

Hidrogeokemijske karakteristike termalnih voda Hrvatskog zagorja

Ivanić, Lara-Beatta

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:985460>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Lara-Beatta Ivanić

**HIDROGEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE
TERMALNIH VODA HRVATSKOG ZAGORJA**

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Lara-Beatta Ivanić

HIDROGEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE TERMALNIH VODA HRVATSKOG ZAGORJA

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Mentor:
Hana Fajković

Neposrednji voditelj:
Tamara Marković

Zagreb, 2020.

Zahvale

Prije svega se želim zahvaliti svojim mentoricama: dr.sc. Tamari Marković i doc.dr.sc. Hani Fajković te cijelom HGI timu na suradnji i materijalima.

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima i kolegama na podršci i savjetu, pogotovo Dadi Gladoviću.

Te jedno vječno hvala mojoj majci za vječitu podršku i Marijani za uporište i suputništvo.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

Hidrogeokemijske karakteristike termalnih voda Hrvatskog zagorja

Lara-Beatta Ivanić

Rad je izrađen: Geološko-paleontološki zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a
Hrvatski geološki institut, Zagreb, Milana Sachsa 2

Sažetak: Geotermalna energija je energija sadržana u Zemljinoj unutrašnjosti. Hidrotermalni sustavi se razvijaju na mjestima gdje meteorska voda, procjeđivanjem kroz tektonske pukotine, dolazi u kontakt s izvorom topline te se konvekcijskim strujanjima vraća prema površini. Za potrebe diplomskog rada proučavala se i analizirala termalna voda na području Hrvatskog zagorja (Jezerčice, Krapinskih, Sutinskih, Stubičkih, Šemničkih, Tuheljskih i Varaždinskih toplica). Pomoću analitičkih metoda omjera stabilnih izotopa, kemijskog sastava voda, udjela aniona i kationa te mjerenja temperatura vode odredio se kemijski sastav, tip mineralizacije te prihranjivanje vodonosnika. Proučavanjem dosadašnjih istraživanja te uvidom u bušotinska izvješća utvrdile su se stijene vodonosnici i njihova podloga na pilot području DARLINGe – Danube Region Leading Geothermal Energy projekta. Unutar termalnih voda utvrđeno je trošenje karbonata i silikata te je omjer stabilnih izotopa utvrdio prihranjivanje oborinskom vodom. Određeno većinskim ionskim sastavom, termalna voda Varaždinskih toplica pripada NaCaMg-HCO₃SO₄ tipu mineralizacije. Stubičke toplice pripadaju CaMgNa-HCO₃SO₄ tipu mineralizacije, dok vode Tuheljskih, Krapinskih, Sutinskih, Šemničkih toplica te Jezerčice pripadaju CaMg-HCO₃ tipu mineralizacije.

Ključne riječi: geotermalna energija, kemijski sastav, stabilni izotopi, termalna voda, anioni, kationi, temperatura, trijaski dolomiti

Rad sadrži: 59 + IV stranica, 28 slika, 5 tablica, 74 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: doc.dr.sc. Hana Fajković

Neposredni voditelj: dr.sc. Tamara Marković, HGI

Ocjenjivači: doc.dr.sc. Hana Fajković; prof.dr.sc. Marijan Kovačić, doc.dr.sc. Katarina Gobo

Datum završnog ispita: 17. veljače 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduated Engineer Thesis

Hydrogeochemical characteristic of thermal waters in Hrvatsko zagorje

Lara-Beatta Ivanić

Thesis completed in: Geology department, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a

Croatian Geological Survey, Zagreb, Milan Sachs's street 2

Abstract: Geothermal energy is the energy contained within Earth's mantle and core. Hydrothermal systems develop at places where meteoric water, percolating through tectonic discontinuities, comes into contact with a heat source and flows back to the surface by convection currents. The main object of this study was to analyze thermal waters of Hrvatsko zagorje (mainly Jezerčica, Krapina, Sutina, Stubica, Šemnica, Tuhelj and Varaždin spa water). Analytical methods such as stable isotope ratio, chemical composition of thermal waters, cation and anion content and temperature measurements were used to determine the type of mineralisation, actual chemical composition of the thermal waters and the aquifer conservation. Studying past research and well reports concluded from which type of rocks are the aquifers made and from which type of rock is the base made in the pilot area of DARLINGe – Danube Region Leading Geothermal Energy project. Analytical methods concluded that both dissolution of carbonates as well as silicate weathering. Stable isotope ratio concluded rainwater recharge of thermal waters. With cation and anion content was concluded that Varaždin spa has NaCaMg-HCO₃SO₄ type of mineralisation. Stubice spa has CaMgNa-HCO₃SO₄ type of mineralisation and Tuhelj, Krapina, Šemnica, Sutina spa and Jezerčica have CaMg-HCO₃ type of mineralisation.

