagrama koji zajedno prikazuje i anione i katione može se uočiti da samo termalna voda iz Daruvara ima kemijski sastav sličan hladnoj vodi iz svojeg područja (uzorku BR-0, odnosno hladnoj vodi koja izvire na razini nula u kamenolomu dolomita Batinjska rijeka, sjeveroistočno od izvorišta). Njen kemijski sastav je općenito sličan i hladnim vodama odabranih geotermalnih lokaliteta iz drugih dijelova svijeta gdje su razvijeni hidrotermalni sustavi u karbonatima. Uočava se da termalne vode sličnih temperatura kao daruvarske imaju sastav bogatiji sulfatnim i kloridnim anionima te natrijevim kationima u odnosu na hladne vode, što u Daruvaru nije slučaj.

Zbog izuzetne sličnosti kemijskog sastava hladne i termalne vode na daruvarskom području, njihovi su kemijski sastavi uneseni u program AquaChem tvrtke Schlumberger kako bi se dobio izvještaj o utvrđivanju stijene iz koje voda potječe na temelju omjera pojedinih aniona, kationa, SiO<sub>2</sub> te ukupne količine otopljenih tvari (tzv. *Rock Source Deduction Report*). Izvještaji su načinjeni za vode iz prirodnih izvora (Ivanovog i Antunovog

vrela), vodu iz bušotine D-1 te hladnu vodu iz kamenoloma Batinjska rijeka. Rezultati za sve tri termalne vode se podudaraju, što je u skladu sa svim do sada iznesenim informacijama koje jednoglasno pokazuju da isti geotermalni vodonosnik napaja prirodno geotermalno izvorište u Julijevom parku i sve postojeće bušotine. U odnosu na hladnu vodu, koja je vrlo sličnog kemijskog sastava, ipak postoje razlike.

Prema sadržaju otopljenog  $\text{SiO}_2$  za geotermalne vode je utvrđeno da je moguća prisutnost hidrotermalne aktivnosti, dok za vodu iz Batinjske rijeke hidrotermalna aktivnost nije prisutna. Dok kemijski sastav hladne vode nedvosmisleno pokazuje da je posljedica otapanja karbonata, kod geotermalnih voda prisutno je i trošenje silikata, najvjerojatnije albita. Prema omjeru kalcijevih i magnezijevih kationa kod hladne vode ponovno nedvosmisleno dominira otapanje dolomita, a kod geotermalnih trošenje vapnenaca i dolomita. Prema odnosu natrijevog kationa i kloridnog aniona utvrđeno je da ni jedna od voda nije sudjelovala u otapanju halita, a prema omjeru kalcijevog kationa i sulfatnog aniona da nije bilo ni otapanja gipsa. To je sasvim očekivano, jer takvih naslaga ni nema na prostoru Daruvara i istočnog zaleđa. Kompletni izvještaji za četiri analizirane vode mogu se pronaći u Prilogu 7. Ovdje će se samo konstatirati da veći broj parametara ukazuje da hladna voda sudjeluje samo u otapanju dolomita, dok geotermalna sudjeluje i u trošenju silikata. S obzirom da se dolomiti u području prihranjivanja nalaze na površini, dok se silikati u sedimentnim, magmatskim i metamorfnim stijenama nalaze na mnogo većoj dubini, ovi podatci posredno pokazuju da hladna voda cirkulira u sklopu plićeg cirkulacijskog sistema, dok se geotermalna spušta dublje, do silikata, te se pod utjecajem geotermalnog gradijenta zagrijava. Na izvorištu se pojavljuje zagrijana, ali i dalje vrlo slična hladnoj vodi.

Jedina geotermalna voda u Tablici 6.13. koja nalikuje daruvarskoj je ona iz izvora Vakifbahçe geotermalnog lokaliteta Marmara, opisanog u Tut Haklidir (2013) koja također nalikuje na hladnu vodu (izvor Fatih Camesi) koja izvire u njejoj blizini (tamnozeleni kvadrati na Slici 6.25.). Druga sličnost s Daruvarom je da hladne vode na ovim lokalitetima imaju veću količinu otopljenih tvari, dok je najčešće obrnuto i u geotermalnim se vodama pojavljuju visoke koncentracije otopljenih tvari. Tut Haklidir (2013), kao i autori koji su proučavali sustav Changel (Mohammadi i dr., 2010), iz ovakvih podataka zaključuju da su geotermalne vode pri izlasku na površinu izložene miješanju s hladnijim vodama i to s izrazito visokim udjelima: Tut Haklidir (2013) navodi da čak 70 % izvorske vode čini hladna voda, dok Mohammadi i dr. (2010) navode i do 83 %.

Zbog izuzetne sličnosti daruvarskih voda s lokalitetom Marmara odlučeno je da se napravi izračun omjera miješanja geotermalnih i hladnih voda. Metodologija je preuzeta iz Gupta & Roy (2007), a zasniva se na rješavanju dviju jednadžbi s trima nepoznicama, dok su svojstva koja se povezuju entalpija i koncentracija otopljenog SiO<sub>2</sub>.

Ovaj je problem riješen na dva načina: sukcesivnim rješavanjem jednadžbi i grafičkim rješavanjem sustava jednadžbi te su u oba slučaja dobiveni nevjerodostojni rezultati. Budući da su kao ulazni podatci za krajnje geotermalne članove pri miješanju korištene temperature dobivene kemijskom geotermometrijom, dakle 75 °C kao jedan i 90 °C kao drugi krajnji geotermalni član, jasno je da nije moguće govoriti o pravom modelu miješanja. No, bez takvih pretpostavki ne bi bilo moguće riješiti sustav jednadžbi.

Sukcesivnim rješavanjem jednadžbi je dobiven udio hladne vode u izvorskoj od 47 do 58%, ovisno o geotermometrijom procijenjenoj temperaturi vodonosnika, ali u tom slučaju odgovarajuće koncentracije SiO<sub>2</sub> su veće nego bi bila njegova topljivost pri navedenim temperaturama (što nije moguće). Grafičkim rješavanjem sustava dobiven je rezultat da je udio hladne vode 7.5% ( $X = 0.075$ ), a odgovarajuća temperatura krajnjeg geotermalnog člana 41 °C, odn. niža negoli na izvorištu, što je također nemoguće. Dakle, za ponuđeni raspon vrijednosti temperatura krajnjih geotermalnih članova koji je dala geotermometrija ovaj sustav jednadžbi ima matematičko rješenje, ali ono nema nikakvu praktičnu vrijednost. Iz toga slijedi zaključak da koncentracija SiO<sub>2</sub> u vodi Ivanovog vrela nije funkcija temperature/entalpije, već neke druge pojave, kao što je, primjerice, trošenje albita, navedeno u potpoglavlju 6.5. i Prilogu 8. Cjeloviti prikaz rješenja modela miješanja prema Gupta & Roy (2007) nalazi se u Prilogu 10.

## **6.10. Geokemijsko modeliranje**

Geokemijsko modeliranje u vodenim sustavima temelji se na pretpostavci da su otopljene ionske vrste u ravnoteži (Plummer, 1992). Kvantificiranje procesa miješanja i kemijskih reakcija u podzemnim vodama može se načiniti pomoću standardnih geokemijskih programa kao što su NETPATH\_WIN (El-Kadi i dr., 2010) i PHREEQCI (Parkhurst & Appelo, 1999). Postoje dvije metode pomoću kojih se mogu kvantificirati procesi miješanja različitih tipova voda, a to su:



- "*Forward*" modeliranje tj. modeliranje prema naprijed - izračunavanje udjela dvaju poznatih početnih članova u hipotetskom krajnjem članu;
- "*Inverse*" modeliranje tj. inverzija - izračunavanje udjela hipotetskih početnih članova iz poznatog krajnjeg člana. Inverznim se geokemijskim modeliranjem pokušavaju definirati kemijske promjene koje se javljaju u vodi tijekom podzemne cirkulacije (Appelo & Postma, 2005).

S obzirom na kemijska i geotermijska svojstva geotermalne vode na području Julijevo parka, pretpostavljeno je da je miješanje geotermalne i hladne vode jedan od glavnih procesa koji određuje njihova hidrogeokemijska svojstva. Pomoću geokemijskog programa NETPATH\_WIN (El-Kadi i dr., 2010) učinjeno je modeliranje prema naprijed ("*Forward*"), a pomoću PHREEQCI (Parkhurst & Appelo, 1999) inverzija ("*Inverse*"). Oba modela su načinjena da bi se smanjila nesigurnost u dobivenim rezultatima. Kao ulazni parametri za oba su modela korišteni fizikalno-kemijski i kemijski podatci mjereni na terenu te indeksi saturiranosti specija koji su izračunati na temelju kemijskog sastava voda pomoću programa WATEQ (sastavni dio programa NETPATH\_WIN).

Prilikom modeliranja prema naprijed kao dva početna člana uzeti su:

- uzorak vode koja izvire na razini nula u kamenolomu dolomita Batinjska rijeka (kao predstavnik "hladne vode" jer nije pod utjecajem geotermalne vode)
- geotermalna voda iz bušotine D-1 (kao predstavnik geotermalne vode budući da je u prethodnim potpoglavljima utvrđeno da je ona pod najmanjim utjecajem atmosferskih prilika i meteorske vode)

Modeliranjem prema naprijed se, dakle, traži hipotetski član koji je nastao njihovim miješanjem te se taj član uspoređuje sa stvarnim vodama daruvarskog izvorišta kako bi se uvidjelo postoji li voda koja nalikuje hipotetskom članu.

Rezultat miješanja dviju otopina različitih kemijskih karakteristika je linearna promjena koncentracija konzervativnih elemenata u korelaciji s omjerom miješanja otopina. To znači da je koncentracija konzervativnih elemenata u mješavini dviju otopina određena isključivo njihovim koncentracijama u početnim članovima i omjerom miješanja. Kao konzervativni element uzimaju se kloridi jer nisu podložni kemijskim reakcijama, a dobri su pokazatelji svježije infiltrirane vode (Asta et al., 2012), što dobro odgovara i situaciji Daruvarskog geotermalnog vodonosnika.

U slučaju inverzije isti navedeni članovi su krajnji članovi, a izvorska ili voda zdenca i šahtova je početna voda. Princip je sličan prethodnom modeliranju, međutim, ovo modeliranje omogućuje kontroliranje i ispravljenje analitičkih grešaka, jer se može uračunati prijenos mase. Prijenos mase znači koliko mmol/L nekog spoja/elementa se mora dodati ili oduzeti da bi se dobila otopina traženog kemijskog sastava. Bez obzira koja metoda modeliranja se koristi, rezultati se uspoređuju s originalnim mjerenim podacima radi kalibracije. Prihvaćaju se samo oni rezultati modela koji daju početne i krajnje članove koji odgovaraju geotermalnim i hladnim vodama s daruvarskog područja.

Rezultati modeliranja prikazani u Tablici 6.14. ukazuju da je najveći utjecaj "hladne" vode na Hladnom zdenacu, slijede šahtovi Š-3 i Š-1, a na izvorima su modeli ukazali na izviranje geotermalne vode.

Tablica 6.14. Rezultati geokemijskog modeliranja

Vrsta modeliranja	MODELIRANJE				INVERZIJA			
Korišteni program	NETPATH_WIN				PHREEQCI s prijenosom masa			
Objekt	Ivan i Antun	Zdenac	Š-1	Š-3	Ivan i Antun	Zdenac	Š-1	Š-3
Udio "hladne" vode (%)	0	15-38	4-25	14-32	0	15-37	4-25	14-33
Udio geotermalne vode (%)	100	62-85	96-75	68-86	100	63-85	96-75	67-86

Budući da i ovaj model miješanja, kao i model naveden u prethodnom poglavlju i prikazan u Prilogu 10, ukazuju da na prirodnim izvorima nema izrazitog miješanja s hladnom vodom, a na temelju već prije opažanih fenomena, može se reći da je kemizam voda Antunovog i Ivanovog vrela posljedica geokemijskih procesa kao što su otapanje karbonata, trošenje silikata, kationska izmjena, taloženje karbonata i Fe oksid/hidroksida itd. Nasuprot tome, u vodama zdenca i šahtova kemizam je posljedica miješanja hladne vode iz aluvijalnog vodonosika i litavaca i geotermalne vode.

### 6.11. Glavne spoznaje dobivene hidrogeokemijskim istraživanjima

Utvrđena su fizikalno-kemijska obilježja voda uzorkovanih na prirodnom izvorištu geotermalne vode u Daruvaru. One su hipertermalne, s temperaturama do 50 °C.

Prema sastavu glavnih aniona i kationa utvrđeno je da je litološki sastav vodonosnika vapnenačko-dolomitni. Isto tako, s obzirom na povremene promjene tipa vode na samom izvorištu, kao i rezultate geokemijskog modeliranja, uočava se postojanje miješanja geotermalne i suvremene meteorske vode na prostoru izvorišta, što je vjerojatno posljedica tektoniziranosti.

Povećane koncentracije iona željeza i amonijevog iona u geotermalnoj vodi pripisuju se svojstvima dolomitnog vodonosnika i reduktivnim uvjetima koji u njemu vladaju, što je i pokazano snimanjem kamerom jer se jasno vide brojni kristali pirita. Kontaktom geotermalne vode s aeriranom meteorskom vodom ili atmosferom dolazi do oksidacije željeza i taloženja u obliku oksihidroksida i karbonata, što pokazuje i rendgenska difraktometrija na sedimentu taloženom iz otopine.

Kemijski sastav vode korišten je i za geotermometriju koja je pokazala da se ekvilibracija geotermalne vode s vodonosnikom odvijala pri temperaturama od 70-95 °C, odnosno da je voda u vodonosniku toplija nego što je slučaj na izvorištu.

Odsutnost tricija upućuje na zaključak da su geotermalne vode submoderne, dok radiokarbonsko datiranje pokazuje starost između 15 i 6 tisuća godina s uračunatom rezervoarskom korekcijom za karbonate. Taj je raspon bilo moguće ograničiti na temelju koncentracija stabilnih izotopa kisika te je vrijeme prihranjivanja voda koje se u današnje vrijeme pojavljuju na izvorištu određeno na devet tisuća godina prije sadašnjosti. Iz omjera stabilnih izotopa vodika i kisika u vodama utvrđeno je da se prihranjivanje odvija iz oborine.

## 7. NUMERIČKO MODELIRANJE

Konceptualni model daruvarskog hidrotermalnog sustava implementiran je u program HYDROTHERM Interactive HTI 3.1. (Kipp i dr., 2008) kako bi se modelirao tok fluida i topline. Svrha ovog dijela disertacije je, dakle, numeričkom simulacijom provjeriti konceptualni model predložen za područje istraživanog sustava. Pri inicijalnim simulacijama uneseni su svi parametri prikupljeni tijekom istraživanja za ovaj rad: temperature, geotermalni gradijent, toplinske vodljivosti i kapaciteti, vrijeme zadržavanja vode u vodonosniku, a oni koji nisu prikupljeni su aproksimirani prema vrijednostima iz literature. Model je nakon toga rafiniran promjenama parametara kako bi se temperature vode na izvorištu što bolje približile realnima.

Treba naglasiti da je ova vrsta numeričke simulacije provedena po prvi puta za neki od hidrotermalnih sustava u Hrvatskoj te je stoga treba shvatiti kao polazište za budući razvoj preciznijih modela. Odabir korištenog softvera je također primjeren za izgradnju takvog simplificiranog početnog modela. HYDROTHERM je manje sofisticiran od drugih dostupnih numeričkih simulatora toka fluida i topline (npr. komercijalnih COMSOL, SHEMAT ili TOUGH), ali zahtijeva i manje ulaznih parametara te omogućuje rad na jednostavnim geometrijama, time smanjujući vrijeme izračuna, unatoč simulacijama tisuća godina funkcioniranja sustava (što je u skladu s vremenom zadržavanja koje je procijenjeno za geotermalne vode istraživanog sustava). Nedostatak ovog izbora je što program nema razvijenu grafiku (vizualizaciju rezultata) te nije interoperabilan s drugim programima.

### 7.1. Obilježja programa HYDROTHERM 3.1.

Program HYDROTHERM 3.1. simulira tok podzemne vode u jednofaznim i dvofaznim sustavima u tri dimenzije te tok toplinske energije koja se prenosi istim fluidom. Radi se o „open source“ softveru razvijenom od strane USGS-a (United States Geological Survey), autora Kipp i dr. (2008), na temelju prethodnih verzija, uz povećanje sposobnosti da se razvije numerički model koji prikazuje realne uvjete. Opremljen je i grafičkim sučeljem koje omogućuje da se model u dvije dimenzije razvija interaktivno (uključujući postavljanje

fizičkih parametara, početne i granične uvjete), te potprogramom za obradu i prikaz dobivenih rezultata.

Parcijalne diferencijalne jednadžbe upravljaju modelom na način (1) da se izjednači protok vode (dobivene kombiniranjem zakona očuvanja mase u tekućim i plinovitim fazama sa Darcyjevim zakonom toka u poroznom mediju) i (2) da se prenosi toplinska energija (dobivene kombinacijom zakona očuvanja entalpije za fluidne komponente i porozni medij). Ove dvije jednadžbe su povezane preko zavisnosti prijenosa topline konvekcijom od brzine toka fluida u poroznom mediju te preko zavisnosti gustoće i viskoznosti tekućine od tlaka i temperature. Jednadžbe toka vode i topline se u simulatoru rješavaju numerički, kako su opisali Faust & Mercer (1982).

Treba naglasiti da u softveru postoje ograničenja u smislu izračuna profila tlaka i temperature. Kod je namijenjen simuliranju hidrotermalnih sustava s temperaturama u rasponu 0 do 1200 °C i tlakovima od  $5 \cdot 10^4$  Pa (0,5 atm) do  $1 \cdot 10^9$  Pa (104 atm), iako postoje i neka ograničenja unutar ovog raspona vrijednosti (npr. ne može simulirati sustav s visokim tlakom i niskom temperaturom). Nadalje, što se tiče strujanja u medijima s pukotinskom poroznošću, protok je realno predstavljen samo ukoliko je razmak između pukotina malen u odnosu na veličinu hidrotermalnog sustava.

Za diskretizaciju područja (domene) i vremena simulacije program koristi metodu konačnih razlika. Numerička rješenja se dobivaju istodobno za primarne zavisne varijable (tlak i entalpiju), a zatim za srednje zavisne varijable (temperaturu, zasićenost, gustoću, viskoznost i brzinu toka). Vrijeme simulacije postavlja korisnik prije ili tijekom provedbe. U različitim vremenima simulacije moguće je postaviti različite rubne uvjete, međutim, granica treba biti istog tipa (konstantna tijekom vremena, varira u vremenu). Budući da su jednadžbe toka fluida i prijenosa topline međusobno vrlo zavisne i nelinearne (jer stupanj zasićenja, gustoća i viskoznost fluida izrazito variraju u zavisnosti od tlaka i entalpije), potreban je robustni nelinearni algoritam za rješavanje jednadžbe metodom konačnih razlika. Svako numeričko rješenje jednadžbi koje upravljaju modelom će sadržavati pogrešku različitu od nule, koja se svakom iteracijom smanjuje.

Za rješavanje sustava nelinearnih jednadžbi metodom konačnih razlika za svaki vremenski korak koristi se Newton - Raphsonov algoritam (Stoer & Bulirsch, 1993). Jednadžbe toka fluida i prijenosa topline se istovremeno rješavaju za tlak i entalpiju na svakom čvoru. Svako rješenje algoritma prolazi tri testa usklađenosti kako bi promjene tlaka i entalpije fluida ostale unutar parametara koje je korisnik odabrao. Parametre treba pažljivo odabrati, te su u

konkretnoj primjeni na daruvarski hidrotermalni sustav korišteni parametri preporučeni od stručnjaka koji su razvili program. Područje istraživanja je prostorno diskretizirano na prostorno centrirane ćelije čiju veličinu definira korisnik. Ovisno o izboru mreže koja će se koristiti, mogu nastati komplikacije pri korištenju programa. U tom slučaju ograničenje proizlazi iz upotrebe metode konačnih razlika za aproksimaciju jednadžbi u vremenu i prostoru. Na primjer, ako je konduktivna toplinska vodljivost niska, veličina ćelije mora biti smanjena kako bi se smanjila numerička disperzija rezultata. To podrazumijeva veću diskretizacija modela i posljedično povećanje vremenskih koraka potrebnih za postizanje konvergencije modela.

Numerička implementacija početnih uvjeta je jednostavna. Vrijednosti tlaka i entalpije za početni vremenski korak postavlja korisnik. Distribucija početnih vrijednosti može se razlikovati od čvora do čvora ili biti jedinstvena za svaki redak i stupac. Dodatno, raspodjela hidrostatskog tlaka može se podesiti navodeći samo tlak u gornjem dijelu modela. Isto se može učiniti za entalpiju: odredi se temperatura na gornjem dijelu i odgovarajući geotermalni gradijent.

Između ostalog, moguće je koristiti različite granične uvjete:

- Zadani tlak, temperaturu ili entalpiju: u stvarnosti su granični uvjeti tlak i/ili entalpija (temperatura zadana od strane korisnika se konvertira u entalpiju). Zadane vrijednosti tlaka i/ili entalpije zamjenjuju vrijednosti izračunate iz jednadžbi toka fluida i topline za one ćelije koje predstavljaju granicu domene. Ti su uvjeti stalni tijekom vremena.
- Konstantni toplinski tok: moguće je modelirati konstantni toplinski tok koji ulazi u domenu ili je napušta (ukoliko ulazi ima pozitivan predznak, ukoliko izlazi negativan). Zbog ograničenja softvera ova se granica može primijeniti isključivo na donjoj granici domene; uvjet je konstantan za vrijeme simulacije.
- Prihranjivanje padalinama: na gornjoj granici modela moguće je specificirati prihranjivanje oborinama na godišnjoj razini kao i temperaturu oborine. Na taj način se izračunava entalpija i gustoća prihranjenog fluida. Nije moguće unijeti raspored oborine po mjesecima, kao ni evapotranspiraciju.
- Istjecanje: ovaj granični uvjet je promjenjiv tijekom vremena jer ovisi o izračunatom tlaku, odnosno razini podzemne vode. Na taj način je određeno istječe li voda iz vodonosnika na površinu ili ne.

- Prihranjivanje/istjecanje: za razliku od prethodnog graničnog uvjeta, ovaj omogućuje ne samo da voda istječe ili ne istječe iz sustava na pojedinom dijelu modela u određenim vremenima simulacije, već i da se odvija infiltracija, ovisno o tlakovima u podzemlju.

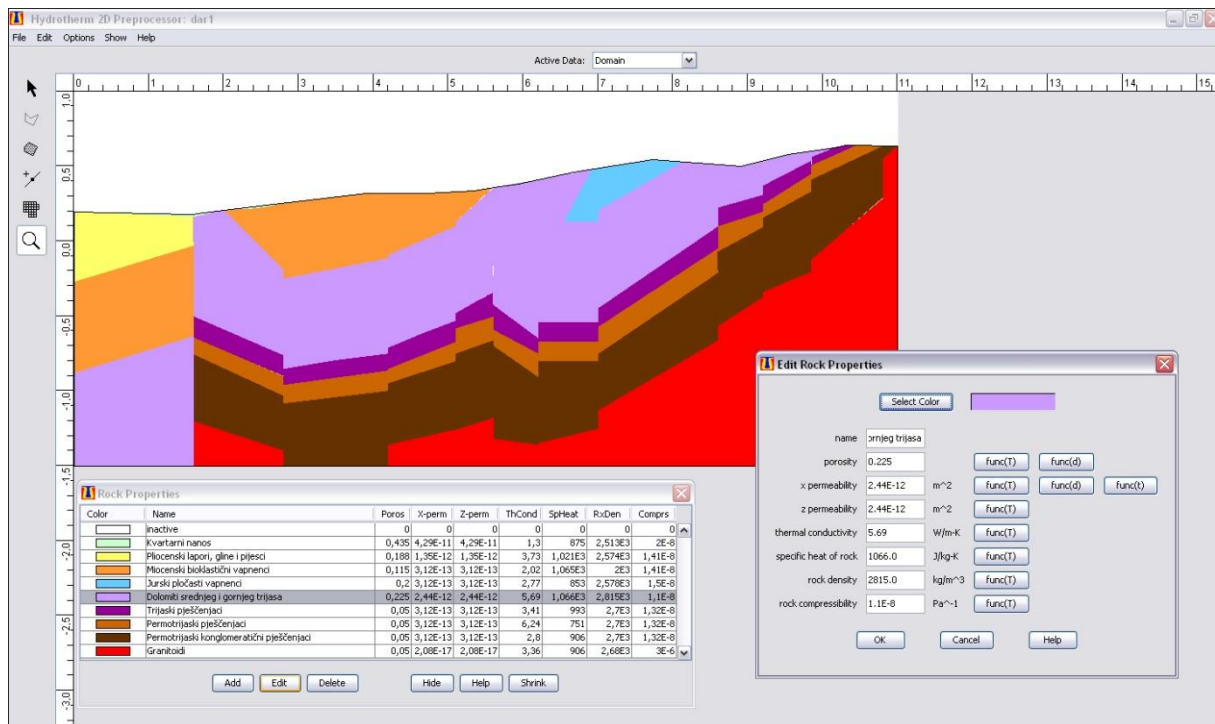
Također, u tom kontekstu treba spomenuti mogućnost da se u model unese crpljenje/utiskivanje vode u pojedinoj ćeliji. Ćelija koja predstavlja izvor može biti dodana simulaciji i tako postati lokacija sa specificiranom količinom i temperaturom istjecanja/crpljenja vode. Obrnuto se može napraviti ukoliko postoje upojni zdenci. Ovaj tip uvjeta je vrlo koristan za simulaciju aktivnih zdenaca unutar područja koje pokriva model.

Program HYDROTHERM je prema dostupnoj literaturi do sada korišten za regionalne simulacije dvofaznog hidrotermalnog sustava vezanog uz vulkan Lassen Peak u SAD-u (Ingebritsen & Sorey, 1985), simulacije rada geizira (Ingebritsen & Rojstaczer, 1993; Ingebritsen & Rojstaczer, 1996), simulacije hidrotermalnih sustava na Marsu (Harrison & Grimm, 2002; Rathbun & Squyers, 2002), simulacije toka podzemne vode, prijenosa topline i položaja vodonosnih slojeva u vulkanskim okolišima (Hurwitz i dr., 2003) i velikim sedimentacijskim bazenima (Pola, 2013) te simulacije hidrotermalnih sustava nastalih kao posljedica impakata (Abramov & Kring, 2004; Sanford, 2005).

## 7.2. Inicijalni model

### 7.2.1. Početni i granični uvjeti

Prvi je korak bila digitalizacija geološkog konceptualnog modela (Slika 7.1.) uz nužna pojednostavljenja (usp. Slika 5.1.)



Slika 7.1. Izgled interaktivnog sučelja programa HYDROTHERM s otvorenim prozorima za unos podataka

Geološke jedinice u matematičkom modelu interpretirane kao devet modeliranih jedinica. Njihovi nazivi i obilježja navedeni su u Tablici 7.1.



Tablica 7.1. Modelirani slojevi u inicijalnoj verziji modela

JEDINICA	LITOLOGIJA	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (J/m <sup>3</sup> K)(x10 <sup>6</sup> )	$a$ (m <sup>2</sup> /s)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C$ (J/kgK)	$n$ (%)	$k$ (m <sup>2</sup> )	$c$ (Pa <sup>-1</sup> )
1	kvartarni šljunci i pijesci s promjenjivim udjelom praha	1,3	2,20	0,59	2513	875	43,5	4,29E-11	2,00E-08
2	miocenski i pliocenski lapori, prahovi i gline	3,73	2,63	1,40	2574	1021	18,8	1,35E-12	1,41E-08
3	miocenski bioklastični vapnenci	2,02	2,13	0,95	2000	1065	11,5	3,12E-13	1,41E-08
4	jurski pločasti vapnenci	2,77	2,20	1,26	2578	853	20,0	3,12E-13	1,50E-08
5	gornjo- i srednjotrijaski dolomiti	5,69	3,00	1,90	2815	1066	22,5	2,44E-12	1,10E-08
6	donjotrijaski pješčenjaci	3,41	2,58	1,32	2700	993	5,0	3,12E-13	1,32E-08
7	permotrijaski pješčenjaci	6,24	2,68	2,33	2700	751	5,0	3,12E-13	1,32E-08
8	permotrijaski konglomeratični pješčenjaci	2,80	2,03	1,39	2700	906	5,0	3,12E-13	1,32E-08
9	granitoidi (basement)	3,36	2,43	1,38	2680	906	5,0	2,08E-17	1,64E-08

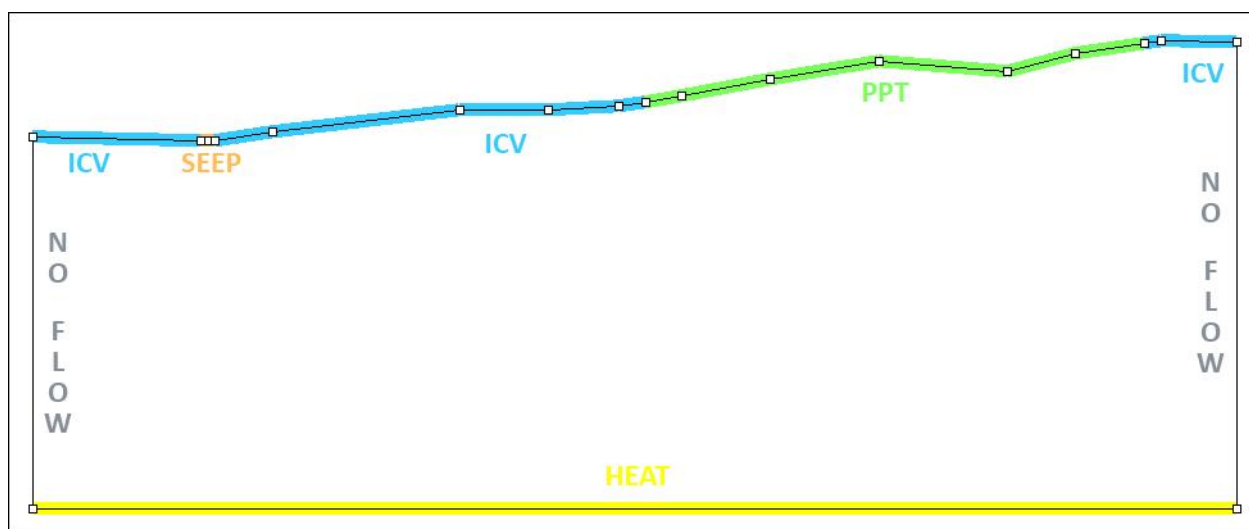
Izvori:  $\lambda$ ,  $C_p$  i  $a$  mjereno u ovom istraživanju;  $n$  iz kompozitnog loga bušotine Dar-1 za 3 i 5, ostale jedinice aritmetička sredina Domenico & Schwartz (1998), Faccenda (2007) i Vosteen & Schellschmidt (2003);  $k$  - iz transmisivnosti za 5, iz hidrauličke vodljivosti za 1 (računato za vodu od 60°C), ostalo iz Domenico & Schwartz (1998);  $c$  za sve jedinice Faccenda, 2007.

Što se tiče geometrije, modelirani sustav ima dužinu 11 kilometara ( $x$ ), a visinu ( $z$ ) 2.2 kilometra. Budući da je predviđen za dvodimenzionalnu simulaciju, treća dimenzija nije definirana, a simulator kao treću dimenziju koristi  $y=1$  (Kipp i dr., 2008). Budući da su kao jedinica odabrani kilometri, širina profila ( $y$ ) pri simulaciji iznosi jedan kilometar.

Početni su uvjeti postavljeni tako da je raspored tlakova hidrostatski, a tlak na površini je jednak standardnom atmosferskom tlaku (101 325 Pa). Temperatura je na površini postavljena na 13 °C, koliko iznosi prosječna temperatura u Daruvaru (Gajić-Čapka & Zaninović, 2008), a prema dubini se povećava u skladu s geotermalnim gradijentom. Odabran je geotermalni gradijent od 40 °C/km kakav je utvrđen na širem području Daruvara (v. 5.2.2.).

Jasno je da sve ove vrijednosti predstavljaju tek simplifikaciju realnog stanja jer unesene količine oborine ne padaju ravnomjerno na svim dijelovima terena gdje je moguća infiltracija, prosječna godišnja temperatura nije ista na cijelom profilu budući da istočno zaleđe Daruvara prelazi u gorski teren, a geotermalni gradijent modificiraju brojni činitelji (v. 5.1). Kao što je navedeno u opisu simulatora, on je namijenjen za regionalne analize te je upravo zato pogodan za primjenu s manjim brojem podataka, bez preciznog rasporeda temperatura i tlakova na površini i u podzemlju.

Nakon početnih definirani su i granični uvjeti kako slijedi.



Slika 7.2. Granični uvjeti u inicijalnoj verziji modela

Prema preuzetom geološko-hidrogeološkom konceptualnom modelu sustava (Slika 5.1.) prihranjivanje vodonosnika se odvija iz oborine, a navedeno pokazuje i sastav stabilnih izotopa. Područje prikladno za prihranjivanje (engl. precipitation influx; kratica programa PPT) dolomitnog vodonosnika predstavljaju dijelovi zaleđa na kojima izdanjuju tektonizirani trijaski dolomiti i jurski vapnenci. To je područje definirano na dijelu domene od  $x=6.66$  km do  $x=10.16$  km (zelena linija na Slici 7.2.), u skladu s konceptualnim modelom, na nadmorskim visinama od 420 do 636 m. Prema Gajić-Čapka & Zaninović (2008), godišnja količina oborine na tom području iznosi između 900 i 950 mm. Efektivna infiltracija na ovom

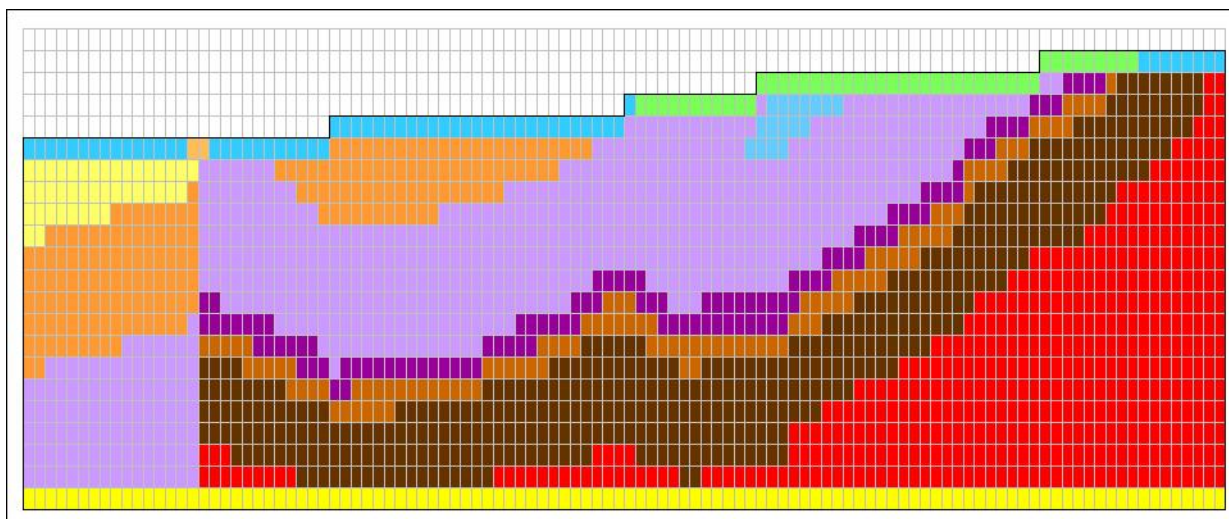
području nije poznata, međutim koristeći rezultate okolnih područja moguće je dobiti okvirnu vrijednost. Primjerice, u terenima gdje na površini prevladavaju neogenski sedimenti, godišnja infiltracija u kontinentskoj klimi iznosi oko 10% godišnje (Bačani, 2006). S druge strane, u dinaridskom kršu infiltracija može iznositi i 45-65% oborine (Bonacci, 2009). Kada se uzme u obzir da je zaleđe daruvara gorsko područje, svakako treba računati na smanjenu kontinentalnost i manju evaporaciju negoli u nizinskim dijelovima Slavonije. Isto tako, iako su na površini tektonizirane karbonatne stijene, one nisu okršene kao kredni vapnenci Dinarida. Slijedom takvog promišljanja, kao moguća je definirana efektivna infiltracija od 100 do 250 mm, no s obzirom na brzinu simulacije u programu HYDROTHERM testirano je prihranjivanje u rasponu od 10 do 500 mm godišnje.

Granični uvjet vrijednosti izračunatih iz početnih uvjeta (engl. values from initial conditions; kratica programa ICV) tlaka i temperature postavljen je duž gornje granice domene, isključujući područje prihranjivanja i područje prirodnog izvorišta (plava linija na Slici 7.2.).

Stalni toplinski tok (engl. heat flow; kratica programa HEAT) iz podine modela postavljen je na  $80 \text{ mW/m}^2$  što odgovara vrijednosti koju navode Horvath i dr. (2015), a tako je prikazana i u starijim radovima (usp. Slika 5.3.).

Površina procjeđivanja postavljena (engl. seepage face; kratica programa SEEP) je na lokaciji gdje se nalazi prirodno izvorište geotermalne vode u Julijevom parku u Daruvaru, na dijelu profila od  $x=1.55-1.65$  (narančasta linija na Slici 7.2.). Takav granični uvjet omogućuje izlazak fluida iz sustava zadržavajući entalpiju konstantnom (tj. održava stalnu temperaturu vode koja napušta sustav). Ovaj je uvjet odabran na konkretnoj lokaciji prvenstveno zato što činjenično stanje pokazuje da na tom mjestu voda prirodno izvire s relativno stalnom temperaturom od pedesetak stupnjeva. Osim toga, sva strukturna istraživanja pokazala su da u Julijevom parku postoji rasjedni kontakt vodonosnika i slabo propusnih tercijarnih sedimenata koji onemogućuje ili u znatnoj mjeri smanjuje tok geotermalne vode dalje prema zapadu. Time je uzrokovan i veliki kontrast propusnosti između naslaga u kontaktu te voda neminovno „odabire“ put manjeg otpora prema površini terena.

Lijeva i desna (zapadna i istočna) vertikalna granica domene postavljene su kao granice bez toka (engl. no flow; kratica programa NO FLOW), što zapravo i proizlazi iz njihovih nepovoljnih hidrauličkih parametara.



