

Tamara Marković  
Ozren Larva  
Vinko Mraz

UDK: 553.74(497.5-35Bjelovar)  
Izvorni znanstveni članak  
Rukopis prihvaćen za tisak: 24. 4. 2012.

## HIDROGEOKEMIJSKE ZNAČAJKE GEOTERMALNE VODE NA PODRUČJU JULIJEVOG PARKA U DARUVARU

### Sažetak

Daruvarske toplice se nalaze u dolini riječice Toplice, između zapadnih obronaka Papuka i „Ilovske depresije“. Pojava termalne vode uvjetovana je geološkom građom i tektonskim odnosima ovog područja. Termalna voda izbija iz trijaskih vapnenaca i dolomita koji se nalaze ispod nevezanog nanosa vodotoka Toplice na području Julijevo parka u središtu Daruvara. Za potrebe određivanja svojstva i geneze geotermalne vode uzeti su uzorci geotermalne vode iz bušotine D-1, izvora Antunovog vrela, Ivanovog vrela, Turske kupelji, šahtova Š-1 i Š-3 te kopanog zdenca HZ. Prema fizikalnim, fizikalno-kemijskim i kemijskim pokazateljima geotermalna voda na području Julijevo parka pokazuje odlična balneološka svojstva. Izotopni pokazatelji ukazuju na veliku starost vode u vodonosniku te na nepostojanje obnavljanja vodonosnika recentnim padalinama, odnosno to je obnavljanje vrlo polagano i dugotrajno.

**Ključne riječi:** geotermalna voda; osnovni ionski sastav; stabilni i radioaktivni izotopi; Daruvar.

### 1. Uvod

Daruvarske toplice se nalaze u dolini riječice Toplice, između zapadnih obronaka Papuka i „Ilovske depresije“. Pojava termalne vode uvjetovana je geološkom građom i tektonskim odnosima ovog područja. Termalna voda izbija iz trijaskih vapnenaca i dolomita koji se nalaze ispod nevezanog nanosa vodotoka Toplice na području Julijevo parka u središtu Daruvara. U parku se nalazi nekoliko termalnih izvora: Ivanovo vrelo, Antunovo vrelo, Turska kupelj i skupina izvora pod imenom Marijina vrela, te bušotine i šahtovi.

Miholić i Trauner (1952.) navode da su termalne vode na području istraživanja korištene još u rimsko doba te se korištenje nastavlja do danas. Termalnu vodu iz Antunovog vrela, Ivanovog vrela i bušotine D-1 koriste Specijalna bolnica i Termalni vodeni park.

Potrebe za dodatnim količinama termalne vode inicirale su provedbu vodoistražnih radova s ciljem definiranja dugoročnog načina korištenja postojećih termalnih izvora, mogućnosti zahvaćanja dodatnih količina termalne vode, te određivanja svojstva i geneze geotermalne vode.

Za potrebe određivanja svojstva i geneze geotermalne vode uzeti su uzorci iz bušotine D-1, izvora Antunovog vrela, Ivanovog vrela, Turske kupelji, šahtova Š-1 i Š-3 te kopanog zdenca HZ. Prije uzimanja uzoraka vode iz bušotine i izvora "in situ" mjereni su sljedeći parametri: elektrolitička vodljivost (EC), temperatura (T), pH-vrijednost. U Hidrokemijskom laboratoriju Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju Hrvatskog geološkog instituta mjereni su osnovni anioni, kationi i sadržaji željeza, mangana, aluminijska, nikla, cinka, bakra i kroma. U uzorcima voda mjereni su izotopni pokazatelji: u Laboratoriju za mjerenje niskih aktivnosti Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu mjerena je aktivnost ugljika -14 ( $^{14}\text{C}$ ), a u Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH Institute of Water Resources Management (WRM) Hydrogeology and Geophysics, Graz, Austrija mjereni su omjeri stabilnih izotopa vodika ( $d\text{D}$ ,  $d^2\text{H}$ ), kisika ( $d^{18}\text{O}$ ) i ugljika ( $d^{13}\text{C}$ ), te tricija ( $^3\text{H}$ ).

## 2. Hidrološke značajke područja

Dobro propusni gornjotrijaski vapnenci i dolomiti ispod kvartarnog nanosa vodotoka Toplice na području izvorišta termalne vode u Daruvaru imaju podzemnu vezu s dobro propusnim stijenama jure, trijasa i paleozoika u zapadnom i središnjem dijelu masiva Papuka istočno od Daruvara.