Keywords: geothermal energy, chemical composition, stable isotopes, thermal water, anions, cations, temperature, triassic dolomites

Thesis contains: 59 + IV pages, 28 figures, 5 tables, 74 references

Original in: croatian

Thesis deposited in: Faculty of Science's library, Horvatovac 102a 10000 Zagreb

Supervisor: doc.dr.sc. Hana Fajković

Reviewers: doc.dr.sc. Hana Fajković; prof.dr.sc. Marijan Kovačić, doc.dr.sc. Katarina Gobo

Date of the final exam: 17th February 2020.

Sadržaj

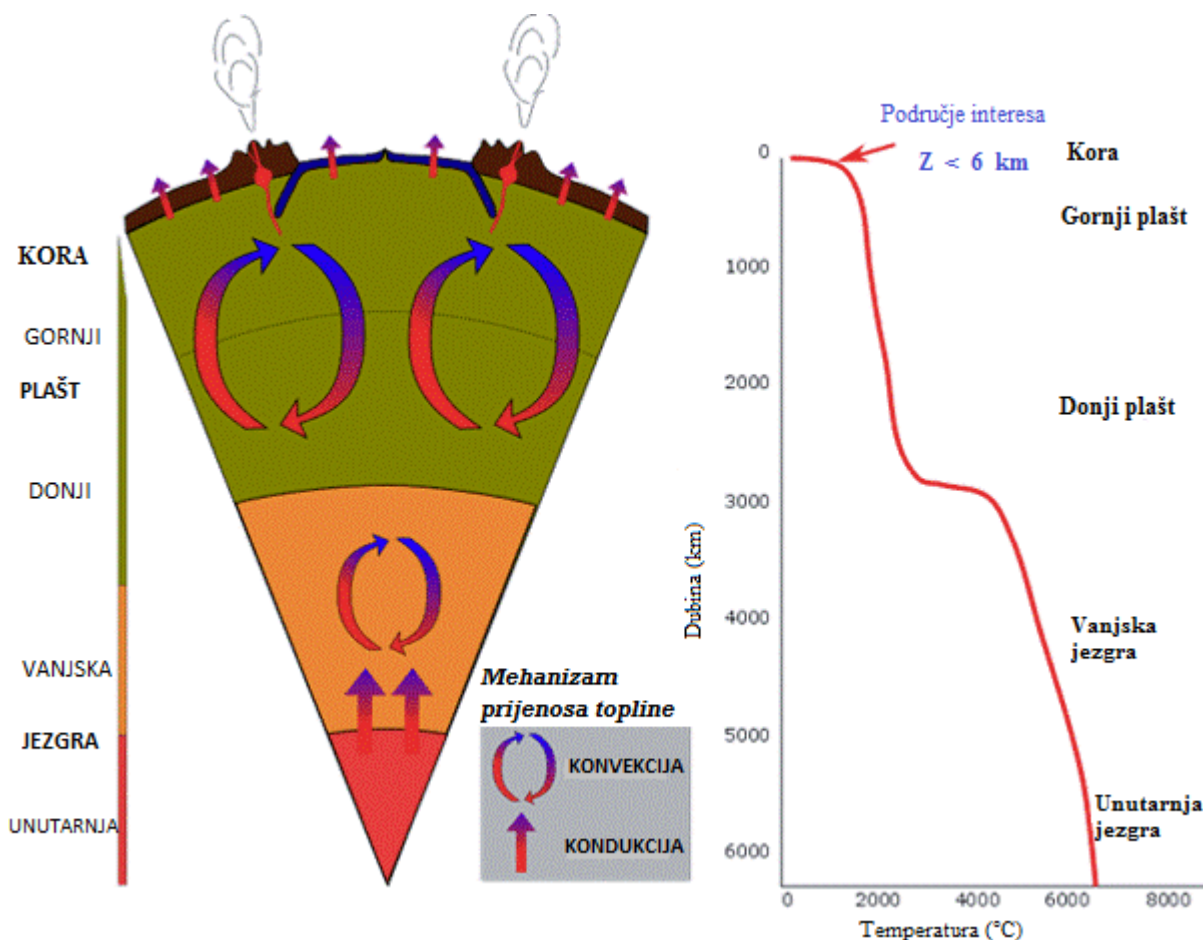
1. UVOD	1
2. GEOGRAFSKE I GEOLOŠKE ZNAČAJKE HRVATSKOG ZAGORJA	4
2.1. Geografija Hrvatskog zagorja	4
2.2. Geologija Hrvatskog zagorja	7
2.2.1. Paleozoik	9
2.2.2. Mezozoik	10
2.2.3. Kenozoik - Paleogen.....	13
2.2.4. Neogen.....	14
3. OSVRT NA DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA TERMALNIH VODONOSNIKA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	18
4. TERMALNE POJAVE HRVATSKOG ZAGORJA	19
4.1. Lokaliteti.....	20
4.1.1. Jezerčica (kod Donje Stubice)	20
4.1.2. Krapinske toplice	20
4.1.3. Stubičke toplice	23
4.1.4. Sutinske toplice	24
4.1.5. Šemničke toplice	25
4.1.6. Tuheljske toplice	26
4.1.7. Varaždinske toplice	28
4.2. Zagrijavanje termalnih voda	30
5. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	33
5.1. Ionska kromatografija.....	33
5.2. Određivanje hidrogenkarbonatnih iona volumetrijom.....	34
5.3. In situ mjerenja	35