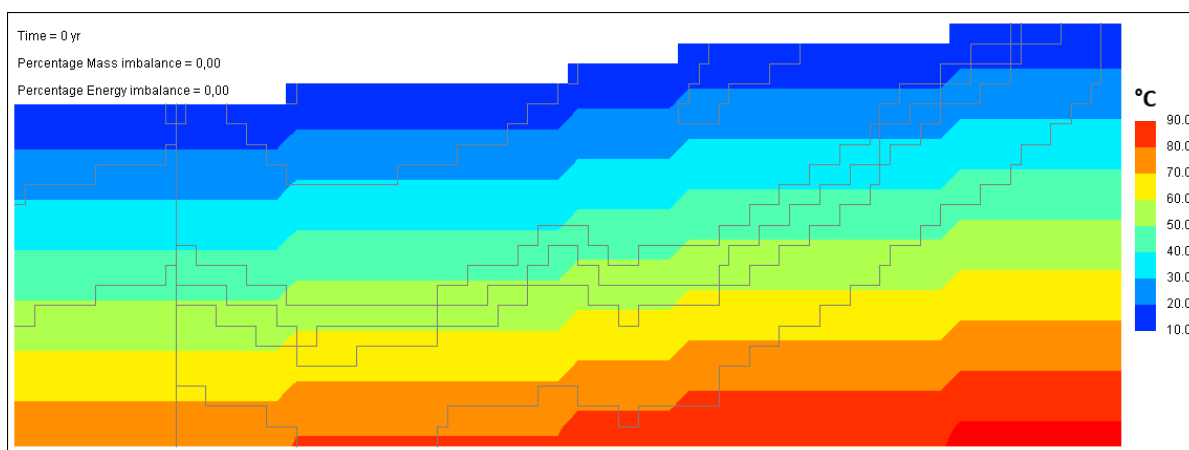
Slika 7.3. Diskretizirana domena u inicijalnoj verziji modela

Nakon postavljanja početnih i graničnih uvjeta provedena je diskretizacija domene. Odabrane su kvadratne ćelije sa stranicom 100 m, odn. 0.1 km čime je domena podijeljena na 110 stupaca i 25 redova. Diskretizirani model prikazan je na Slici 7.3. Valja primijetiti da se horizontalno i vertikalno mjerilo razlikuju te stoga ćelije u prikazu nisu kvadrati.

Odabrano je vrijeme simulacije od sto tisuća godina kako bi se uvidjelo može li se postići kvazistacionarno stanje sa što većim brojem mjerenih parametara u sklopu prihvaćenog konceptualnog modela.

### 7.2.2. Rezultati provedenih simulacija

Prva simulacija provedena je s opisanim početnim i graničnim uvjetima. Rezultat je bio iznenađujuć s obzirom na količinu unesenih „realnih“ parametara.

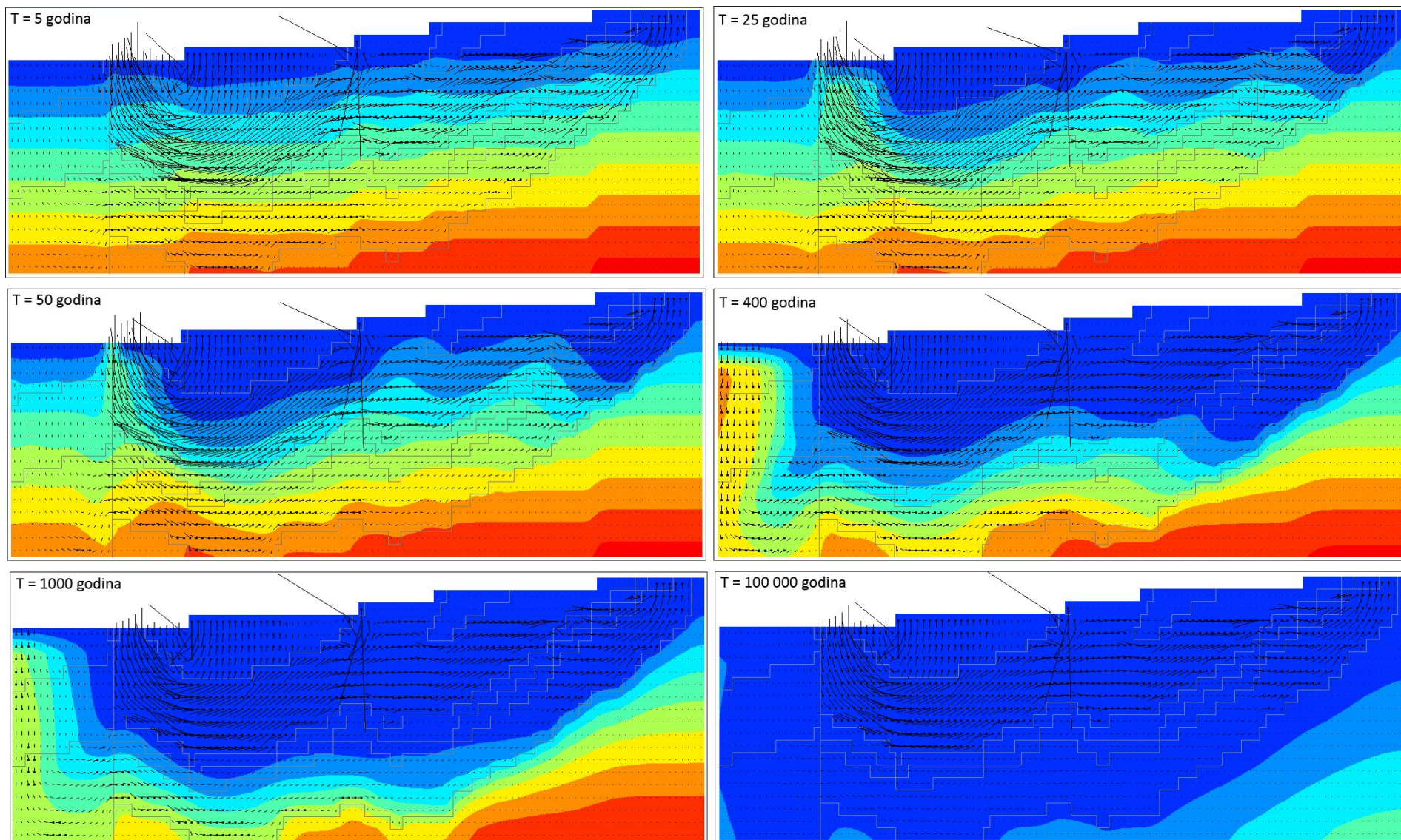


Slika 7.4. Raspored temperatura u vremenu  $T = 0$  (sive linije predstavljaju granice modeliranih jedinica)

Pokretanjem simulacije već nakon jedne godine funkcioniranja sustava dolazi do izviranja na području Daruvara, nakon pet godina počinje znatnije zagrijavanje na području daruvarskog izvorišta te se 25 godina nakon početka funkcioniranja hidrotermalnog sustava na izvorištu pojavljuje voda temperature 40-50 °C i nastavlja izvirati do otprilike 50. godine simulacije. Nakon toga započinje pothlađivanje cijelog sustava. Nakon 400 godina temperatura na izvorištu pada na prosječnu godišnju, nakon 1000 godina pothlađuje se cijeli površinski dio sve do dubine od 1 km, a do kraja simuliranog perioda od 100 000 godina cijela domena se ohladi na površinsku temperaturu (situacija u pojedinim vremenima simulacije prikazana je na Slici 7.5.). Budući da je starost geotermalne vode na izvorištu tisućljetna, a nisu se pothladile, očito je da ovakav model nije bio ispravan.

Budući da su neki parametri mjereni (temperatura na površini, toplinska vodljivost, geotermalni gradijent), neki preuzeti iz literature (poroznosti, propusnosti i stlačivost), a neki su derivirani iz preuzetog konceptualnog modela, jasno je da je bilo potrebno neke od njih revidirati kako bi se simulacija približila realnom stanju.

Isprobane su efektivne infiltracije u rasponu od 10-500 mm, no to nije dalo značajne razlike. Primjerice područje izvorišta u Julijevom parku se pothlađuje nakon 300 godina ako uvrstimo infiltraciju od 10 mm, a za 390 godina ako uvrstimo 500 mm. Iz toga je zaključeno da sama varijacija efektivne infiltracije ima relativno malen utjecaj na simulirani sustav.



Slika 7.5. Simulacija provedena na inicijalnom modelu sustava u odabranim vremenima. Duljina crnih linija označava iznose vektore toka, a smjer je iz točke prema kraju linije). Skala boja kao na Slici 7.4.

Nakon toga je s efektivnom infiltracijom od 200 mm isprobana varijacija toplinskog toka te propusnosti. Propusnost je reducirana za dva reda veličine (na minimalne vrijednosti koje se pojavljuju u istoj literaturi) kako bi se smanjio brzi prodor hladne fronte u duboke dijelove podzemlja, a toplinski tok je variran u rasponu 80-110 mW/m<sup>2</sup>. S tako izmijenjenim parametrima maksimalna temperatura na prirodnom izvorištu u Julijevom parku se postiže znatno kasnije (za 6-8 tisuća godina), izvorište se rashlađuje na temperaturu 10-20 °C za 26-32.5 tisuće godina, ali se ni u jednom slučaju ne pothlađuje cijela domena, već prostor do dubine 900-800 m, zavisno od postavki toplinskog toka. Kako bi se dodatno reducirao pothlađujući utjecaj oborine, ona je smanjena na 100 mm godišnje uz zadržavanje visokog toplinskog toka od 100 mW/m<sup>2</sup>. U tom je slučaju maksimalna temperatura na izvorištu postignuta nakon 3 tisuće godina, izvorište se pothladilo na 10-20 °C nakon 35.5 tisuća godina do dubine 150 m, a zaleđe do dubine 550 m.

Svim je ovim simulacijama zajedničko da temperatura voda na izvorištu nikada nije prešla granicu 20-30 °C, što znači da ne predstavljaju daruvarski hidrotermalni sustav na odgovarajući način.

### 7.3. Revidirani model

#### 7.3.1. Početni i granični uvjeti

Kako bi se pokušali simulirati uvjeti i dobiti rezultati koji bolje odgovaraju stvarnom stanju, načinjene su sljedeće izmjene u odnosu na inicijalni konceptualni model:

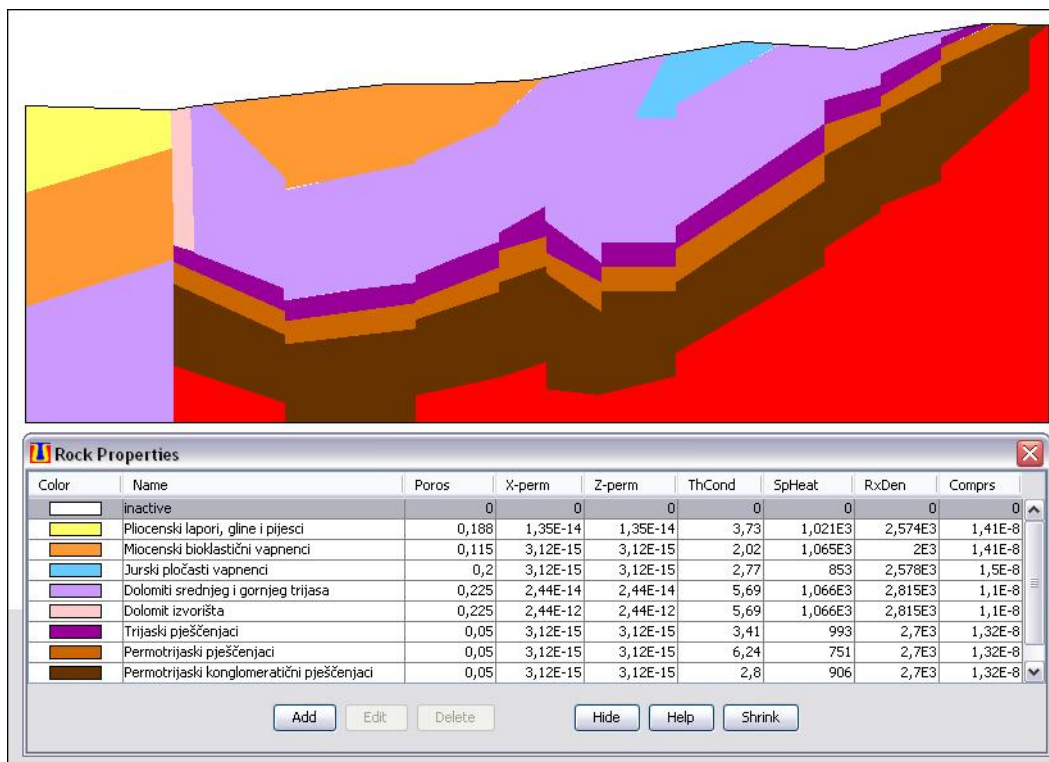
- Velika propusnost dolomita ( $2.44E-12$ ) dobivena pokusnim crpljenjima na prostoru prirodnog izvorišta u Daruvaru zadržana je samo za prostor prirodnog izvorišta. Ostatku dolomitnog vodonosnika je propusnost reducirana za dva reda veličine kao i svim ostalim modeliranim jedinicama. Time su srednjo- i gornjotrijaski dolomiti razdijeljeni na dvije jedinice („dolomiti srednjeg i gornjeg trijasa“ i „dolomiti izvorišta“) kao što je prikazano u Tablici 7.2. Takvo usložavanje modela više odgovara realnom stanju jer diferencira protolit od oštećene zone iz razloga objašnjenih u dijelu 4.3.1.

Tablica 7.2. Propusnosti modeliranih slojeva u revidiranoj verziji modela

JEDINICA	LITOLOGIJA	PROPUSNOST, $k (m^2)$
1	miocenski i pliocenski lapori, prahovi i gline	$1,35E-14$
2	miocenski bioklastični vapnenci	$3,12E-15$
3	jurski pločasti vapnenci	$3,12E-15$
4	<b>dolomiti izvorišta</b>	<b><math>2,44E-12</math></b>
5	<b>gornjo- i srednjotrijaski dolomiti</b>	<b><math>2,44E-14</math></b>
6	donjotrijaski pješčenjaci	$3,12E-15$
7	permotrijaski pješčenjaci	$3,12E-15$
8	permotrijaski konglomeratični pješčenjaci	$3,12E-15$
9	granitoidi (basement)	$2,08E-19$

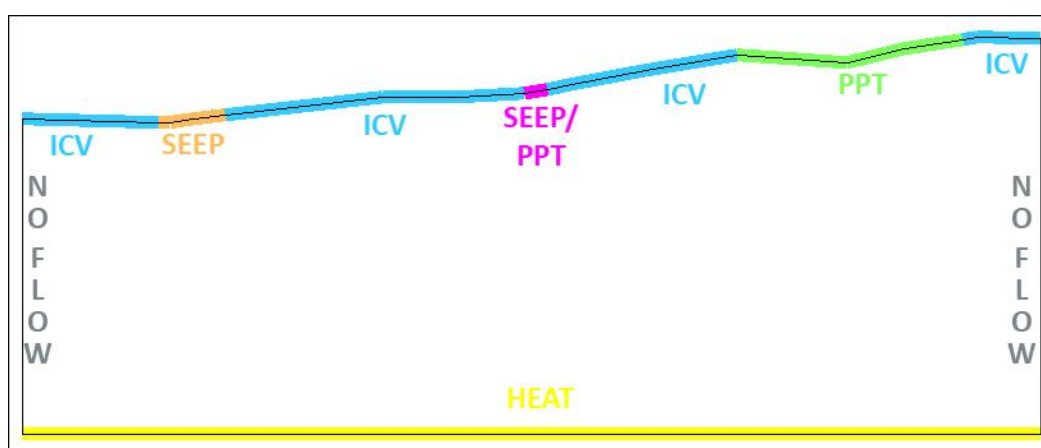
- Kvartarni nanos je morao biti uklonjen jer je dosegnut maksimalni broj jedinica (9) koje je moguće unijeti u programu HYDROTHERM. Ta činjenica ne utječe na razvoj simulacije, budući da su kvartarne naslage veoma tanke (usp. Slike 5.1. i 7.1.), osobito u odnosu na vertikalnu dimenziju modela od 2.5 km.





Slika 7.6. Izgled unesenog revidiranog modela u programu HYDROTHERM.

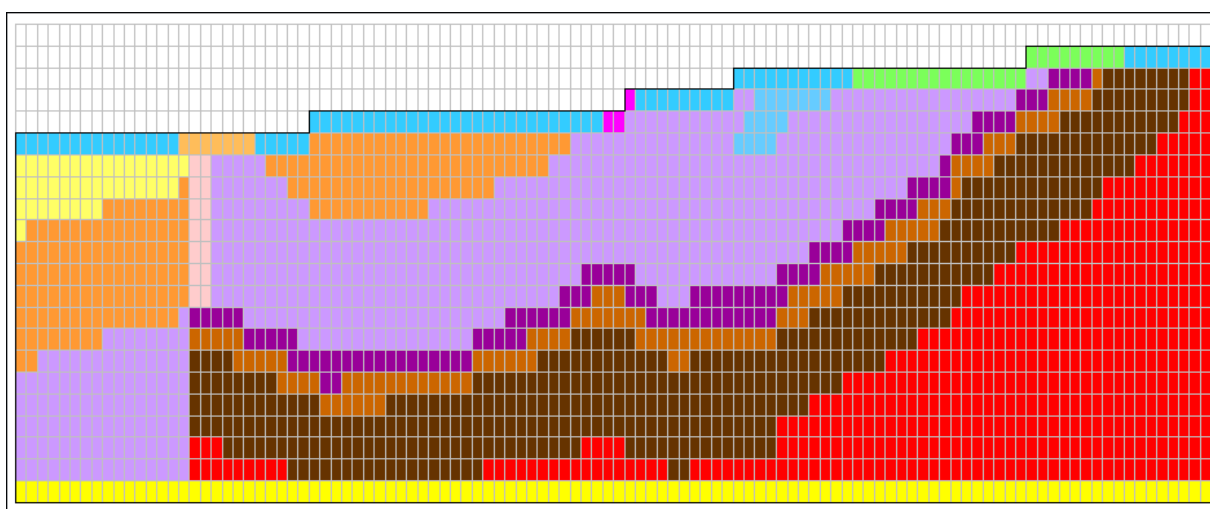
- Smanjeno je pretpostavljeno područje prihranjivanja. To je učinjeno zato što je tijekom prethodnih simulacija utvrđeno da s tako velikim područjem prihranjivanja kakvo predviđa preuzeti konceptualni model (Slika 5.1.) dolazi do brzog pothlađivanja cijelog hidrotermalnog sustava bez obzira koliko iznosi efektivna infiltracija (10-500 mm). Budući da uz godišnju količinu oborine od 900-950 mm koja pada na razlomljene karbonate nije vjerojatno da se infiltrira manje od 10 mm, količina hladne vode koja ulazi u podzemlje mora biti ograničena prostorom na kojem se infiltracija odvija.



Slika 7.7. Granični uvjeti u revidiranoj verziji modela

- Na dijelu zaleđa dodana je granica dvostruke funkcije izviranja/infiltracije koja je na Slici 7.7. obilježena ružičastom bojom (engl. seepage/precipitation; kratica model SEEP/PPT). Činjenica je da u istočnom zaleđu Daruvara postoji veći broj hladnih te nekoliko subtermalnih izvora iz dolomita, što znači da dio vode sudjeluje u plitkoj cirkulaciji i na taj način napušta sustav i ne rashlađuje njegove dublje dijelove.

Ostali parametri modeliranih slojeva nisu se izmijenjeni u odnosu na inicijalni model (Tablica 7.1.). Domena je jednake veličine te je diskretizirana na jednak način (Slika 7.8.).



*Slika 7.8. Diskretizirana domena u revidiranoj verziji modela*

### 7.3.2. Rezultati provedenih simulacija

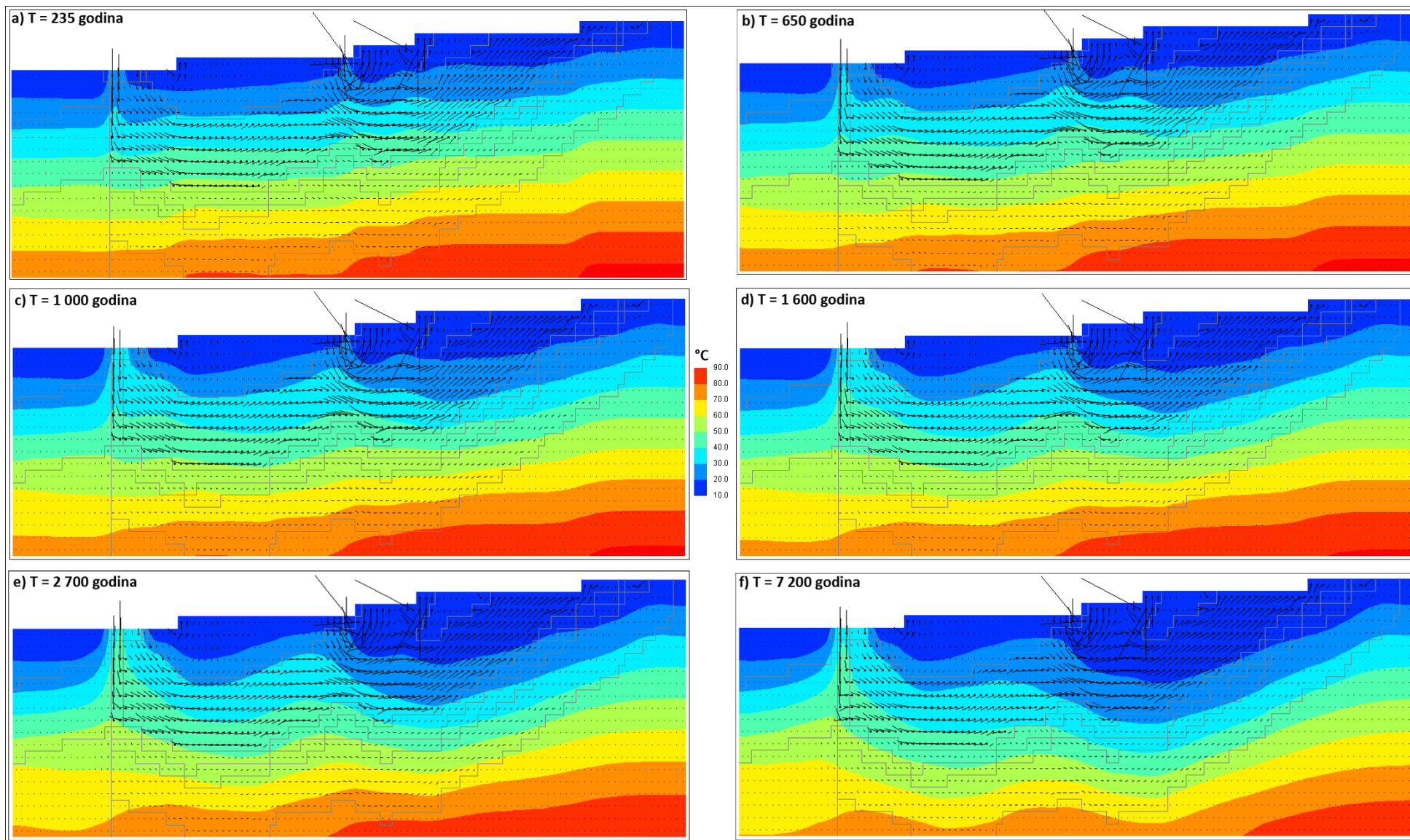
Simulacije s revidiranim modelom također su provedene s različitim graničnim uvjetima. Toplinski tok je variran u rasponu od 80 do 110  $\text{mW/m}^2$ , efektivna infiltracija u rasponu 180 do 220 mm, a istjecanje u zaleđu Daruvara od 50 do 200 mm.

Kao optimalna količina infiltracije pokazalo se 200 mm, budući da bilo manje, bilo veće vrijednosti dovode do prekida simulacije (model ne može postići konvergenciju jer vrijednosti tlaka i temperature izlaze iz tablica odgovarajućih entalpija). To bi značilo da efektivna infiltracija iznosi 21-22% oborine, što je razumna pretpostavka uzevši u obzir klimu i karakteristike terena.

Najbolji su rezultati, što se tiče varijacije toplinskog toka, postignuti sa 105  $\text{mW/m}^2$ , dakle, nešto većim nego prikazuju Horváth i dr. (2015). Treba napomenuti da se radi o reinterpetaciji karata iz 1980-ih godina (Dóvényi & Horváth, 1988) pri čijoj su izradi podatci

o toplinskom toku za cijelo područje bivše Jugoslavije derivirani iz mjerenja u susjednim državama jer Jugoslavija nije sudjelovala u navedenom međunarodnom istraživanju. To je poznato jer u sklopu rada postoji katalog svih objekata na kojima su provedena mjerenja. Drugim riječima, vrijednosti za područje današnje Republike Hrvatske od  $80 \text{ mW/m}^2$  svakako treba uzeti s rezervom.

Provedene su simulacije sto tisuća godina funkcioniranja sustava, kao i kod inicijalnog modela, što iz perspektive hidrotermalnih sustava predstavlja dugo razdoblje, te su dobivena rješenja koja odgovaraju stvarnim podacima prikupljenim o sustavu.

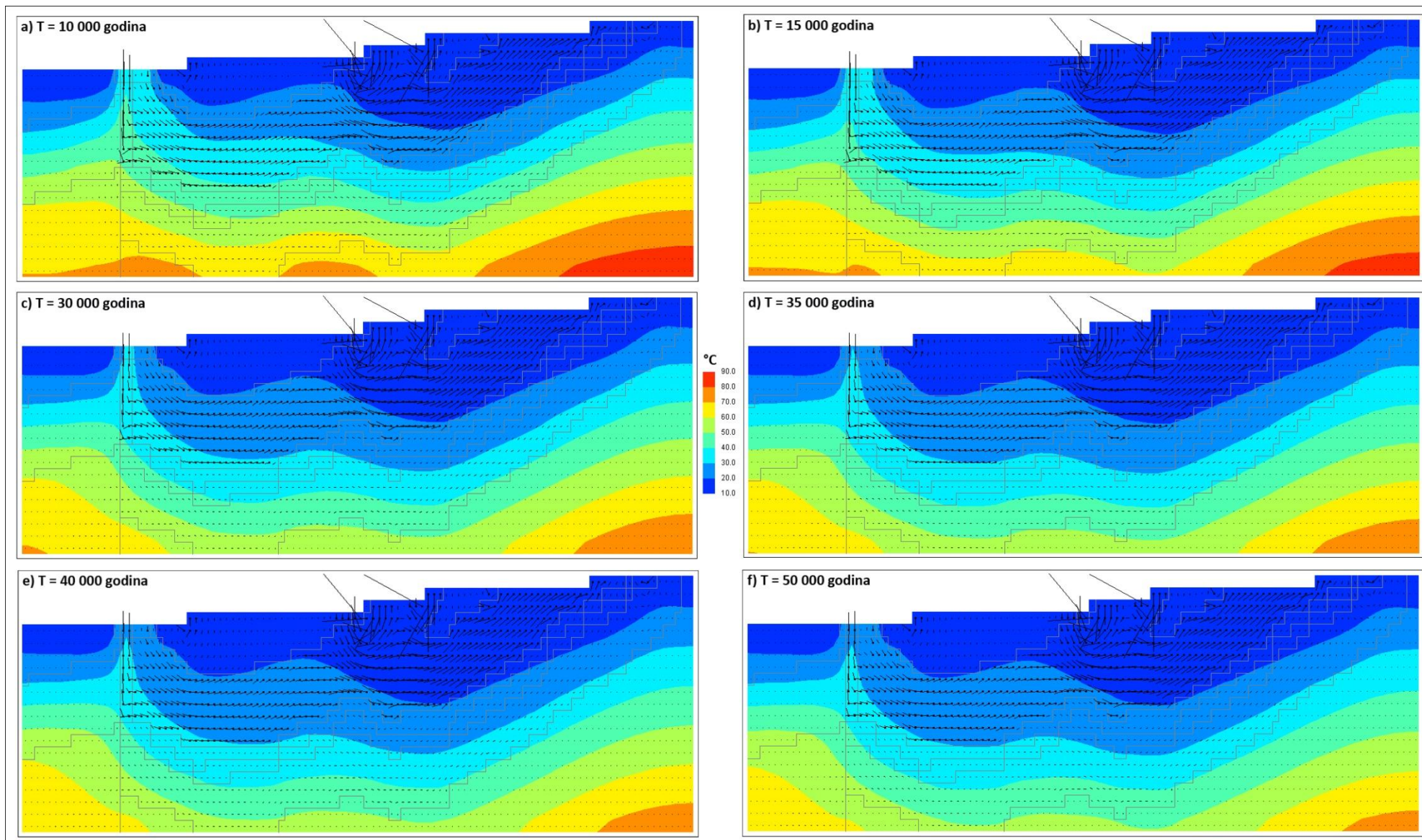


Slika 7.9. Razvoj simulacije revidiranog modela do 7200 godina.

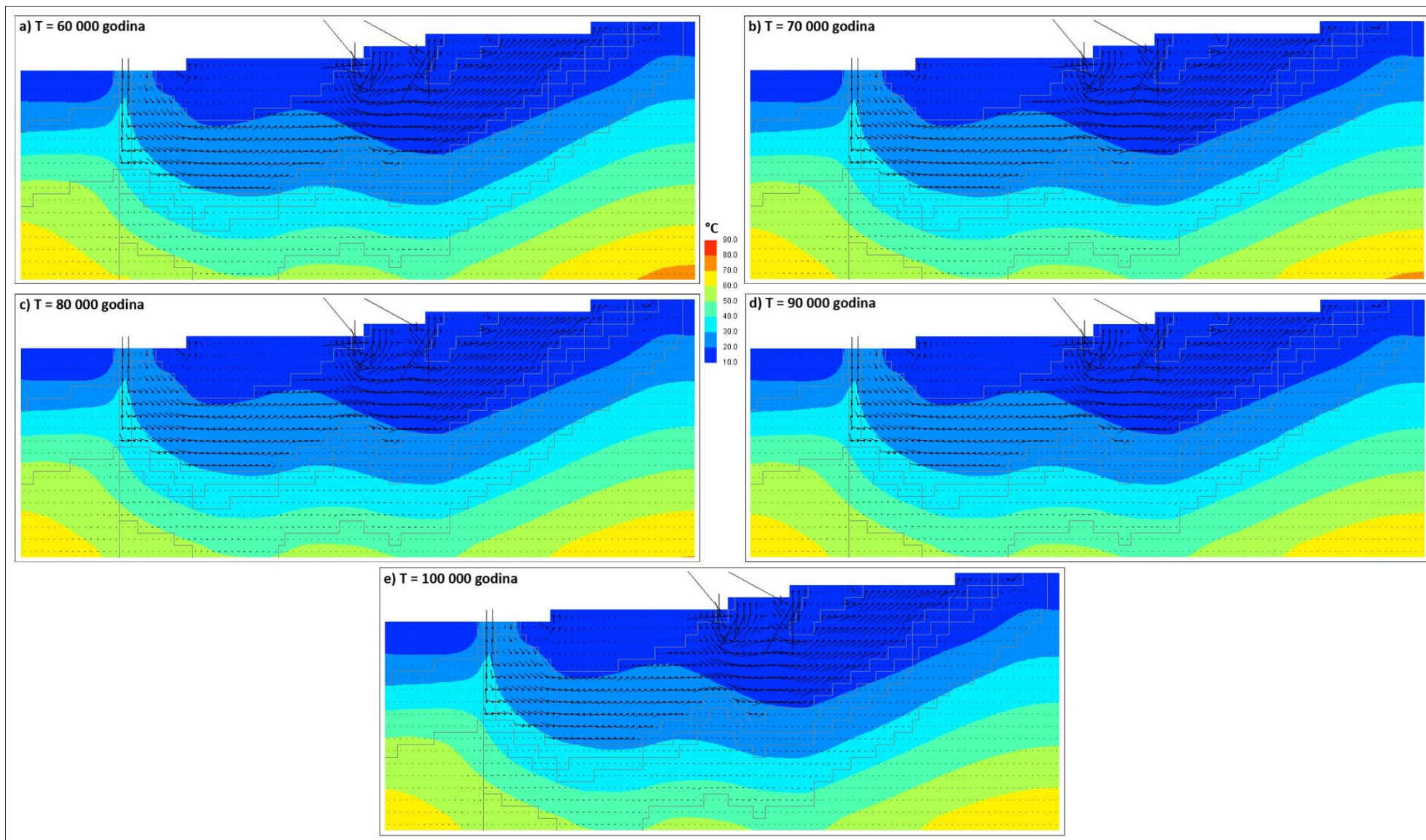
Uočeno je da s navedenim početnim i graničnim uvjetima dolazi do ravnomjernijeg izdizanja izoterma nego što je bio slučaj kada su korištene srednje vrijednosti propusnosti iz literature. Izoterme se počinju izdizati pola godine od početka simulacije. Nakon 235 godina izoterme raspona 20-30 °C izdižu se i u istočnom zaleđu Daruvara (SEEP/PPT granica) gdje zaista postoje pojave subtermalnih izvorišta (Slika 7.9.a). Nakon 650 godina na području izvorišta u Daruvaru pojavljuje se voda temperature 30-40 °C (Slika 7.9.b), a nakon 2 700 godina 40-50 °C (Slika 7.9.e). Izvorišta u zaleđu Daruvara su hipotermalna i nakon 1 000 godina, no nakon 1 600 godina temperatura pada u raspon 10-20 °C (Slika 7.9.d) te se tijekom simulacije više ne podiže u razred hipotermalne vode, već je konstantno subtermalna. Nakon 6 200 godina na daruvarskom izvorištu prestaje izvirati voda u rasponu 40-50 °C, a nakon 7 200 godina te se temperature nalaze 100 m ispod površine izvorišta, dok ja na površini temperatura 30-40 °C (Slika 7.9.f). Iz Slika 7.9.f) i 7.10.c) vidljivo je da se u vremenskom razdoblju 7 200 - 30 000 godina temperaturni interval 40-50°C spusti za 550 m, što bi bilo 2.41 cm godišnje.

Na Slici 7.10. vidi se da temperatura izviranja od 30-40 °C na prostoru Julijevo parka postoji do vremena od 35 000 godina, nakon čega pada ispod razine terena, a na površini izvire voda u rasponu temperatura 20-30 °C. Nakon 40 000 godina taj se temperaturni interval spušta 100 m ispod razine terena.

Od 50 000 do 100 000 godina nastupa situacija koja bi se mogla proglasiti kvazistacionarnim stanjem sustava s odabranim početnim i graničnim uvjetima (Slika 7.11.). Na površini kontinuirano izvire hipotermalna voda temperatura 20-30 °C, dok temperaturne zone 30-40 °C i 40-50 °C ostaju na podjednakim dubinama tijekom tog dugog razdoblja.



Slika 7.10. Razvoj simulacije revidiranog modela do 50 000 godina.



Slika 7.11. Razvoj simulacije revidiranog modela do 100 000 godina.

#### **7.4. Glavne spoznaje dobivene numeričkim modeliranjem**

U numerički su model implementirane dvije verzije konceptualnog modela daruvarskog hidrotermalnog sustava.

Inicijalni je model vrlo sličan konceptualnom modelu preuzetom od Crnko i dr. (1998). U numeričkoj simulaciji takvog sustava pokazalo se da dovodi do prevelike infiltracije hladne vode u sustav, zbog čega se on pothlađuje u vrlo kratkom vremenu od nekoliko stotina godina, ovisno o implementiranom toplinskom toku ( $80-110 \text{ mW/m}^2$ ) i infiltraciji (10-500 mm).

Funkcioniranje simulacije se u velikoj mjeri približilo stvarnom stanju sustava nakon revizije konceptualnog modela. Glavne promjene u konceptualnom modelu jesu smanjenje područja na kojem se infiltracija odvija, izdvajanje veoma tektoniziranih karbonata u Julijevom parku kao zasebne jedinice više propusnosti te dozvoljavanje izviranja u zaleđu Daruvara.

Provedena je dugotrajna simulacija funkcioniranja sustava tijekom 100 000 godina. Voda temperatura  $40-50 \text{ }^\circ\text{C}$  izvire u Julijevom parku od 2 600 do 6 200 godina od početka funkcioniranja sustava,  $30-40 \text{ }^\circ\text{C}$  do 35 000 godina od početka funkcioniranja sustava, a zatim do kraja simulacije izvire voda temperatura  $20-30 \text{ }^\circ\text{C}$  pri kvazistacionarnim uvjetima. Važno je primijetiti i formiranje drugog, plitkog cirkulacijskog sustava u zaleđu Daruvara, kojim dio hladne i subtermalne vode napušta sustav, ne ulazi u duboku cirkulaciju i zapravo onemogućuje pothlađivanje sustava. Ovakav je rezultat usporediv realnom funkcioniranju sustava.



## 8. RASPRAVA

Glavni su ciljevi ove disertacije razvoj modela kojim se objašnjava funkcioniranje Daruvarskog geotermalnog vodonosnika u sklopu hidrotermalnog sustava i definiranje metodologije za buduća istraživanja ekvivalentnih sustava, te je stoga važno provjeriti na koji se način rezultati pojedinih metoda istraživanja mogu integrirati kako bi dobiveni rezultati bili što pouzdaniji.

Na kraju svake cjeline o primijenjenim metodama istraživanja (strukturnim i hidrogeološkim, geotermijskim, hidrogeokemijskim i numeričkim) navedeni su glavni rezultati koji su njima postignuti. U nastavku će biti prodiskutirane mogućnosti povezivanja ovih rezultata, kako na primjeru Daruvarskog geotermalnog vodonosnika, tako i u istraživanjima hidrotermalnih sustava sličnih obilježja. Ipak, kao što je navedeno već u uvodnom dijelu, geotermalni sustavi čine veoma heterogenu skupinu prirodnih fenomena te se pri generalizaciji dobivenih spoznaja treba voditi načelom opreza.

### Uloga strukturno-geoloških i hidrogeoloških istraživanja

Jedan od razloga za odabir Daruvarskog geotermalnog vodonosnika za ovo istraživanje bila je upravo činjenica da postoje detaljni podatci o prethodnim istraživanjima izvorišta, vodonosnika i šireg okolnog prostora. Često se događa da se vrlo detaljna istraživanja koncentriraju na uski prostor, primjerice konkretni hidrotermalni sustav, bez davanja šireg geološkog i strukturnog konteksta. Budući da je mogućnost povezivanja rasjednih struktura od dimenzija granica litosfernih ploča do pukotinskih sustava u stijinama dokazana, poznavanje šire okolice istraživanog sustava ima veliki značaj.

Na konkretnom primjeru Daruvarskog geotermalnog vodonosnika, takvim su pristupom određeni mogući uzroci postanka prirodnog izvorišta. Naime, cijelo je područje deformirano kroz pet regionalnih tektonskih događaja. Poznato je da su smjerovi mlađih tektonskih događaja često uvjetovani starijima, jer isti predstavljaju oslabljene zone u podzemlju. Deformacije duž istih oslabljenih zona tijekom dugog geološkog vremena i velikog broja događaja dovode do nastanka, između ostalog, širokih razlomljenih zona u čvrstim protolitima kao što su karbonatne, magmatske i metamorfne stijene. Široke razlomljene zone predstavljaju medij visoke propusnosti, koji, doveden u kontakt sa slabije propusnim do

nepropusnim neogenskim naslagama, zbog izrazitog kontrasta propusnosti predstavlja zonu preferiranog toka kroz koju će geotermalne vode izvirati, a cijeli će proces biti olakšan i uzgonom vode zagrijane u odnosu na krovinu.

Ovakva je strukturna interpretacija potvrđena u okviru određivanja hidrogeoloških parametara vodonosnika i numeričkog modeliranja. U inicijalnoj verziji numeričkog modela (v. 7.2.) povoljni hidrogeološki parametri utvrđeni pokusnim crpljenjem na prostoru daruvarskog izvorišta u Julijevo parku ekstrapolirani su za cijeli geotermalni vodonosnik. Simulacije su jasno pokazale da uz navedenu visoku propusnost dolazi do pothlađivanja cijelog sustava infiltriranom oborinom i to u roku od tristotinjak godina, dakle, u geološki vrlo kratkom razdoblju, bez obzira koliko se niska efektivna infiltracija primijeni. Budući da postoje historijski dokazi da ovo geotermalno izvorište funkcionira minimalno dvije tisuće godina i nije se pothladilo, jasno je da takav konceptualni model nije prihvatljiv. S druge strane, implementacijom zone visoke propusnosti samo uz Daruvarski rasjed, a dva reda veličine niže propusnosti ostatka srednjo- i gornjotrijaskih dolomita (v. 7.3.) dobiveni su rezultati koji gotovo u potpunosti odgovaraju stvarnom stanju. To potvrđuje pretpostavku da povoljni hidrogeološki parametri postoje samo na manjem području, a ne na prostoru cijelog geotermalnog vodonosnika, baš kako je predviđeno strukturno-geološkom interpretacijom (v. 4.3.1.).