U karbonatnom dijelu morfološki uzdignutog dijela područja Papuka moguća je infiltracija oborina i akumulacija vadodne vode u dubokim dijelovima masiva, gdje zbog geotermijskog stupnja dolazi do zagrijavanja podzemne vode. Tonjenje mezozojskih (trijas, jura) i paleozojskih stijena prema zapadu omogućuje podzemno kretanje tih voda u dubinu prema zapadu, odnosno prema izvorištima u Daruvaru.

Vodonepropusnu barijeru kretanju geotermalne vode prema zapadu predstavljaju neogenski sedimenti koji su duboko spuštene uz transkurentni rasjed dolinom vodotoka Toplice, a izbijanje termalne vode na površinu uvjetuje hidrostatski tlak, odnosno razlika potencijala između područja infiltracije i akumuliranja podzemne vode i izviranja u Daruvaru.

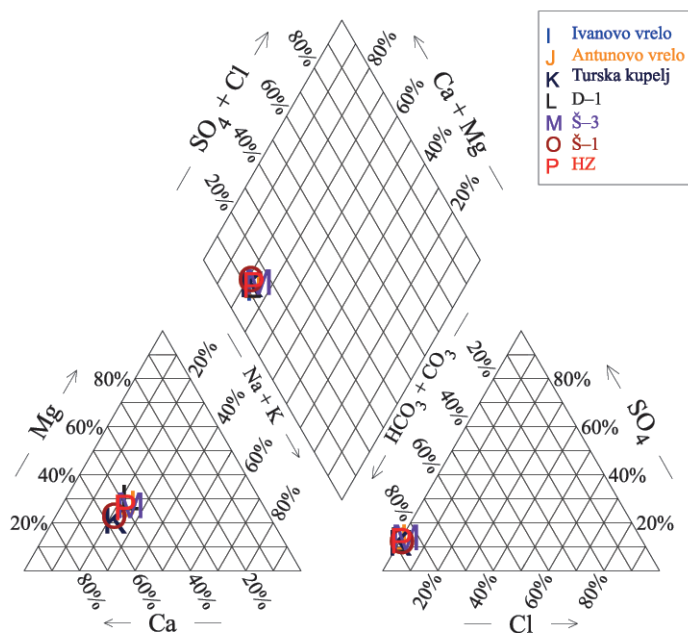
## Hidrološke značajke geotermalne vode

Tablica 1. Rezultati hidrokemijskih mjerenja

Mjesto uzorkovanja	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	O <sub>2</sub> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Fe ( $\mu\text{g/l}$ )	Mn ( $\mu\text{g/l}$ )	Al ( $\mu\text{g/l}$ )	Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	Zn ( $\mu\text{g/l}$ )	Cu ( $\mu\text{g/l}$ )	Cr ( $\mu\text{g/l}$ )
Ivanovo vrelo-10-08	556	47,1	7,11	4,3	33,9	4,2	71,3	25,4	386	2,6	0,12	50	2,4	86	61	8	<2	<18	<5	<5
Turska kupelj-10-08	578	35,9	7,38	3,5	32,6	4,3	72	18,5	380	2,6	0,4	48,5	2,8	17	64	8	<2	18	<5	<5
Antunovo vrelo-10-08	567	46,8	7,08	4	33,6	4,2	73,2	24,9	384	2,6	0,14	47,6	2,1	136	74	9	<2	56	<5	5
Š-3-10-08	595	32,2	6,9	0,7	28,7	4	70,6	17,4	320	2	0,11	51,6	2,3	590	110	7	<2	49	<5	38
D-1-10-08	574	43,6	7,19	5,4	32,6	4	75,1	23,2	384	2,4	0,11	49,7	2,1	475	88	8	<2	91	<5	37
Š-1-10-08	589	36,8	6,88	1	33,9	4	80,9	22,8	388	2,5	0,11	51,8	2,2	205	100	7	<2	45	<5	33
HZ-10-08	599	25,4	7,59	4,8	33,8	4,1	83,8	22,8	392	2,4	0,08	50,5	2,2	<5	77	<5	<2	<18	<5	40
Ivanovo vrelo-11-08	556	45,4	7,17	3,6	38,2	4,7	63,2	25,1	378	2,4	0,16	53,2	2,6	388	65	8	<2	20	<5	<5
Turska kupelj-11-08	583	29,3	7,31	2,9	41,3	4,9	72,3	26,8	388	2,7	0,42	53,9	2,4	340	68	8	<2	20	<5	<5
Antunovo vrelo-11-08	563	45,6	7,13	2,1	36,2	4,8	59,8	24,5	348	1,5	0,16	52,9	2,3	520	80	8	<2	52	<5	<5
Š-3-11-08	593	31,8	6,89	0,8	37,5	4,6	67,2	25,9	340	1,5	0,14	51,4	2,6	400	112	7	<2	48	<5	36
D-1-11-08	568	43,4	7,41	3,5	38,6	4,5	64	29,4	389	0,5	0,12	53,8	2,6	328	90	8	<2	98	<5	36
Š-1-11-08	587	37,1	6,78	0,9	41,8	4,6	76,4	30,2	398	1,5	0,12	52,8	2,9	327	104	7	<2	48	<5	32
HZ-11-08	599	24,6	7,69	5,3	39,5	4,6	73,1	26,5	388	2,3	0,12	52,8	2,8	1270	80	<5	<2	<18	<5	40