5.4. Omjer stabilnih izotopa deuterija i kisika-18.....	35
5.5. Piperov dijagram	38
5.6. Geotermometrija.....	38
6. REZULTATI I RASPRAVA	40
7. ZAKLJUČAK	48
8. LITERATURA	50
9. POPIS SLIKA U TEKSTU.....	57
10. POPIS TABLICA U TEKSTU	59

1. Uvod

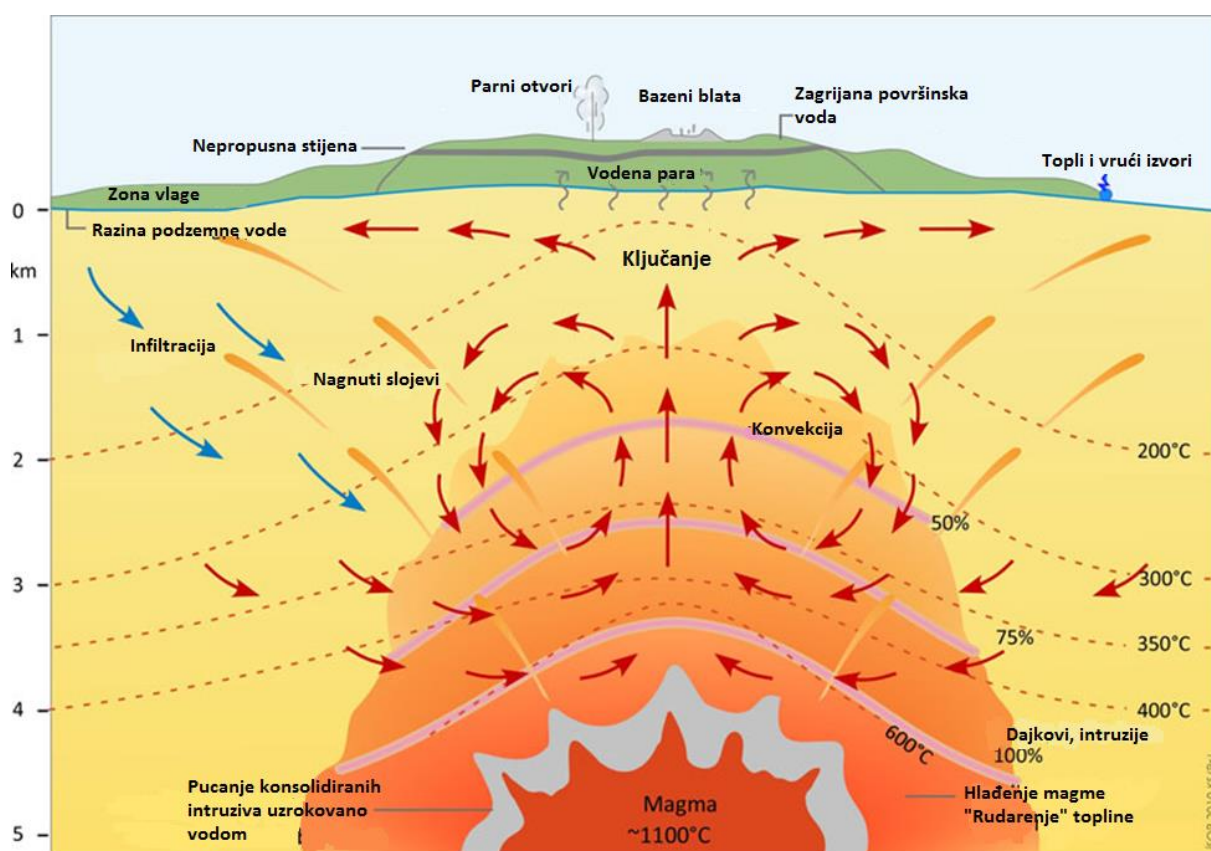
Geotermalna energija predstavlja interes za čovjeka još i prije utemeljenja geologije. Riječ je o prijelaznom obliku energije, odnosno o toplini sadržanoj u Zemljinoj unutrašnjosti.