Nadalje, prema analizi pružanja regionalnih rasjeda u dolinama Drave i Save, njima konjugiranih međusobno paralelnih rasjeda (od kojih je jedan i Daruvarski u kojem se smjestila dolina rječice Toplice) te sljedeće razine, konjugiranih rasjeda u dolini Toplice koji svojim pružanjem koincidiraju s regionalnim rasjedima, pretpostavljen je transfer regionalnog stresa na lokalnu razinu, razinu geotermalnog izvorišta. Takvu je interpretaciju potrebno potvrditi detaljnijim strukturno-geološkim istraživanjima, točnije, izračunom teoretske mreže pukotina i njenom usporedbom s postojećim stanjem. U slučaju da se mreže podudaraju, odnosno interpretacija pokaže točnom, nužno je proučiti ulogu geotermalnog fluida kao lubrikanta pri kretanju duž pukotina, kao i ulogu precipitacije iz geotermalnog fluida, koja vodi smanjenju propusnosti i kretanja duž pukotina. Dostupna istraživanja tektonski predisponiranih hidrotermalnih sustava pokazuju da njihova trajnost zavisi od delikatne ravnoteže između neotektonskih kretanja, protoka fluida i precipitacije iz fluida. U tom slučaju antropogeno stvorena neravnoteža može dugoročno narušiti funkcioniranje sustava.

### Uloga geotermijskih istraživanja

Iz podataka prethodnih istraživanja usvojeno je da je Daruvarski geotermalni vodonosnik dio hidrotermalnog sustava te je preuzet njegov postojeći konceptualni model. Funkcioniranje hidrotermalnog sustava ovisi o tome ima li na raspolaganju dovoljne količine topline da se voda zagrije iznad neke granice, u ovom radu, iznad srednje godišnje temperature područja na kojem izvire.

U ovom dijelu rada se također ističe potreba za istraživanjem dubokih bušotina i litostratigrafskih jedinica šireg prostora. U Daruvaru je utvrđena pozitivna geotermalna anomalija s geotermalnim gradijentom  $69\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , što je više nego dvostruko u odnosu na svjetski prosjek. Međutim, takav gradijent karakterističan je isključivo za Daruvar, a ni za jednu okolnu duboku bušotinu. Drugim riječima, nije ekstremno visok gradijent na prostoru Daruvara uzrokovao zagrijavanje vode u Daruvarskom geotermalnom vodonosniku, već je izviranje geotermalne vode iz vodonosnika uzrokovalo visoki geotermalni gradijent u Daruvaru. Na okolnom prostoru geotermalni je gradijent nešto povišen ( $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$ ), u skladu s regionalnom geotermalnom anomalijom Panonskog bazena, na čijem se jugozapadnom rubu Daruvar nalazi. Ovi podatci jasno ukazuju na zamku u koju se može upasti promatrajući samo bušotine u Daruvaru (ili nekom drugom prirodnom izvorištu geotermalne vode).

Za potrebe numeričkih simulacija implementiran je geotermalni gradijent koji odgovara regionalnoj, a ne lokalnoj geotermalnoj anomaliji. Tako je odabrano jer je u istočnom zaleđu Daruvara prema konceptualnom modelu definirano područje prihranjivanja hidrotermalnog sustava. Budući da oborina koja se infiltrira ima atribut temperature jednak godišnjem temperaturnom srednjaku za to područje, jasno je da ona može samo sniziti geotermalni gradijent, a nikako ga povišiti.

Prikupljanje uzoraka svih litostratigrafskih članova i mjerenje njihovih termičkih parametara pokazalo se kao izuzetno koristan dio istraživanja. Naime, uvijek je moguće korištenje takvih podataka iz literature, ali je bibliografskim istraživanjem ustanovljeno da se za istu litologiju mjerene vrijednosti međusobno razlikuju i dvostruko do trostruko, budući da osim mineralnog sastava stijena na njih izrazito utječe raspucalost, a ona u istim stijenama značajno varira ovisno o trenutnoj i historijskoj tektonskoj situaciji na određenom lokalitetu gdje su uzorci prikupljeni. Isto tako, različite metode mjerenja i različite izvedbe mjernih uređaja utječu na točnost i preciznost mjerenja te je svakako bolje imati vlastita mjerenja s poznatim uređajem i uvjetima mjerenja.

Prikupljanje podataka o temperaturnoj karotaži, izračun geotermalnog gradijenta i određivanje termičkih parametara članova lokalnog strukturnog sklopa pripadaju skupini zaista ekonomičnih istraživanja, a njihova se vrijednost pokazala iznimnom pri implementaciji konceptualnog modela u numerički. Naime, simulacije su provedene i s toplinskim vodljivostima za  $\pm 0.2$  W/mK različitim od mjerenih, no model nije mogao postići konvergenciju. Isto tako, isprobani su geotermalni gradijenti od 30 i 50 °C/km, uz koje model također nije mogao postići konvergenciju. Utvrđeno je, dakle, da je korištenjem podataka koji su u prikupljanju veoma ekonomični moguće prilično dobro kalibrirati model hidrotermalnog sustava.

### Uloga hidrogeokemijskih istraživanja

Ukoliko postoji razlog da se neko geotermalno izvorište smatra dijelom hidrotermalnog sustava, prva, najjednostavnija i najlogičnija stvar koju je potrebno napraviti je na odgovarajući način uzeti uzorak vode, propisno ga uskladištiti i provesti kemijske analize.

U slučaju Daruvara glavni hidrogeokemijski pokazatelji su poslužili kao potvrda uniformnosti geotermalnog vodonosnika i njegove litologije, međutim, iz istražnih i eksploatacijskih bušenja je već bilo poznato da su vodonosne stijene trijaski dolomiti i vapnenci. U slučaju nepoznatog vodonosnika u sustavima ekvivalentnim daruvarskom, iz sadržaja osnovnih aniona i kationa isto bismo tako mogli pretpostaviti koja je stijena vodonosnik.

Druga važna stvar koju je moguće utvrditi samo iz poznavanja sastava osnovnih iona je prisustvo ionskih izmjena, trošenja i otapanja minerala. U slučaju Daruvarskog geotermalnog vodonosnika to je bio primjer trošenja albita koje je zapaženo u geotermalnim vodama, ali ne i u hladnoj vodi koja izvire iz dolomita. Integracijom s podacima o poznatoj geološkoj građi može se jednostavno pretpostaviti postojanje dvaju cirkulacijskih sustava u dolomitima: plitkog, pripovršinskog, isključivo kroz dolomite i dubokog, u kojem se voda zagrijava pod utjecajem geotermalnog gradijenta. Vode pretpostavljenog plićeg sustava obogaćene su magnezijem jer, sudeći prema geološkoj građi, teku dominantno ili isključivo kroz srednjotrijaske naslage koje čini vrlo čisti dolomit, dok su vode pretpostavljenog dubljeg sustava obogaćene natrijem jer pri dubokoj cirkulaciji dolaze u kontakt ili s granitoidima ili, još vjerojatnije, na mjestima dubokih rasjeda s vodama koje cirkuliraju kroz raspucale granitoide.

Osobitu pozornost potrebno je posvetiti ionima koji često prate geotermalne pojave te su indikatori reduktivnih uvjeta u geotermalnim vodonosnicima, primjerice  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{NH}_4^+$ . Ukoliko se prepostavi višetisućljetna cirkulacija vode u hidrotermalnim sustavima, jasno je da će kisik inicijalno unesen oborinom biti u kemijskim procesima postupno potrošen te će se odvijati i oksidacija na razini otpuštanja elektrona, prema redoslijedu elektronegativnosti pojedinih iona, čije prisustvo ili odsustvo u geotermalnim otopinama stoga može biti indikator redoks stanja u vodonosnicima.

Podatci kemijskih analiza u ovom su radu korišteni i za kemijsku geotermometriju. Iz razloga detaljno pojašnjenih u potpoglavlju 6.8. kao vjerodostojni su prihvaćeni rezultati geotermometrije na temelju koncentracije otopljenog  $\text{SiO}_2$ , koji su doveli do pretpostavljenih temperatura ekvibracije od 75-90 °C. Međutim, kako je pokazano u sljedećem potpoglavlju i Prilogu 10., sudeći prema modelu miješanja u koji su navedene temperature uvrštene, a povezuje entalpiju (ili temperaturu) s koncentracijom  $\text{SiO}_2$ , dobiveno rješenje pokazuje da koncentracija  $\text{SiO}_2$  nije funkcija entalpije u promatranom hidrotermalnom sustavu. Budući da je u grafičkom rješenju vidljivo da se uvrštavanjem temperatura dobivenih geotermometrijom u model miješanja  $\text{SiO}_2$  u odnosu na temperaturu dobiva padajuću funkcija, uzroke povećanih koncentracija  $\text{SiO}_2$  koje ne odgovaraju temperaturama vode moguće je tražiti u kemizmu stijena koje okružuju geotermalni vodonosnik. Kemijske analize provedene su na osam uzoraka granitoida i pokazuju dominaciju  $\text{SiO}_2$  od 71.2% do 90.3% (Malešević, 1975 i 1976) čije bi otapanje moglo objasniti neodgovarajuće visoku koncentraciju  $\text{SiO}_2$  u vodama relativno niske temperature.

Iako su autori navedenih radova (Mohammadi i dr., 2010; Tut Haklidir, 2013) skloni zaključiti da 70-80% izvorske geotermalne vode zapravo čini hladna voda, ni na koji način ne objašnjavaju gdje se odvija miješanje takvih količina vode, kao ni činjenicu da je kemizam relativno stalan. U slučaju Daruvara, jedan je rezultat moguće odmah eliminirati, jer je temperatura hipotetskog geotermalnog člana u sustavu miješanja niža negoli na izvorištu. S druge strane, tvrditi da je udio hladne vode u izvorskoj oko jedne polovine, a bez argumenata o tome gdje dolazi do miješanja i zašto je kemizam relativno ujednačen, bilo bi pretjerano ambiciozno. Već je uz Giggenbachov dijagram (Slika 6.24.) navedeno da postoje dva moguća uzroka nezrelosti vode: ili nepostizanje ravnoteže vode i vodonosnika ili naknadno miješanje voda. Nakon provedenih izračuna, bez obzira na dugo vrijeme zadržavanja vode u vodonosniku za kojeg bi trebalo doći do ekvibracije, čini se da to nije slučaj. Miješanje voda u razlomljenoj izvorišnoj zoni u Julijevom parku zasigurno postoji, ali ne na skali kakvu

opisuju navedeni autori. Slične je rezultate pokazalo i geokemijsko modeliranje: kemizam vode prirodnih geotermalnih izvora odgovara hipotetskom čistom geotermalnom članu, odnosno, miješanja ili nema ili je zanemarivo.

Zbog navedenih nesuglasja potrebno je i rezultate geotermometrije na temelju  $\text{SiO}_2$  tretirati kao polazište za daljnje istraživanje, a nikako kao činjenično stanje.

Retrospektivno, bilo bi vrlo korisno da su tijekom istraživanja redovno prikupljeni i uzorci iz nekih od hladnih i subtermalnih izvora u zaleđu, koji bi mogli biti korisniji u izradi modela miješanja, primjerice vode iz miocenskog ili aluvijalnih vodonosnika.

U sklopu hidrogeokemijskih istraživanja analizirani su i rezultati mjerenja koncentracija radioaktivnih izotopa  $^3\text{H}$  i  $^{14}\text{C}$  te stabilnih  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ . S obzirom na činjenicu da se u slučaju Daruvarskog geotermalnog vodonosnika, ali i drugih geotermalnih vodonosnika u karbonatima u Hrvatskoj, radi o hidrotermalnim sustavima u kojima dominira kondukcija topline, zagrijavanje vode je relativno sporo u odnosu na sustave s dominantnom konvekcijom, kao mnogo učinkovitijim načinom prijenosa topline. Stoga su potrebna dulja vremenska razdoblja za zagrijavanje voda i ukoliko postoje mjesta prirodnog istjecanja iz takvih hidrotermalnih sustava, vode koje tamo izvire bit će tisućljetne starosti. Zbog toga treba dati prioritet radiokarbonskom datiranju nad tricijem. To se pokazalo točnim i u slučaju daruvarskih voda. Ni u jednom uzorku tricij nije bio iznad granice detekcije.

Pri radiokarbonskom datiranju voda u karbonatnim vodonosnicima s dugim vremenom zadržavanja u podzemlju treba osobito obratiti pozornost na pojavu otapanja vodonosne stijene, čime se u geotermalnu otopinu unose atomi ugljika iz stijena starih milijunima godina, u kojima se sav radioaktivni ugljik odavno raspao. Tim se procesom starost vode prividno povećava te je nužno koristiti rezervoarsku korekciju ili inicijalnu aktivnost  $^{14}\text{C}$  umanjenu u odnosu na današnju atmosferu.

Omjer udjela stabilnih izotopa kisika i vodika ukazuje na porijeklo voda u vodonosniku. U slučaju da je taj omjer približno jednak onome u oborinskoj vodi, što se utvrđuje usporedbom s lokalnom linijom meteorske vode za neko područje, radi se o vodi oborinskog porijekla. Na taj način je za vode Daruvarskog geotermalnog vodonosnika dokazano da potječu od infiltracije oborine, dakle, da je izvorište zaista hidrotermalnog postanka.

Ukoliko postoje paleoklimatski podatci za istraživano područje, raspon vremena zadržavanja vode u vodonosniku dobiven metodom  $^{14}\text{C}$  može se dodatno suziti. Takve je podatke često moguće naći u paleoklimatološkim istraživanjima pleistocena i holocena, koja

koriste mjerenja stabilnih izotopa u kućicama, ljušturama i oklopima mekušaca i člankonožaca za koje je utvrđen odnos ugradnje pojedinih izotopa između organizma i kišnice. Pritom je, naravno, bitno pronaći paleoklimatološka istraživanja u blizini vlastitog istraživanog područja. U slučaju vode iz Daruvarskog geotermalnog vodonosnika korišteno je paleoklimatološko istraživanje s prostora Baranje. Koliko je to opravdano ili nije, svakako može biti pitanje rasprave. U današnjim uvjetima Daruvar i Beli Manastir imaju sličnu klimu, istu srednju godišnju temperaturu i isti hod oborine po mjesecima, ali Daruvar ima za 200 mm veću prosječnu godišnju količinu oborine i za 1.5 °C manju godišnju amplitudu temperature, po čemu klima Daruvara pripada umjerenj klimi (Cfb), a Belog Manastira kontinentalnoj klimi (Dfb) po Köppenovoj klasifikaciji (prema en.climate-data.org). Dakle, njihove se klime i danas ponešto razlikuju, a nema paleoklimatskih podataka s bliže lokacije. Isto tako, nije poznato utječe li razlika u godišnjoj količini oborine na ugrađivanje pojedinih izotopa od strane živih organizama. Nadalje, u ovom istraživanju nije prikupljena kišnica ni u Daruvaru, ni u zaleđu Daruvara, već su korišteni podatci kišnice za Zagreb, korigirani za razliku u nadmorskoj visini. Isto tako, podatci korišteni za Zagreb odnose se na razdoblje od samo tri godine (2001-2003), što nije zadovoljavajuće za dobivanje relevantnog podatka.

Sve su ovo činjenice koje doprinose nesigurnosti u određivanju starosti/vremena zadržavanja vode u vodonosniku, kako kod određivanja raspona starosti radiokarbonskom metodom, tako i kod sužavanja raspona podacima o sastavu stabilnih izotopa kisika. Iz tih razloga, vrijeme zadržavanja vode u Daruvarskom geotermalnom vodonosniku, koje je ovim metodama određeno na 9 000 godina, treba smatrati okvirnom brojkom.

### Uloga numeričkog modela

Sama izrada numeričkog modela podrazumijeva integraciju brojnih podataka prikupljenih ostalim metodama istraživanja. Pomoću numeričkih simulacija funkcioniranja Daruvarskog hidrotermalnog sustava bilo je moguće redefinirati njegov konceptualni model.

Kao što je navedeno u poglavlju 7., simulacije su provedene s dva različita konceptualna modela hidrotermalnog sustava. Inicijalni model preuzet od Crnka i dr. (1998), u simulaciji se pokazao nevjerodostojnim, budući da je i uz najpovoljnije hidrogeološke i termičke parametre vodio pothlađivanju cijelog sustava u vremenu od tristotinjak godina.

Model koji daje vjerodostojne rezultate ima u odnosu na inicijalni dvostruko manje područje prihranjivanja u karbonatnom zaleđu Daruvara, manju transmisivnost geotermalnog

vodonosnika, koja je povećana isključivo na prostoru Julijevo parka zbog razvoja široke razlomljene zone, te mogućnost izviranja u zaleđu Daruvara.

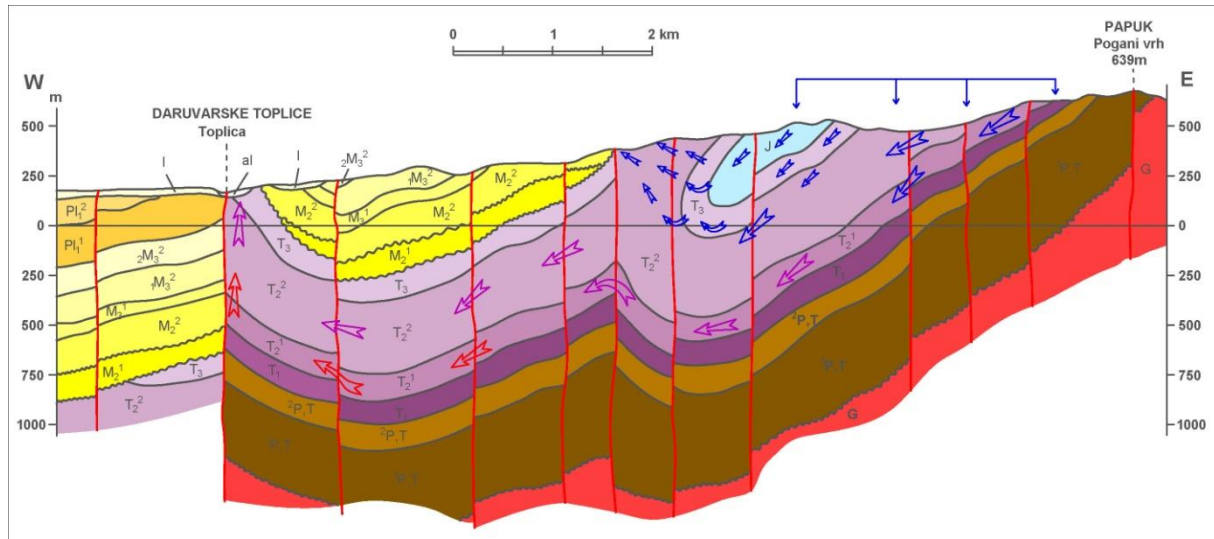
Transmisivnost svih stijena strukturnog sklopa je smanjena na minimalne vrijednosti iz literature što je doprinijelo ujednačenijem izdizanju izoterma te postizanju konvergencije modela. Izviranje je u zaleđu omogućeno zato što hidrogeokemijski podaci sugeriraju postojanje dvaju cirkulacijskih sustava, a i terenskim je istraživanjem utvrđeno da u zaleđu Daruvara postoje i hladni i subtermalni izvori.

Simulacijom funkcioniranja sustava tijekom 100 000 godina utvrđena su razdoblja u kojima na prostoru Daruvara istječe voda određenih temperatura: 40-50 °C od 2 600 do 6 200 godina, 30-40 °C 650-35 000 godina od početka funkcioniranja sustava, a nakon toga do kraja simulacije voda temperatura 20-30 °C pri kvazistacionarnim uvjetima. Takav rezultat prilično dobro odgovara stvarnosti jer u Daruvaru trenutno izvire vode temperature oko 48 °C i starosti oko 9 000 godina. Budući da je opisano na koji način je dobiveno navedeno vrijeme zadržavanja vode u vodonosniku, jasno je da brojka sadrži visoku razinu nesigurnosti. Moglo bi se isto tako zaključiti da se rasponi istjecanja voda temperature 40-50 °C (2 600 do 6 200) godina dobiveni numeričkom simulacijom podudaraju s vremenom zadržavanja voda dobivenim radiokarbonskim datiranjem (6 000-11 5000 godina) u dijelu intervala 6 000-6 200 godina te tu brojku smatrati vremenom zadržavanja vode u vodonosniku. Svaka od ponuđenih vrijednosti sadrži greške koje su rezultat nužnih simplifikacija konceptualnih modela u odnosu na stvarnost te aproksimacija korištenih zbog nedostataka podataka (što je bolika svakog istraživanja). Problem je što opcija stvarne kalibracije modela ne postoji, budući da nije poznato u kojoj se fazi razvoja hidrotermalni sustav nalazi. Zbog toga realne mjerene parametre nije moguće pridružiti točkama fiksiranim u odgovarajućem vremenu. To bi bilo moguće jedino u slučaju da se zna koliko je vremena hidrotermalni sustav aktivan, što se može utvrditi datiranjem najstarijih sedimenata taloženih iz otopine, ukoliko takve naslage postoje (primjerice travertin).

Numeričke simulacije su jasno pokazale važnost vodne bilance nekog područja za istraživanja hidrotermalnih sustava. Ona omogućuje točnije utvrđivanje efektivne infiltracije u području prihranjivanja geotermalnog vodonosnika i kvantifikaciju udjela voda koje sudjeluju u plitkim cirkulacijskim sustavima u zaleđu geotermalnih izvorišta i ne zagrijavaju se u hidrotermalnom ciklusu.



Potvrđena je i uloga kontrasta propusnosti u postanku prirodnog izvorišta. Tijekom simulacije ne dolazi do toka preko rasjeda prema zapadu iz dolomita u neogenske sedimente, iako oni nisu u potpunosti vodonepropusni, a nije postavljena „no flow“ granica.



Slika 8.1. Revidirani konceptualni model daruvarskog hidrotermalnog sustava. Legenda kao na slici 5.1. (modificirano prema Crnko i dr., 1998)

Unatoč povećanoj sličnosti revidiranog konceptualnog modela realnom stanju daruvarskog hidrotermalnog sustava u odnosu na inicijalni model, i dalje postoje nesuglasja. I u ovom slučaju su mogući različiti uzroci pogreške. Budući da je konceptualni model revidiran na temelju rezultata numeričkog modela, važno je uočiti njegove nedostatke. Numerički simulator korišten u ovom istraživanju razmatra dvije dimenzije, a treća je definirana kao jedan kilometar, što ne mora odgovarati stvarnosti. O trećoj dimenziji područja prihranjivanja u zaleđu Daruvara moglo bi se prosuditi u slučaju da je poznat raspored potencijala u dolomitnom vodonosniku, ali ispostavilo se da to nije cijelo karbonatno zaleđe. Hidraulički parametri stijena koje čine strukturni sklop nisu mjereni, već preuzeti iz literature. Budući da HYDROTHERM nije kompatibilan s drugim programima, topografija nije točno prenesena, već aproksimirana. Osim toga, kako se radi o regionalnom modelu, u obzir nisu uzete ni anizotropija ni promjenjivost hidrauličkih parametara u vremenu.

Ovaj pregled pokazuje da je rješavanju svakog problema u proučavanju hidrotermalnih sustava (područja i vremena infiltracije, vodonosnika, temperature u vodonosniku, cirkulacijskih sustava) moguće pristupiti pomoću više različitih metodologija te integrirati njihove rezultate u svrhu generalnog povećanja pouzdanosti rezultata, kao što je u ovom radu prikazano za Daruvarski geotermalni vodonosnik.

## 9. ZAKLJUČCI

Istraživanje opisano u disertaciji koncentrirano je na stvaranje modela Daruvarskog geotermalnog vodonosnika integracijom različitih metoda istraživanja i njegovim proučavanjem kao dijela hidrotermalnog sustava. Pritom su korištene hidrogeološke, hidrogeokemijske i geotermijske metode i program za numeričke simulacije toka fluida i topline. S obzirom na ciljeve i hipoteze definirane u uvodnom dijelu, dobiveni su sljedeći rezultati.

Činjenica da je Daruvarski geotermalni vodonosnik dio hidrotermalnog sustava dokazana je proučavanjem geološke građe prostora na temelju postojećih strukturno-geoloških i geofizičkih istraživanja koja ukazuju na mogućnost prihranjivanja vodonosnika u istočnom karbonatnom zaleđu, kao i mogućnost izviranja na rasjednom kontaktu geotermalnog vodonosnika sa slabo propusnim neogenskim sedimentima. Oborinsko porijeklo geotermalne vode dokazano je na temelju sastava stabilnih izotopa  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  koje sadržavaju. Prisustvo topline potrebne za funkcioniranje sustava dokazano je utvrđivanjem povišenog geotermalnog gradijenta, što je posljedica smještaja u Panonskom bazenu koji predstavlja regionalnu pozitivnu geotermalnu anomaliju. Mjerenjima toplinskih parametara članova geološkog sklopa dokazana su njihova povoljna svojstva za kondukciju topline prema površini. Hipoteza o hidrotermalnom načinu postanka uspješno je verificirana i numerički u programu HYDROTHERM.

Hidrogeokemijska obilježja voda jasno ukazuju na uniformnost Daruvarskog geotermalnog vodonosnika, kao i na njegovu vapnenačko-dolomitnu litologiju. Usporedba s hladnim vodama koje izvire iz dolomita upućuje na postojanje dvaju sustava cirkulacije voda u dolomitima istočnog zaleđa Daruvara. Budući da tu pretpostavku potvrđuju i numeričke simulacije, revidiran je i konceptualni model hidrotermalnog sustava.

Hipoteza o višoj temperaturi vode u vodonosniku nego na izvorištu nije verificirana. Dok kemijska geotermometrija na temelju koncentracije  $\text{SiO}_2$  ukazuje da su temperature u vodonosniku osjetno više (75-90 °C) nego na površini (do 50 °C), model miješanja koji povezuje  $\text{SiO}_2$  i entalpiju, geokemijsko modeliranje te numeričke simulacije to opovrgavaju.

Buduća istraživanja koja bi mogla dati podatke za stvaranje još točnijeg konceptualnog modela sustava trebala bi biti hidrogeokemijska, geofizička i strukturno-geološka.

U slučaju provođenja novih hidrogeokemijskih istraživanja potrebno je uzorkovati vode na širem području, te uz termalne i subtermalne uzorkovati i hladne vode. Na taj način bit će moguće utočniti geotermometriju i modele miješanja. Isto tako, radi preciziranja načina, mjesta i vremena istraživanja trebalo bi mjeriti  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  na većem broju uzoraka te konstruirati lokalnu liniju meteorske vode za pretpostavljeno područje prihranjivanja prikupljanjem kišnice.

Ukoliko bi geotermometrija ponovno ukazivala na više temperature u vodonosniku, od geofizičkih istraživanja trebalo bi dati priliku magnetotelurici. Radi se o elektromagnetskoj metodi koja daje raspodjelu električnih otpornosti u podzemlju, međutim koristi se mjerenjem prirodnog električnog i magnetskog polja Zemlje. Budući da dubina zahvata zavisi isključivo od frekvencija koje se registriraju, snimanjem dugih perioda moguće je postići vrlo duboki zahvat, i do više desetaka kilometara. Istraživanje bi bilo dobro provesti oko kilometar istočno od Julijevog parka kako bi se probalo pronaći zone snižene otpornosti u dnu sinklinale, gdje bi se dubokom bušotinom eventualno mogla naći voda toplija nego na izvorištu. Dodatno, novim načinima obrade podataka magnetotelurike moguće je osim rasporeda otpornosti predvidjeti i raspored temperatura u podzemlju.

Strukturno-geološkim istraživanjem trebalo bi preciznije definirati strukturu nastalu interakcijom rasjeda u Julijevom parku, te utvrditi raspodjelu stresa, izračunati teoretsku mrežu pukotina i usporediti je s realno snimljenom na terenu. Ta bi istraživanja bilo poželjno povezati s hidrogeokemijom u smislu definiranja kretanja zasićenosti fluida pojedinim mineralima i uvjetima njihova otapanja i taloženja. Na taj način moglo bi se utvrditi koji su ravnotežni uvjeti između neotektonskih kretanja i otapanja koji povećavaju propusnost u sustavu i taloženja koje ju smajuje, kako bi se ti uvjeti i održavali.

Na temelju ovog istraživanja moguće je formulirati određene preporuke za buduća istraživanja geotermalnih vodonosnika i hidrotermalnih sustava sličnih obilježja kao u slučaju Daruvarskih toplica.

Kao i u svakom istraživanju, važno je prikupiti podatke iz prethodnih istraživanja. Ne samo da se u uvodnom dijelu prikaže da su mnogi bili zainteresirani za temu, već zato što stari podatci mogu biti vrlo informacija koje danas možemo interpretirati na mnogo suvremenije načine. To se osobito odnosi na podatke o provedenim pokusnim crpljenjima, historijske kemijske analize i mjerenja temperature te zapise o postojanju i lokacijama izvorišta koja više ne postoje. Kao što je istaknuto u radu, hidrotermalni sustavi su geološki kratkotrajne pojave i tijekom životnog ciklusa im se mijenjaju temperatura i kemizam voda,

kao i propusnost vodonosnika i mjesta izviranja, a sve to može biti zapisano u starijim djelima.

Sljedeći korak je uzorkovanje voda, s time da se obrati pozornost na adekvatno postupanje s uzorcima, s obzirom na hidrogeokemijske metode koje se žele koristiti. Ukoliko prethodna geološka istraživanja zaleđa izvorišta i omjeri stabilnih izotopa sugeriraju da se radi o hidrotermalnom sustavu, preporuka je ne se ograničavati na uzorkovanje isključivo termalnih izvorišta, već u zaleđu potražiti subtermalne i hladne izvore iz različitih litoloških članova te i njih uključiti u uzorkovanje. Određivanjem osnovnih aniona i kationa u vodi moguće je dobiti brojne informacije o litologiji vodonosnika, otapanju vodonosne stijene, miješanju i ionskim izmjenama. Poželjno je utvrditi i koncentracije željeza i amonijaka radi utvrđivanja oksidacijskog stanja te silicijevog dioksida radi geotermometrije. Od radioaktivnih izotopa dati prednost ugljiku.

Isto tako, ako postoji razlog da smatramo da je sustav hidrotermalan, vrlo je važno riješiti strukturnu situaciju koja govori o uzrocima izviranja. Ako je moguće, utvrditi raspored potencijala podzemne vode i probati na taj način suziti područje prihranjivanja te naći ili izraditi vodnu bilancu.

Obilježje hidrotermalnih sustava je i duboka cirkulacija voda, pri čemu dolazi do njihovog zagrijavanja pod utjecajem toplinskog toka iz unutrašnjosti Zemje. Stoga je potrebno pronaći podatke iz dubokih bušotina u okolici kako bi se utvrdio iznos geotermalnog gradijenta na području istraživanja. Poželjno je koristiti bušotine čija je dubina sumjerljiva dubini cirkulacije u hidrotermalnom sustavu te odbaciti pripovršinske podatke. Ukoliko postoji izračun statičke temperature tla i dubine na kojoj se postiže, treba koristiti taj podatak. Ukoliko ne postoji, treba odbaciti prvih 30 m. Isto tako poželjno je mjerenjem utvrditi kolika je sposobnost kondukcije topline stijena koje čine strukturni sklop istraživanog područja.

Rezultate navedenih metoda istraživanja potrebno je integrirati u cjelovitu interpretaciju koju je moguće i numerički verificirati. Kao što je prikazano u ovom radu, čak i jednostavni i besplatni simulatori toka fluida i topline mogu dati dobar uvid u nedostatke postavljenih hipoteza. Isto tako, postoje i veoma sofisticirani simulatori kojima se mogu promatrati fenomeni u puno detaljnijem mjerilu, kao i prenositi podatci s drugih informatičkih platformi. Pritom je bitno odabrati simulator koji odgovara kvaliteti i kvantiteti podataka koji stoje na raspolaganju.

Opisana metodologija je značajna jer se može koristiti na hidrotermalnim sustavima ekvivalentnim daruvarskom: hidrotermalnim sustavima razvijenim u raspucalim karbonatima, a to su sustavi kakvima pripada većina izvorišta geotermalne vode u Hrvatskoj, od kojih su mnoga u dugotrajnoj i sve intenzivnijoj eksploataciji. Budući da se svijest o energetske korištenju geotermalnih voda polako, ali sigurno, povećava, bit će sve važnije utvrditi kako pojedina izvorišta koristiti na održiv način.

Za razliku od izvorišta podzemnih voda koja se koriste za piće, izvorišta geotermalnih voda u Republici Hrvatskoj za sad ne uživaju nikakve formalne mjere zaštite i nemaju definirane zaštitne zone. Jedna od glavnih poruka je, stoga, da je potrebno uzeti u obzir funkcioniranje geotermalnih izvorišta u sklopu hidrotermalnih sustava te razviti sustav zaštite, osobito u području prihranjivanja, kako ne bi došlo do skraćivanja životnog ciklusa sustava zbog neodgovornog ljudskog djelovanja.

## 10. LITERATURA

1. Abramov, O. & Kring, D. A. (2004): Numerical modeling of an impact-induced hydrothermal system in the Sudbury crater. *Journal of Geophysical Research*, 109(E10007).
2. Aharonov, E., Tenthorey, E. & Scholz, C. H. (1998): Precipitation sealing and diagenesis-2. Theoretical analysis. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 103, B10, 23969-23981.
3. Aljinović, B. & Blašković, I. (1984): Comparison of sediment basis and the Mohorovičić discontinuity in the coastal area of Yugoslavia, *Nafta*, 35, 65-71.
4. Allen, D. M., Grasby, S. E., Voormij, D. A. (2006): Determining the circulation depth of thermal springs in the southern Rocky Mountain Trench, south-eastern British Columbia, Canada using geothermometry and borehole temperature logs. *Hydrogeology Journal*, 14, 159-172.
5. Appelo, C. A. J. & Postma, D. (2005): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Rotterdam.
6. Applied Precision (2013): *ISOMET 2114 Thermal properties analyzer User's Guide Version 011213*, Bratislava.
7. Asta, M. P., Gimeno, M. J., Auque, L. F., Gomez, J., Acero, P. & Lapuente P. (2012): Hydrochemistry and geothermometrical modelling of low-temperature Panticosa geothermal system (Spain). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 235, 84-95.
8. Babić, Ž., Šikić, V. & Mraz, V. (1971): Hidrogeološka istraživanja termomineralnih vrela kupališnog lječilišta Daruvar. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 32 str., Zagreb.
9. Bačani, A. (2006): *Hidrogeologija I*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

10. Bać, J. & Herak, M. (1962): Prijedlog za određivanje užih i širih zaštitnih zona termomineralnih izvora u Hrvatskoj. Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 57 str., Zagreb.
11. Baietto, A., Cadoppi, P., Martinotti, G., Perello, P., Perrochet, P. & Vuataz, F. D. (2008): Assessment of thermal circulations in strike – slip fault systems. Geological Society of London Special Publications, 299, 317-339.
12. Banak, A. (2012): Rekonstrukcija klimatskih promjena u kasnom pleistocenu na temelju sedimentologije prapora te paleontološke i izotopne analize malakofaune (Baranja, istočna Hrvatska). Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
13. Banks, D. (2008): An Introduction to Thermogeology: Ground Source Heating and Cooling. Blachwell Publishing, Oxford.
14. Bear, J. (1972): Dynamics of Fluid in Porous Media. Elsevier, New York.
15. Beardsmore, G. R. & Cull, J. P. (2001): Crustal Heat Flow – A Guide to Measurement and Modelling, Cambridge university press, 324 str., Cambridge.
16. Bermanec, V. (1999): Sistematska mineralogija – mineralogija nesilikata. Targa, Zagreb.
17. Bodri, L. & Bodri, B. (1982): Geothermal model of the heat anomaly of the Pannonian Basin. Geothermics and geothermal energy – Symposium held during the joint general assemblies of EGS and ESC Budapest, August 1980., str. 37 – 43, Stuttgart.
18. Bonacci, O. (2009): Monthly and annual effective infiltration coefficients in Dinaric karst: Example of the Gradole karst spring catchment. Hydrogeological Sciences Journal, 46, 2, 287-299.
19. Borović, S. & Marković, I. (2015): Utilization and tourism valorisation of geothermal waters in Croatia. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 44, 52-63.
20. Borović, S., Marković, T. & Larva, O. (2013): Hydrogeological and hydrochemical characteristics of Daruvar geothermal aquifer. U: Szanyi, J. (ur.): IAH Central European Groundwater Conference, 8.-10.5.2013., Zbornik radova, 24-27, Morahalom.

21. Brkić, M. (1980): Analize makrofaune za list Daruvar u razdoblju od 1976. do 1980. godine. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 25 str., Zagreb.
22. Bruhn, R. I. (1993): Crack 2D: An unpublished MatLab computer program for deriving permeability tensors in two dimensions using the methods of Oda, 1986 and Oda et al., 1987. Neobjavljeni izvještaj, Odsjek za geologiju i geofiziku Sveučilišta Utah.
23. Bukovac, J. & Jamičić, D. (2009): Evaporitne i klastične naslage (gornji perm). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 26-27, Zagreb.
24. Caine J. S., Evans, J. P. & Forster, C. B. (1996): Fault zone architecture and permeability structure. *Geology*, 24, 1025-1028, Boulder, Colorado.
25. Carman, P. C. (1939): Permeability of saturated sand, soil and clay. *Journal of Agricultural Science*, 263-273.
26. Clark, I. & Fritz, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
27. Crantz, H. J. (1773): *Analyses thermarum Herculanarum Daciae Traiani celebriorumque Hungariae, Croatiae nomenclator*. Joseph Kurzböck, Viennae.
28. Crantz, H. J. (1777): *Gesundbrunnen der Österreichischen Monarchie*. Joseph Gerold, Wien.
29. Crnko, J. & Jamičić, D. (2008): Daruvarske toplice. U: Šimunić, A. (ur.): *Geotermalne i mineralne vode Republike Hrvatske (geološka monografija)*. Hrvatski geološki institut, 45-53, Zagreb.
30. Crnko, J., Jamičić, D. & Mraz, V. (1998): Geološki uvjeti za pojavu termalne vode u Daruvaru. *Hrvatske vode*, 6, 25, 401-410, Zagreb.
31. Curewitz, D. & Karson, J. A. (1997): Structural settings of hydrothermal outflow: Fracture permeability, maintained by fault propagation and interaction. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79, 149-168.