Mjesto uzorkovanja	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	<sup>3</sup> H (TU)	<sup>14</sup> C (pMC)	Enterokoki	Pseud. Aer.	Broj kolonija 22 $^{\circ}\text{C}$	Broj kolonija 37 $^{\circ}\text{C}$
Ivanovo vrelo-10-08	-10,32	-72,5	<0,5	-	0	0	22	2
Turska kupelj-10-08	-10,20	-72,2	<0,5	6,3 ± 1,2	120	45	16520	17800
Antunovo vrelo-10-08	-10,43	-72,5	<0,5	8 ± 1,2	0	0	0	0
Š-3-10-08	-10,50	-74,0	<0,5	-	0	0	2	3
D-1-10-08	-10,44	-73,2	<0,5	4,6 ± 1,3	0	0	0	0
Š-1-10-08	-10,48	-73,2	<0,5	-	0	0	4	5
HZ-10-08	-10,29	-73,0	<0,5	11,8 ± 1,2	0	0	45	5
Ivanovo vrelo-11-08	-	-	-	-	10	2	103	33
Turska kupelj-11-08	-	-	-	-	160	50	17560	19820
Antunovo vrelo-11-08	-	-	-	-	2	0	89	15
Š-3-11-08	-	-	-	-	2	0	77	12
D-1-11-08	-	-	-	-	1	0	88	9
Š-1-11-08	-	-	-	-	1	0	56	11
HZ-11-08	-	-	-	-	5	2	125	22

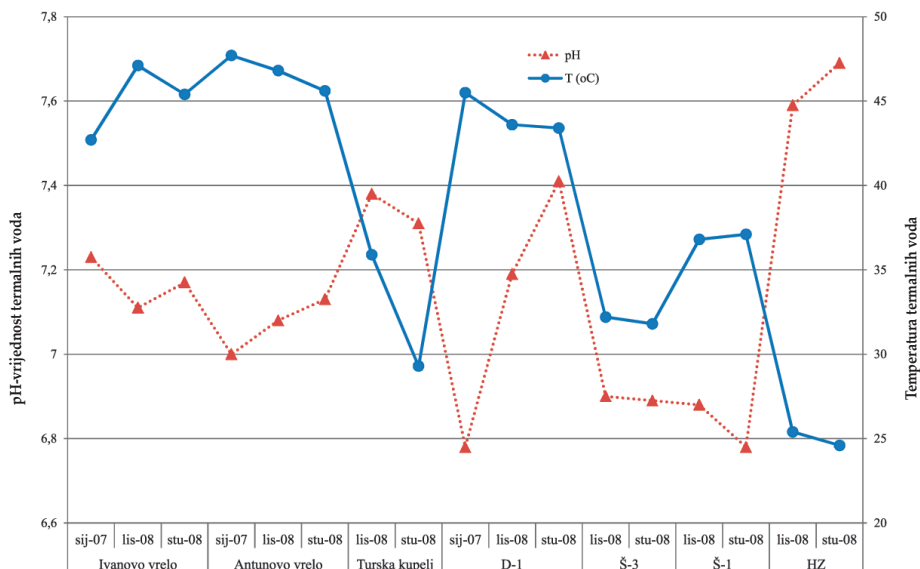
Prema svom osnovnom ionskom sastavu geotermalne vode pripadaju miješanom CaMgNa-HCO<sub>3</sub> (kalcijsko, magnezijско, natrijsko-hidrogenkarbonatnom) tipu voda (slika 1). Ovakav tip voda, odnosno hidrokemijski facijes voda posljedica je otapanja karbonatnih minerala u vodonosniku iz kojega se prihranjuju izvori, šah-tovi i bušotina.