Poznato je kako se porastom dubine povećava i temperatura. Temperatura stijena ispod Zemljine kore (od 80 do 100 km) procjenjuje se između 650°C i 1250°C, dok se temperatura središta Zemlje (oko 6400 km dubine) procjenjuje na 4000°C. Pojednostavljeni prikaz geneze geotermalne energije prikazan je na Slici 1. Snaga kondukcijskog toplinskog toka iz unutrašnjosti Zemlje započinje u jezgri. Okvirna procjena snage od $1,7 \times 10^{12}$ W dolazi iz unutrašnjosti Zemljine jezgre (Kurevija & Golub, 2008). Prelaskom u vanjsku jezgru započinju procesi kondukcije koji su zaslužni za neprestani prijenos topline od izvora do Zemljine kore. Kako se energija prenosi do gornjeg plašta, dolazi do kombinacije procesa kondukcije i konvekcije, s time da geotermalna energija kondukcijom izlazi na površinu Zemljine kore zbog razlika u gustoći toplijih fluida naspram hladnijih.



Slika 1. Grafički prikaz geneze geotermalne energije (Preuzeto sa: Internet izvor 1)

Hidrotermalni sustavi se razvijaju na mjestima gdje meteorska voda, procjeđivanjem kroz tektonske pukotine, dolazi u kontakt s izvorom topline te se konvekcijskim strujanjima vraća prema površini (Slika 2). Na vulkanskim područjima se mogu razviti sustavi jake cirkulacije zbog izrazito snažnih izvora topline. Na drugim područjima pojavljivanja hidrotermalnih sustava strujanja mogu biti slabija zbog manjka dominantnih izvora topline s ograničenom opskrbom vode. Također, na određenim područjima meteorska voda ima znatno slabija strujanja u dubini zbog ograničenja u podzemnom toku i manjku izvora topline. U takvim područjima velike količine uskladištene vode zagrijava Zemljin toplinski tok kroz duže geološko vrijeme (Internet izvor 2).



Slika 2. Nastanak hidrotermalnih sustava (Preuzeto sa: Internet izvor 3)

Stoga se geotermalni vodonosnici dijele na:

Visokotemperaturne vodonosnike: Nastaju na područjima tanke litosfere ili aktivnog vulkanizma gdje je temperatura vode preko 150°C.

Srednjetermaturne vodonosnike: Temperature vode se kreću između 100°C i 150°C. Nalaze se na područjima s pogodnim strukturnim i geološkim obilježjima (najpogodniji su grabeni unutar sinklinorija) te iznadprosječnim geotermalnim gradijentom. Takvi se

vodonosnici najčešće koriste kao sustavi grijanja okolnog područja i za industrijske procese.

Niskotemperaturne vodonosnike: Temperature vode se kreću između 30°C i 100°C. Nalaze se na područjima s pogodnim geološkim strukturama – grabeni unutar boranog područja, uključujući i duboke vodonosnike. Na ovim područjima je geotermalni gradijent prosječne vrijednosti.

Veoma niskotemperaturne vodonosnike: Temperature su ispod 30°C. Mogu se naći na svakom području koje karakterizira podzemna termalna inercija uz prosječni geotermalni gradijent (Internet izvor 4).