32. Domenico, P. A. & Schwartz, W. (1998): *Physical and Chemical Hydrogeology* Second Edition. Wiley.
33. Dóvényi, P. & Horváth, F. (1988): A Review of Temperature, Thermal Conductivity and Heat Flow Data for the Pannonian Basin. U: Royden, L. H. & Horváth, F. (ur.): *The Pannonian Basin – a Study in Basin Evolution*, American Association of Petroleum Geologists, 195-233, Tulsa, Oklahoma.
34. El-Kadi, A. I., Plummer, L. N. & Aggarwal, P. (2010): NETPATH\_WIN: An Interactive User Version of Mass Balance Model NETPATH. *Ground Water*, 49, 4, 2-7.
35. EIHP (1998): *Geoen – Program korištenja geotermalne energije*, Energetski institut “Hrvoje Požar”, 124 str., Zagreb.
36. Evans, J. P., Forster, C. B. & Goddard, J. V. (1997): Permeability of fault related rocks, and implications for hydraulic structure of fault zones. *Journal of Structural Geology*, 19/11, 1393-1404.
37. Faccenda, M., Bressan, G. & Burlini, L. (2007): Seismic properties of the upper crust in the central Friuli area (Northeastern Italy) based on petrophysical data. *Tectonophysics*, 445, 210-226.
38. Faulkner, D. R., Jackson, C. A. L., Lunn, R. J., Schlische, R. W., Shipton, Z. K., Wibberley, C. A. J. & Whitjack, M. O. (2010): A review of recent developments concerning the structure, mechanics and fluid flow properties of fault zones. *Journal of Structural Geology*, 32, 1557-1575.
39. Faust, C.R. & Mercer, J.W. (1982): Finite-difference model of three dimensional, single- and two-phase heat transport in a porous medium. Scepter documentation and user's manual. 73 pp.
40. Fournier, R. O. (1990): Cation geothermometry. USGS Report, 41-54, Menlo Park, CA.
41. Fournier, R.O. & Truesdell, A.H. (1974): Geochemical indicators of subsurface temperatures - Part 2. Estimation of temperature and fraction of hot water mixed with cold water. U.S. Geological Survey, *Journal Research*, 2/3, 263–269.

42. Fritschle, T., Daly, S., Whitehouse, M. J., McConnell, B. & Buhre, S. (2014): Geothermal potential of Caledonian granites from the Iapetus Suture Zone in Ireland and the Isle of Man. 5th European Geothermal PhD Day – Abstracts, 31. 3. – 2. 4. 2014, str. 37, Darmstadt.
43. Gajić-Čapka, M. & Zaninović, K. (2008): Klima Hrvatske. U: Zaninović, K. (ur.): Klimatski atlas Hrvatske 1961.-1990. i 1971.-2000. Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb.
44. Garrels, R. M. & MacKenzie, F. T. (1971): Evolution of sedimentary rocks. Norton, New York.
45. Gat, J. R. & Gonfiantini, R., (ur.) (1981): Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. IAEA Technical Reports Series No. 210.
46. Giger, S. B., Tenthorey, E., Cox, S. F. & Gerald, J. D. F. (2007): Permeability evolution in quartz fault gouges under hydrothermal conditions. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 112, B7.
47. Giggenbach, W. F. (1988): Geothermal solute equilibrium – derivation of Na-K-Ca-Mg geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2749-2765.
48. Golebiowski, J. (1990): The Alpine Kössen formation – a key for European topmost Triassic correlations, *Albertiana* 8, 25-35.
49. Goldscheider, N., Mádl-Szőnyi, J. & Eröss, A. (2010): Review: Thermal water resources in carbonate rock aquifers. *Hydrogeology Journal*, 18, 1303-1318.
50. Goldstein, B. A., Hill, A. J., Long, A., Budd, A. R., Ayling, B. & Malavazos, M. (2009): Hot rocks down under – evolution of a new energy industry. *Geothermal Resources Council Transactions* 33, 185 – 198.
51. Grant, M. & Bixley, P. F. (2011): Geothermal reservoir engineering - 2<sup>nd</sup> edition. Academic Press.
52. Gupta, H. & Roy, S. (2007): Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21st Century. Elsevier, Amsterdam.

53. Haramustek, B., Miholić, S. & Trauner, L. (1952): Godišnjak Balneološko – klimatološkog instituta NR Hrvatske – Svezak I. Zaštita zdravlja, Zagreb.
54. Harrison, K. P. & Grimm, R. E. (2002): Controls on Martian hydrothermal systems – Application to valley network and magnetic anomaly formation. *Journal of Geophysical Research*, 107(E5).
55. Harvey, C. C. (2013): Water – rock interaction, alteration minerals and chemical geothermometry. IGA Academy Report 0111-2013.
56. Hećimović, I. (2009a): Kvartar – pregled geoloških zbivanja. U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 98-99, Zagreb.
57. Hećimović, I. (2009b): Kopneni i barski les (pleistocen). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 95-97, Zagreb.
58. Hećimović, I. (2009c): Deluvijalno – proluvijalne i aluvijalne naslage (holocen). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 100-101, Zagreb.
59. Hem, J. D. (1989): *Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water* 3rd edition. USGS, Menlo Park, California.
60. Holloway, J.A.M., Nordstrom, D.K., Böhlke, J.K., McCleskey, R.B. & Ball, J.W. (2011): Ammonium in thermal waters of Yellowstone National Park: Processes affecting speciation and isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 4611-4636.
61. Horváth, F. & Royden, L. (1981): Mechanism for the formation of the intra-Carpathian basins: a review. *Earth and Evolution Science* 3/4, 307-316.
62. Horváth, F., Musitz, B., Balázs, A., Végh, A., Uhrin, A., Nádor, A., Koroknai, B., Pap, N., Tóth, T. & Wórum, G. (2015): Evolution of the Pannonian basin and its geothermal resources. *Geothermics*, 53, 328-352.
63. Huizar – Alvarez, R. (1997): Hydrochemistry of the aquifers in Rio las Avenidas basin, Pachuca, Hidalgo, Mexico. *Water, Air and Soil Pollution* 96, 185-201.

64. Hurwitz, S., Kipp, K. L., Ingebritsen, S. E. & Reid, M. (2003): Groundwater flow, heat transport and water table position within volcanic edifices: Implications for volcanic processes on the Cascade Range. *Journal of Geophysical Research*, 108(B12).
65. Ingebritsen, S. E. & Rojstaczer, S. A. (1993): Controls on geyser periodicity. *Science*, 262, 889-892.
66. Ingebritsen, S. E. & Rojstaczer, S. A. (1996): Geyser periodicity and the response of geysers to deformation. *Journal of Geophysical Research*, 101, 21891-21905.
67. Ingebritsen, S. E. & Sanford, W. E. (1998): *Groundwater in geologic processes*. Cambridge University Press, Cambridge.
68. Ingebritsen, S. E. & Sorey, M. L. (1985): A quantitative analysis of the Lassen hydrothermal system, north-central California. *Water Resources Research*, 21, 853-868.
69. Jamičić, D. (1989): Osnovna geološka karta 1:100 000 L 33-95 Daruvar. Savezni geološki zavod, Beograd.
70. Jamičić, D. (1995): The Role of Sinistral Strike-Slip Faults in the Formation of the Structural Fabric of the Slavonian Mts. (Eastern Croatia). *Geologia Croatica* 48/2, 155-160, Zagreb.
71. Jamičić, D. (2009a): Paleozoik. U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 13-14, Zagreb.
72. Jamičić, D. (2009b): Pločasti vapnenci (jura općenito). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 52-53, Zagreb.
73. Jamičić, D. (2009c): Pregled tektonike panonskog prostora. U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 103-105, Zagreb.
74. Jamičić, D. (2009d): Prekambrij. U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 11, Zagreb.

75. Jamičić, D. & Crnko, J. (2009): Kompleks metamornih stijena Psunja, Krndije i Moslavačke gore (Prekambrij, Pk). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 11-13, Zagreb.
76. Jamičić, D., Vragović, M. & Matičec, D. (1989): Osnovna geološka karta 1:100 000 Tumač za list Daruvar L 33-95, Savezni geološki zavod, 55 str., Beograd.
77. Jankowski, J., Acworth, R. I., & Shekarforoush, S. (1998): Reverse ion exchange in deeply weathered porphyritic dacite fractured aquifer system, Yass, New South Wales, Australia. U: Arehart, G. B. & Hulston, J. R. (ur.): 9th international symposium on water-rock interaction, 30.03.-03.04.1998., Zbornik radova, 243-246, Taupo, Novi Zeland.
78. Jelić, K. (1979): Termičke osobine sedimentacionog kompleksa jugozapadnog dijela Panonskog bazena. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
79. Jurišić-Mitrović, V. (2001): Izvještaj o rezultatima kemijskih analiza uzoraka voda za zadatak „Monografija termalnih i mineralnih vrela RH“. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 20 str., Zagreb.
80. Kipp, K.L., Jr., Hsieh, P.A., & Charlton, S.R. (2008): Guide to the revised groundwater flow and heat transport simulator: HYDROTHERM — Version 3. USGS Report, 178 str., Menlo Park, CA.
81. Koch, F. (1908): Geologijska prijedlogna karta kraljevine Hrvatske i Slavonije. Tumač geologijske karte Daruvar. Naklada kraljevske zemaljske Vlade, Zagreb.
82. Koch, F. (1919): Grundlinien der Geologie von West-Slawonien. Glasnik Hrvatskog prirodoslovnog društva, 31/2, 217-236.
83. Kovačić, M. (2002): Uzroci pozitivne geotermijske anomalije u području Zagreba. Doktorska disertacija, RGN-fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
84. Kovačić, M., Mraz, V. & Marković, T. (2007): Izvještaj o istražnim radovima na izvorištu geotermalne vode u Daruvarskim toplicama – Pokusno crpljenje geotermalne vode iz bušotine D-1. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 18 str., Zagreb.

85. Kovačić, M. & Perica, R. (1998): Stupanj korištenja geotermalnih voda u Republici Hrvatskoj, *Hrvatske vode*, 25, Zagreb, 355 - 361.
86. Krajcar Bronić, I., Horvatinčić, N., Barešić, J., Obelić, B., Vreča, P. & Vidič, S. (2004): Tritium and stable isotope variations in precipitation of Croatia and Slovenia, *Berichte des Institutes für Erdwissenschaften der Karl-Franzens-Universität, Graz – Austria* 7, 81-83.
87. Krsnik, M. & Ivandić, M. (2008): Izvještaj o geofizičkim vodoistražnim radovima na području Daruvara. Institut građevinarstva Hrvatske, 9 str., Zagreb.
88. Kruseman, G. P. & de Ridder, N. A. (1994): *Analysis and Evaluation of Pumping Test Data (Second Completely Revised Edition)*, International Institute for Land Reclamation and Improvement, 372 str., Wageningen.
89. Kurevija, T. (2010): Energetsko vrednovanje plitkih geotermalnih potencijala Republike Hrvatske. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 183 str., Zagreb.
90. Kurevija, T. & Vulin, D. (2010): Determining undisturbed ground temperature as part of shallow geothermal resources assessment. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 22, 27-36.
91. Larva, O. & Mraz, V. (2008): Daruvarske toplice - Elaborat utvrđivanja eksploatacijske izdašnosti Ivanovog vrela i objekta Š-3. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 10 str., Zagreb.
92. Larva, O., Mraz, V. & Marković, T. (2009): Hidrogeološki nadzor tijekom bušenja, ugradnje, čišćenja i pokusnog crpljenja istražno – eksploatacijske bušotine Dar-1 u Daruvaru. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 12 str., Zagreb.
93. Levačić, E. (1997): *Osnove geokemije vode*. Sveučilište u Zagrebu – Geotehnički fakultet, 250 str., Varaždin.
94. Makni, J., Bouri, S. & Ben Dhia, H. (2013): Hydrochemistry and geothermometry of thermal groundwater of southeastern Tunisia (Gabes region). *Arab Journal of Geosciences*, 6, 2673-2683.

95. Malešević, D. (1975): Izvještaj o izvršenim kemijskim analizama sa lista Daruvar za 1975. godinu. Institut za geološka istraživanja, 1 str., Zagreb.
96. Malešević, D. (1976): Izvještaj o izvršenim kemijskim analizama sa lista Daruvar za 1975. godinu. Institut za geološka istraživanja, 1 str., Zagreb.
97. Manjarić, M. (2011): Litostratigrafski odnosi u izvorišnom dijelu rijeke Toplice na zapadnom Papuku. Diplomski rad, Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
98. Marini, L. (2000): Geochemical techniques for the exploration and exploitation of geothermal energy. Università Degli Studi di Genova, Genova.
99. Marković, S. (2002): Hrvatske mineralne sirovine, Institut za geološka istraživanja, Zagreb.
100. Marković, T., Borović, S. & Larva, O. (2015): Geochemical characteristics of thermal waters of Hrvatsko zagorje. *Geologia Croatica*, 68, 67-77.
101. McMahon, P. B. & Chapelle, F. H. (2008): Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. *Ground Water*, 46, 259-271.
102. Meybeck, M. (1987): Global chemical weathering from surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287, 401-428.
103. Miholić, S. (1948): O vodama Daruvarskog lječilišta. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 2 str., Zagreb.
104. Mintel (2011): Spa Tourism – International,  
<http://academic.mintel.com/display/545413/> (pristup 20.02.2014)
105. Moeck, I. S. (2014): Catalog of geothermal play types based on geological controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 867-882.
106. Mohammadi, Z., Bagheri, R. & Jahanshahi, R. (2010): Hydrogeochemistry and geothermometry of Changal thermal springs, Zagros region, Iran. *Geothermics*, 39, 242-249.
107. Mohammadi, Z. & Parizi, H. S. (2013): Hydrogeochemistry and geothermometry of

- the Jowshan thermal springs, Central Iran. *Geochemistry International*, 51, 12, 994-1004.
- 108.Mook, W. G. (ur.) (2001): *Environmental Isotopes in Hydrological Cycle: Principles and Applications*. IAEA-UNESCO Series.
- 109.Morrow, C. A., Moore, D. E. & Lockner, D. A. (2001): Permeability reduction in granite under hydrothermal conditions. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 106, B12, 30551-30560.
- 110.Mraz, V. (1983): Izvještaj o hidrogeološkim istražnim radovima na području Daruvarskih toplica II. faza. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 13 str., Zagreb.
- 111.Mraz, V. & Larva, O. (2008): Vodoistražni radovi na području Daruvara. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 27 str., Zagreb.
- 112.Mutlu, H. & Gülec, N. (2005): Chemical geothermometry and fluid – mineral equilibria for the Ömer-Gecek thermal Waters, Afyon area, Turkey. U: Horne, R. & Okandan, E. (ur.): *World geothermal congress Antalya, Turkey, 24-29.4.2005.*, Zbornik radova, str. 1-6, Antalya.
- 113.Mutlu, H. & Kilic, A. (2009): Geothermometry applications for the Balikesir thermal waters, Turkey. *Environmental geology*, 56, 913-920.
- 114.Nakatani, M. & Scholz, C. H. (2004): Frictional healing of quartz gouge under hydrothermal conditions. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 109, B7.
- 115.Nier, A. O. (1950): A redetermination of relative abundance of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Physical Review*, 77, 789-793.
- 116.Oda, M., Hatsuyama, Y. & Onishi, Y. (1987): Numerical experiments on permeability tensor and its application to jointed granite at Stripa mine, Sweden. *Journal of Geophysical Research*, 92, 8037-8048.
- 117.Orešković, J., Šumanovac, F., Hegedüs, E, Dudjak, D. Kovács, A. C. & Kolar, S (2009): Natural and controlled seismic experiment on the profile in transition area from the Dinarides to Pannonian basin. U: Marchetto, A. (ur.): *28° Convegno Nazionale GNGTS –*



Gruppo Nazionale di Geofisica della Terra Solida, 16-19.11.2009., Zbornik radova, 181-184, Trst.

118.Pasvanoglu, S. (2013): Hydrogeochemistry of thermal and mineralized waters in the Diyadin (Agri) area, Eastern Turkey. *Applied Geochemistry*, 38, 70-81.

119.Pasvanoglu, S. & Gültekin, F. (2012): Hydrogeochemical study of the Terme and Karakurt thermal and mineralized waters from Kirşehir area, Turkey. *Environmental Earth Sciences* 66, 169-182.

120.Papp, K. (1908): Osnivanje kupališta u Daruvaru i zaštitne zone. Geološki institut, Budimpešta. (na mađarskom)

121.Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): Users Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep. 95-4259.

122.Peacock, C. D. P. (2003): Scaling of transfer zones in the British Isles. *Journal of structural geology*, 25, 1561-1567.

123.Pikija, M. (2009): Litavac i klastične naslage s vulkanitima (baden – M<sub>4</sub>). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 86-87, Zagreb.

124.Pilar, Gj. (1884): Gutachten über die geologischen-geographischen Verhältnisse der Umgebung der Thermen von Daruvar. Izdavač nepoznat, Daruvar.

125.Piscopo, V., Barbieri, M., Monetti, V., Pagano, G., Pistoni, S., Ruggi, E. & Stanzione, D. (2006): Hydrogeology of thermal waters in Viterbo area, central Italy. *Hydrogeology Journal* 14, 1508-1521.

126.Plummer, L.N. (1992): Geochemical modeling of water-rock interaction: past, present, future. U: Kharaka, Y.K., Maest, A.S. (ur.), *Water–Rock Interaction. Proc. 7th Int. Conf.* Balkema, Rotterdam, 23–33.

127.Pola, M. (2013): Revisione del modello idrotermale del Bacino Termale Euganeo alla luce delle nuove concense in ambito idrogeologico e geologico strutturale. Dottorska disertacija, Odsjek za geoznanosti Sveučilišta u Padovi, 307 str., Padova.

128. Poljak, J. (1911): Kratak prijedlog geotektonskih odnosa hrvatsko-slavonskoga gorja. Glasnik Hrvatskog prirodoslovnog društva, 23, 1-2.
129. Poljak, J. (1952): Predpaleozojske i paleozojske naslage Papuka i Krndije. Geološki vjesnik, 2/4, 1948-1950.
130. Pollack, H. N. & Chapman, D. S. (1977): On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. Tectonophysics 38 (3-4), 278-296.
131. Porowski, A. & Dowgiallo, J. (2009): Application of selected geothermometers to exploration of low-enthalpy thermal water: the Sudetic geothermal region in Poland. Environmental geology, 58, 1629-1638.
132. Prelovšek, P. & Uran, B. (1984): Generalised hot wire method for thermal conductivity measurements. Journal of Physics E: Scientific Instruments 17, 674-677.
133. Rathbun, J. A. & Squyres, S. W. (2002): Hydrothermal systems associated with Martian impact craters. Icarus, 157, 362-372.
134. Rman, N. (2009): Uporabnost ionskih geotermometrov na slovenskih termalnih vodah, Geološki zbornik, 20, 139-142, Ljubljana.
135. Roglič, J. (1974): Obilježja prirodne osnove. U: Geografija SR Hrvatske – Obilježja prirodne osnove Knjiga I. Crkvenčić, I., ur., Školska knjiga, 44 – 92, Zagreb.
136. Rybach, L. & Muffler, L. J. P. (1981): Geothermal systems: Principles and case histories. John Wiley & Sons, Chichester.
137. Sanford, W. E. (2005): Hydrothermal response to the Chesapeake Bay bolide impact. Geofluids, 5, 185-201.
138. Sanliyuksel, D. & Baba, A. (2011): Hydrogeochemical and isotopic composition of a low-temperature geothermal source in northwest Turkey: case study of Kirkgecit geothermal area. Environmental Earth Sciences 62, 529-540.
139. Schejbal, B. (2003): Nova razmatranja o Aquae Balisse i narodu Jaza, Opuscula archeologica 27, 393-416, Zagreb.

- 140.Schtruchsacker, E. M., Smith, C. & Capuano, R. M. (1983): An evaluation of exploration methods for low temperature geothermal systems in the Artesian City area, Idaho. Geological Society of America Bulletin, 94, 58 – 79, Boulder, CO.
- 141.Simetić, B. (1980): Geoelektrična ispitivanja Daruvar (lječilište), Geofizika, Zagreb.
- 142.Sokač, B. (2009a): Dolomiti (gornji norik, ret). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 40-42, Zagreb.
- 143.Sokač, B. (2009b): Karbonatne naslage (srednji trijas). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 32-34, Zagreb.
- 144.Sokač, B. (2009c): Sajske i kampilske naslage (donji trijas). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 29-32, Zagreb.
- 145.Sokač, B. (2009d): Trijas – pregled geoloških zbivanja. U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 27-28, Zagreb.
- 146.Somerton, W. (1992): Thermal properties and temperature-related behaviour of rock/fluid systems. Elsevier, Amsterdam.
- 147.Sonney, R. & Vuataz, F.-D. (2010): Validation of chemical and isotopic geothermometers from low temperature deep fluids of northern Switzerland. U: Horne, R. (ur.): Proceedings of World geothermal congress, 25-29. 4. 2010, 1-12, Bali.
- 148.Stoer, J. & Bulirsch, R. (1993): Introduction to numerical analysis – 2nd edition, Springer.
- 149.Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996): Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley and Sons, New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore.
- 150.Stur, D. (1861): Erste Mitteilungen über die geologische ubersichtaufnahme von West Slawonien. Jahrbuch des Geologischen Reichsangestaltung, Verhandel, Wien.

151. Stur, D. (1862): Zweite Mitteilungen über die geologische ubersichtaufnahme von West Slawonien. Jahrbuch des Geologischen Reichsangestaltung, Verhandel, Wien.
152. Šikić, K. & Brkić, M. (1975): Donji trijas Papuka i Krndije. Geološki vjesnik, 28, 133-141.
153. Šikić, L. (1980): Analiza mikrofaune za list Daruvar u razdoblju od 1976. do 1980. godine. Neobjavljeni izvještaj, Arhiv Hrvatskog geološkog instituta, 18 str., Zagreb.
154. Šimunić, A. (2008): Utjecaj geološke građe na pojavu termalnih i mineralnih voda. U: Šimunić, A. (ur.): Geotermalne i mineralne vode Republike Hrvatske (geološka monografija). Hrvatski geološki institut, 5-36, Zagreb.
155. Šimunić, A. (2009a): Klastiti i karbonati s klastitima (otnang, karpat). U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 84-85, Zagreb.
156. Šimunić, A. (2009b): Kreda u sjeverozapadnoj Hrvatskoj. U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 62-63, Zagreb.
157. Šimunić, A. (2009b): Neogen – pregled geoloških zbivanja. U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 81-82, Zagreb.
158. Tenthorey, E., Cox, S. F. & Todd, H. F. (2003): Evolution of strength recovery and permeability during fluid-rock reaction in experimental fault zones. Earth and Planetary Sciences Letters, 206, 1-2, 161-172.
159. Terzić, J. (2004): Hidrogeološki odnosi na krškim otocima – primjer otoka Visa. Rudarsko – geološko – naftni zbornik, 16, 47-58.
160. Terzić, J. (2007): Hidrogeologija jadranskih krških otoka. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
161. Terzić, J., Šumanovac, F. & Buljan, R. (2007): An assessment of hydrogeological parameters on the karstic island of Dugi Otok, Croatia. Journal of Hydrology, 343, 29-42.

- 162.Thiem, G.A. (1906): Hydrologische Methoden. Gebhardt, Leipzig.
- 163.Tut Haklidir, F. (2013): Hydrogeochemical evaluation of thermal, mineral and cold waters between Bursa city and Mount Uludāg in the South Marmara region of Turkey. *Geothermics*, 48, 132-145.
- 164.UNDESA (2012): Population ageing and Development 2012, <http://social.un.org/ageing-working-group/documents/2012popageing.pdf> (pristup 16. 5. 2014.).
- 165.Uran, B. (1982): Merilnik toplotne prevodnosti na grelno žico. Diplomski rad, Odsjek za fiziku Sveučilišta E. Kardelja, Ljubljana.
- 166.Urumović, K. & Urumović, K. Sr. (2014): The effective porosity and grain size relations in permeability functions. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11, 6675-6714.
- 167.van Tonder, G., Bardenhagen, I., Riemann, K., van Bosch, J., Dzanga, P. & Xu, Y. (2002): Manual on pumping test analysis in fractured-rock aquifers. Institute for Groundwater Studies, University of the Free State, Bloemfontein.
- 168.Velić, I. & Vlahović, I. (2009): Jura – pregled geoloških zbivanja. U: Velić, I. & Vlahović, I. (ur.): Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 42-44, Zagreb.
- 169.Verma, S. P., Pandarinath, K. & Santoyo, E. (2008): SolGeo: A new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields. *Geothermics*, 37, 597-621.
- 170.Vosteen, H. & Schellschmidt, R. (2003): Influence of temperature on the thermal conductivity and thermal diffusivity of different types of rock. *Physics and chemistry of the Earth*, 28, 499-509.
- 171.Vragović, M. (1978): Rezultati određivanja mineralnog sastava i struktura stijena sa područja lista Daruvar za 1977. godinu. Geološki zavod, Zagreb.
- 172.Vreča, P., Krajcar Bronić, I., Horvatinčić, N. & Barešić, J. (2006): Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations, *Journal of Hydrology* 330, 457-469.

173. Wen, Y., Wang, N. & Hu, Z. (2012): Hydrochemistry of geothermal water in Tianshui and adjacent area, Gansu province, China. *Environmental Earth Sciences*, 67, 5, 1281-1290.
174. Yasuhara, H., Marone, C. & Elsworth, D. (2005): Fault zone restrengthening and frictional healing: the role of pressure solution. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 110, B6.
175. Yoshimura, K., Liu, Z., Cao, J., Yuan, D., Inokura, Y. & Noto, M. (2004): Deep source CO<sub>2</sub> in natural waters and its role in extensive tufa deposition in the Huanglong Ravines, Sichuan, China. *Chemical Geology*, 205, 141-153.

## ILUSTRACIJE

### Popis slika

Slika 2.1. Položaj antičkog naselja Aquae Balissae na mjestu današnjeg Daruvara. Crni kružići označavaju geotermalne izvore sjeverozapadne Hrvatske (preuzeto iz Schejbal, 2003)

Slika 2.2. Centralno blatno kupalište u Julijevom parku u Daruvaru

Slika 2.3. Geografski smještaj i položaj Daruvara

Slika 3.1. Pilarov profil daruvarskog područja (preuzeto iz Marković, 2002)

Slika 4.1. Geološka karta istraživanog područja (modificirano prema Babić, 1971; Jamičić, 1989 i Mraz, 1983)

Slika 4.2. Pojednostavljena strukturna karta slavonskih planina s pregledom neogenske tektonike. Rasjedi i strukture: 1) Ilovski rasjed; 2) Daruvarski rasjed; 3) Pakrački rasjed; 4) Brzajski rasjed; 5) Radlovački rasjed; 6) Našički rasjed; 7) Diljski rasjed; a) struktura Španovica; b) struktura Pakrani; c) i d) struktura Velince-Velika-Kapovac-Petrov vrh; e) struktura Bijela stijena-Krička (preuzeto iz Jamičić, 1995)

Slika 4.3. Lokacije geofizičkih istražnih radova provedenih u Daruvaru 2008. godine

Slika 4.4. Profili seizmičke refrakcije i električne tomografije po istom tragu u Julijevom parku. Lokacije profila kao na Slici 4.3. (modificirano prema Krsnik & Ivandić, 2008)

Slika 4.5. Strukturno – tektonski sklop užeg područja izvorišta (modificirano prema Mraz & Larva, 2008 i Mraz i dr., 2008)

Slika 4.6. Tipične arhitekture rasjedne zone (a) jedna jezgra okružena oštećenom zonom; (b) model rasjeda s više jezgara među kojima su leće ispucalog protolita (modificirano prema Faulkner i dr., 2010)

Slika 4.7. Razlike u propusnosti između protolita, oštećene zone i jezgre (modificirano prema Evans i dr., 1997)

Slika 4.8. Hidrotermalni izvori na različitim strukturama: 1. izbijanje rasjeda na površinu; 2. interakcija rasjeda; 3. uklješteno presjecište rasjeda (prema Curewitz & Karson, 1997).

Slika 4.9. Seizmički refleksijski profil RFL-DAR-1. Lokacija na Slici 4.3. (modificirano prema Krsnik & Ivandić, 2008)

Slika 4.10. Hidrogeološka karta Daruvara (modificirano prema Mraz & Larva, 2008)

Slika 5.1. Geološki i hidrogeološki konceptualni model okolice Daruvara i okolice prema Crnko i dr. (1998)

Slika 5.2. Model seizmičkih brzina snimljen dvadeset kilometara sjeverno od Daruvara (preuzeto od Orešković i dr., 2009)

Slika 5.3. Karta gustoće toplinskog toka u Panonskom bazenu u  $\text{mW/m}^2$  (modificirano prema Dóvényi & Horváth, 1988)

Slika 5.4. Dijagram karotaže temperature u bušotini Dar-1

Slika 5.5. Lokacije dubokih bušotina u okolici Daruvara

Slika 5.6. Dijagram karotaže temperature u bušotini Dežanovac-1

Slika 5.7. Usporedni prikaz temperatura u bušotinama Dež-1 i Dar-1

Slika 5.8. Toplinske vodljivosti nekih materijala (izvor: [http://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_thermal\\_conductivities](http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_thermal_conductivities))

Slika 5.9. Lokacije uzorkovanja stijena za potrebe mjerenja toplinske vodljivosti

Slika 5.10. Mjerenje toplinske vodljivost trijaskog dolomita površinskom sondom

Slika 6.1. Lokacije in situ mjerenja i uzorkovanja

Slika 6.2. Kretanje vrijednosti elektrolitičke vodljivosti tijekom opažanja u Daruvaru

Slika 6.3. Kretanje vrijednosti temperature tijekom opažanja u Daruvaru

Slika 6.4. Kretanje pH vrijednosti tijekom opažanja u Daruvaru

Slika 6.5. Kretanje pH vrijednosti u odnosu na parcijalni pritisak ugljikovog dioksida

Slika 6.6. Kretanje pH vrijednosti u odnosu na parcijalni pritisak ugljikovog dioksida i pripadajući indeksi zasićenosti kalcita i dolomita na bušotini D-1

Slika 6.7. Kretanje sadržaja otopljenog kisika tijekom opažanja u Daruvaru

Slika 6.8. Pojavnost određenih redukcijско-oksidacijski uvjeta na promatranim objektima u Daruvaru

Slika 6.9. Piperov dijagram medijanih sastava voda iz Daruvara

Slika 6.10. Piperov dijagram glavnih aniona i kationa bušotina D-1 (lijevo) i Dar-1 (desno)

Slika 6.11. Omjer ekvivalentnih udjela Mg/Ca u odnosu na Mg kao pokazatelj otapanja pojedinih minerala

Slika 6.12. Bivarijantni dijagram miješanja  $\text{Ca}^{2+}$  normaliziranog po  $\text{Na}^+$  u odnosu na  $\text{Mg}^{2+}$  normaliziran po  $\text{Na}^+$

Slika 6.13. Kretanje omjera ekvivalenata glavnih aniona i kationa tijekom opažanja objekta

Slika 6.14. Kretanje omjera ekvivalenata klora i natrija tijekom opažanja objekta



Slika 6.15. Kretanje sadržaja amonija tijekom opažanja u Daruvaru

Slika 6.16. Kristali pirita u kanalu bušotine Dar-1

Slika 6.17. Kretanje sadržaja otopljenog željeza tijekom opažanja u Daruvaru

Slika 6.18. Medijani indeksa zasićenosti s obzirom na minerale željeza i mangana u opažanim vodama

Slika 6.19. Izgled sedimenta iz Antunovog vrela - SEM fotografija

Slika 6.20. Rendgenski difraktogram sedimenta iz Antunovog vrela

Slika 6.21. Osiromašenje oborinske vode izotopom  $\delta^{18}\text{O}$  sa sniženjem temperature (modificirano prema Mook, 2001)

Slika 6.22. Usporedba omjera stabilnih izotopa u vodama iz Daruvara s LMWL Zagreb (jednadžba LMWL preuzeta iz Vreča i dr., 2006)

Slika 6.23. Determinacija starosti geotermalnih voda daruvarskog izvorišta prema na temelju izotopnog sastava kisika u kućicama malakofaune (modificirano prema Banak, 2012)

Slika 6.24. Giggenbachov dijagram s uzorcima voda iz Daruvara

Slika 6.25. Piperov dijagram voda s lokaliteta prikazanih u Tablici 6.13.

Slika 6.26. Piperov dijagram odabranih voda s lokaliteta prikazanih u Tablici 6.13.

Slika 7.1. Izgled interaktivnog sučelja programa HYDROTHERM s otvorenim prozorima za unos podataka

Slika 7.2. Granični uvjeti u inicijalnoj verziji modela

Slika 7.3. Diskretizirana domena u inicijalnoj verziji modela

Slika 7.4. Raspored temperatura u vremenu  $T = 0$  (sive linije predstavljaju granice modeliranih jedinica).

Slika 7.5. Simulacija provedena na inicijalnom modelu sustava u odabranim vremenima. Duljina crnih linija označava iznose vektore toka, a smjer je iz točke prema kraju linije). Skala boja kao na Slici 7.4.

Slika 7.6. Izgled unesenog revidiranog modela u programu HYDROTHERM

Slika 7.7. Granični uvjeti u revidiranoj verziji modela

Slika 7.8. Diskretizirana domena u revidiranoj verziji modela

Slika 7.9. Razvoj simulacije revidiranog modela do 7200 godina.

Slika 7.10. Razvoj simulacije revidiranog modela do 50 000 godina

Slika 7.11. Razvoj simulacije revidiranog modela do 100 000 godina

Slika 8.1. Revidirani konceptualni model daruvarskog hidrotermalnog sustava. Legenda kao na slici 5.1. (modificirano prema Crnko i dr., 1998)

## **Popis tablica**

Tablica 5.1. Prosječni geotermalni gradijenti u bušotinama u okolici Daruvara

Tablica 5.2 . Primjeri toplinskih vodljivosti stijena u W/mK iz različitih istraživanja

Tablica 5.3. Karakteristike mjernog uređaja ISOMET 2114

Tablica 5.4 . Mjereni toplinski parametri stijena iz okolice Daruvara

Tablica 6.1. Prikaz starih kemijskih analiza vode Antunovog vrela u usporedbi sa suvremenom analizom

Tablica 6.2. Medijane vrijednosti fizičko-kemijskih parametara

Tablica 6.3. Kategorizacija geotermalnih voda prema temperaturi

Tablica 6.4. Redukcijsko-oksidacijski uvjeti u promatranim vodama

Tablica 6.5. Medijane koncentracije glavnih kationa i aniona (mg/L)

Tablica 6.6. Rezultati kemijske analize sedimenta iz Antunovog vrela

Tablica 6.7. Radioaktivni izotopi u vodama Daruvara

Tablica 6.8. Stabilni izotopi u vodama Daruvara

Tablica 6.9. Izgled tablice za unos podataka u program SolGeo

Tablica 6.10. Temperature izračunate iz geotermometrijskih jednadžbi okarakterizirane kao nevjerodostojne (kratice kao u Prilogu 9, temperature u °C)

Tablica 6.11 Temperature izračunate iz geotermometrijskih jednadžbi okarakterizirane kao vjerodostojne (kratice kao u Prilogu 9, temperature u °C)

Tablica 6.12. Povoljno ocijenjeni geotermometri za niskoentalpijske sustave

Tablica 6.13. Vrijednosti fizičko-kemijskih parametara i koncentracije glavnih aniona, kationa te SiO<sub>2</sub> odabranih geotermalnih lokaliteta

Tablica 6.14. Rezultati geokemijskog modeliranja

Tablica 7.1. Modelirani slojevi u inicijalnoj verziji modela

Tablica 7.2. Propusnosti modeliranih slojeva u revidiranoj verziji modela

## **Popis priloga**

PRILOG 1: Izračunavanje transmisivnosti dolomita i kvartarnih naslaga

PRILOG 2: Rezultati mjerenja toplinskih svojstava stijena iz zaleđa Daruvara

PRILOG 3: Količine crpljenja i meteorološki pokazatelji u Daruvaru

PRILOG 4: Dijagrami korelacije indeksa zasićenosti s obzirom na kalcit i dolomit, parcijalnog tlaka CO<sub>2</sub> (log pCO<sub>2</sub>) i pH vrijednosti po objektima u Daruvaru

PRILOG 5: Određivanje redukcijsko-oksidacijskih uvjeta u vodama opažanih objekata

PRILOG 6: Bivarijatni dijagrami (Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)-(HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) u odnosu na (Na<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup>) i Cl<sup>-</sup> u odnosu na Na<sup>+</sup> za sve objekte daruvarskog izvorišta

PRILOG 7: Izvještaji o geokemijskim karakteristikama voda i tumačenja iz programa AquaChem za uzorke termalne i hladne vode iz dolomita

PRILOG 8: Izračun starosti voda daruvarskog izvorišta na temelju izotopnog sastava kisika

PRILOG 9: Korištene geotermometrijske jednadžbe i kratice

PRILOG 10: Model miješanja prema entalpiji i koncentraciji SiO<sub>2</sub>

PRILOG 1: Izračunavanje transmisivnosti dolomita i kvartarnih naslaga

PRILOG 1. 1. Izračunavanje transmisivnosti dolomita metodom Thiema

Korišteni su podatci iz pokusnog crpljenja Mraz (1983) opisanog u dijelu 4.3.2.