Slika 1. Piperov dijagram geotermalnih voda

Izmjerene temperature voda nalaze se u intervalu od 24.6 °C do 47.1 °C (slika 2, tablica 1). Najviše vrijednosti temperature izmjerene su u vodi Ivanovog i Antunovog vrela te u bušotini D-1. Nešto niža temperatura je u šahtu Š-1 (36.8 i 37.1 °C), a još niža u šahtu Š-3 (32.2 °C i 31.8 °C), te najniža u zdencu HZ (25.4 °C i 24.6 °C). U dijelu vodonosnika kaptiranog šahtovima i zdencu dolazi do miješanja geotermalne vode s podzemnom vodom iz kvartarnog aluvijalnog vodonosnika. Iz temperatura voda vidljivo je da je riječ o geotermalnim vodama, jer je njihova temperatura znatno viša od srednje godišnje temperature područja prihranjivanja izvora, zdencu i šahtova.

Tako pH-vrijednosti motrenih voda se nalaze u intervalu od 6.78 do 7.69, odnosno vode su slabo kisele do blago alkalne (slika 2, tablica 1). Zapaža se da pH-vrijednost ovisi o količini otopljenih plinova u vodi, kao što su  $CO_2$ ,  $H_2S$  i  $NH_3$ . Ako su veće količine plinova otopljene u vodi, pH je niži i obrnuto.



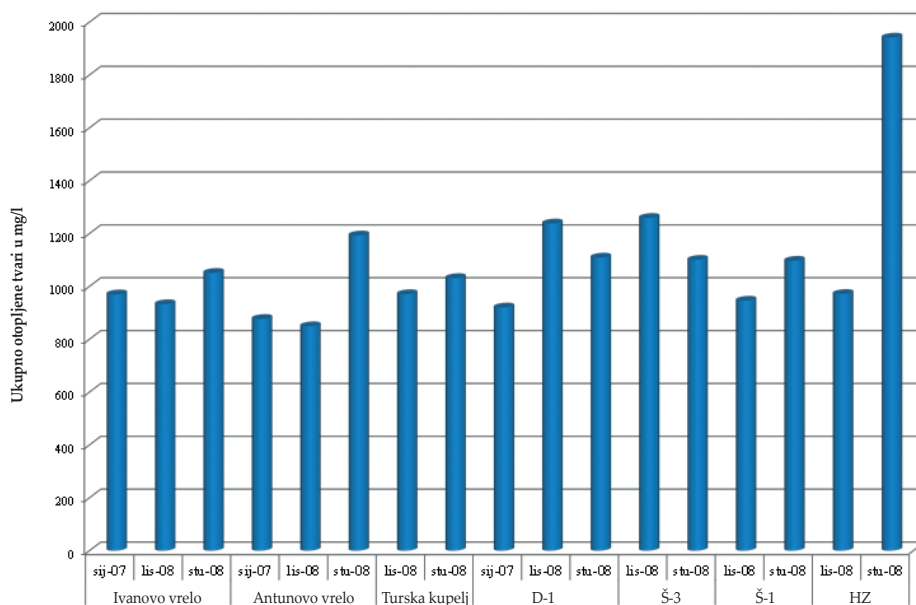
**Slika 2.** Raspodjela temperature i pH-vrijednosti motrenih termalnih voda

Mineralne vode se razlikuju od ostalih podzemnih voda po količini ili vrsti otopljenih tvari, temperaturi ili sadržaju radioaktivnih tvari. Obzirom da mineralnim vodama nazivamo vode koje sadrže jedan ili više od jednog grama otopljenih tvari u jednoj litri vode, motrene geotermalne vode se mogu klasificirati kao mineralne vode, jer se ukupne otopljeni tvari kreću od 0.92 do 1.9 g/l (slika 3).