Cilj ovoga rada je pobliže opisati nastanak i kemizam termalnih vodonosnika na području Hrvatskog zagorja. Metodama ionske kromatografije, određivanjem hidrogenkarbonatnih iona volumetrijom te mjerenjem pH, električne vodljivosti, analizom stabilnih izotopa te geotermometara cilj je utvrditi mineralizaciju termalnih voda Jezerčice, Krapinskih, Stubičkih, Sutinskih, Šemničkih, Tuheljskih i Varaždinskih toplica. Pomoću bušotinskih izvješća te pregledom dosadašnjih istraživanja cilj je utvrditi stijene podloge te hidrokiemijske facijese termalnih pojava na pilot području DARLINGe – Danube Region Leading Geothermal Energy u sklopu Interreg Danube Transitional Programme projekta.

2. Geografske i geološke značajke Hrvatskog zagorja

2.1. Geografija Hrvatskog zagorja

Hrvatsko zagorje smješteno je u Središnjoj Hrvatskoj. To je zasebna prirodno-geografska cijelina od Zagreba odvojena Medvednicom, odakle i naziv „za gorom“.

Pretežito brežuljkast kraj između Medvednice, Kalnika te rijeka Drave, Save i Sutle, čijim se središnjim dijelom, u smjeru zapad-istok, pruža gorski niz Maceljska gora – Strahinjščica – Ivanščica – Varaždinsko topličko gorje (Slika 3) je područje Hrvatskog zagorja. Taj isti gorski niz dijeli Zagorje na sjeverno i južno (Borovac, 2002). Sjeverni dio Zagorja obuhvaća Varaždinsku županiju, a južni Krapinsko-zagorsku županiju. Prostor Hrvatskog zagorja ima površinu oko 1880 km² gdje živi 308 843 stanovnika prema službenom Popisu stanovništva 2011. godine (Internet izvor 5).



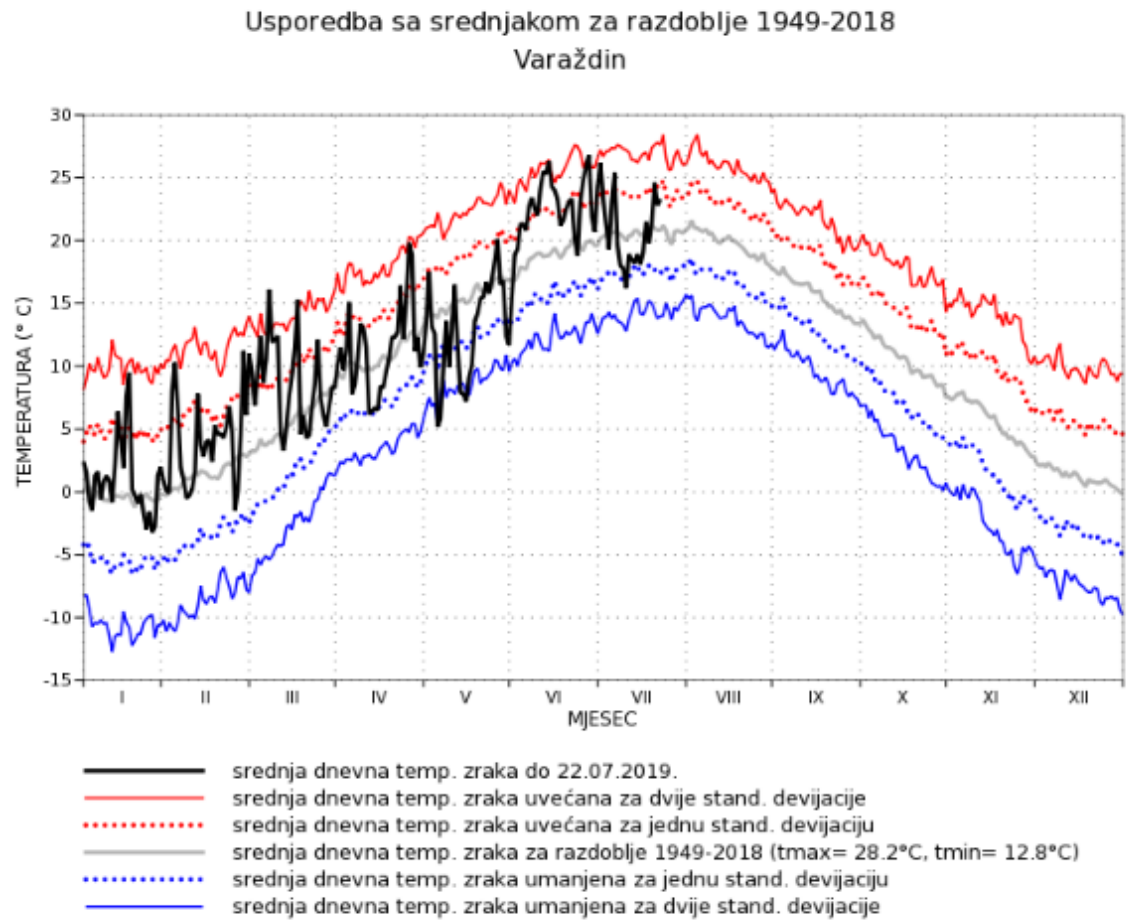
Slika 3. Hrvatsko zagorje (Preuzeto sa Internet izvor 6)