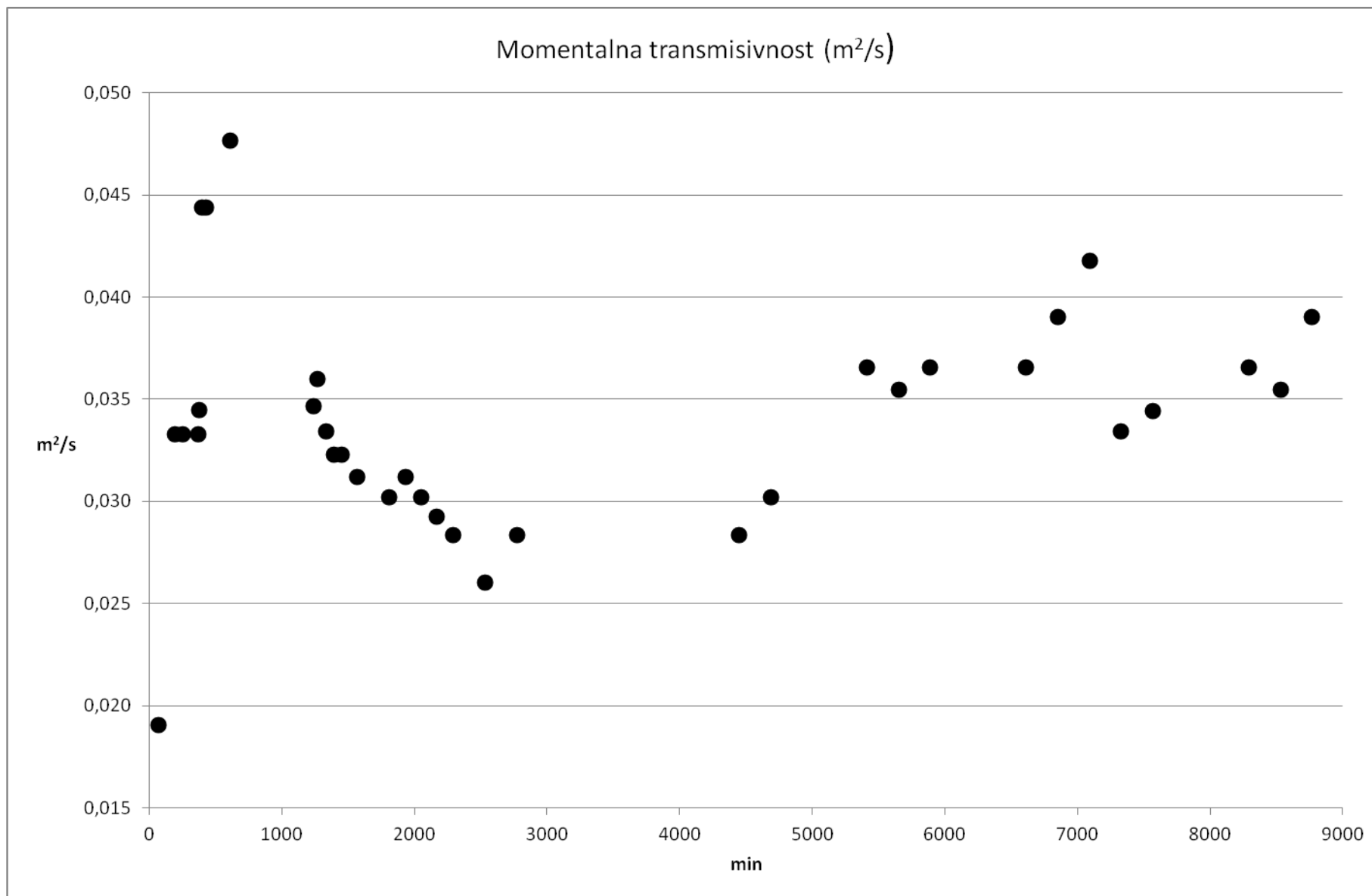
$$Q = \frac{2\pi T(s_{p1} - s_{p2})}{2,3 \log(r_2/r_1)} \text{ (m}^3/\text{dan)}, \text{ prema Thiem (1906).}$$

Oznake:  $s_w$  je sniženje u crpljenom objektu (ovdje DS-1)  $s_{p1}$  i  $s_{p2}$  su sniženja u piezometrima, odnosno ovdje u bušotinama D-1 i D-2, a  $r_1$  i  $r_2$  su udaljenosti piezometara od zdenca.

t (min)	$s_w$ (m)	$s_{D1}$ (m)	$s_{D2}$ (m)	Q (L/s)	Q (m <sup>3</sup> /dan)	T $s_{D1}s_{D2}$ (m <sup>2</sup> /dan)	T (m <sup>2</sup> /s)
0	0,00	0,00		4,40	380,16	-	-
5	0,68	-	-	4,40	380,16	-	-
10	0,73	-	-	4,40	380,16	-	-
15	0,68	-	0,00	4,40	380,16	-	-
30	0,64	-	-	4,40	380,16	-	-
70	0,64	-	0,00	4,40	380,16	1647,76	0,019071274
190	1,42	0,35	0,08	8,25	712,80	2876,47	0,033292527
250	0,99	0,40	0,11	8,25	712,80	2876,47	0,033292527
310	1,45	0,42	0,13	8,25	712,80	-	-
370	1,04	-	-	8,25	712,80	2876,47	0,033292527
375	1,04	0,44	0,15	8,25	712,80	2979,21	0,034481545
380	1,04	0,46	0,18	11,00	950,40	-	-
400	1,06	-	-	11,00	950,40	3835,30	0,044390035
430	1,11	0,49	0,20	11,00	950,40	3835,30	0,044390035
490	1,11	0,51	0,22	11,00	950,40	-	-
550	1,14	-	-	11,00	950,40	-	-
555	1,16	-	-	11,00	950,40	-	-
570	1,16	-	-	11,00	950,40	-	-
610	1,18	-	-	11,00	950,40	4119,40	0,047678186
1210	0,13	0,32	0,05	8,00	691,20	-	-
1230	1,20	-	-	8,00	691,20	-	-
1240	1,20	-	-	8,00	691,20	2995,92	0,034675044
1270	1,21	0,40	0,13	8,00	691,20	3111,15	0,0360087
1330	1,21	0,44	0,18	8,00	691,20	2888,93	0,03343665
1390	1,23	0,48	0,20	8,00	691,20	2789,31	0,032283662
1450	1,24	0,50	0,21	8,00	691,20	2789,31	0,032283662
1570	1,23	0,50	0,21	8,00	691,20	2696,33	0,03120754
1690	1,27	0,55	0,25	8,00	691,20	-	-
1810	1,27	0,60	-	8,00	691,20	2609,35	0,030200845
1930	1,31	0,64	0,33	8,00	691,20	2696,33	0,03120754
2050	1,35	0,66	0,36	8,00	691,20	2609,35	0,030200845

2170	1,38	0,69	0,38	8,00	691,20	2527,81	0,029257069
2290	1,36	0,71	0,39	8,00	691,20	2451,21	0,028370491
2530	1,37	0,73	0,40	8,00	691,20	2246,94	0,026006283
2770	1,40	0,79	0,43	8,00	691,20	2451,21	0,028370491
3010	1,42	0,78	0,45	8,00	691,20	-	-
3250	1,43	0,80	-	8,00	691,20	-	-
3490	1,42	0,84	-	8,00	691,20	-	-
3730	1,46	-	-	8,00	691,20	-	-
3970	1,44	0,83	-	8,00	691,20	-	-
4210	1,44	0,85	-	8,00	691,20	-	-
4450	1,53	0,85	-	8,00	691,20	2451,21	0,028370491
4690	1,54	0,87	0,54	8,00	691,20	2609,35	0,030200845
4930	1,54	0,87	0,56	8,00	691,20	-	-
4940	1,91	-	-	10,00	864,00	-	-
4945	1,95	-	-	10,00	864,00	-	-
4950	1,96	-	-	10,00	864,00	-	-
4960	1,96	0,88	-	10,00	864,00	-	-
4990	1,97	0,91	-	10,00	864,00	-	-
5020	1,99	0,94	-	10,00	864,00	-	-
5050	2,01	0,96	-	10,00	864,00	-	-
5110	2,03	0,95	-	10,00	864,00	-	-
5170	2,04	0,95	-	10,00	864,00	-	-
5290	2,04	0,95	-	10,00	864,00	-	-
5410	2,07	0,95	-	10,00	864,00	3159,76	0,036571336
5530	2,08	0,96	0,64	10,00	864,00	-	-
5650	2,09	-	0,65	10,00	864,00	3064,01	0,035463114
5890	2,09	0,99	0,66	10,00	864,00	3159,76	0,036571336
6130	2,12	1,00	0,68	10,00	864,00	-	-
6370	2,12	-	-	10,00	864,00	-	-
6610	2,13	-	-	10,00	864,00	3159,76	0,036571336
6850	2,13	1,03	0,71	10,00	864,00	3370,41	0,039009425
7090	2,12	1,04	0,74	10,00	864,00	3611,16	0,041795813
7330	2,13	1,06	0,78	10,00	864,00	2888,93	0,03343665
7570	2,10	1,10	0,75	10,00	864,00	2973,89	0,034420081
8050	2,13	1,10	0,76	10,00	864,00	-	-
8290	2,12	1,11	-	10,00	864,00	3159,76	0,036571336
8530	2,13	1,11	0,79	10,00	864,00	3064,01	0,035463114
8770	2,15	1,11	0,78	10,00	864,00	3370,41	0,039009425
9010	2,19	1,11	0,81	10,00	864,00	-	-
9130	2,21	-	-	10,00	864,00	-	-
9250	2,20	-	0,81	10,00	864,00	-	-
9490	2,19	-	0,81	10,00	864,00	-	-
Aritmetička sredina						2939,76	0,03
Geometrijska sredina						2900,31	0,03







PRILOG 1. 2. Izračunavanje hidrauličke vodljivosti kvartarnog nanosa metodom Kozeny –  
Carmana (Carman, 1939)

$$K = 0,0625 \frac{n_e^3}{(1-n_e)^2} D_m^2 \text{ (m/s)}, \text{ preuzeto iz Bear (1972).}$$

UZORAK	EFEKTIVNO ZRNO (D <sub>40</sub> )	EFEKTIVNA POROZNOST (n <sub>e</sub> )	HIDRAULIČKA VODLJIVOST K (m/s)
7-1-1	4,100	0,225	1,52E-02
7-1-2	2,350	0,300	1,45E-02
7-1-3	4,350	0,250	2,51E-02
7-1-4	2,000	0,300	1,05E-02
7-1-5	5,000	0,225	2,26E-02
<b>GW</b>			<b>1,76E-02</b>
7-2-3	0,013	0,065	2,34E-09
7-2-4	0,012	0,065	1,98E-09
7-3-1	0,014	0,065	2,94E-09
7-3-2	0,040	0,120	1,71E-07
7-3-3	0,012	0,065	1,98E-09
7-3-4	0,015	0,070	4,26E-09
7-3-5	0,030	0,115	8,35E-08
7-4-1	0,036	0,130	1,80E-07
7-4-2	0,017	0,070	5,16E-09
7-4-3	0,020	0,085	1,40E-08
7-4-4	0,033	0,120	1,16E-07
7-4-5	0,022	0,090	2,03E-08
7-5-1	0,019	0,085	1,26E-08
7-5-2	0,034	0,125	1,41E-07
7-5-3	0,016	0,070	4,85E-09
7-5-4	0,020	0,085	1,40E-08
7-5-5	0,014	0,070	3,71E-09
7-6-1	0,024	0,100	3,40E-08
7-6-2	0,021	0,085	1,54E-08
7-6-3	0,040	0,140	2,84E-07
7-6-4	0,012	0,065	2,16E-09
7-6-5	0,011	0,060	1,41E-09
7-7-1	0,024	0,1	3,40E-08
7-7-2	0,03	0,115	8,35E-08
7-7-3	0,032	0,12	1,09E-07
7-7-4	0,032	0,12	1,09E-07
7-7-5	0,02	0,085	1,40E-08

7-8-1	0,024	0,100	3,40E-08
7-8-2	0,016	0,07	4,85E-09
7-8-3	0,021	0,085	1,54E-08
7-8-4	0,014	0,07	3,71E-09
7-8-5	0,034	0,13	1,60E-07
7-9-1	0,03	0,115	8,35E-08
7-9-2	0,018	0,08	9,36E-09
7-9-3	0,032	0,12	1,09E-07
7-9-4	0,015	0,075	5,30E-09
7-9-5	0,03	0,115	8,35E-08
7-10-1	0,015	0,075	5,30E-09
7-10-2	0,02	0,085	1,40E-08
7-10-3	0,018	0,08	9,36E-09
7-10-4	0,034	0,13	1,60E-07
7-10-5	0,0085	0,058	7,59E-10
<b>CL/ML</b>			<b>5,15E-08</b>

PRILOG 2: Rezultati mjerenja toplinskih svojstava stijena iz zaleđa Daruvara

OZNAKA UZORKA: 1a

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: srednji trijas

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

Dolomiti Debelog brda (DDb)

VRSTA STIJENE: kasnodijagenetski

dolomit



UZORAK: 1a			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	$a$ (m <sup>2</sup> /s)
1	5,49	2,81	1,95
2	5,50	2,82	1,95
3	5,49	2,87	1,92
4	5,51	2,88	1,91
5	5,47	2,83	1,93
6	5,44	2,89	1,88
7	5,45	2,77	1,97
8	5,47	2,77	1,98
9	5,45	2,88	1,89
10	5,46	2,86	1,91
11	5,49	2,87	1,91
12	5,46	2,89	1,89
13	5,42	2,88	1,88
14	5,44	2,84	1,92
15	5,41	2,87	1,89
16	5,42	2,83	1,92
17	5,40	2,82	1,92
18	5,37	2,86	1,88
19	5,40	2,83	1,91
20	5,39	2,81	1,92
<b>MIN</b>	5,37	2,77	1,88
<b>MAX</b>	5,51	2,89	1,98
<b>Raspon</b>	0,14	0,13	0,10
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>5,45</b>	<b>2,84</b>	<b>1,92</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,04	0,04	0,03

OZNAKA UZORKA: 1b

KRONOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: srednji trijas

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: Dolomiti Debelog brda (DDb)

VRSTA STIJENE: kasnodijagenetski dolomit

<b>UZORAK : 1b</b>			
<b>R. br. mjerenja</b>	<b><math>\lambda</math> (W/mK)</b>	<b><math>C_p</math> (MJ/m<sup>3</sup>K)</b>	<b>a (m<sup>2</sup>/s)</b>
1	6,12	3,06	2,00
2	6,03	3,04	1,98
3	6,09	3,11	1,96
4	6,03	3,07	1,97
5	6,05	3,17	1,91
6	6,02	3,15	1,91
7	5,96	3,15	1,89
8	5,99	3,14	1,91
9	5,98	3,08	1,94
10	5,95	3,08	1,93
11	6,16	3,19	1,93
12	6,12	3,21	1,91
13	6,07	3,19	1,90
14	6,08	3,19	1,90
15	6,05	3,20	1,89
16	5,97	3,26	1,83
17	5,96	3,23	1,84
18	5,99	3,24	1,85
19	5,94	3,26	1,82
20	5,95	3,22	1,85
<b>MIN</b>	5,94	3,04	1,82
<b>MAX</b>	6,16	3,26	2,00
<b>Raspon</b>	0,22	0,21	0,18
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>6,03</b>	<b>3,16</b>	<b>1,91</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,07	0,07	0,05

PRILOG 2. 3.

OZNAKA UZORKA: 1c

KRONOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: gornji trijas (norik/ret)

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: Dolomiti Debelog brda (DDb)

VRSTA STIJENE: kasnodijagenetski dolomit

<b>UZORAK: 1c</b>			
<b>R. br. mjerenja</b>	<b><math>\lambda</math> (W/mK)</b>	<b><math>c_p</math>(MJ/m<sup>3</sup>K)</b>	<b>a (m<sup>2</sup>/s)</b>
1	5,65	2,95	1,92
2	5,59	2,95	1,90
3	5,62	3,00	1,87
4	5,61	2,96	1,89
5	5,58	3,02	1,85
6	5,61	3,00	1,87
7	5,58	3,03	1,84
8	5,57	3,01	1,85
9	5,56	3,02	1,84
10	5,64	2,98	1,89
11	5,60	2,98	1,88
12	5,60	3,00	1,87
13	5,60	3,00	1,86
14	5,54	3,01	1,84
15	5,55	3,02	1,84
16	5,53	2,99	1,85
17	5,59	3,02	1,85
18	5,57	3,01	1,85
19	5,59	3,00	1,86
20	5,54	3,04	1,82
21	5,39	2,81	1,92
<b>MIN</b>	5,39	2,81	1,82
<b>MAX</b>	5,65	3,04	1,92
<b>Raspon</b>	0,26	0,23	0,10
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>5,58</b>	<b>2,99</b>	<b>1,86</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,05	0,05	0,02

OZNAKA UZORKA: 4a

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: jura

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: -

VRSTA STIJENE: tankopločasti vapnenci



UZORAK: 4a			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	2,91	2,09	1,39
2	2,90	2,11	1,37
3	2,90	2,12	1,37
4	2,88	2,13	1,35
5	2,87	2,14	1,34
6	2,88	2,12	1,36
7	2,86	2,11	1,36
8	2,88	2,12	1,36
9	2,85	2,13	1,34
10	2,86	2,13	1,34
11	2,84	2,14	1,33
12	2,84	2,13	1,33
13	2,85	2,13	1,34
14	2,83	2,13	1,33
15	2,86	2,14	1,34
16	2,84	2,14	1,33
17	2,83	2,14	1,32
18	2,83	2,11	1,34
19	2,80	2,12	1,32
20	2,81	2,10	1,34
<b>MIN</b>	2,80	2,09	1,32
<b>MAX</b>	2,91	2,14	1,39
<b>Raspon</b>	0,11	0,05	0,07
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>2,86</b>	<b>2,12</b>	<b>1,34</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,03	0,01	0,02

OZNAKA UZORKA: 4b

KRONOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: jura

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: -

VRSTA STIJENE: tankopločasti vapnenci

UZORAK: 4b			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	2,66	2,24	1,18
2	2,67	2,24	1,19
3	2,65	2,25	1,18
4	2,68	2,25	1,19
5	2,65	2,26	1,18
6	2,65	2,26	1,18
7	2,64	2,26	1,17
8	2,65	2,27	1,17
9	2,64	2,25	1,18
10	2,65	2,26	1,17
11	2,69	2,28	1,18
12	2,69	2,30	1,17
13	2,68	2,28	1,17
14	2,68	2,28	1,17
15	2,68	2,29	1,17
16	2,68	2,30	1,17
17	2,70	2,28	1,18
18	2,68	2,28	1,18
19	2,70	2,26	1,19
20	2,68	2,28	1,18
<b>MIN</b>	2,64	2,24	1,17
<b>MAX</b>	2,70	2,30	1,19
<b>Raspon</b>	0,05	0,06	0,03
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>2,67</b>	<b>2,27</b>	<b>1,18</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,02	0,02	0,01



OZNAKA UZORKA: 7b

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: permotrijas ili donji trijas

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

Pješčenjaci Poganog vrha (PPv)

VRSTA STIJENE: srednjozrnati do

krupnozrnati kvarcni pješčenjaci



UZORAK: 7b			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	3,41	2,52	1,35
2	3,40	2,53	1,34
3	3,40	2,52	1,35
4	3,40	2,55	1,33
5	3,41	2,53	1,35
6	3,38	2,55	1,33
7	3,38	2,54	1,33
8	3,37	2,53	1,33
9	3,38	2,55	1,32
10	3,37	2,55	1,32
11	3,47	2,57	1,35
12	3,44	2,62	1,31
13	3,42	2,62	1,31
14	3,42	2,61	1,31
15	3,41	2,63	1,30
16	3,42	2,63	1,30
17	3,41	2,64	1,29
18	3,43	2,65	1,30
19	3,43	2,63	1,30
20	3,40	2,63	1,29
<b>MIN</b>	3,37	2,52	1,29
<b>MAX</b>	3,47	2,65	1,35
<b>Raspon</b>	0,10	0,13	0,06
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>3,41</b>	<b>2,58</b>	<b>1,32</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,02	0,05	0,02

OZNAKA UZORKA: 8b

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: mlađa od srednjeg trijasa -  
miocen (?)

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

Dijabazi Rominca ( $\beta\beta$ )

VRSTA STIJENE: dajk dijabaza u  
dolomitu



UZORAK: 8b			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	2,20	2,24	0,98
2	2,21	2,22	0,99
3	2,21	2,24	0,99
4	2,21	2,23	0,99
5	2,20	2,23	0,99
6	2,19	2,22	0,99
7	2,20	2,23	0,98
8	2,20	2,24	0,98
9	2,20	2,23	0,99
10	2,18	2,23	0,98
11	2,18	2,21	0,99
12	2,20	2,23	0,99
13	2,18	2,22	0,98
14	2,17	2,21	0,98
15	2,19	2,22	0,99
16	2,17	2,20	0,99
17	2,18	2,20	0,99
18	2,18	2,20	0,99
19	2,18	2,20	0,99
20	2,18	2,20	0,99
<b>MIN</b>	2,17	2,20	0,98
<b>MAX</b>	2,21	2,24	0,99
<b>Raspon</b>	0,04	0,05	0,02
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>2,19</b>	<b>2,22</b>	<b>0,99</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,01	0,01	0,00

OZNAKA UZORKA: 8c

KRONOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: mlađa od srednjeg trijasa - miocen (?)

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: Dijabazi Rominca ( $\beta\beta$ )

VRSTA STIJENE: dajk dijabaza u dolomitu

UZORAK 8c			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	2,07	2,01	1,03
2	2,07	2,01	1,03
3	2,07	2,02	1,03
4	2,08	2,00	1,04
5	2,07	2,01	1,03
6	2,07	2,02	1,03
7	2,06	2,03	1,02
8	2,08	2,04	1,02
9	2,07	2,03	1,02
10	2,07	2,03	1,02
11	2,08	2,02	1,03
12	2,09	2,04	1,02
13	2,10	2,04	1,03
14	2,09	2,04	1,02
15	2,10	2,03	1,03
16	2,09	2,05	1,02
17	2,10	2,04	1,03
18	2,09	2,04	1,03
19	2,09	2,03	1,03
20	2,09	2,03	1,03
<b>MIN</b>	2,06	2,00	1,02
<b>MAX</b>	2,10	2,05	1,04
<b>Raspon</b>	0,04	0,04	0,02
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>2,08</b>	<b>2,03</b>	<b>1,03</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,01	0,01	0,01

OZNAKA UZORKA: 9a

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: permotrijas

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: (meta)pješčenjak



UZORAK: 9a			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	5,97	2,47	2,41
2	5,85	2,49	2,35
3	5,78	2,52	2,30
4	5,80	2,53	2,29
5	5,77	2,53	2,28
6	5,75	2,50	2,30
7	5,77	2,48	2,33
8	5,76	2,50	2,31
9	5,81	2,55	2,28
10	5,82	2,54	2,29
11	5,73	2,18	2,63
12	5,62	2,20	2,56
13	5,61	2,21	2,54
14	5,65	2,23	2,53
15	5,61	2,25	2,50
16	5,56	2,25	2,47
17	5,53	2,23	2,48
18	5,53	2,24	2,46
19	5,55	2,22	2,50
20	5,51	2,24	2,46
<b>MIN</b>	5,51	2,18	2,28
<b>MAX</b>	5,97	2,55	2,63
<b>Raspon</b>	0,46	0,37	0,35
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>5,70</b>	<b>2,37</b>	<b>2,41</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,13	0,15	0,11

OZNAKA UZORKA: 9b

KRONOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: permotrijas

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: (meta)pješčenjak

UZORAK: 9b			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	6,97	2,96	2,35
2	6,95	2,95	2,35
3	6,82	2,96	2,30
4	6,75	2,94	2,29
5	6,66	2,95	2,26
6	6,70	3,01	2,23
7	6,76	2,97	2,28
8	6,62	2,97	2,23
9	6,70	2,93	2,29
10	6,73	3,02	2,23
11	6,65	2,97	2,24
12	6,66	2,97	2,24
13	6,65	2,93	2,27
14	6,58	2,97	2,22
15	6,62	2,94	2,25
16	6,59	2,94	2,24
17	6,62	2,94	2,25
18	6,58	2,98	2,21
19	6,47	2,94	2,20
20	6,59	2,97	2,22
<b>MIN</b>	6,47	2,93	2,20
<b>MAX</b>	6,97	3,02	2,35
<b>Raspon</b>	0,49	0,09	0,15
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>6,68</b>	<b>2,96</b>	<b>2,26</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,12	0,02	0,04

OZNAKA UZORKA: 9e

KRONOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: permotrijas

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: (meta)pješčenjak

UZORAK: 9e			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	6,42	2,70	2,38
2	6,36	2,72	2,34
3	6,38	2,72	2,35
4	6,37	2,71	2,35
5	6,38	2,75	2,32
6	6,31	2,75	2,29
7	6,26	2,77	2,26
8	6,39	2,80	2,28
9	6,30	2,75	2,29
10	6,28	2,78	2,25
11	6,24	2,72	2,29
12	6,37	2,71	2,35
13	6,30	2,71	2,32
14	6,43	2,68	2,40
15	6,45	2,74	2,36
16	6,29	2,71	2,32
17	6,36	2,67	2,38
18	6,30	2,67	2,36
19	6,34	2,67	2,37
20	6,29	2,74	2,30
<b>MIN</b>	6,24	2,67	2,25
<b>MAX</b>	6,45	2,80	2,40
<b>Raspon</b>	0,21	0,13	0,15
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>6,34</b>	<b>2,72</b>	<b>2,33</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,06	0,04	0,04

OZNAKA UZORKA: 12a

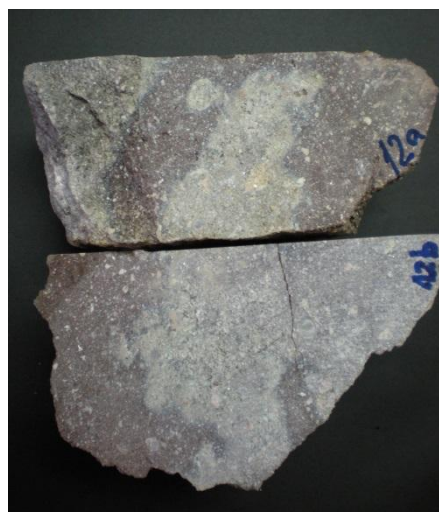
KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: permotrijas

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: konglomeratični

pješčenjak



UZORAK: 12a			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	2,53	1,81	1,39
2	2,53	1,81	1,40
3	2,55	1,83	1,39
4	2,53	1,83	1,38
5	2,57	1,82	1,41
6	2,67	1,91	1,39
7	2,67	1,93	1,38
8	2,67	1,93	1,38
9	2,67	1,93	1,38
10	2,68	1,92	1,40
11	2,63	1,87	1,41
12	2,63	1,87	1,41
13	2,63	1,86	1,42
14	2,62	1,86	1,40
15	2,64	1,88	1,40
16	2,61	1,87	1,40
17	2,62	1,87	1,40
18	2,62	1,87	1,41
19	2,63	1,87	1,40
20	2,61	1,87	1,40
<b>MIN</b>	2,53	1,81	1,38
<b>MAX</b>	2,68	1,93	1,42
<b>Raspon</b>	0,15	0,13	0,04
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>2,62</b>	<b>1,87</b>	<b>1,40</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,05	0,04	0,01

OZNAKA UZORKA: 12b

KRONOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST: permotrijas

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: konglomeratični pješčenjak

<b>UZORAK: 12b</b>			
<b>R. br. mjerenja</b>	<b><math>\lambda</math> (k) (W/mK)</b>	<b><math>C_p</math> (MJ/m<sup>3</sup>K)</b>	<b>a (m<sup>2</sup>/s)</b>
1	3,01	2,19	1,38
2	3,01	2,17	1,39
3	3,01	2,16	1,39
4	3,00	2,16	1,39
5	2,97	2,16	1,37
6	2,99	2,18	1,37
7	2,99	2,20	1,36
8	2,97	2,18	1,36
9	2,99	2,17	1,38
10	2,98	2,20	1,36
11	2,97	2,17	1,37
12	2,98	2,19	1,36
13	2,97	2,20	1,35
14	2,98	2,18	1,37
15	2,93	2,17	1,35
16	2,96	2,18	1,36
17	2,97	2,20	1,35
18	2,97	2,17	1,37
19	2,98	2,17	1,38
20	2,96	2,17	1,36
<b>MIN</b>	2,93	2,16	1,35
<b>MAX</b>	3,01	2,20	1,39
<b>Raspon</b>	0,08	0,04	0,04
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>2,98</b>	<b>2,18</b>	<b>1,37</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,02	0,01	0,01



OZNAKA UZORKA: 14

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: gornji paleozoik

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

Graniti Crne lokve (GCl)

VRSTA STIJENE: granitoid



UZORAK: 14			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	$a$ (m <sup>2</sup> /s)
1	3,37	2,41	1,40
2	3,35	2,38	1,41
3	3,36	2,40	1,40
4	3,35	2,40	1,40
5	3,37	2,41	1,40
6	3,34	2,41	1,38
7	3,36	2,41	1,39
8	3,36	2,43	1,38
9	3,35	2,42	1,38
10	3,35	2,43	1,38
11	3,38	2,41	1,40
12	3,36	2,41	1,39
13	3,36	2,44	1,38
14	3,36	2,45	1,37
15	3,34	2,45	1,36
16	3,37	2,43	1,39
17	3,35	2,46	1,36
18	3,36	2,47	1,36
19	3,36	2,46	1,37
20	3,34	2,45	1,37
<b>MIN</b>	3,34	2,38	1,36
<b>MAX</b>	3,38	2,47	1,41
<b>Raspon</b>	0,04	0,09	0,05
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>3,36</b>	<b>2,43</b>	<b>1,38</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,01	0,02	0,02

OZNAKA UZORKA: 18b

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: miocen (baden)

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: uslojeni pješčenjak



UZORAK: 18b			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	2,62	2,42	1,08
2	2,62	2,41	1,09
3	2,65	2,38	1,11
4	2,64	2,41	1,10
5	2,67	2,42	1,11
6	2,65	2,40	1,11
7	2,66	2,43	1,09
8	2,66	2,40	1,11
9	2,66	2,41	1,11
10	2,64	2,40	1,10
11	2,64	2,42	1,09
12	2,64	2,43	1,09
13	2,65	2,40	1,10
14	2,65	2,43	1,09
15	2,65	2,41	1,10
16	2,65	2,41	1,10
17	2,64	2,41	1,10
18	2,64	2,41	1,10
19	2,64	2,41	
20	2,64	2,43	1,09
<b>MIN</b>	2,62	2,38	1,08
<b>MAX</b>	2,67	2,43	1,11
<b>Raspon</b>	0,06	0,05	0,03
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>2,65</b>	<b>2,41</b>	<b>1,10</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,01	0,01	0,01

OZNAKA UZORKA: 18c

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: miocen (baden)

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: vapnenački pješčenjak  
sa školjkašima



UZORAK: 18c			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	1,81	1,86	0,97
2	1,81	1,87	0,97
3	1,80	1,87	0,96
4	1,81	1,87	0,97
5	1,80	1,89	0,95
6	1,87	1,91	0,98
7	1,86	1,91	0,97
8	1,85	1,90	0,98
9	1,85	1,91	0,97
10	1,85	1,92	0,96
11	1,85	1,92	0,96
12	1,85	1,91	0,97
13	1,85	1,93	0,96
14	1,85	1,92	0,96
15	1,84	1,92	0,96
16	1,99	2,05	0,97
17	2,03	2,09	0,97
18	1,99	2,11	0,94
19	1,98	2,11	0,94
20	2,11	2,24	0,94
21	2,11	2,22	0,95
22	2,11	2,24	0,94
23	2,09	2,25	0,93
24	2,08	2,25	0,92
25	2,12	2,18	0,97

26	2,13	2,20	0,97
27	2,12	2,20	0,97
28	2,12	2,21	0,96
29	2,12	2,21	0,96
30	2,11	2,19	0,97
31	2,13	2,19	0,97
32	2,12	2,21	0,96
33	2,13	2,21	0,96
34	2,12	2,21	0,96
<b>MIN</b>	1,80	1,86	0,94
<b>MAX</b>	2,13	2,25	0,98
<b>Raspon</b>	0,33	0,39	0,04
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>1,98</b>	<b>2,06</b>	<b>0,96</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,13	0,15	0,01

OZNAKA UZORKA: 18d

KRONOSTRATIGRAFSKA

PRIPADNOST: miocen (baden)

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: vapnenački pješčenjak

sa školjkašima



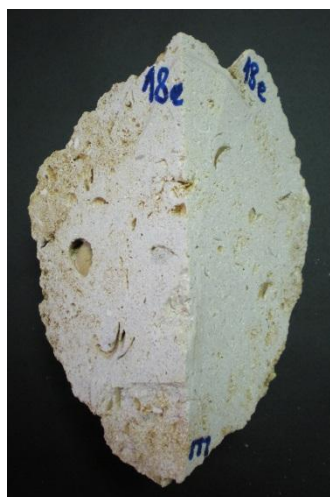
UZORAK: 18d			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	a (m <sup>2</sup> /s)
1	1,92	2,19	0,88
2	1,91	2,18	0,88
3	1,91	2,20	0,87
4	1,91	2,20	0,87
5	1,90	2,18	0,87
6	1,91	2,19	0,87
7	1,91	2,20	0,87
8	1,91	2,19	0,87
9	1,89	2,21	0,86
10	1,91	2,21	0,86
11	1,88	2,22	0,85
12	1,88	2,21	0,85
13	1,88	2,23	0,85
14	1,88	2,20	0,85
15	1,88	2,21	0,85
16	1,87	2,22	0,84
17	1,88	2,23	0,84
18	1,88	2,23	0,84
19	1,85	2,10	0,88
20	1,84	2,12	0,87
<b>MIN</b>	1,84	2,10	0,84
<b>MAX</b>	1,92	2,23	0,88
<b>Raspon</b>	0,09	0,14	0,04
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>1,89</b>	<b>2,20</b>	<b>0,86</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,02	0,03	0,01

OZNAKA UZORKA: 18e

KRONOSTRATIGRAFSKA

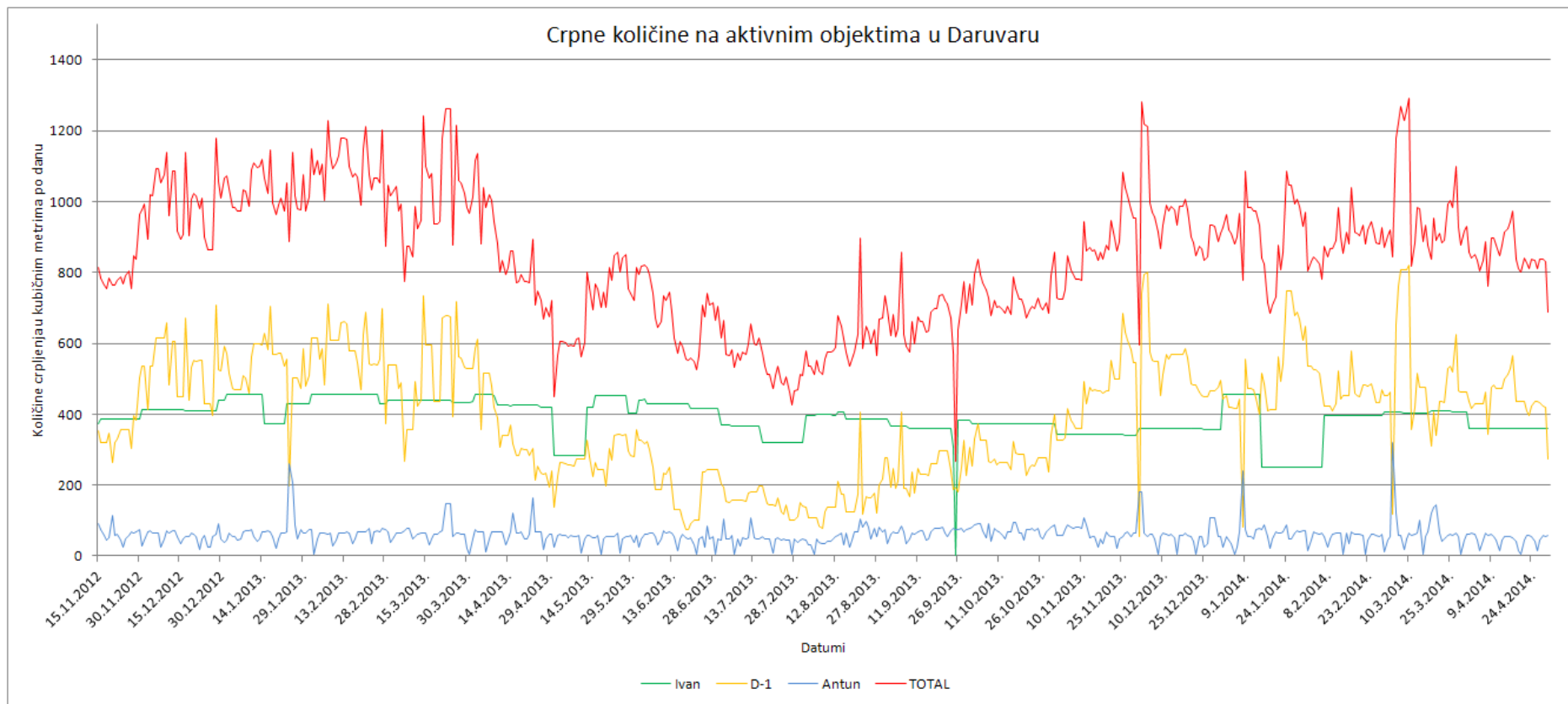
PRIPADNOST: miocen (baden)

LITOSTRATIGRAFSKA PRIPADNOST:

VRSTA STIJENE: vapnenački pješčenjak  
sa školjkašima

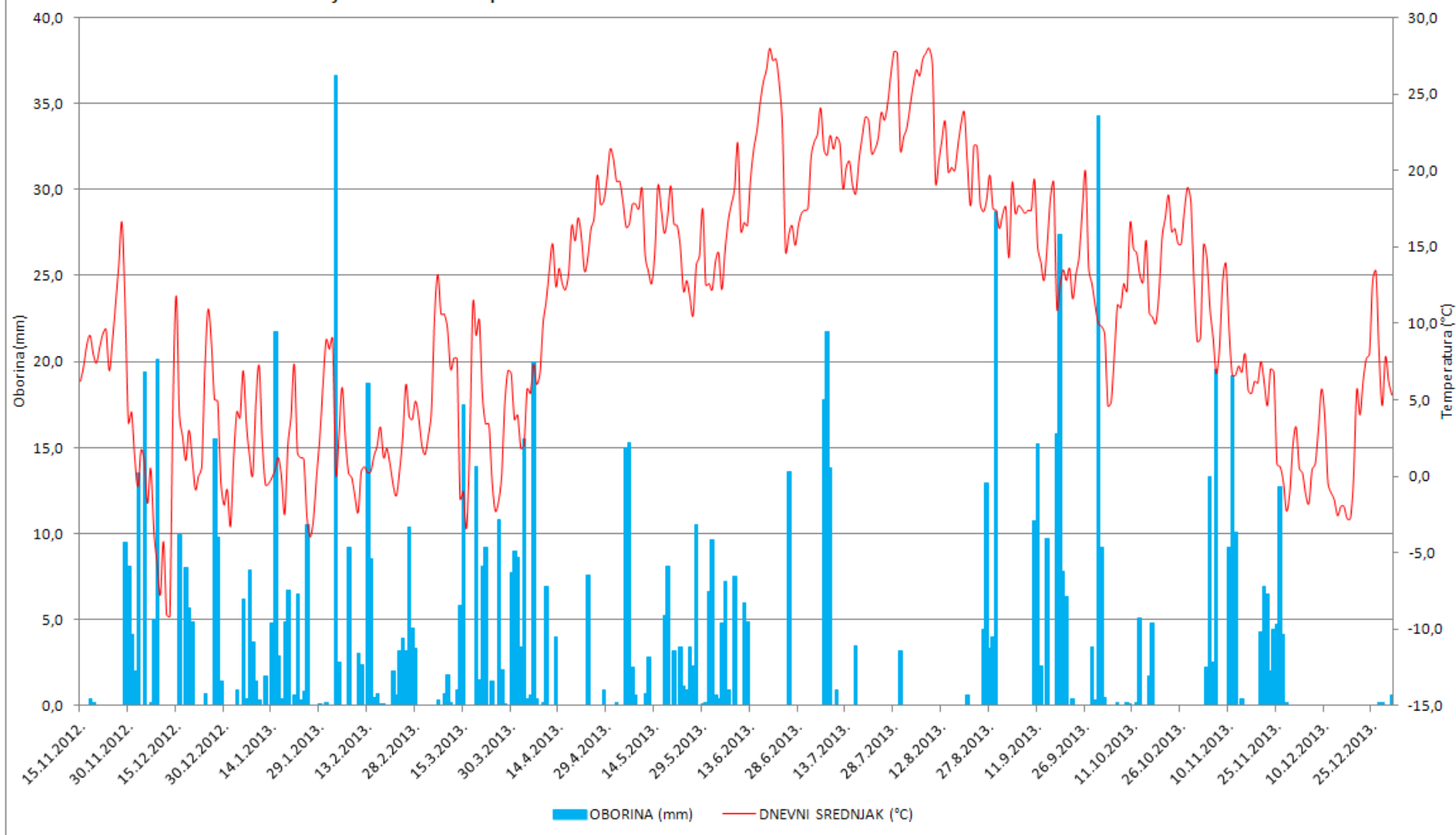
UZORAK: 18e			
R. br. mjerenja	$\lambda$ (k) (W/mK)	$C_p$ (MJ/m <sup>3</sup> K)	$a$ (m <sup>2</sup> /s)
1	2,18	2,13	1,02
2	2,19	2,15	1,02
3	2,20	2,15	1,02
4	2,20	2,14	1,03
5	2,19	2,13	1,03
6	2,19	2,12	1,03
7	2,19	2,15	1,02
8	2,19	2,16	1,01
9	2,20	2,15	1,02
10	2,19	2,16	1,01
11	2,18	2,14	1,02
12	2,19	2,15	1,02
13	2,17	2,15	1,01
14	2,17	2,12	1,02
15	2,18	2,14	1,02
16	2,17	2,14	1,02
17	2,18	2,14	1,02
18	2,18	2,14	1,02
19	2,18	2,15	1,01
20	2,18	2,15	1,02
<b>MIN</b>	2,17	2,12	1,01
<b>MAX</b>	2,20	2,16	1,03
<b>Raspon</b>	0,03	0,04	0,02
<b>Srednja vrijednost</b>	<b>2,18</b>	<b>2,14</b>	<b>1,02</b>
<b>Standardna devijacija</b>	0,01	0,01	0,01