Koncentracije sulfata u motrenim vodama se kreću od 48.5 do 53.9 mg/l, a njihovo podrijetlo u vodi je prirodno. Najviše koncentracije su zabilježene u vodama bušotine D-1 (53.8 mg/l), Ivanovo vrelo (53.2 mg/l) i Turske kupelji (53.9 mg/l). Podrijetlo sulfata u geotermalnim vodama je posljedica otapanja plina sumporovodika u podzemlju, trošenja minerala koji sadrže sumpor kao što su sulfidi, te razgradnje organske materije koja je prisutna u kvartarnom nanosu u koji se geotermalna voda infiltrira.

Sadržaji esencijalnih iona, koji su važni za razvoj i održavanje ljudskog organizma, kalcija, magnezija, natrija i kalija kreću se u sljedećim intervalima: (i)  $\text{Ca}^{2+}$  od 59.8 do 83.8 mg/l; (ii)  $\text{Mg}^{2+}$  od 17.4 do 33.9 mg/l; (iii)  $\text{Na}^+$  od 16 do 41.8 mg/l; (iv)  $\text{K}^+$  od 4 do 5.5 mg/l (slika 4). Koncentracije nitrata uzorkovanih voda su vrlo niske i kreću se od 0.5 do 2.7 mg/l, a i koncentracije klorida su vrlo niske i nalaze se u rasponu od 2.1 do 2.9 mg/l. Sadržaj amonijaka je najveći u vodi Turske kupelji (Centralne kupke) i iznosi 0.4 mg/l. Ostali izvori, šahtovi i zdenac imaju nešto niže koncentracije amonijaka koje se kreću od 0.08 do 0.16 mg/l. Podrijetlo amonijaka u ovim vodama je

prisutnost amonijeva plina u vodi i trošenje organske tvari u kvartarnim naslagama koje ispunjava geotermalna voda.

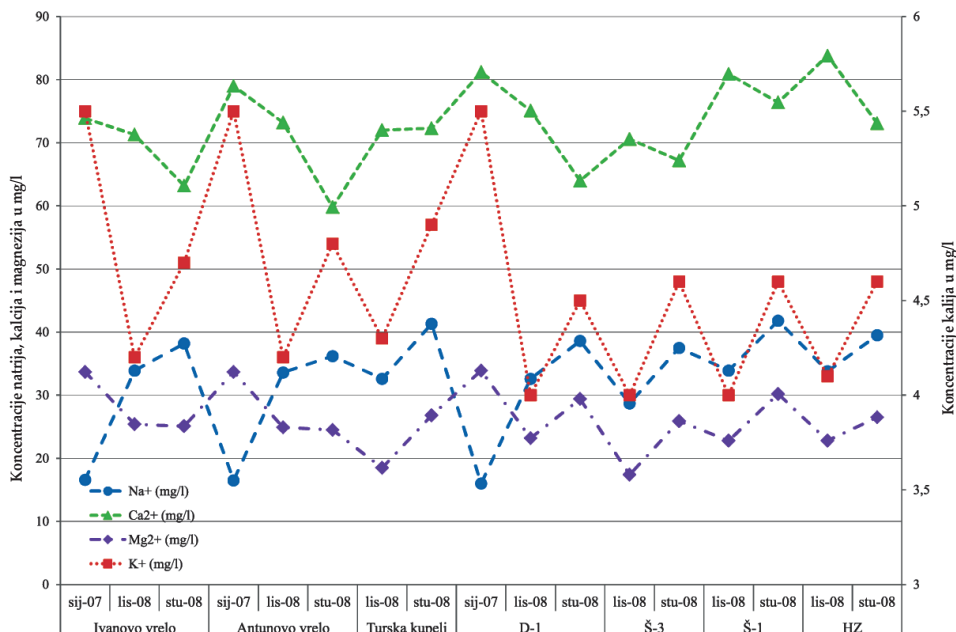


Slika 3. Raspodjela ukupno otopljenih tvari u motrenim vodama

Zapažaju se visoke koncentracije željeza i mangana. Koncentracije željeza se kreću od 17 do 1270 ppb, a mangana od 61 do 110 ppb. Isto tako se zamjećuju varijacije u njihovim koncentracijama na istim mjestima uzorkovanja, ali u različitim mjesecima. Ova pojava je posljedica utjecaja hidroloških uvjeta i režima crpljena na izvorima Antunovog i Ivanovog vrela, šahta Š-3 i bušotine D-1, odnosno koncentracije ovise o količini vode koja se crpi iz dubljih dijelova vodonosnika. Isto tako u vodama su prisutni metali cinka i kroma, te aluminija. Prisutnost navedenih metala u motrenim geotermalnim vodama je posljedica utjecaja stijena koje su u kontaktu s geotermalnom vodom.