Reljef Hrvatskog zagorja vrlo je raznolik. Najviši dijelovi (500 – 1 000 m) su hrptovi Ivanščice, Strahinjščice, Ravne gore, Maceljskog gorja, Kalnika i Medvednice koji u osnovi ili na površini imaju mezozojske karbonate ili čak paleozojske metamorfite i eruptive. Osim navedenih gorja koja omeđuju Hrvatsko zagorje, tu su još i Kuna gora, Brezovica i druge. Ovo je područje najvećim dijelom pokriveno šumom – uglavnom gorskom bukovom (Mesarić et al., 2018).

Najniži dio Hrvatskog zagorja predstavljaju aluvijalne ravnice Krapine, Krapinčice, Sutle i njihovih pritoka. Tim nekad močvarnim i stoga neprivlačnim dijelovima danas prolaze neke od najvećih prometnica Republike Hrvatske

Na brežuljcima i u aluvijalnim ravnicama prevladava antropogena vegetacija uvjetovana agrarnim korištenjem, a inače primarni biljni pokrov čine: šuma hrasta kitnjaka i običnoga graba, hrasta bjeloduba i lipe, pitomog kestena, crne johe, hrasta lužnjaka i drugih vrsta – ovisno o vlažnosti, vrsti tla i temperaturi zraka, koja je uvjetovana nadmorskom visinom i ekspozicijom (na prisojnim stranama temperatura zraka i tla znatno je viša nego na istoj nadmorskoj visini na osojnim stranama) (Šegon & Bardak, 2014).

Jadransko more te Panonska nizina utječu na klimu Hrvatskog zagorja. Zime su relativno blage, ljeta umjereno topla, a jeseni su toplije od proljeća. Zimi je česta temperaturna inverzija. Srednjaci temperature za Varaždin preuzeti sa Državnog hidrometeorološkog zavoda pokazuju da najniža temperatura ne ide ispod -5°C , dok maksimalna prosječna temperatura ne prelazi 25°C (Slika 4.). Godišnji kišni faktor ima vrijednost blizu 100, a to znači da je Hrvatsko zagorje humidno područje (Dugački, 1972). Ukupna mjesečna i godišnja količina oborina na području većih gradova Hrvatskog zagorja za 2018. godinu iznosi 816,1 mm za Krapinu, 1025,1 mm za Stubičke toplice, te 898,9 mm za Varaždin. Na području Varaždina je od 1949. do 2018. godine izmjerena prosječna godišnja količina padalina od 867,6 mm (Internet izvor 7). Kasnoproletne i ljetne kiše pogoduju uzgoju žitarica od kojih je najzastupljenija kukuruz. Glavni vodotoci su Krapina, njezin pritok Krapinčica te Sutla, pritok Save, koja se usjekla u gorski niz Rudnica – Ivanščica. Najveći dio Zagorja odvodnjava rijeka Sava, a manji, sjeverni dio preko rijeke Bednje odvodnjava Drava.