PRILOG 3: Količine crpljenja i meteorološki pokazatelji u Daruvaru

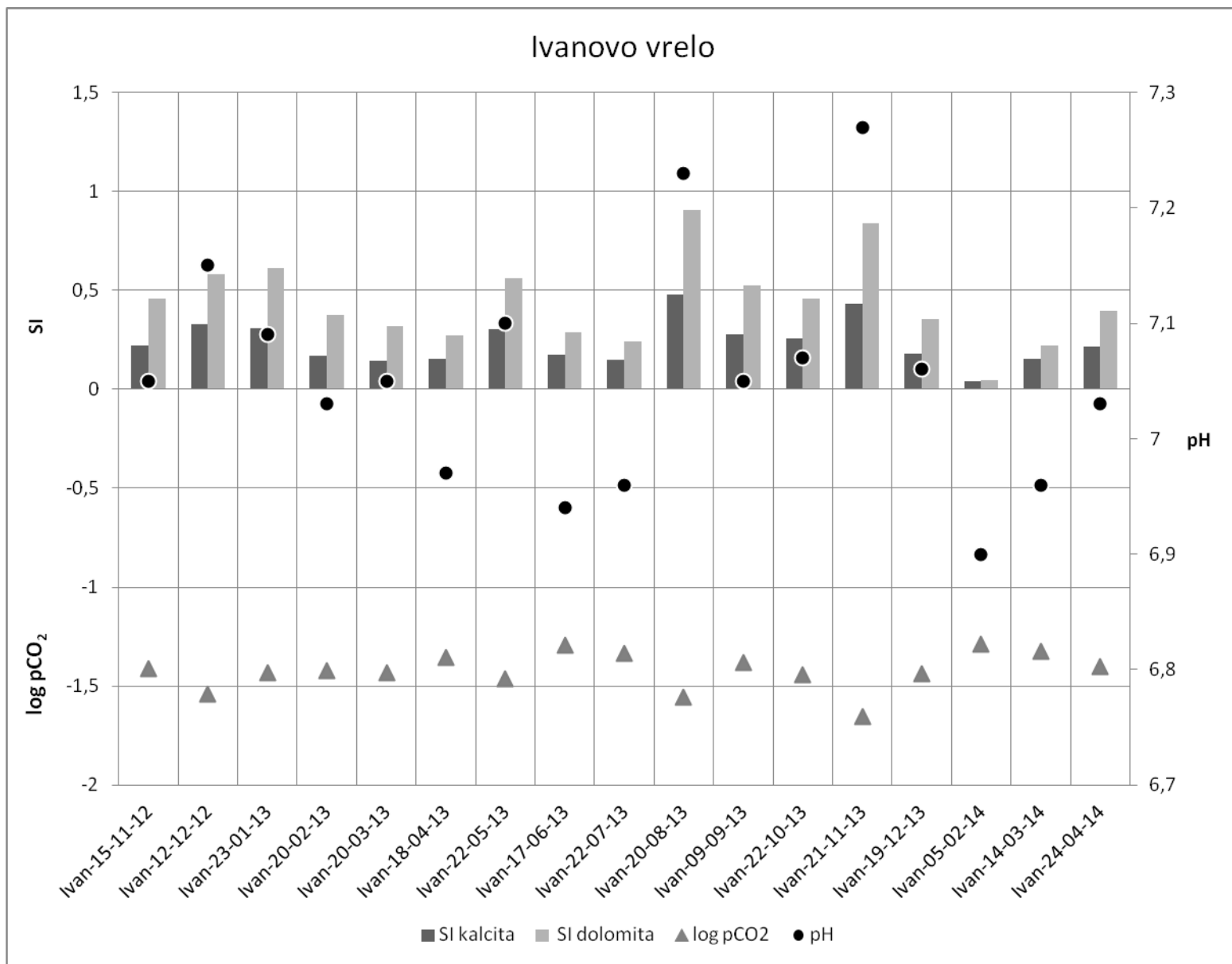


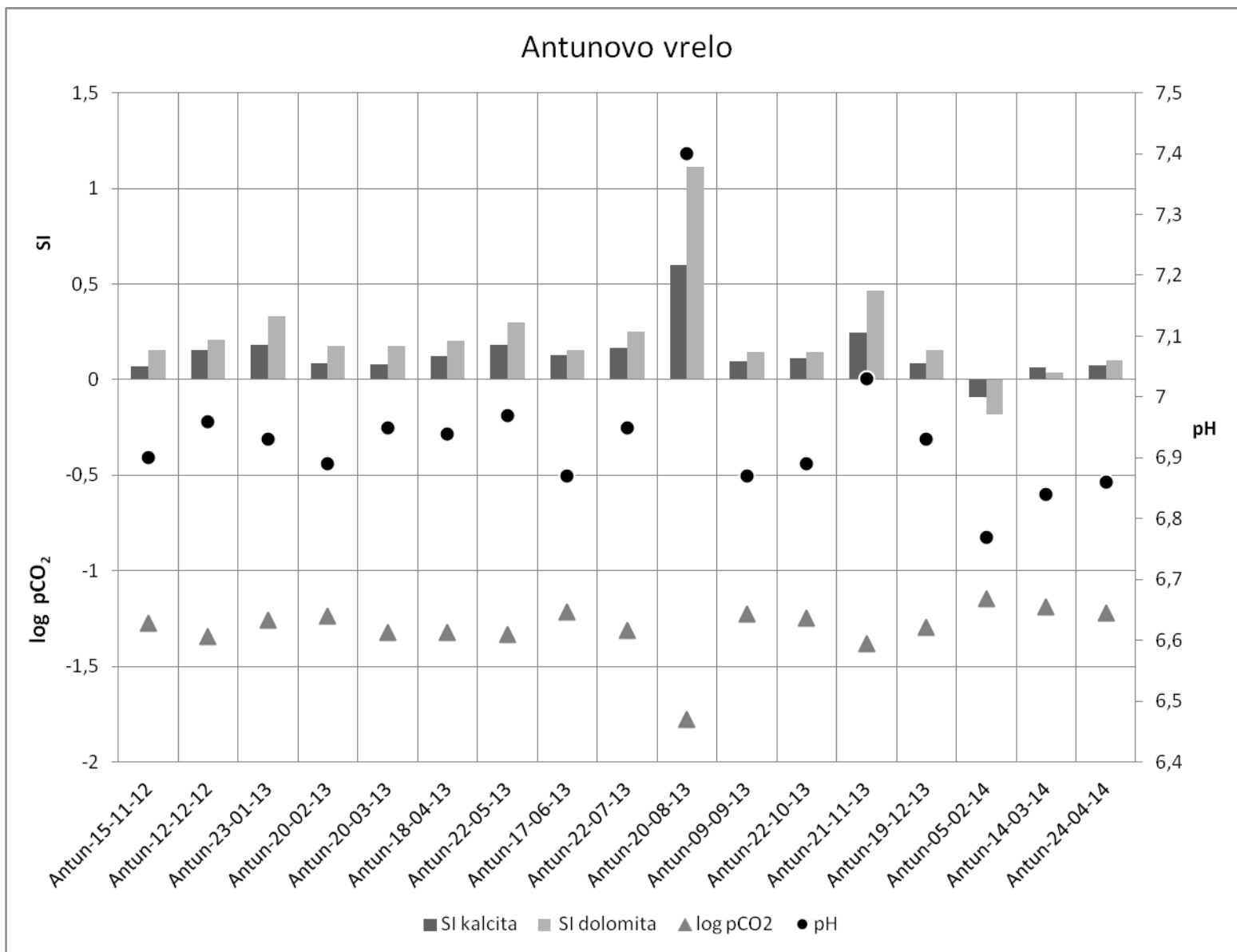


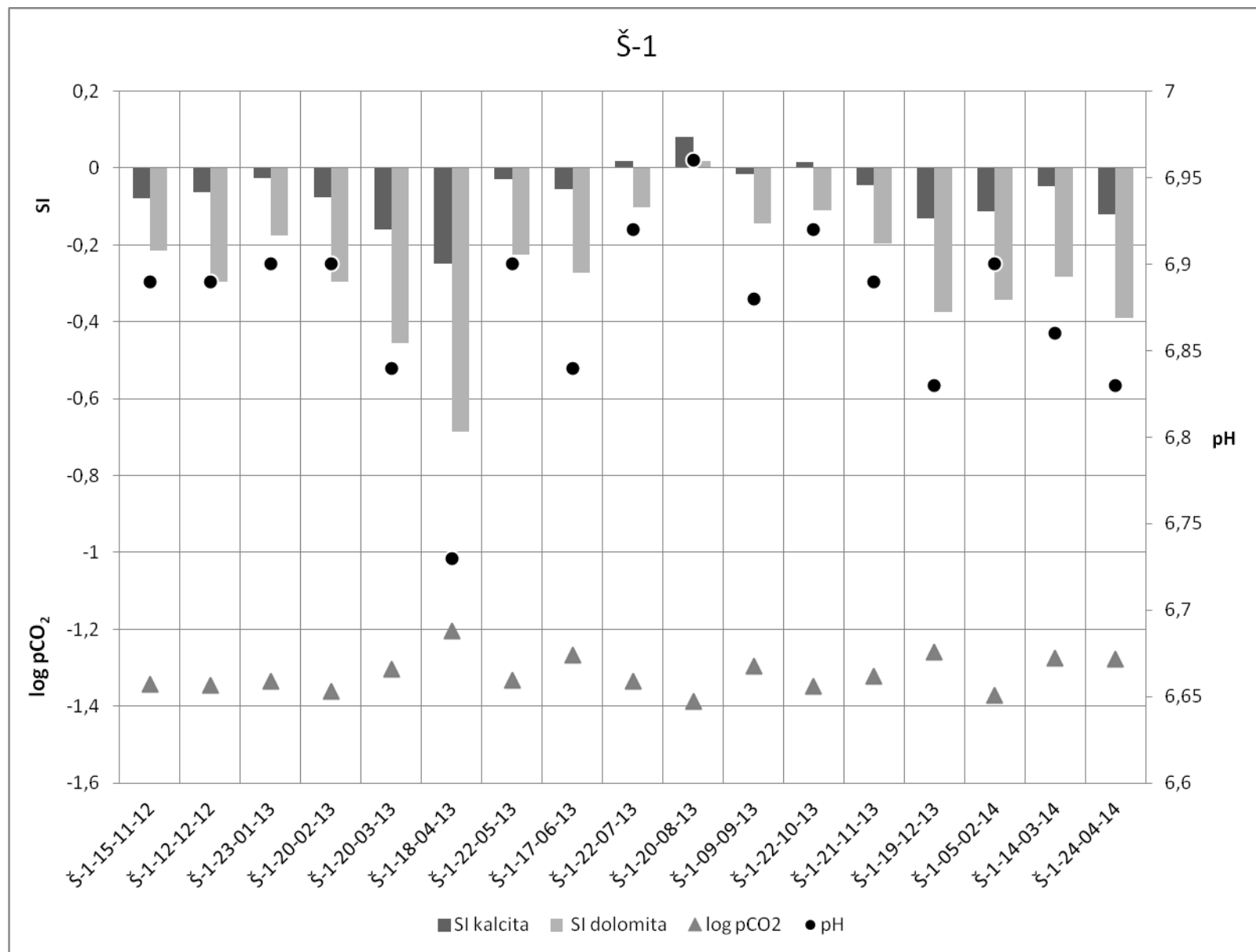
Srednje dnevne temperature i količina oborine u Daruvaru 15.11.2012. - 31.12.2013.

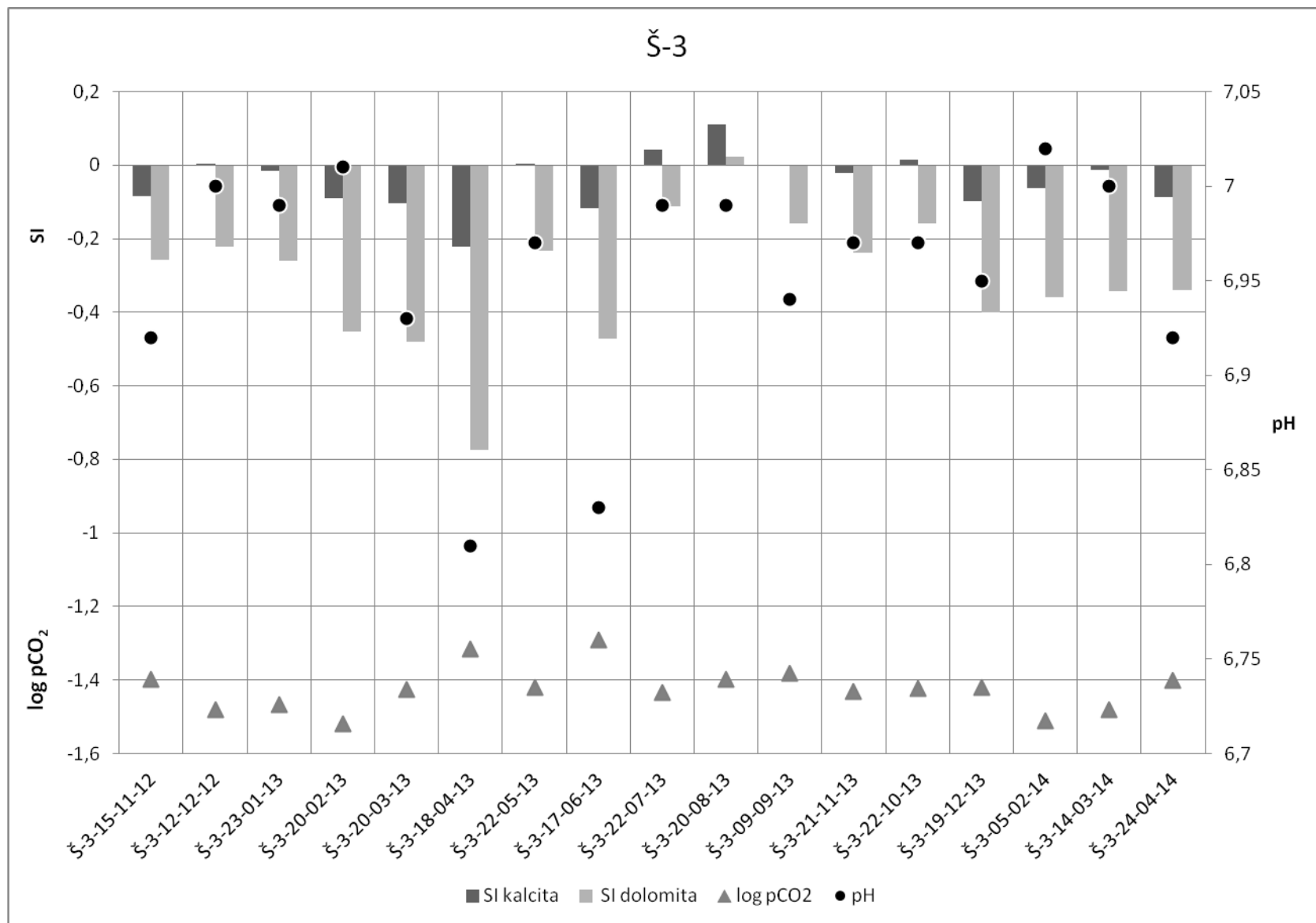


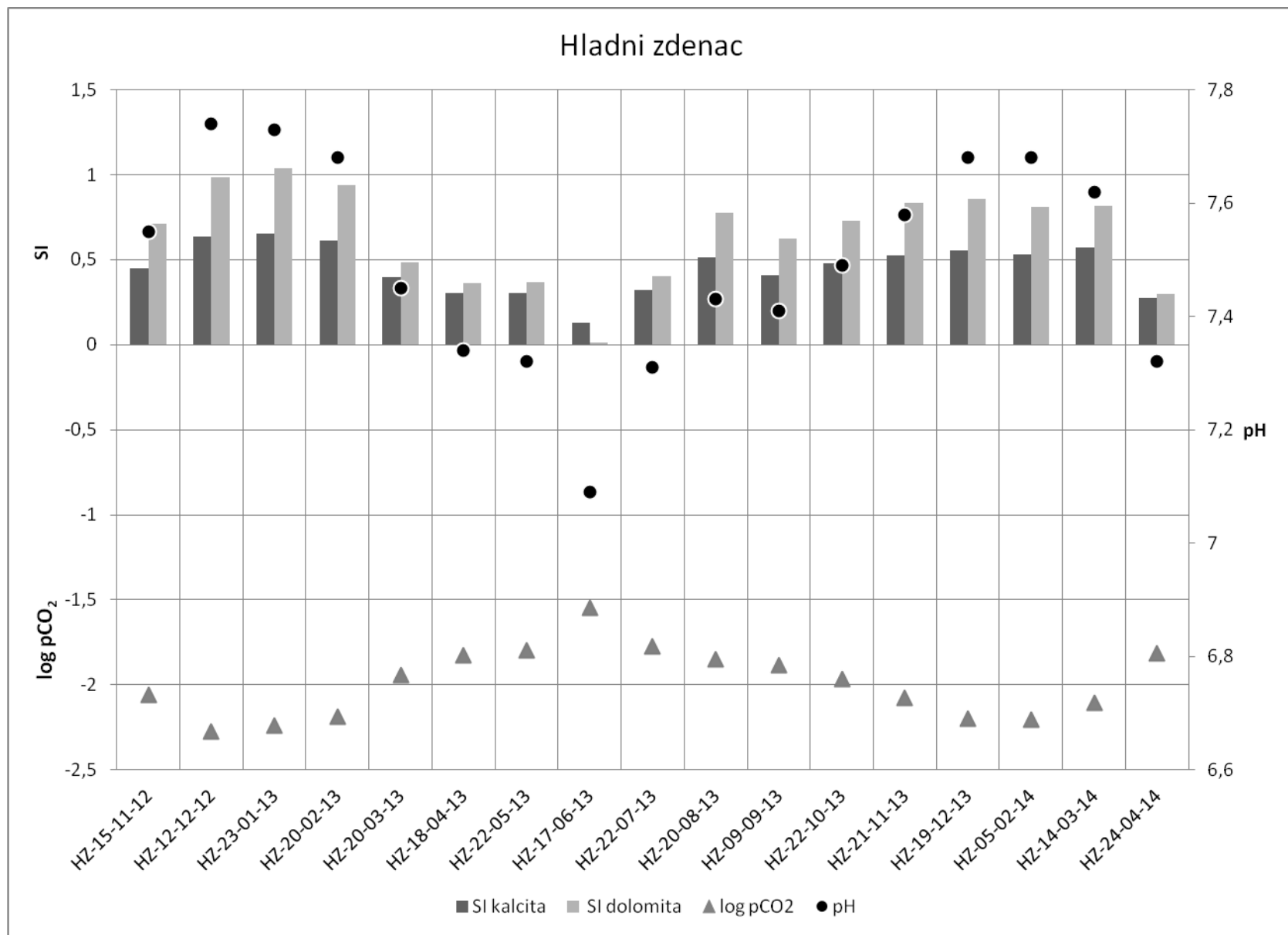
PRILOG 4: Dijagrami korelacije indeksa zasićenosti s obzirom na kalcit i dolomit, parcijalnog tlaka CO<sub>2</sub> (log pCO<sub>2</sub>) i pH vrijednosti po objektima u Daruvaru

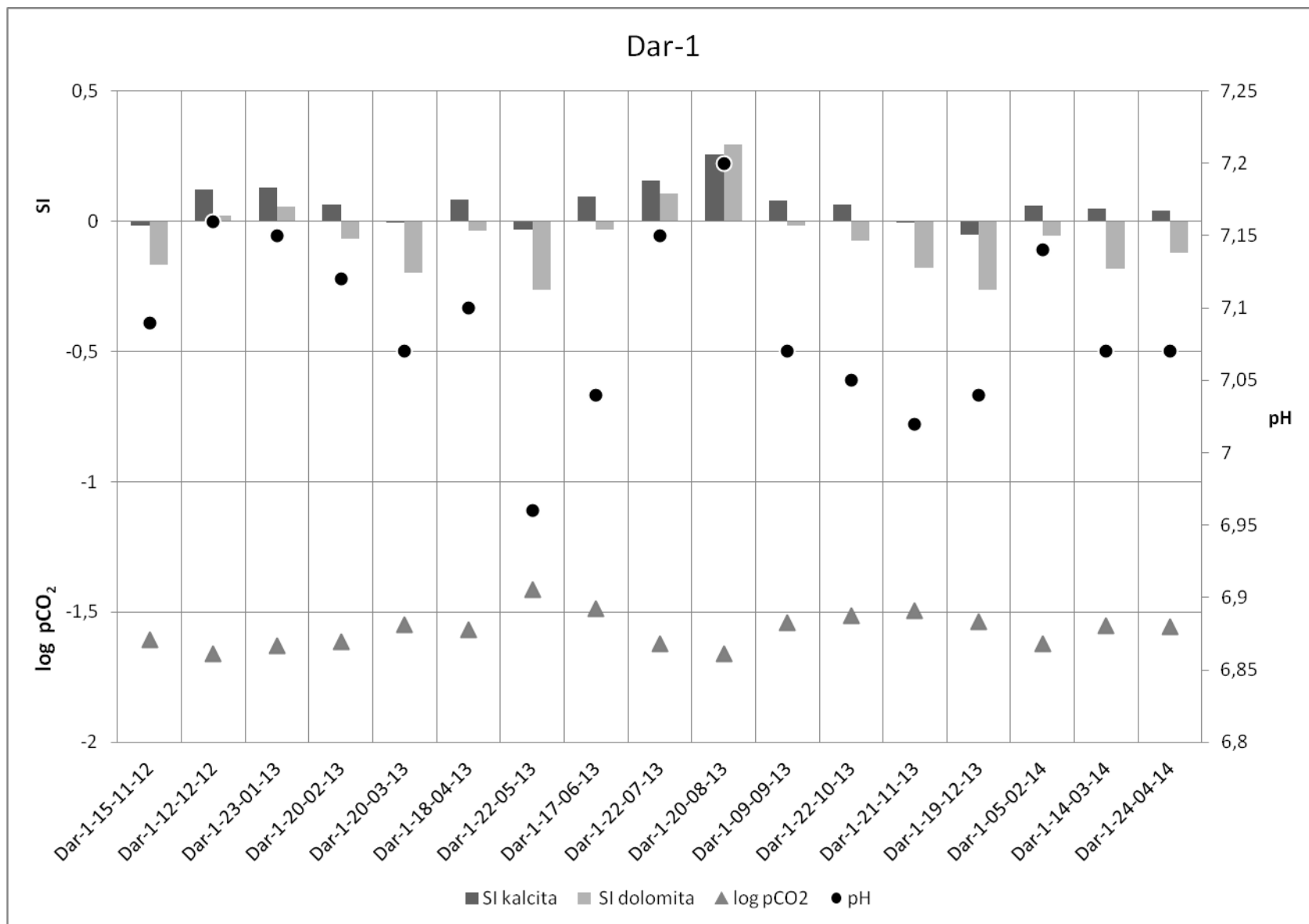




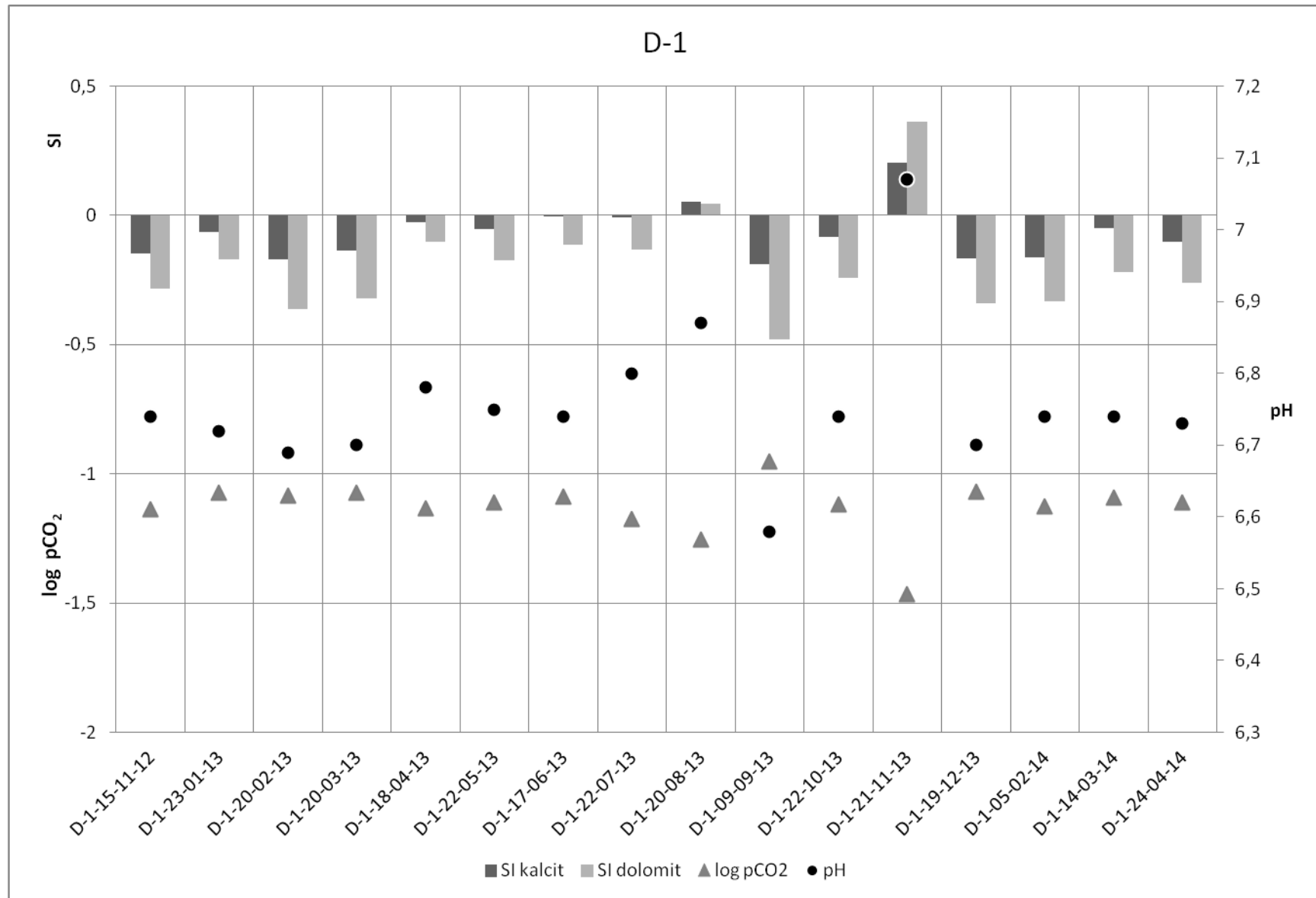












PRILOG 5: Određivanje redukcijsko-oksidacijskih uvjeta u vodama opažanih objekata

Tablica 1. Kriteriji i granične vrijednosti za identifikaciju redoks procesa u podzemnoj vodi

Redoks kategorija	Redoks proces	Redukcijska (elektron akceptor) polureakcija	Kriteriji za utvrđivanje procesa iz kemijskog sastava					
			Otopljeni kisik (mg/L)	Nitrat kao dušik (mg/L)	Mangan (mg/L)	Željezo (mg/L)	Sulfat (mg/L)	Omjer masa željezo/sulfid
Oksično	O <sub>2</sub>	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	≥0.5	—	<0.05	<0.1	—	
Suboksično	Suboksično	Niski O <sub>2</sub> ; potrebno je više podataka za definiranje redoks procesa	<0.5	<0.5	<0.05	<0.1	—	
Anoksično	NO <sub>3</sub>	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_{2(g)} + 6H_2O$ ; $NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	<0.5	≥0.5	<0.05	<0.1	—	
Anoksično	Mn(IV)	$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	<0.5	<0.5	≥0.05	<0.1	—	
Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>	Fe(III) i/ili SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> reakcije kao u opisu polureakcija pojedinih elemenata	<0.5	<0.5	—	≥0.1	≥0.5	nema podataka
Anoksično	Fe(III)	$Fe(OH)_{3(s)} + H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$ ; $FeOOH_{(s)} + 3H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	<0.5	<0.5	—	≥0.1	≥0.5	>10
Miješano (Anoksično)	Fe(III)-SO <sub>4</sub>	Fe(III) i SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> reakcije kao u opisu polureakcija pojedinih elemenata	<0.5	<0.5	—	≥0.1	≥0.5	≥0.3, ≤10
Anoksično	SO <sub>4</sub>	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	<0.5	<0.5	—	≥0.1	≥0.5	<0.3
Anoksično	CH <sub>4</sub> gen	$CO_{2(g)} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_{4(g)} + 2H_2O$	<0.5	<0.5	—	≥0.1	<0.5	

Modificirano prema McMahon & Chapelle, 2008

Redoks procesi: O<sub>2</sub> - redukcija kisika; NO<sub>3</sub> - redukcija nitrata; Mn(IV) - redukcija mangana; Fe(III) - redukcija željeza; SO<sub>4</sub> - redukcija sulfata; CH<sub>4</sub>gen - metanogeneza

Kemijske vrste: O<sub>2</sub> - otopljeni kisik; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - otopljeni nitrat; MnO<sub>2</sub>(s) - manganov oksid u oksidacijskom stanju managana 4+; Fe(OH)<sub>3</sub>(s) - željezov hidroksid s oksidacijskim stanjem željeza 3+; FeOOH(s) - željezov oksihidroksid s oksidacijskim stanjem željeza 3+; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - otopljeni sulfat; CO<sub>2</sub>(g) - plinoviti ugljični dioksid; CH<sub>4</sub>(g) - plinoviti metan.

Kratice: — kriterij nije primjenjiv jer se koncentracija komponente ne mijenja u zavisnosti od redoks procesa

Tablica 2. Klasifikacija redoks kategorija i procesa određenih na temelju kemijskih analiza voda

Redoks kategorija	Redoks proces	Otopljeni kisik $\geq 0.5$ mg/L	Nitrat kao dušik $\geq 0.5$ mg/L	Nitrat kao dušik $\geq 0.5$ mg/L	Nitrat kao dušik $\geq 0.5$ mg/L	Nitrat kao dušik $\geq 0.5$ mg/L	Nitrat kao dušik $\geq 0.5$ mg/L	Nitrat kao dušik $\geq 0.5$ mg/L
Oksično	O <sub>2</sub>	D	—	N	N	—	x	x
Suboksično	Suboksično	N	N	N	N	—	x	x
Anoksično	NO <sub>3</sub>	N	D	N	N	—	x	x
Anoksično	Mn(IV)	N	N	D	N	—	x	x
Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>	N	N	—	D	D	nema podataka	nema podataka
Anoksično	CH <sub>4</sub> gen	N	N	—	D	N	x	x
Miješano oksično-anoksično	O <sub>2</sub> -Mn(IV)	D	—	D	N	—	x	x
Miješano oksično-anoksično	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>	D	N	—	D	D	nema podataka	nema podataka
Miješano oksično-anoksično	O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen	D	N	—	D	N	x	x
Mixed(Anoksično)	NO <sub>3</sub> -Mn(IV)	N	D	D	N	—	x	x
Mixed(Anoksično)	NO <sub>3</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>	N	D	—	D	D	nema podataka	nema podataka
Mixed(Anoksično)	NO <sub>3</sub> -CH <sub>4</sub> gen	N	D	—	D	N	x	x
Anoksično	SO <sub>4</sub>	N	N	—	D	D	N	N
Mixed(Anoksično)	Fe(III)-SO <sub>4</sub>	N	N	—	D	D	D	N
Anoksično	Fe(III)	N	N	—	D	D	D	D
Miješano oksično-anoksično	O <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub>	D	N	—	D	D	N	N
Miješano oksično-anoksično	O <sub>2</sub> -Fe(III)-SO <sub>4</sub>	D	N	—	D	D	D	N
Miješano oksično-anoksično	O <sub>2</sub> -Fe(III)	D	N	—	D	D	D	D
Mixed(Anoksično)	NO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	N	D	—	D	D	N	N
Mixed(Anoksično)	NO <sub>3</sub> -Fe(III)-SO <sub>4</sub>	N	D	—	D	D	D	N
Mixed(Anoksično)	NO <sub>3</sub> -Fe(III)	N	D	—	D	D	D	D
<i>Nepotpune analize</i>								
O <sub>2</sub> $\geq 0.5$ mg/L	Nepoznato	D	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka
O <sub>2</sub> $< 0.5$ mg/L	Nepoznato	N	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka

Oksično ili anoksično	O <sub>2</sub> ? ili NO <sub>3</sub>	nema podataka	D	N	N	D	x	x
Oksično ili suboksično	O <sub>2</sub> ? ili suboksično	nema podataka	N	N	N	N	x	x
Anoksično ili miješano oksično-anoksično	Mn(IV)-O <sub>2</sub> ?	nema podataka	N	D	N	—	x	x
Anoksično ili miješano oksično-anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> ?	nema podataka	N	—	D	D	nema podataka	nema podataka
Anoksično ili miješano oksično-anoksično	CH <sub>4</sub> gen-O <sub>2</sub> ?	nema podataka	N	—	D	N	x	x
Miješano anoksično ili oksično-anoksično	Mn(IV)-O <sub>2</sub> ? ili NO <sub>3</sub>	nema podataka	D	D	N	—	x	x
Miješano anoksično ili oksično-anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> ? ili NO <sub>3</sub>	nema podataka	D	—	D	D	nema podataka	nema podataka
Miješano anoksično ili oksično-anoksično	CH <sub>4</sub> gen-O <sub>2</sub> ? ili NO <sub>3</sub>	nema podataka	D	—	D	N	x	x
Anoksično ili miješano oksično-anoksično	SO <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> ?	nema podataka	N	D	D	D	N	N
Miješano (Anoksično)	Fe(III)-SO <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> ?	nema podataka	N	D	D	D	D	N
Anoksično ili miješano oksično-anoksično	Fe(III)-O <sub>2</sub> ?	nema podataka	N	D	D	D	D	D
Neodredivo	Nepoznato	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka	nema podataka

Redoks kategorija: O<sub>2</sub> ≥ 0.5 mg/L - otopljeni kisik ≥0.5 mg/L; O<sub>2</sub> < 0.5 mg/L - otopljeni kisik <0.5 mg/L

Redoks procesi: O<sub>2</sub> - redukcija kisika; NO<sub>3</sub> - redukcija nitrata; Mn(IV) - redukcija mangana; Fe(III) - redukcija željeza; SO<sub>4</sub> - redukcija sulfata; CH<sub>4</sub>gen - metanogeneza

Kratice: D - da; N - ne; — kriterij nije primjenjiv jer se koncentracija komponente ne mijenja u zavisnosti od redoks procesa; ? - nedovoljno podataka da bi se utvrdilo odvija li se proces ili ne; / - i/ili; - i; x - nije primjenjivo

Tablica 3. Rezultati izračuna za uzorke analizirane tijekom ovog istraživanja

Redoks varijable	Otopljeni O <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (kao dušik)	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Redoks stanje		
Jedinica	millig/L <input type="text" value="1"/>	millig/L <input type="text"/>	microg/L <input type="text"/>	microg/L <input type="text"/>	millig/L <input type="text"/>			
Granične vrijednosti	0,5	0,5	50	100	0,5	Broj parametara	Redoks kategorija	Redoks proces
<b>UZORAK</b>								
Antun-15-11-12	2,5	0,16	8	113	55,4	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-12-12-12	2,4	0,16	27	149	56,9	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-23-01-13	1,82	0,39	12	122	53,9	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-20-02-13	2,3	0,18	12	146	48,3	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-20-03-13	2,9	0,23	17	76	49,5	5	Oksično	O <sub>2</sub>
Antun-18-04-13	2,2	0,34	28	102	49,5	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-22-05-13	2,4	0,02	20	149	52,9	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-17-06-13	2,2	0,02	12	132	49,5	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-22-07-13	1,8	0,02	24	145	48,2	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-20-08-13	3,47	0,16	7	101	48,6	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-09-09-13	2	0,18	22	112	52,5	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-22-10-13	1,9	0,32	2	120	56,6	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-21-11-13	2,3	0,73	2	140	57,2	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-19-12-13	0,10	0,27	18	168	52,8	5	Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-05-02-14	1,26	0,20	14	152	46,7	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-14-03-14	0,18	0,30	38	174	53,4	5	Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Antun-24-04-14	0,57	0,27	30	241	58,7	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-15-11-12	0,5	0,16	17	195	46,9	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-23-01-13	0,6	0,36	25	138	47,6	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-20-02-13	0,6	0,34	12	236	46,9	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-20-03-13	0,9	0,66	50	13350	43,7	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-18-04-13	0,8	0,36	44	598	48,2	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-22-05-13	0,59	0,02	37	1027	45,6	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-17-06-13	0,63	0,02	31	920	42,3	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-22-07-13	0,6	0,02	44	138	49,3	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-20-08-13	0,18	0,14	18	232	48,7	5	Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-09-09-13	0,4	0,18	38	227	55,2	5	Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-22-10-13	0,4	0,20	2	502	56,6	5	Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-21-11-13	1,67	0,02	10	894	55,6	5	Miješano	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-19-12-13	0,27	0,25	20	1501	50,2	5	Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-05-02-14	0,16	0,14	26	1454	44,9	5	Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
D-1-14-03-14	0,18	0,11	44	264	49,4	5	Anoksično	Fe(III)/SO <sub>4</sub>

D-1-24-04-14	0,24	0,18	38	553	58,5	5	Anoksično	Fe(III)/SO4
Dar-1-15-11-12	1	0,14	134	8450	37,2	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-12-12-12	3,2	0,05	170	19600	42,2	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-23-01-13	2,2	0,34	129	8400	40,5	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-20-02-13	2,1	0,30	128	9860	44,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-20-03-13	2,5	1,86	103	9952	40	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-18-04-13	2,7	0,34	93	12050	44,2	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-22-05-13	2,21	0,02	147	9250	44,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-17-06-13	1,94	0,02	146	7800	48,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-22-07-13	1,7	0,30	151	5750	42,8	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-20-08-13	1,68	0,14	137	7124	42,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-09-09-13	1,4	0,18	147	7753	50	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-22-10-13	2,2	0,20	110	9168	51,7	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-21-11-13	2,41	0,11	122	8100	59,5	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-19-12-13	2,12	0,27	128	7956	60	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-05-02-14	2,20	0,02	136	10450	38,4	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-14-03-14	1,83	0,02	153	7766	58,1	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Dar-1-24-04-14	2,66	0,25	152	8439	53,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-15-11-12	4,8	0,18	73	626	43	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-12-12-12	7,56	0,30	86	679	52,2	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-23-01-13	5,3	0,50	63	573	63,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-20-02-13	4,8	0,48	64	507	57,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-20-03-13	5,5	0,57	55	646	69,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-18-04-13	4,5	0,43	131	620	55,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-22-05-13	5,3	0,34	134	736	63,2	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-17-06-13	3,62	0,36	126	925	53,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-22-07-13	4	0,32	123	606	51,7	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-20-08-13	4	0,14	103	700	49,7	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-09-09-13	4,9	0,30	109	724	53,3	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-22-10-13	4,8	0,70	111	1109	57,8	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-21-11-13	6,24	0,25	98	959	58,1	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-19-12-13	7,82	0,39	110	1499	51,4	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-05-02-14	7,55	0,27	68	703	45,5	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-14-03-14	7,41	0,30	93	740	65,8	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
HZ-24-04-14	5,35	0,30	116	731	60,8	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4