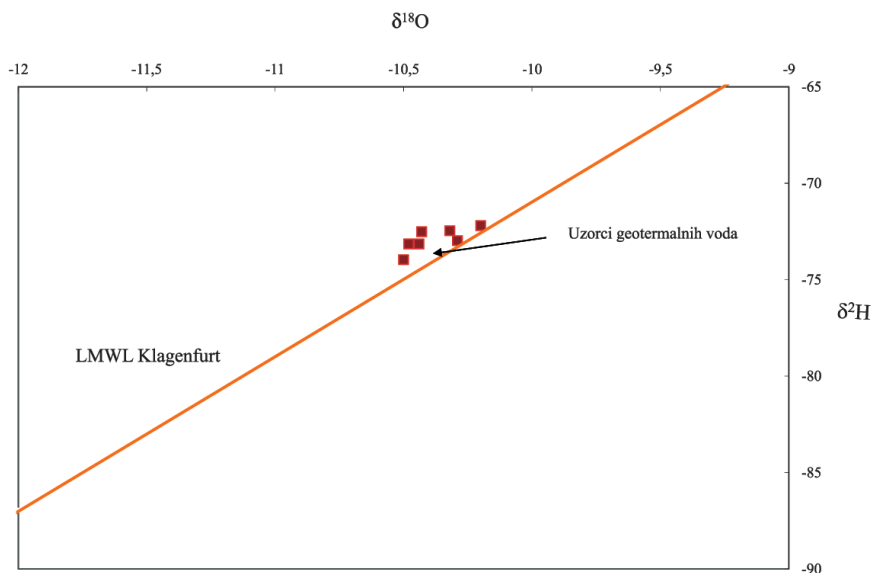
Primjena omjera stabilnih izotopa kisika i vodika u hidrogeološkim istraživanjima odnosi se na utvrđivanje podrijetla podzemnih voda, područja prihranjivanja i ispitivanja hidrodinamičkih uvjeta koji vladaju u vodonosnicima. U prirodi se razlike u omjerima javljaju u vodenom mediju pri faznim prijelazima. Odjeljivanje (frakcioniranje) kod stabilnih izotopa kisika i vodika najviše ovisi o temperaturi faznog prijelaza, te zatim o tlaku i izotopnom sastavu vode. Kao rezultat ovisnosti stupnja frakcionacije o temperaturi i tlaku dolazi do razlika u omjerima tih izotopa u obo-

rinama (IAEA, 1981.). Prema tome ustanovljene varijacije omjera izotopa u podzemnoj vodi odraz su promjene godišnjih doba, nadmorskih visina područja prihranjivanja, blizine mora, jakih kišnih pljuskova i izotopnih izmjena sa stijenskom masom (IAEA/UNESCO, 2001.). Ustanovljena je linearna zavisnost između sadržaja stabilnih izotopa kisika i vodika u padalinama (Craig, 1969.). Ova činjenica omogućava bolju ocjenu podrijetla podzemnih voda.



Slika 4. Raspodjela kalcija, magnezija, natrija i kalija u motrenim vodama

Iz omjera stabilnih izotopa kisika i vodika vidljivo je da su vrijednosti stabilnih izotopa  $d^2H$  i  $d^{18}O$  u motrenim vodama slične, odnosno gotovo iste (slika 5). Ovaj podatak upućuje da se svi izvori i bušotine nalaze u jedinstvenom vodonosniku. Također, iz izmjerenih vrijednosti je vidljivo da se vodonosnik napaja oborinskim vodama, te da se obnavlja vodama najvjerojatnije iz hladnijeg razdoblja i upućuje na veliku starost termalne vode (slika 5).



**Slika 5.** Odnos omjera stabilnih izotopa  $\text{d}^2\text{H}$  i  $\text{d}^{18}\text{O}$  u motrenim vodama

Tricij se u hidrogeološkim istraživanjima koristi za određivanje srednjeg vremena zadržavanja vode u vodonosniku, odnosno srednjeg vremena prolaza vode kroz neku vodonosnu sredinu. Izmjerene aktivnosti tricija ispod su granice detekcije  $<0.5$  T.U. Ovakav rezultat upućuje da je geotermalna voda stara više od 50 godina. Prema Clark & Fritz (1997.) i Lucas & Unterweger (2000.) sve podzemne vode koje sadrže tricija ispod 0.8 T.U. su vode čije je vrijeme prihranjivanja bilo prije 1952. Iz ove činjenice se može zaključiti da se obnavljanje geotermalnih voda istraživanog područja recentnim oborinama ne događa u današnje vrijeme, odnosno količine koje se i uspiju infiltrirati u podzemlje su toliko neznatne da nemaju znatniji utjecaj na obnavljanje vodonosnika. U prilog ovoj činjenici ide i izmjerena aktivnost ugljika -14 ( $^{14}\text{C}$ ) koja ukazuje na relativnu starost vode od oko 20. 000 godina.