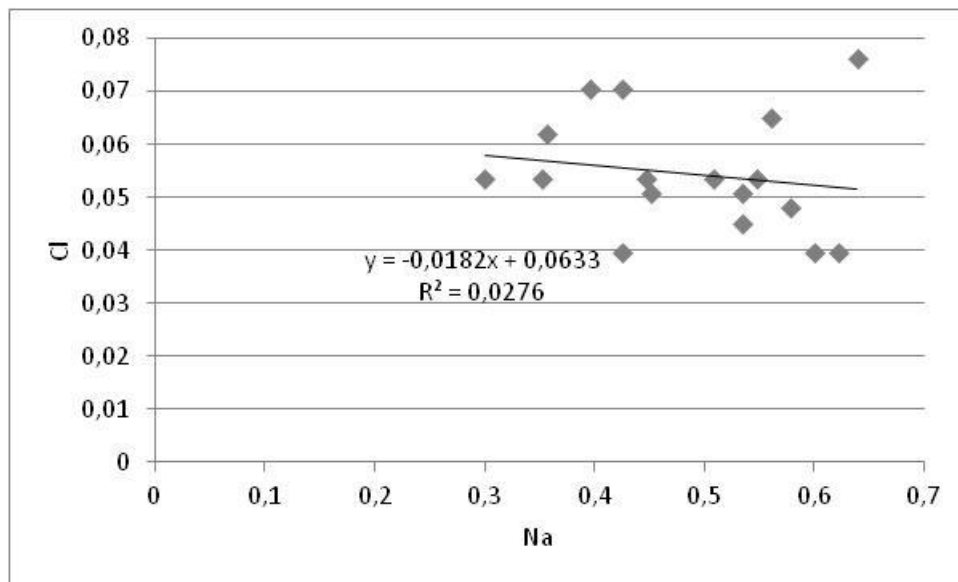
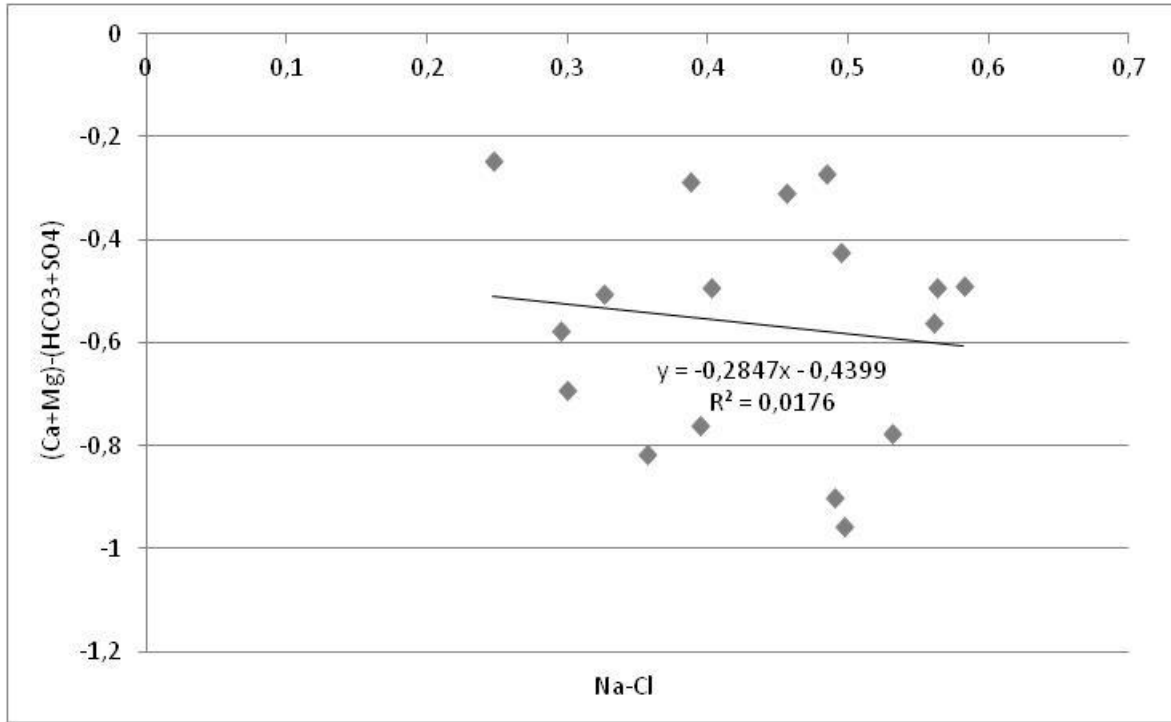
Ivan-15-11-12	4,1	0,16	9	86	44,7	5	Oksično	O2
Ivan-12-12-12	3,4	0,18	26	118	56,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-23-01-13	3,5	0,43	15	54	54,6	5	Oksično	O2
Ivan-20-02-13	3,1	0,18	7	78	54,2	5	Oksično	O2
Ivan-20-03-13	3,8	0,09	10	35	45	5	Oksično	O2
Ivan-18-04-13	3,3	0,32	10	67	41,7	5	Oksično	O2
Ivan-22-05-13	4,3	0,02	16	116	55,2	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-17-06-13	3,73	0,02	9	54	51,9	5	Oksično	O2
Ivan-22-07-13	2,8	0,02	25	127	49,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-20-08-13	3,15	0,05	11	214	47,7	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-09-09-13	3,5	0,23	19	99	50,5	5	Oksično	O2
Ivan-22-10-13	3,4	0,34	2	103	59,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-21-11-13	3,9	0,25	4	143	57,3	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-19-12-13	3,49	0,48	18	148	51,7	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-05-02-14	4,10	0,23	17	129	45,8	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-14-03-14	3,79	0,14	32	142	62	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Ivan-24-04-14	3,55	0,27	24	219	58,7	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-15-11-12	1,1	0,18	34	439	55,2	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-12-12-12	1,95	0,20	53	749	44,4	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-23-01-13	2,2	0,41	19	167	55,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-20-02-13	1,8	0,39	39	357	59,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-20-03-13	1,3	0,23	12	71	48,7	5	Oksično	O2
Š-1-18-04-13	1,8	0,36	46	80	49,1	5	Oksično	O2
Š-1-22-05-13	1,15	0,11	57	384	54,1	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-17-06-13	0,74	0,32	28	242	48,6	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-22-07-13	1,23	0,27	50	347	48,4	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-20-08-13	0,85	0,14	36	251	47,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-09-09-13	1,1	0,16	41	130	50,3	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-22-10-13	1,3	0,30	6	248	51,3	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-21-11-13	1,34	0,18	108	2795	55,1	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-19-12-13	0,03	0,34	33	419	50,3	5	Anoksično	Fe(III)/SO4
Š-1-05-02-14	1,43	0,18	27	212	44	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-14-03-14	1,29	0,18	57	225	50,9	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-1-24-04-14	1,10	0,32	49	390	56,7	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-3-15-11-12	0,5	0,20	13	40	46,3	5	Oksično	O2
Š-3-12-12-12	1,9	0,23	25	587	47,4	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-3-23-01-13	1,4	0,45	8	273	53,3	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-3-20-02-13	1,3	0,43	2	21	53,7	5	Oksično	O2
Š-3-20-03-13	1,2	0,27	16	117	43,5	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4



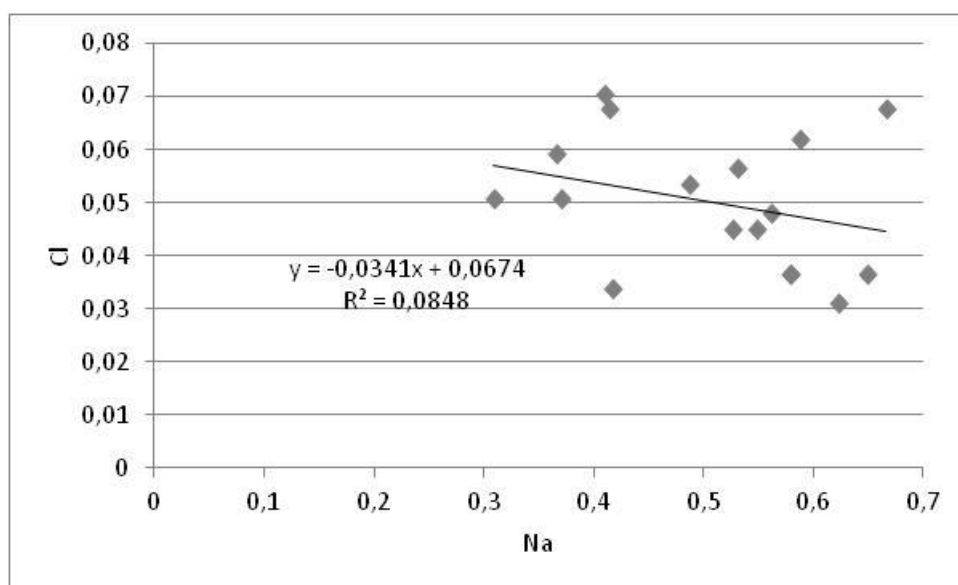
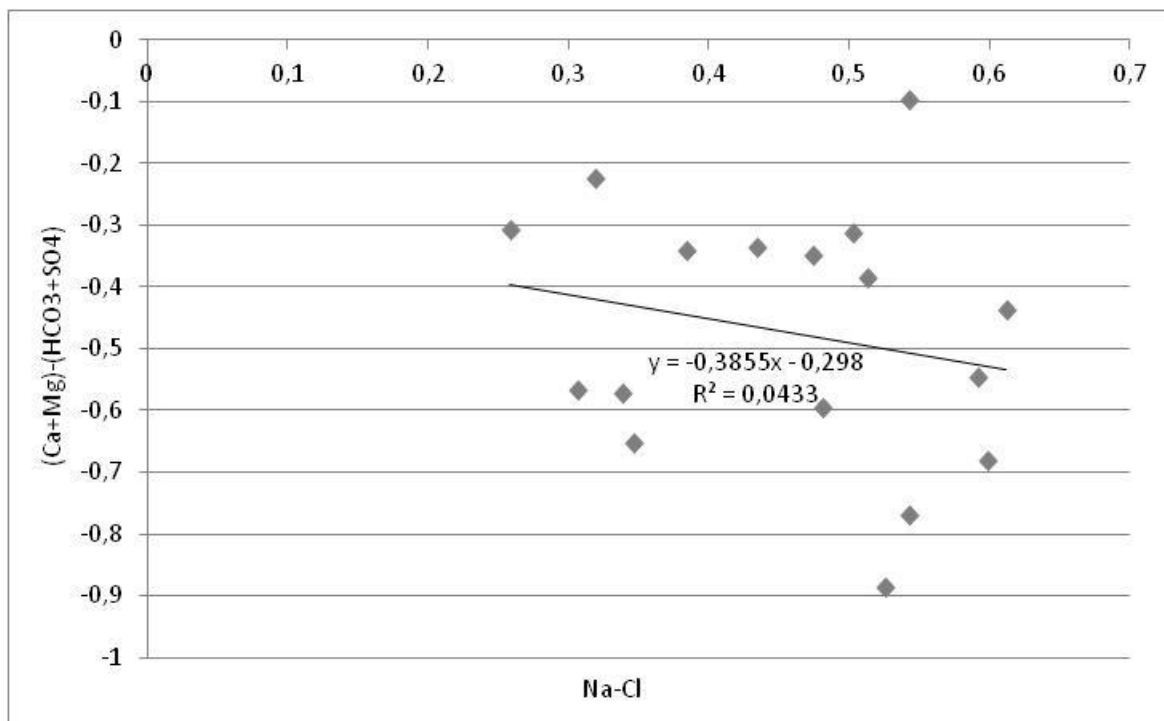
Š-3-18-04-13	1,1	0,48	47	32	46,7	5	Oksično	O2
Š-3-22-05-13	0,73	0,11	40	104	45,5	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-3-17-06-13	0,44	0,23	39	84	51,3	5	Suboksično	SubOksično
Š-3-22-07-13	2,4	0,05	57	34	48,5	5	Miješano	O2-Mn(IV)
Š-3-20-08-13	0,57	0,14	69	79	45,5	5	Miješano	O2-Mn(IV)
Š-3-09-09-13	1	0,25	42	25	48,5	5	Oksično	O2
Š-3-21-11-13	1,1	0,25	27	622	54,5	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-3-22-10-13	1	0,52	21	96	56	5	Oksično	O2
Š-3-19-12-13	2,15	0,34	12	79	49,7	5	Oksično	O2
Š-3-05-02-14	1,38	0,18	14	45	43,4	5	Oksično	O2
Š-3-14-03-14	1,24	0,20	50	600	52,7	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4
Š-3-24-04-14	1,12	0,39	40	181	56,3	5	Miješano	O2- Fe(III)/SO4

PRILOG 6: Bivarijatni dijagrami  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-})$  u odnosu na  $(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$  i  $\text{Cl}^-$  u odnosu na  $\text{Na}^+$  za sve objekte daruvarskog izvorišta

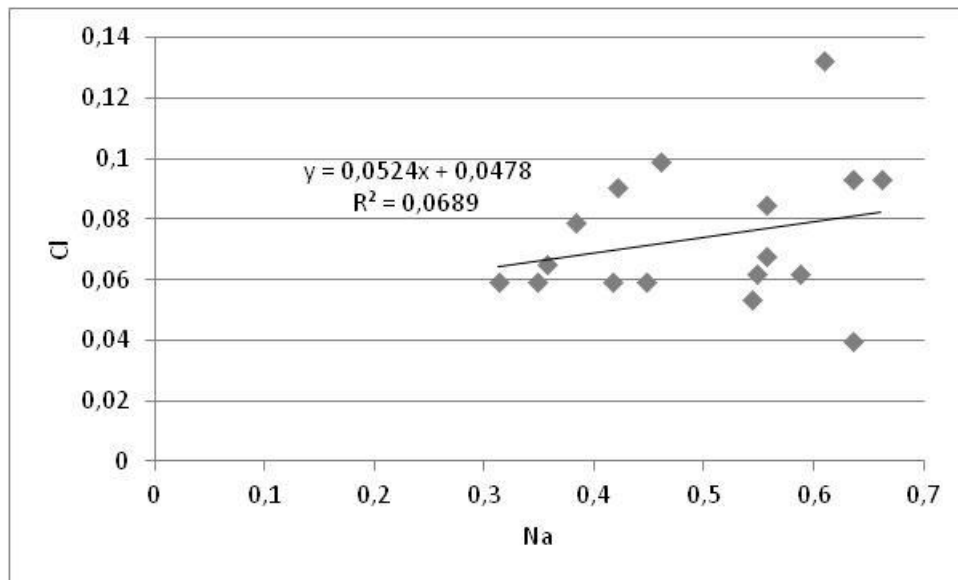
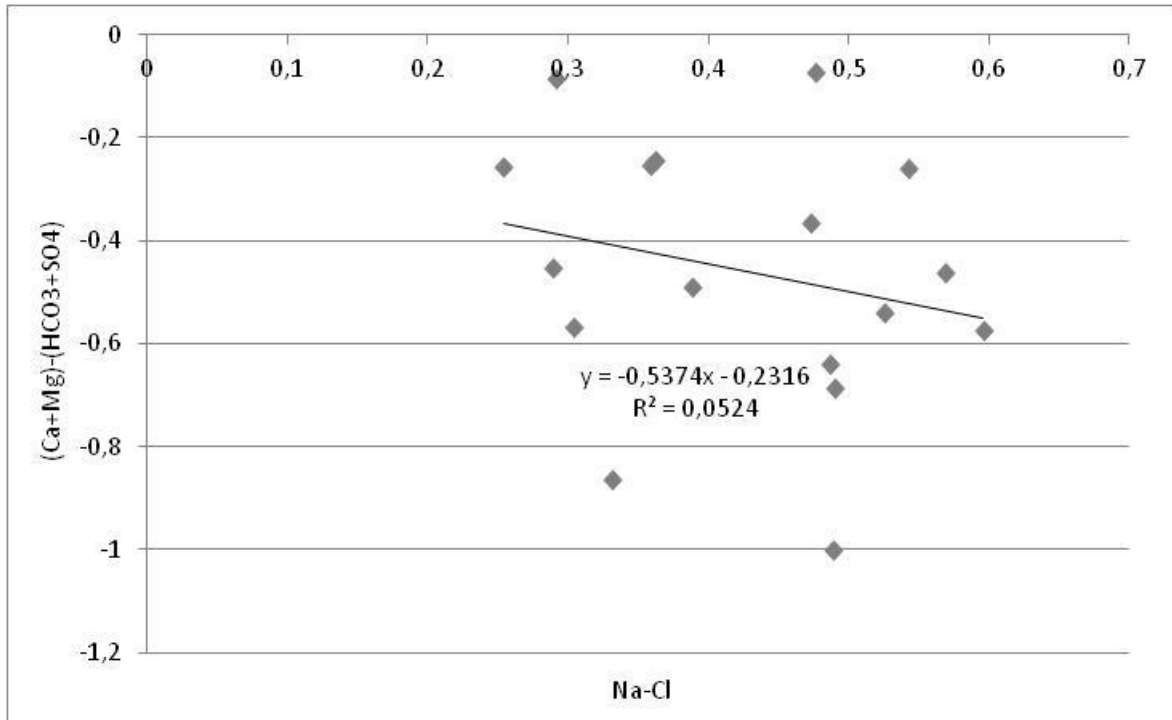
### Ivanovo vrelo



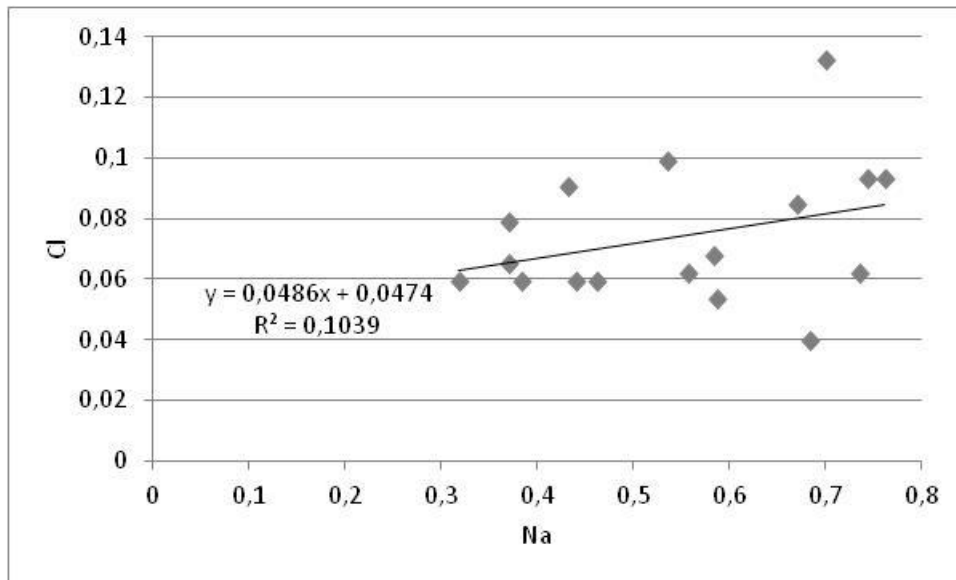
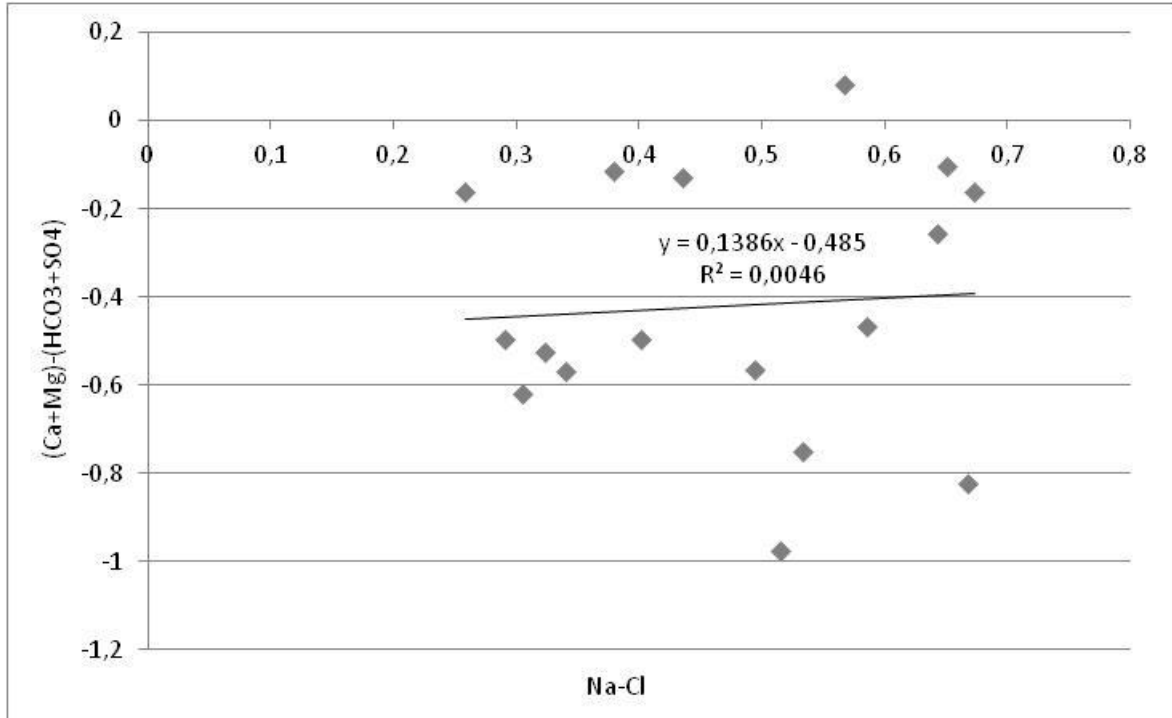
### Antunovo vrelo



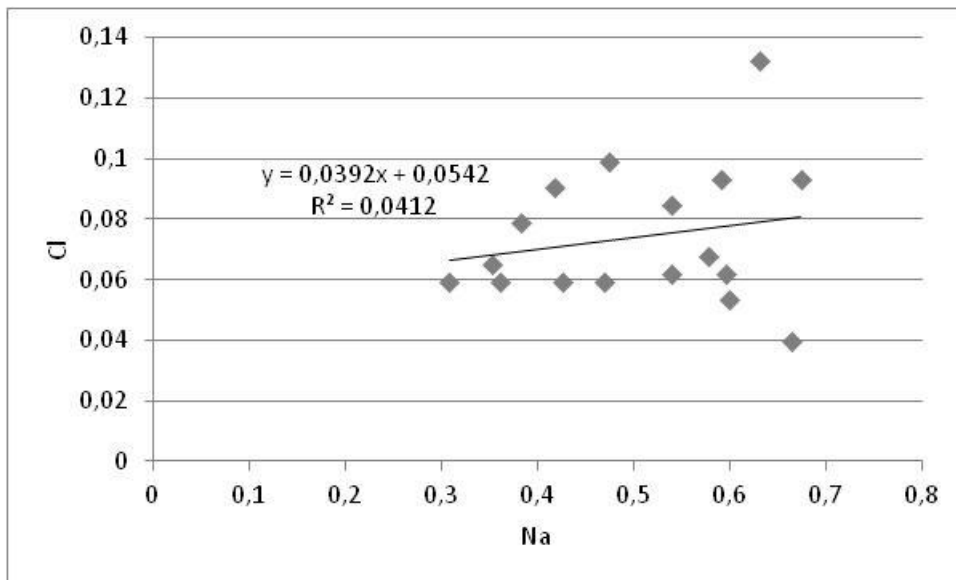
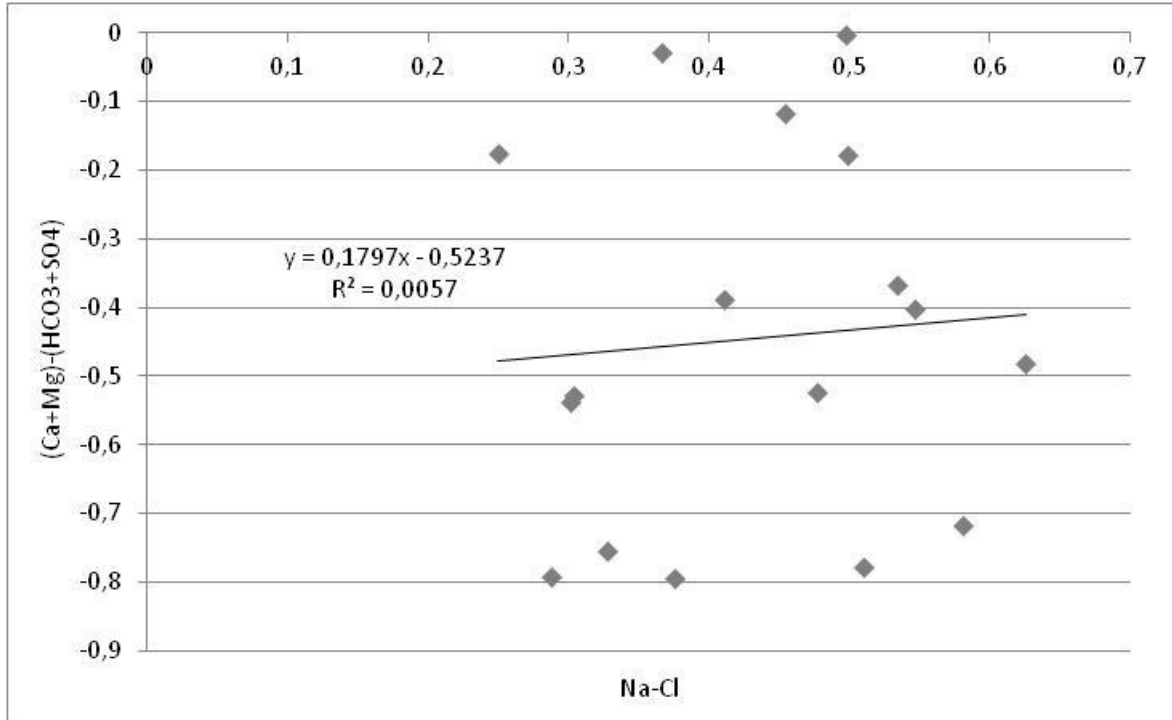
Š-1



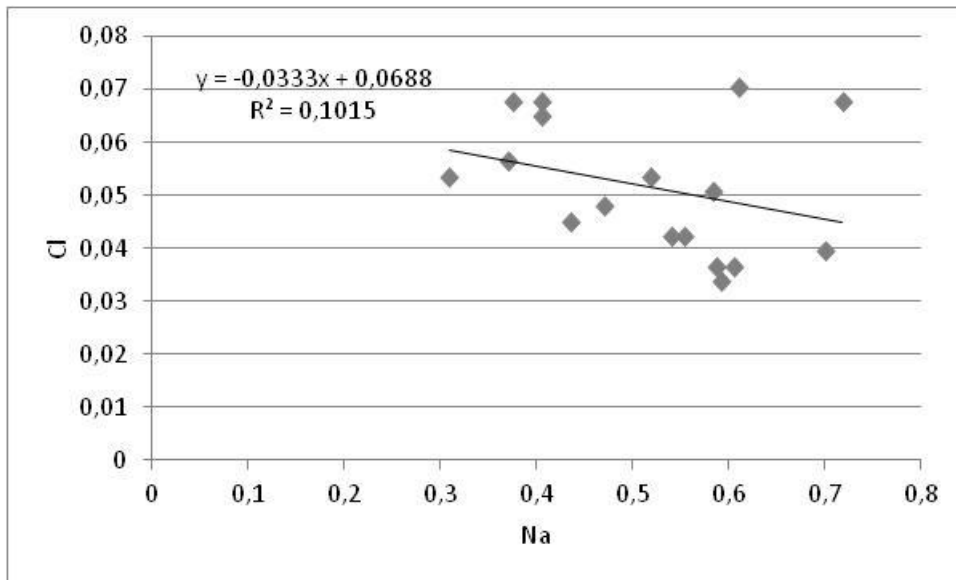
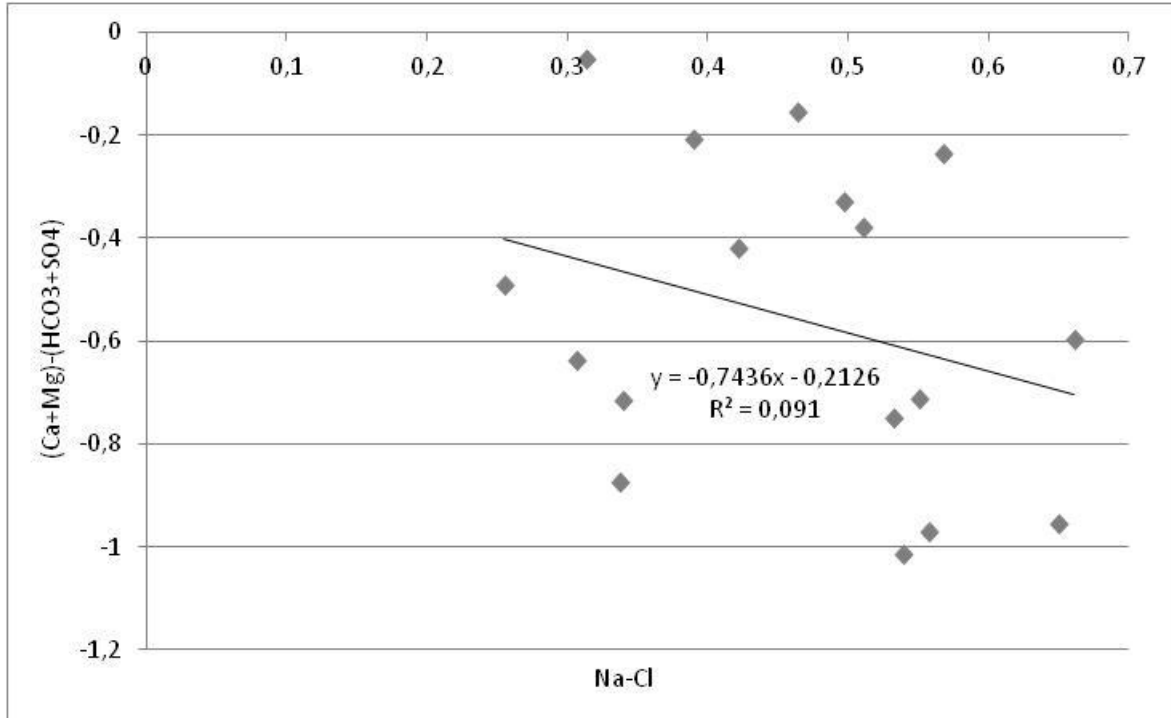
Š-3



# Hladni zdenac

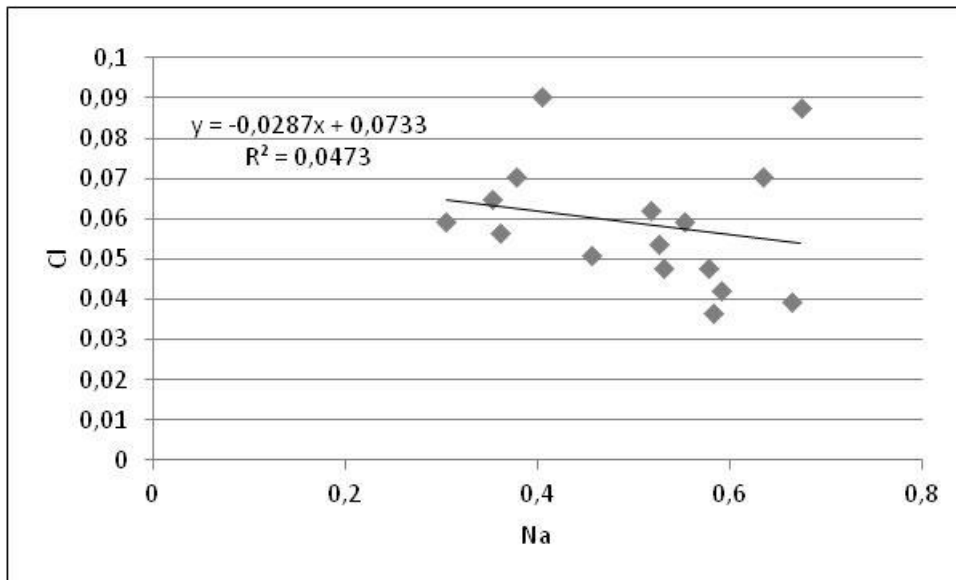
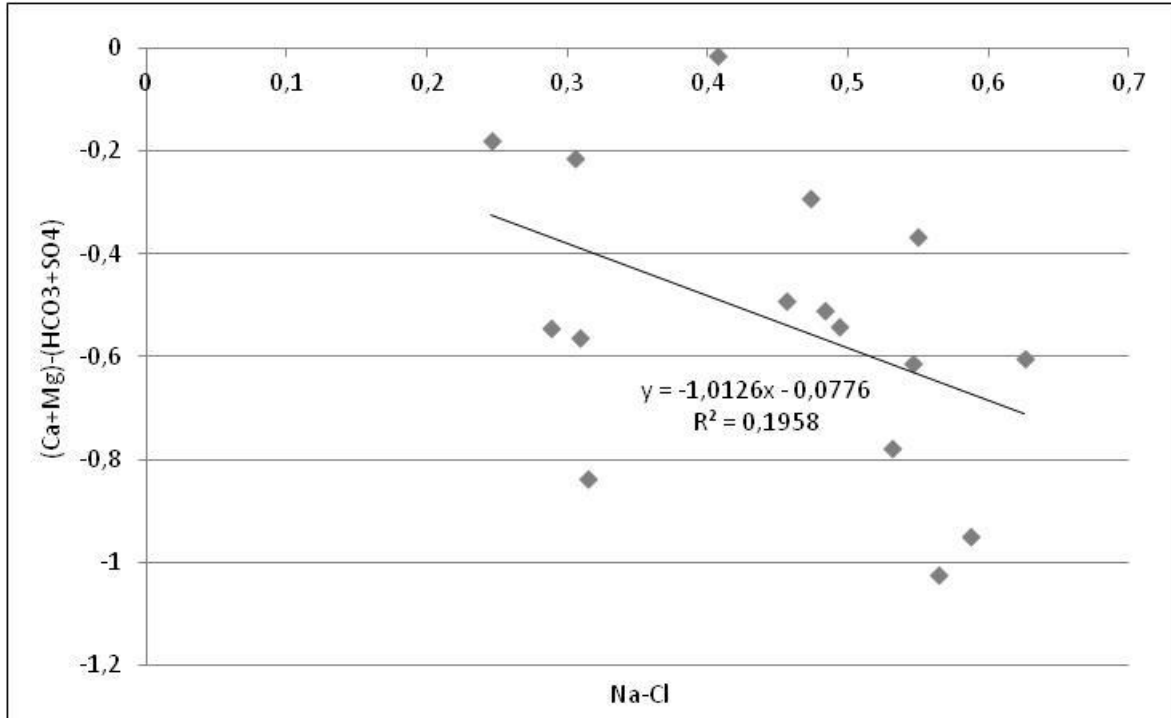


Dar-1





D-1



PRILOG 7: Izveštaji o geokemijskim karakteristikama voda i tumačenja iz programa  
AquaChem za uzorke termalne i hladne vode iz dolomita

Oznaka uzorka: <b>Batinjska rijeka - 0</b>				
Parametar	Granične vrijednosti	Hipoteze	Vrijednost D-1	Zaključak
SiO <sub>2</sub> (mmol/L)	> 0.5	Moguća prisutnost vulkanskog stakla ili hidrotermalne aktivnosti	0,088	Nema prisutnosti vulkanskog stakla ili hidrotermalne aktivnosti
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	>10	Trošenje karbonata	76,733	Trošenje karbonata
	>5 i <10	Višeznačno		
	<5	Trošenje silikata		
SiO <sub>2</sub> /(Na+K-Cl)	<1	Kationska izmjena	-4,56	Izmjena kationa
	>1 i <2	Trošenje albita		
	>2	Trošenje feromagnezijskih minerala		
(Na+K-Cl)/ (Na+K-Cl+Ca)	> 0.2 i < 0.8	Moguće trošenje plagioklasa	-0,004	Trošenje plagioklasa nije vjerojatno
(Na/(Na+Cl))	>0.5	Izvor natrija nije halit - moguće albit ili ionske izmjene	0,427	Analitička pogreška
	0,5	Otapanje halita		
	<0.5, TDS <500 i >50	Analitička pogreška		
	<0.5, TDS <50	Kišnica		
Mg/(Ca+Mg)	≈ 0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> >10	Trošenje dolomita	0.429, 76.73	Trošenje vapnenca i dolomita
	<0.5	Trošenje vapnenca i dolomita		
	>0.5	Otapanje dolomita i taloženje kalcita ili morska voda		
	<0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <5	Trošenje feromagnezijskih minerala		
	>0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <5	Trošenje granita		
Ca/(Ca+SO <sub>4</sub> )	0,5	Otapanje gipsa	0.935, 6.90	Gips isključen kao izvor kalcija; kalcij iz karbonata ili silikata
	<0.5, i pH <5.5	Oksidacija piritita		
	<0.5 i pH neutralan	Uklanjanje kalcija ionskom izmjenom ili taloženjem kalcita		
	>0.5	Gips isključen kao izvor kalcija; kalcij iz karbonata ili silikata		
TDS	>500	Trošenje karbonata, hipersaline ili morska voda	463	Trošenje silikata
	<500	Trošenje silikata		
Cl/suma aniona	>0.8 i TDS>500	Morska voda, hipersaline ili evaporiti	0,012	Trošenje stijena
	>0.8 i TDS<100	Kišnica		
	<0.8	Trošenje stijena		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /suma aniona	>0.8	Trošenje karbonata ili silikata	0,967	Trošenje karbonata ili silikata
	<0.8 i visoki sulfati	Otapanje gipsa		
	<0.8 i niski sulfati	Morska voda ili hipersaline		

PRILOG 7.2.

Oznaka uzorka: <b>Ivanovo vrelo</b>				
Parametar	Granične vrijednosti	Hipoteze	Vrijednost Ivanovo vrelo	Zaključak
SiO <sub>2</sub> (mmol/L)	> 0.5	Moguća prisutnost vulkanskog stakla ili hidrotermalne aktivnosti	0,589	Moguća prisutnost vulkanskog stakla ili hidrotermalne aktivnosti
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	>10	Trošenje karbonata	8,679	Višeznačno
	>5 i <10	Višeznačno		
	<5	Trošenje silikata		
SiO <sub>2</sub> /(Na+K-Cl)	<1	Kationska izmjena	1,258	Trošenje albita
	>1 i <2	Trošenje albita		
	>2	Trošenje feromagnezijskih minerala		
(Na+K-Cl)/(Na+K-Cl+Ca)	> 0.2 i < 0.8	Moguće trošenje plagioklasa	0,106	Trošenje plagioklasa nije vjerojatno
(Na/(Na+Cl))	>0.5	Izvor natrija nije halit - moguće albit ili ionske izmjene	0,905	Izvor natrija nije halit - moguće albit ili ionske izmjene
	0,5	Otapanje halita		
	<0.5, TDS <500 i >50	Analička pogreška		
	<0.5, TDS <50	Kišnica		
Mg/(Ca+Mg)	≈ 0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> >10	Trošenje dolomita	0.315, 8.68	Višeznačno
	<0.5	Trošenje vapnenca i dolomita		
	>0.5	Otapanje dolomita i taloženje kalcita ili morska voda		
	<0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <5	Trošenje feromagnezijskih minerala		
	>0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <5	Trošenje granita		
Ca/(Ca+SO <sub>4</sub> )	0,5	Otapanje gipsa	0.786, 7.05	Gips isključen kao izvor kalcija; kalcij iz karbonata ili silikata
	<0.5, i pH <5.5	Oksidacija pirita		
	<0.5 i pH neutralan	Uklanjanje kalcija ionskom izmjenom ili taloženjem kalcita		
	>0.5	Gips isključen kao izvor kalcija; kalcij iz karbonata ili silikata		
TDS	>500	Trošenje karbonata, hipersaline ili morska voda	405	Trošenje silikata
	<500	Trošenje silikata		
Cl/suma aniona	>0.8 i TDS>500	Morska voda, hipersaline ili evaporiti	0,009	Trošenje stijena
	>0.8 i TDS<100	Kišnica		
	<0.8	Trošenje stijena		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /suma aniona	>0.8	Trošenje karbonata ili silikata	0,888	Trošenje karbonata ili silikata
	<0.8 i visoki sulfati	Otapanje gipsa		
	<0.8 i niski sulfati	Morska voda ili hipersaline		

PRILOG 7.3.

Oznaka uzorka: <b>Antunovo vrelo</b>				
Parametar	Granične vrijednosti	Hipoteze	Vrijednost Antunovo vrelo	Zaključak
SiO <sub>2</sub> (mmol/L)	> 0.5	Moguća prisutnost vulkanskog stakla ili hidrotermalne aktivnosti	0,573	Moguća prisutnost vulkanskog stakla ili hidrotermalne aktivnosti
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	>10	Trošenje karbonata	9,017	Višeznačno
	>5 i <10	Višeznačno		
	<5	Trošenje silikata		
SiO <sub>2</sub> /(Na+K-Cl)	<1	Kationska izmjena	1,16	Trošenje albita
	>1 i <2	Trošenje albita		
	>2	Trošenje feromagnezijskih minerala		
(Na+K-Cl)/(Na+K-Cl+Ca)	> 0.2 i < 0.8	Moguće trošenje plagioklasa	0,108	Trošenje plagioklasa nije vjerojatno
(Na/(Na+Cl))	>0.5	Izvor natrija nije halit - moguće albit ili ionske izmjene	0,913	Izvor natrija nije halit - moguće albit ili ionske izmjene
	0,5	Otapanje halita		
	<0.5, TDS <500 i >50	Analitička pogreška		
	<0.5, TDS <50	Kišnica		
Mg/(Ca+Mg)	≈ 0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> >10	Trošenje dolomita	0.309, 9.02	Višeznačno
	<0.5	Trošenje vapnenca i dolomita		
	>0.5	Otapanje dolomita i taloženje kalcita ili morska voda		
	<0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <5	Trošenje feromagnezijskih minerala		
	>0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <5	Trošenje granita		
Ca/(Ca+SO <sub>4</sub> )	0,5	Otapanje gipsa	0.788, 7.05	Gips isključen kao izvor kalcija; kalcij iz karbonata ili silikata
	<0.5, i pH <5.5	Oksidacija piritita		
	<0.5 i pH neutralan	Uklanjanje kalcija ionskom izmjenom ili taloženjem kalcita		
	>0.5	Gips isključen kao izvor kalcija; kalcij iz karbonata ili silikata		
TDS	>500	Trošenje karbonata, hipersaline ili morska voda	410	Trošenje silikata
	<500	Trošenje silikata		
Cl <sup>-</sup> /suma aniona	>0.8 i TDS>500	Morska voda, hipersaline ili evaporiti	0,009	Trošenje stijena
	>0.8 i TDS<100	Kišnica		
	<0.8	Trošenje stijena		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /suma aniona	>0.8	Trošenje karbonata ili silikata	0,886	Trošenje karbonata ili silikata
	<0.8 i visoki sulfati	Otapanje gipsa		
	<0.8 i niski sulfati	Morska voda ili hipersaline		

Oznaka uzorka: <b>D-1</b>				
Parametar	Granične vrijednosti	Hipoteze	Vrijednost D-1	Zaključak
SiO <sub>2</sub> (mmol/L)	> 0.5	Moguća prisutnost vulkanskog stakla ili hidrotermalne aktivnosti	0,563	Moguća prisutnost vulkanskog stakla ili hidrotermalne aktivnosti
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	>10	Trošenje karbonata	9,643	Višeznačno
	>5 i <10	Višeznačno		
	<5	Trošenje silikata		
SiO <sub>2</sub> /(Na+K-Cl)	<1	Kationska izmjena	1,162	Trošenje albita
	>1 i <2	Trošenje albita		
	>2	Trošenje feromagnezijskih minerala		
(Na+K-Cl)/(Na+K-Cl+Ca)	> 0.2 i < 0.8	Moguće trošenje plagioklasa	0,106	Trošenje plagioklasa nije vjerojatno
(Na/(Na+Cl))	>0.5	Izvor natrija nije halit - moguće albit ili ionske izmjene	0,901	Izvor natrija nije halit - moguće albit ili ionske izmjene
	0,5	Otapanje halita		
	<0.5, TDS <500 i >50	Analiitička pogreška		
	<0.5, TDS <50	Kišnica		
Mg/(Ca+Mg)	≈ 0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> >10	Trošenje dolomita	0.315, 9.64	Višeznačno
	<0.5	Trošenje vapnenca i dolomita		
	>0.5	Otapanje dolomita i taloženje kalcita ili morska voda		
	<0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <5	Trošenje feromagnezijskih minerala		
	>0.5 i HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub> <5	Trošenje granita		
Ca/(Ca+SO <sub>4</sub> )	0,5	Otapanje gipsa	0.802, 6.74	Gips isključen kao izvor kalcija; kalcij iz karbonata ili silikata
	<0.5, i pH <5.5	Oksidacija piritita		
	<0.5 i pH neutralan	Uklanjanje kalcija ionskom izmjenom ili taloženjem kalcita		
	>0.5	Gips isključen kao izvor kalcija; kalcij iz karbonata ili silikata		
TDS	>500	Trošenje karbonata, hipersaline ili morska voda	422	Trošenje silikata
	<500	Trošenje silikata		
Cl/suma aniona	>0.8 i TDS>500	Morska voda, hipersaline ili evaporiti	0,01	Trošenje stijena
	>0.8 i TDS<100	Kišnica		
	<0.8	Trošenje stijena		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /suma aniona	>0.8	Trošenje karbonata ili silikata	0,899	Trošenje karbonata ili silikata
	<0.8 i visoki sulfati	Otapanje gipsa		
	<0.8 i niski sulfati	Morska voda ili hipersaline		

PRILOG 8: Izračun starosti voda daruvarskog izvorišta na temelju izotopnog sastava kisika

Za izračun starosti geotermalnih voda korištena je aritmetička sredina vrijednosti prikazanih u Tablici 6.8. u tekstu rada, dakle  $\delta^{18}\text{O}_{\text{GTV}} = -10.44 \text{ ‰}$ . Uzete su u obzir spoznaje da je raspodjela  $\delta^{18}\text{O}$  u kišnici pod utjecajem visinskog i temperaturnog gradijenta.

### 1. Visinski gradijent

Za Daruvar ne postoje dostupni podatci o izotopnom sastavu kišnice pa je korištena  $\delta^{18}\text{O}$  vrijednost s najbliže dostupne postaje, što je meteorološka postaja Zagreb (Grič), a vrijednosti su sljedeće (Vreča i dr., 2006):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ZG}} = -6.1 \text{ ‰ (ljeti)}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ZG}} = -12.1 \text{ ‰ (zimi)}.$$

Dakle za promatrano razdoblje, od 2001. do 2003. godine, prosječna vrijednost na Griču bila je  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ZG}} = -8.0 \text{ ‰}$  na nadmorskoj visini  $h = 157 \text{ m}$ .

Kako bi se dobio izotopni sastav kišnice u zaleđu Daruvara, potrebno je vrijednost  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ZG}}$  umanjiti za visinski gradijent koji prema Krajcar Bronić i dr. (2004) za kontinentsku Hrvatsku iznosi  $-0.37\text{‰} / 100 \text{ m}$ . Prema konceptualnom modelu prihranjivanje Daruvarskog geotermalnog vodonosnika se odvija u istočnom zaleđu Daruvara na nadmorskim visinama od 420 do 636 m (Slika 5.1. u tekstu rada).

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{DAh}} &= \delta^{18}\text{O}_{\text{ZG}} + [4.2, 6.36] * (-0.37 \text{ ‰/m}) & (1) \\ &= -8.0 \text{ ‰} - [1.55, 2.35] \text{ ‰} = \\ &= [-9.55, -10.35] \text{ ‰} \\ &\approx -9.95 \text{ ‰} \quad (\text{aritmetička sredina krajnjih vrijednosti}) \end{aligned}$$

### 2. Usporedba vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ umanjenih za visinski gradijent i mjerenih vrijednosti

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{GTV}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{DAh}} = -10.44 \text{ ‰} - (-9.95 \text{ ‰}) = \underline{\underline{-0.49 \text{ ‰}}} \quad (2)$$

Postojanje razlike pokazuje da sniženje vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$  u vodama Daruvarskog geotermalnog vodonosnika nije moglo biti posljedica isključivo izotopnog „olakšavanja“ zbog povećanja nadmorske visine, već i nižih temperatura za vrijeme prihranjivanja.



### 3. Temperaturni gradijent $\delta^{18}\text{O}$

Drugi mogući razlog smanjenja udjela teškog izotopa kisika je i niža temperatura za vrijeme prihranjivanja. Vreća i dr. (2006) navode da je temperaturni gradijent za  $\delta^{18}\text{O}$  u Zagrebu  $-0.33\text{‰}/^\circ\text{C}$ .

$$\Delta T = \frac{0.49 \text{ ‰}}{-0.33 \text{ ‰}/^\circ\text{C}} = 1.48 \text{ }^\circ\text{C} \quad (3)$$

Iz toga proizlazi da je temperatura u vrijeme prihranjivanja bila u prosjeku  $1.48 \text{ }^\circ\text{C}$  niža negoli današnja prosječna temperatura.

### 4. Usporedba s paleoklimatskim istraživanjima

Potrebno je pronaći razdoblja u prošlosti u kojima su temperature u prosjeku bile  $\approx 1.5 \text{ }^\circ\text{C}$  niže u odnosu na današnje te to razdoblje usporediti s datiranjem metoda radioaktivnim ugljikom ( $^{14}\text{C}$ ). Budući da radiokarbonsko datiranje daje starost od 6000 do 11 500 godina (v. 6.7.1.), razdoblja s prosječnim temperaturama  $\approx 1.5 \text{ }^\circ\text{C}$  nižima od današnjih, ali izvan raspona koji daje  $^{14}\text{C}$  nije potrebno razmatrati.

Takve detaljne preglede kretanja  $\delta^{18}\text{O}$  i temperature za područje od interesa nije jednostavno pronaći jer se mora raditi o vrlo detaljnim istraživanjima. U ovom izračunu korištene su vrijednosti koje prikazuje Banak (2012) u svojoj doktorskoj disertaciji, a odnose se na područje Slavonije.

Banak (2012) je određivao holocensku paleoklimu na temelju izotopnog sastava kućica mekušaca. Takva se istraživanja temelje na dvije pretpostavke: (1) mekušci izgrađuju kućice samo tijekom toplog dijela godine i (2) razlika  $\delta^{18}\text{O}$  u kućicama mekušaca i kišnici je utvrđena i stalna. Ove su pretpostavke u navedenoj disertaciji potkrijepljene nizom referenci koje se ovdje neće nabrajati.

Zbog pretpostavke (1) vrijednost  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Dah}}$  treba povećati za  $1.9 \text{ ‰}$  (razlika između ljetne i srednje  $\delta^{18}\text{O}$  vrijednosti u Zagrebu).

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{Dah ljetno}} &= \delta^{18}\text{O}_{\text{ZG ljetno}} + [4.2, 6.36] * (-0.37/\text{m}) & (4) \\ &= -6.1 \text{ ‰} - [1.55, 2.35] = \\ &= [-7.65, -8.45] \text{ ‰} \\ &\approx \underline{\underline{-8.54 \text{ ‰}}} \quad (\text{aritmetička sredina krajnjih vrijednosti}) \end{aligned}$$

Dakle, vrijednost  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Dah ljetno}}$  treba još umanjiti za vrijednost uzrokovanu 1.5 °C nižom temperaturom kako bi se dobila vrijednost  $\delta^{18}\text{O}$  koja će se tražiti u paleoklimatskom zapisu kućica mekušaca.

Usporedbom s podacima iz Banak (2012) utvrđeno je da su temperature prosječno bile niže za 1.5 °C prije 9 000 i 47 000 godina (prikazano u tekstu rada na Slici 6.23.) kao i u nekim starijim razdobljima, koja nisu razmatrana zbog činjenice da je u vodama utvrđena prisutnost  $^{14}\text{C}$ , što znači da su one sigurno mlađe od 30 000 godina (Clark & Fritz, 1997).

##### 5. Korekcija nakon implementacije revidiranog konceptualnog modela u numeričku simulaciju

Budući da se tijekom provedbe numeričkih simulacija pokazalo da bi infiltracija na cijelom području zapadnog Papuka, od 420 do 636 m nadmorske visine dovođila do pothlađivanja hidrotermalnog sustava, područje prihranjivanja je suženo na dio od 500 do 636 m n.v. čime su dobiveni rezultati koji znatno bolje odgovaraju stvarnosti. Stoga je potrebno korigirati i gornji izračun u dijelu izotopnog olakšavanja pod utjecajem visinskog gradijenta.

Objašnjenja uz pojedine izraze se neće ponavljati jer su jednaka kao u točkama 1. - 4.

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{DAh}} &= \delta^{18}\text{O}_{\text{ZG}} + [5.0, 6.36] * (-0.37 \text{ ‰/m}) & (1) \\ &= -8.0 \text{ ‰} - [1.85, 2.35] \text{ ‰} = \\ &= [-9.85, -10.35] \text{ ‰} \\ &\approx -10.10 \text{ ‰} \quad (\text{aritmetička sredina krajnjih vrijednosti}) \end{aligned}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{GTV}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{DAh}} = -10.44 \text{ ‰} - (-10.10 \text{ ‰}) = \underline{\underline{-0.34 \text{ ‰}}} \quad (2)$$

$$\Delta T = \frac{0.34 \text{ ‰}}{-0.33 \text{ ‰/°C}} = 1.02 \text{ °C} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{Dah ljetno}} &= \delta^{18}\text{O}_{\text{ZG ljetno}} + [5.0, 6.36] * (-0.37/m) - 0.34 \text{ ‰} = & (4) \\ &= -6.1 \text{ ‰} - [1.85, 2.35] \text{ ‰} - 0.34 \text{ ‰} = \\ &= [-7.95, -8.45] \text{ ‰} - 0.34 \text{ ‰} = [-8.25, -8.79] \text{ ‰} = \\ &\approx \underline{\underline{-8.52 \text{ ‰}}} \quad (\text{aritmetička sredina krajnjih vrijednosti}) \end{aligned}$$

Budući da se rezultati, gledano iz perspektive preciznosti ovakvih izračuna, ne razlikuju značajno, moguće je zaključiti da je srednje vrijeme zadržavanja voda koje danas izvire u Daruvaru otprilike 9 000 godina.

PRILOG 9: Korištene geotermometrijske jednačbe i kratice

*Geotermometri, kratice i empirijske jednadžbe korištene u radu*

<b>GEOTERMOMETAR</b>	<b>KRATICA</b>	<b>JEDNADŽBA za izračunavanje temperature u °C</b>
Na-K (Fournier-Truesdell)	TNKFT73	$\{777[\log(\text{Na}/\text{K})+0.7000]\}-273.15$
Na-K (Truesdell)	TNKT76	$\{855.6/[\log(\text{Na}/\text{K})+0.8573]\}-273.15$
Na-K (Tonani)	TNKT80	$\{833/[\log(\text{Na}/\text{K})+0.780]\}-273.15$
Na-K (Arnórsson-1)	TNKA83	$\{933/[\log(\text{Na}/\text{K})+0.993]\}-273.15$
Na-K (Giggenbach)	TNKG88	$\{1390/[\log(\text{Na}/\text{K})+1.75]\}-273.15$
Na-K (Verma-Santoyo)	TNKVS97	$\{1298(\pm 76)/[\log(\text{Na}/\text{K})+0.615]\}-273.15$
Na-K (Arnórsson)	TNKA00	$733.6-770.551[\log(\text{Na}_m/\text{K}_m)]+378.189[\log(\text{Na}_m/\text{K}_m)]^2-95.753[\log(\text{Na}_m/\text{K}_m)]^3+9.544[\log(\text{Na}_m/\text{K}_m)]^2$
Na-K (Can)	TNKC02	$\{1052/[1-\exp(1.714(\log(\text{Na}/\text{K})+0.252))]\}+76$
Na-K (DíazGonzález-Santoyo-Reyes-1)	TNKDSR08	$\{883(\pm 15)/[\log(\text{Na}/\text{K})+0.894(\pm 0.032)]\}-273.15$
Na-K (DíazGonzález-Santoyo-Reyes-2)	TNK2DSR08	$\{883/[\log(\text{Na}/\text{K})+0.908]\}-273.15$
K-Mg (Giggenbach)	TKMG88	$\{4410/[14.1-\log(\text{K}^2/\text{Mg})]\}-273.15$
Li-Mg (Kharaka-Mariner-1)	TNLKM89	$\{2200/[5.47-\log(\text{Li}/\text{Mg}^{0.5})]\}-273.15$
Na-Li (Fuillac-Michard-1)	TNLFM81	$\{1000(\pm 47)/[\log(\text{Na}_m/\text{Li}_m)+0.38(\pm 0.11)]\}-273.15$
Na-Li (Verma-Santoyo-1)	TNLVS97	$\{1049(\pm 44)/[\log(\text{Na}_m/\text{Li}_m)+0.44(\pm 0.10)]\}-273.15$
Na-K-Ca (Fournier-Truesdell)	TNKCFT73	$\{1674/[\log(\text{Na}_m/\text{K}_m)+\beta(\log(\text{Ca}_m)^{0.5}/\text{Na}_m)+2.06]+2.47]\}-273.15$
Na-K-Ca (Kharaka-Mariner)	TNKCKM89	$\{1120/[\log(\text{Na}/\text{K})+\beta(\log(\text{Ca}^{0.5}/\text{Na})+2.06)+1.32]\}-273.15$
Na-K-Ca-Mg (Nieva-Nieva-1)	TNKCMNN87	$\{16000/([3\log(\text{Na}_m/\text{K}_m)+3\log(\text{Ca}_m/(\text{Na}_m)^2)-\log(\text{Mg}_m/(\text{Na}_m)^2)+44.67])\}-273.15$
Quartz (Fournier-1)	TSF77	$\{1309/(5.19-\log S)\}-273.15$
Quartz (Fournier-Potter)	TSFP82	$-42.198(\pm 1.345)+0.28831(\pm 0.01337)S+3.6686*10^{-4}(\pm 3.152*10^{-5})S^2+3.1665*10^{-7}(\pm 2.421*10^{-7})S^3+77.034(\pm 1.216)\log S$
Quartz (Verma-Santoyo-1)	TSVS97	$-\{44.119(\pm 0.438)\} + \{0.24469(\pm 0.00573)\}S - \{1.7414*10^{-4}(\pm 1.365*10^{-5})\}S^2 + \{79.305(\pm 0.427)\}\log S$
Quartz (Verma-Santoyo-2)	TS2VS97	$[140.82(\pm 0.00)] + [0.23517(\pm 0.00179)]S$
Quartz (Arnórsson-2)	TS2A00	$-55.3+0.3659S-5.3954*10^{-4}S^2+5.5132*10^{-7}S^3+74.360 \log S$
Quartz (Verma)	TSV00	$\{[1157.7(\pm 31.7)]/[4.88(\pm 0.08)-\log S]\}-273.15$

Reference na originalne radove autora jednadžbi nalaze se u Verma i dr., 2008

PRILOG 10: Model miješanja prema entalpiji i koncentraciji SiO<sub>2</sub>

Metodologija za ovaj izračun preuzeta je iz Gupta & Roy (2007), a zasniva se na rješavanju dviju jednadžbi s trima nepoznicama, dok su svojstva koja se povezuju entalpija i koncentracija otopljenog SiO<sub>2</sub>. Jednadžbe su kako slijedi:

$$H_c X + H_h(1-X) = H_s$$

$$Si_c X + Si_h(1-X) = Si_s$$

H - entalpija u cal/g

Si - masena koncentracija SiO<sub>2</sub> u mg/L

c, s i h - redom hladne vode (engl. cold), izvorske vode (engl. spring) i čiste geotermalne vode (engl. hot)

X - udio hladne vode.

Radi očuvanja originalne metodologije vrijednosti entalpije su zadržane u jedinicama cal/g.

Kao predstavnik izvorske vode uzeto je Ivanovo vrelo s temperaturom 48 °C i koncentracijom SiO<sub>2</sub> od 35 mg/L. Izbor je arbitraran, ali vrijednosti i na Ivanovom i na Antunovom vrelu variraju od 34.5 do 35.5 mg/L, tako da je uzeta neka ukupna srednja vrijednost i temperatura i sadržaja SiO<sub>2</sub> koja se pojavljuje na oba izvorišta.

Kao predstavnik hladne vode ovog područja korištena je hladna voda iz trijaskog dolomita uzorkovana u kamenolomu Batinjska rijeka.

Kemijskom geotermometrijom na bazi SiO<sub>2</sub> dobivene su vrijednosti temperatura ekvibracije 75-90 °C te će jednadžbe biti rješavane za obje krajnje vrijednosti tog raspona.

U prvom će dijelu jednadžbe biti riješene sukcesivno za entalpiju, a potom za SiO<sub>2</sub> te će se provjeriti vjerodostojnost takvog rješenja u odnosu na topljivost SiO<sub>2</sub> pri određenim temperaturama.

Nakon toga će se grafički tražiti rješenje koje zadovoljava istovremeno jednadžbe entalpije i topljivosti SiO<sub>2</sub> za minimalnu i maksimalnu pretpostavljenu temperaturu ekvibracije.

## 10.1. SUKCESIVNO RJEŠENJE

$$H_s = 48 \text{ cal/g} \quad H_c = 18 \text{ cal/g} \quad 1^\circ H_h = 75 \text{ cal/g}$$

$$Si_s = 35 \text{ mg/L} \quad Si_c = 5 \text{ mg/L} \quad 2^\circ H_h = 90 \text{ cal/g}$$

$$1^\circ \quad H_c X + H_h(1-X) = H_s$$

$$18X + 75(1-X) = 48$$

$$18X + 75 - 75X = 48$$

$$-57X = -27$$

$$\underline{X = 0.47}$$

$$2^\circ \quad H_c X + H_h(1-X) = H_s$$

$$18X + 90(1-X) = 48$$

$$18X + 90 - 90X = 48$$

$$-72X = -42$$

$$\underline{X = 0.58}$$

Uz navedene pretpostavljene entalpije od 75 i 90 cal/g, odn. temperature 75 i 90 °C, udio hladne vode pri miješanju s geotermalnom bi iznosio od 47 do 58%, bez uračunavanja ostalih gubitaka topline koji nisu samo posljedica miješanja (gubici kondukcijom i konvekcijom koji, naravno, postoje).

Ako su ovi udjeli pri miješanju mogući, onda bismo za njih morali dobiti i realne vrijednosti koje prema tablicama odgovaraju topljivosti SiO<sub>2</sub> pri navedenim temperaturama. Stoga se u sljedećem koraku računaju pretpostavljene koncentracije SiO<sub>2</sub> u geotermalnom članu za navedene udjele. X<sub>t</sub> je udio hladne vode izračunat prema temperaturi, a X<sub>Si</sub> je udio hladne vode izračunat prema koncentraciji SiO<sub>2</sub>.

$$1^\circ \quad X_{Si} = \frac{Si_h - Si_s}{Si_h - Si_c}$$

$$0.47 = \frac{35 - Si_h}{5 - Si_h}$$

$$35 - Si_h = 2.35 - 0.47Si_h$$

$$-0.53Si_h = -32.65$$

$$\underline{Si_h = 61.60 \text{ mg/L}}$$

$$2^\circ \quad X_{Si} = \frac{Si_h - Si_s}{Si_h - Si_c}$$

$$0.58 = \frac{35 - Si_h}{5 - Si_h}$$

$$35 - Si_h = 2.9 - 0.58Si_h$$

$$-0.42Si_h = -32.10$$

$$\underline{Si_h = 76.43 \text{ mg/L}}$$

Dakle, uz navedene udjele hladne vode u izvorskoj dobivene su koncentracije od 61.60 i 76.43 mg/L redom, za hipotetske čiste geotermalne članove temperatura 75 i 90 °C. Usporedbom s Tablicom 1. može se zaključiti da takve koncentracije SiO<sub>2</sub> nisu moguće pri navedenim temperaturama.

Tablica 1. Entalpije i topljivosti SiO<sub>2</sub> za tekuću vodu pri odabranim temperaturama

Temperatura (°C)	Entalpija (cal/g)	Koncentracija SiO <sub>2</sub> (mg/L)
50	50	13,5
75	75	26,5
100	100,1	48

Izvor: Fournier & Truesdell, 1974

Isto tako, budući da vode s izvorišta u Daruvaru imaju znatno veće koncentracije SiO<sub>2</sub> negoli se navodi u istoj tablici za vode od 50 °C, može se zaključiti da otapanje SiO<sub>2</sub> u tim vodama nije dominantno kontrolirano temperaturom/entalpijom, već drugim hidrogeokemijskim čimbenicima.

## 10.2. GRAFIČKO RJEŠENJE SUSTAVA JEDNADŽBI

Metoda grafičkog rješavanja provedena je kao u Gupta & Roy (2007) i Mohammadi & Jahanshahi (2010).

U istom sustavu se konstruiraju dvije krivulje. Zavisna varijabla (y) je u oba slučaja temperatura (jer ona ovisi o omjeru u kojem se članovi miješaju. Nezavisna varijabla (x) prve krivulje je X<sub>t</sub>, a druge X<sub>Si</sub>, a računaju se kako slijedi:

$$X_t = \frac{H_h - H_s}{H_h - H_c}$$

$$X_{Si} = \frac{S_{ih} - S_{is}}{S_{ih} - S_{ic}}$$

$$X_t(75) = \frac{75 - 50}{75 - 18} = \frac{25}{57} = 0.44$$

$$X_{Si}(75) = \frac{26.6 - 35}{26.6 - 5} = \frac{-8.4}{21.6} = -0.39$$

$$X_t(90) = \frac{90 - 50}{90 - 18} = \frac{40}{72} = 0.55$$

$$X_{Si}(90) = \frac{45 - 35}{45 - 5} = \frac{10}{40} = 0.25$$



### IZ TEMPERATURE

A (0.55, 90)

B (0.44, 75)

---

$$90 = a * b^{0.55}$$

$$75 = a * b^{0.44}$$

Podijelimo dva izraza kako bismo skratili jednu nepoznanicu.

---

$$90/75 = b^{0.11}$$

$$\rightarrow b = \sqrt[0.11]{90/75}$$

$$\underline{b = 5.25}$$

---

$$75 = a + 5.25^{0.44}$$

$$\rightarrow a = \frac{75}{5.25^{0.44}} = \underline{36.17}$$

$$\mathbf{y = 36.17 * 5.25^x}$$

### IZ KONCENTRACIJE SiO<sub>2</sub>

A (0.25, 90)

B (-0.39, 75)

---

$$90 = a * b^{0.25}$$

$$75 = a * b^{-0.39}$$

Podijelimo dva izraza kako bismo skratili jednu nepoznanicu.

---

$$90/75 = b^{-0.14}$$

$$\rightarrow b = \sqrt[-0.14]{90/75}$$

$$\underline{b = 0.27}$$

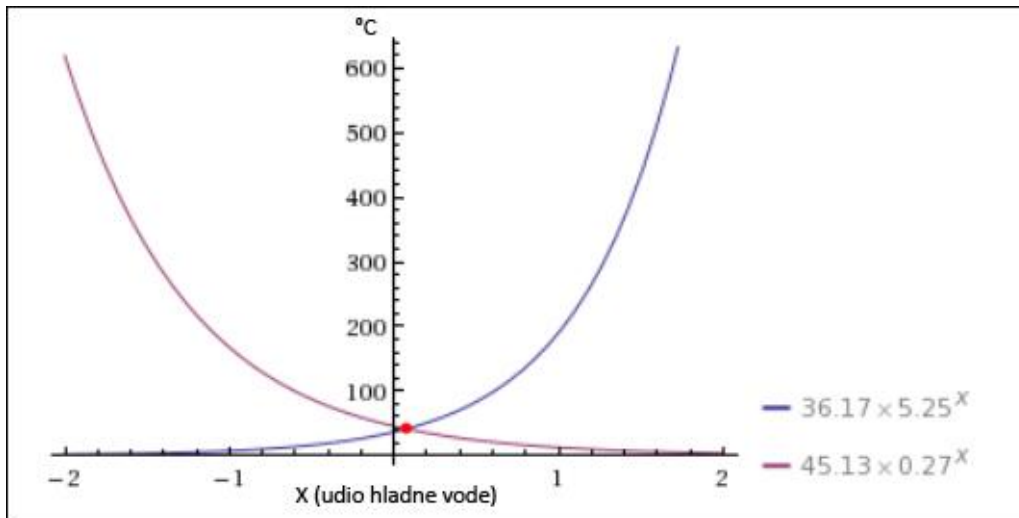
---

$$75 = a + 0.27^{-0.39}$$

$$\rightarrow a = \frac{75}{0.27^{-0.39}} = \underline{45.13}$$

$$\mathbf{y = 45.13 * 0.27^x}$$

Kako bi se pronašlo zajedničko rješenje ovih dviju jednažbi, potrebno je naći sjecište koordinate sjecišta eksponencijalnih krivulja koje opisuju (Slika 1)

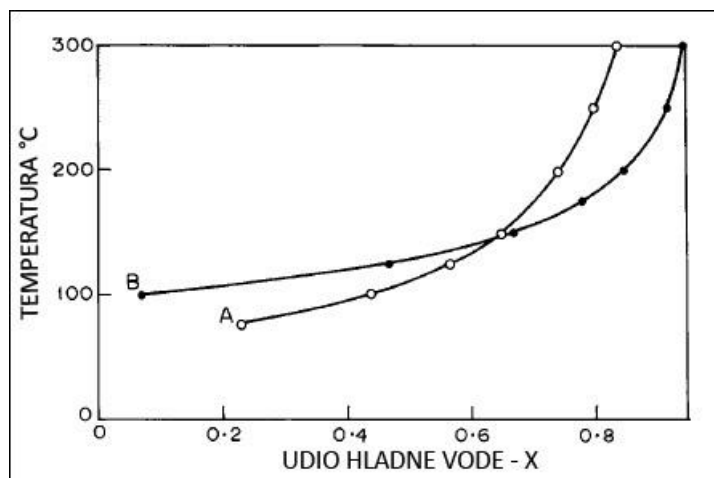


Slika 1. Grafičko rješenje sustava jednažbi

Iz grafičkog rješenja proizlaze koordinate sjecišta (0.075, 40.96), drugim riječima, udio hladne vode u izvorskoj je 7.5%, a temperatura čistog geotermalnog člana je niža nego temperatura na izvorištu, 40.96 °C.

Jasno je da je to netočno, a usporedbom Slika 1. i 2. je vidljivo i zašto je tako.

Plava krivulja (Slika 1.) koja povezuje udio hladne vode s temperaturom geotermalnog člana raste, što je logično jer uz stalnu temperaturu na izvorištu, ako je udio hladne vode veći, temperatura geotermalnog člana mora biti viša, u svakom slučaju viša nego na izvorištu.



Slika 2. Odnosi između udjela hladne vode i temperature u modelu miješanja. Udio hladne vode izračunat iz entalpije prikazan je krivuljom A, a udio izračunat iz koncentracije  $\text{SiO}_2$  krivuljom B (modificirano prema Gupta & Roy, 2007)

Ono što je netočno je crvena krivulja koja povezuje koncentraciju  $\text{SiO}_2$  s temperaturom geotermalnog člana. Ona ima padajući trend, što ponovo znači da topljivost  $\text{SiO}_2$  u ovom sustavu ne zavisi od entalpije, inače bi grafovi obiju funkcija bili rastući kao na Slici 2. To je još jasnije kad se u Tablici 1. vidi da pri zavisnosti topljivosti  $\text{SiO}_2$  od entalpije pri  $75\text{ }^\circ\text{C}$  voda sadrži manje  $\text{SiO}_2$  nego u daruvarskim izvorištima pri nešto manje od  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Mogući uzroci ovakvog ishoda su sljedeći:

- termalna voda izvorišta se ne miješa s hladnom vodom iz dolomita, već s hladnom vodom iz miocenskog litotamnjskog vapnenca, koja ima drugačiju temperaturu i sadržaj  $\text{SiO}_2$ , što je vrlo vjerojatno;
- temperatura i koncentracija  $\text{SiO}_2$  nisu precizno određene, što je moguće za uzorak iz Batinjske rijeke, budući da je uzorkovano i mjereno samo jednom, dok za uzorke iz Daruvara nije vjerojatno zbog velikog broja mjerenja i analiza;
- geotermalni član gubi toplinu kondukcijom i konvekcijom, što je sasvim sigurno, te je moguće da je upravo to glavni uzrok promjene kemizma, dok je miješanje prisutno u vrlo maloj mjeri.

## ŽIVOTOPIS AUTORICE

Rođena sam 14. prosinca 1984. u Čakovcu, gdje sam završila i osnovnu školu i prirodoslovno-matematičku gimnaziju. Studij na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu započela sam na profesorskom smjeru geologije i geografije 2003. godine. Tijekom studija shvatila sam da imam veći interes za geologiju te sam upisala razlikovne kolegije i za smjer diplomiranog inženjera geologije (smjer geologija-paleontologija). Na oba smjera sam diplomirala 2009. godine, a iste sam akademske godine dobila i nagradu kao najbolja studentica Geološkog odsjeka PMF-a.

Od početka studija volontirala sam u vođenju radionica iz geologije za djecu osnovnoškolske dobi. Kasnije sam imala priliku biti demonstratorica na paleontološkim i paleoekološkim kolegijima na matičnom odsjeku fakulteta tijekom triju akademskih godina, dok sam za vrijeme apsolvature dvije godine radila kao stručna voditeljica za grupe posjetitelja u Hrvatskom prirodoslovnom muzeju u Zagrebu.

Nakon završetka studija zaposlila sam se u Zavodu za hidrogeologiju i inženjersku geologiju Hrvatskog geološkog instituta, gdje i sada radim. Kao znanstvena novakinja sudjelovala sam na projektima Geotermalne karte i Osnovne hidrogeološke karte Republike Hrvatske, te kao suradnica na znanstvenom projektu kartiranja plitkog geotermalnog potencijala GeoThermalMapping.

Tečno se služim engleskim jezikom, a njemačkim i talijanskim u manjoj mjeri. Imam iskustvo rada u kabinetskoj nastavi koje sam stekla tijekom školovanja na profesorskom smjeru te kroz rad na fakultetu i u muzeju. Položila sam pedagošku skupinu kolegija te sam osposobljena za rad u nastavi, kao i za organizaciju terenske nastave i stručnih ekskurzija.

Tijekom rada u Zavodu za hidrogeologiju i inženjersku geologiju stekla sam iskustvo u obavljanju terenskih radova vezanih uz monitoring podzemnih i površinskih voda, uzorkovanja, in situ mjerenja te kemijsku analitiku. Isto tako, osposobila sam se za mjerenja i izračune termičkih parametara stijena i sedimenata te računalnu obradu podataka.

Redovno se služim MS Office i GIS alatima, te povremeno programima Surfer (Golden Software), Photoshop (Adobe), DiverOffice, AquaChem i AquiferTest (Schlumberger) i Hoboware (Hobo). U sklopu rada za disertaciju započela sam i s korištenjem numeričkog simulatora HYDROTHERM (USGS) te programa za kemijsku geotermometriju SolGeo (Verma i dr., 2008).

Osim stručnog i znanstvenog rada, nastavila sam se baviti i popularizacijom znanosti u sklopu programa „Upoznaj Zemlju, zaviri u mikroskop“ Hrvatskog geološkog društva, kao i na Hrvatskom geološkom institutu i gostujući u vrtiću i školama te radionicama vezanim uz promociju korištenja dizalica topline u Hrvatskoj prezentirajući različite teme iz hidrogeologije i geotermije.

Aktivno sam sudjelovala na većem broju nacionalnih i inozemnih stručnih i znanstvenih skupova. Članica sam Hrvatskog geološkog društva (HGD), Međunarodne geotermalne asocijacije (IGA) te tajnica Hrvatske nacionalne grupe Međunarodnog udruženja hidrogeologa (IAH).

## POPIS OBJAVLJENIH RADOVA AUTORICE

**Borović, S.**, Marković, T. & Larva, O. (2015): Protection of transboundary aquifers of Međimurje County (Croatia) – status and prospects. *International Journal of Environment and Health*, *u tisku*.

Marković, T., **Borović, S.** & Larva, O. (2015): Geochemical characteristics of thermal waters of Hrvatsko zagorje. *Geologia Croatica*, 68, 67-77.

**Borović, S.** & Marković, I. (2015): Utilization and tourism valorisation of geothermal waters in Croatia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 52-63.

Marković, T., **Borović, S.** & Larva, O. (2014): Geochemical characteristics of the Daruvar thermal aquifer. U: Hrkal, Z. & Kovar, K. (ur.): *Mineral Waters: Genesis, Exploitation, Protection and Valorisation*, 8.-11.9.2014., Volume of Abstracts, 39, Karlovy Vary.

**Borović, S.** (2014): Integrated Hydrogeological – Hydrogeochemical – Geothermal Model of Daruvar Geothermal Aquifer. 5th European PhD Day, 30.3.-1.4.2014., Knjiga sažetaka, 16-17, Darmstadt.

**Borović, S.** (2013): Protection of transboundary aquifers in Međimurje County (Croatia) – status and prospects. U: Nakić, Z. & Rubinić, J. (ur.): 3rd International Conference Waters in Sensitive and Protected Areas, 13.-15.6.2013., Zbornik radova, 198-202, Zagreb.

**Borović, S.**, Marković, T. & Larva, O. (2013): Hydrogeological and hydrochemical characteristics of Daruvar geothermal aquifer. U: Szanyi, J. (ur.): IAH Central European Groundwater Conference, 8.-10.5.2013., Zbornik radova, 24-27, Morahalom.

Kovačić, M., **Borović, S.** & Marković, I. (2011): Geotermalne vode Republike Hrvatske: korištenje i turistička valorizacija. U: Biondić, D., Holjević, D. & Tropan, Lj. (ur.): 5. hrvatska konferencija o vodama s međunarodnim sudjelovanjem – Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena, 18.-21.5.2011., Zbornik radova, 573-579, Opatija.

Kovačić, M. & **Borović, S.** (2010): Trends in geothermal water utilization in Croatia. U: Horvat, M. (ur.): 4. hrvatski geološki kongres s međunarodnim sudjelovanjem, 14.-15.10.2010., Knjiga sažetaka, 199 – 200, Šibenik.