Rezultati mikrobioloških analiza ukazuju da se za vrijeme intenzivnih kiša javlja opterećenje enterokokima, *Pseudomonas aeruginosa*, koliformima i kolonijama u motrenim izvorima i objektima. Ovakav mikrobiološki status voda je posljedica utjecaja ispiranja površine terena uzrokovanih intenzivnim kišama na samom mjestu izviranja. Međutim, u ostalim hidrološkim uvjetima vode nisu bile mikrobiološki opterećene.



## Zaključak

Prema fizikalnim, fizikalno-kemijskim i kemijskim pokazateljima geotermalna voda na području Julijevo parka pokazuje odlična balneološka svojstva. Izotopna ispitivanja voda izvora Antunovog vrela, Ivanovog vrela, bušotine D-1, hladnog zdenca HZ, te šahtova Š-1 i Š-3 ukazuju na jedinstvenost karbonatnoga termalnog vodonosnika te motrena voda pripada skupini voda vadoznog porijekla. Isto tako, pokazatelji ukazuju na veliku starost vode u vodonosniku, tj. na nepostojanje obnavljanja vodonosnika recentnim padalinama, odnosno da je obnavljanje vodonosnika sporo.

## Literatura

- Clark, I., Fritz, P. (1997), *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publ. CRC Press.
- Craig, H. (1961), Isotope variations in meteoric waters. *Science*, 133, str. 1702-1703.
- IAEA (1981), Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. In: JR. Gat and R. Gonfiantini (Eds.) *Stable Isotope Hydrology. IAEA Technical Reports Series*, No. 210, 337p.
- IAEA/UNESCO (2001), *Environmental Isotopes in Hydrological Cycle: Principles and Applications*. W.G. Mook (Ed.): IAEA/UNESCO Series.
- Lucas, L.L. and Unterweger, M.P. (2000), Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *J. Res. Inst. Stand. Technol.*, 105, str. 541-549.
- Miholić, S. & Trauner, L. (1952), Mineralne vode u Hrvatskoj. *Godišnjak Balneološko-klimatološkog instituta NR Hrvatske*, br. 1. Zagreb: Balneološko-klimatološki institut NR Hrvatske.

## The Hydro-Geo-Chemical Features of Geothermal Water in the Area of *Julijev park* in Daruvar

### Summary

The Daruvar thermal resort is located in the Toplica river valley, in between the western hillsides of Papuk and the "Ilova depression". The probability for the occurrence of thermal water depends upon the geological built of this area and the tectonic situation in it. Thermal water springs from Triassic limestone and the dolomites that are located underneath the alluvia of the Toplica river flow in the area of *Julijev park* in the centre of Daruvar. In order to define the qualities and genesis of geothermal water, samples of geothermal water were taken from the D-1 well, Antun's spring, Ivan's spring, the Turkish bath, the Š-1 and Š-3 manholes and the HZ draw-well. According to physical, physico-chemical and chemical indicators, geothermal water in the area of *Julijev park* has excellent balneological qualities. The isotope indicators show the considerable age of water in the water tank and the lack of recent precipitation in the water tank, or rather the renewal of precipitation is very slow and lasts long.

**Keywords:** geothermal water; basic ionic system; stable and radioactive isotopes; Daruvar.

Dr. sc. Tamara Marković, Hrvatski geološki institut  
Zavod za hidrologiju i inženjersku geologiju  
10 000 Zagreb, Milana Sachsa 2  
tmarkovic@hgi-cgs.hr

Ozren Larva, Hrvatski geološki institut  
Zavod za hidrologiju i inženjersku geologiju  
10 000 Zagreb, Milana Sachsa 2  
ozren.larva@hgi-cgs.hr

Vinko Mraz, Hrvatski geološki institut,  
10 000 Zagreb, Milana Sachsa 2  
vmraz@hgi-cgs.hr