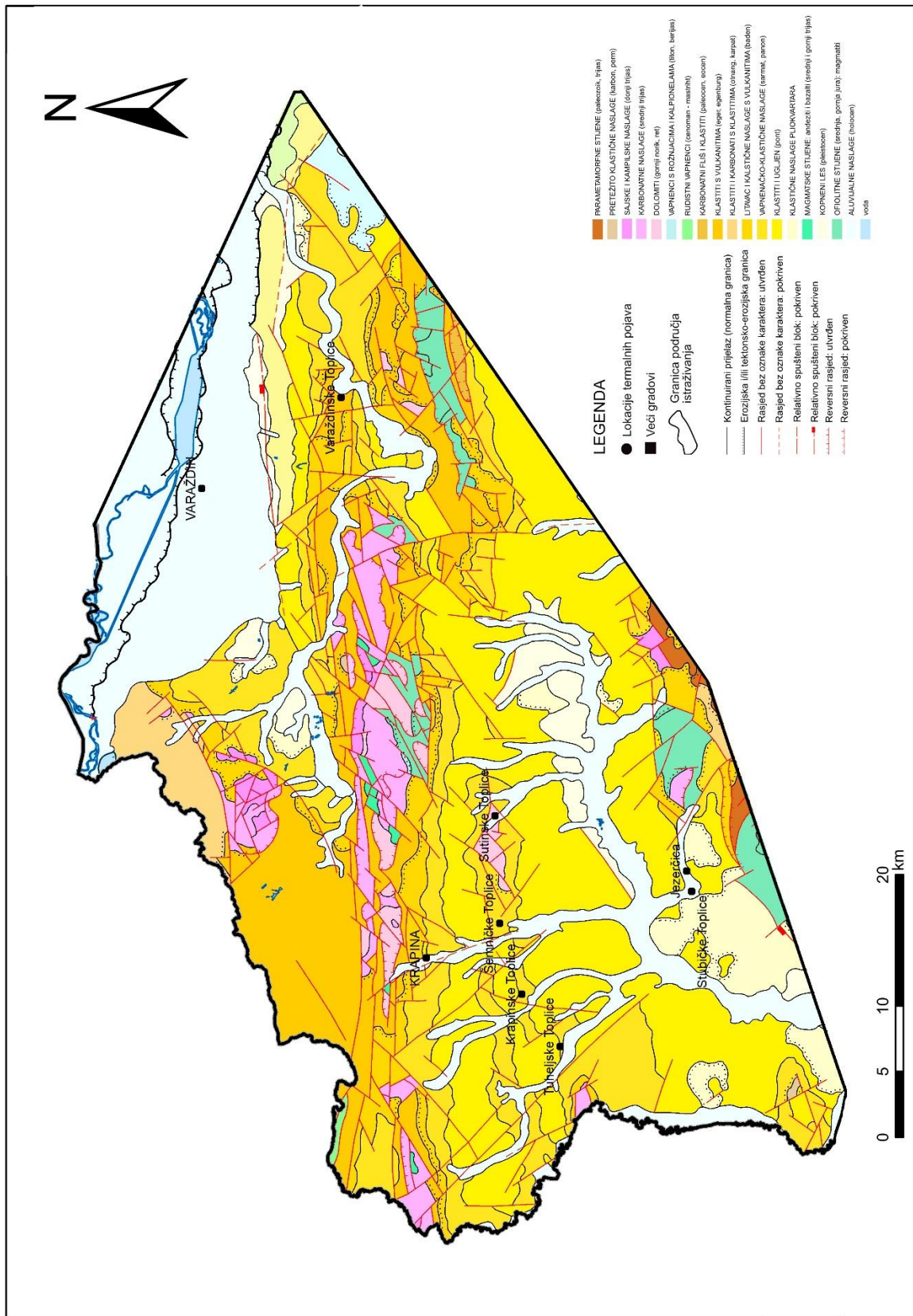


Slika 4. Srednja dnevna temperatura zraka na području Varaždina. (Preuzeto sa: Internet izvor 8)

2.2. Geologija Hrvatskog zagorja

Stijene Hrvatskog zagorja imaju raspon gornji paleozoik – kvartar koje su složenim tektonskim odnosima u više faza oblikovale ovaj prostor (Slika 5). Neotektonski pokreti započeli su između oligocena i ranog miocena kao početna ekstenzivna faza. Najjača ekstenzija, odnosno druga faza, odvijala se između ranog i srednjeg miocena, a završna faza transpresije odvijala se između pliocena i kvartara (Prelogović et al., 1998). Potonja je rezultirala formiranjem triju strukturnih zona. Među njima se ističu „Periadrijatskodravski rasjed“ i „Rasjedna zona planine Medvednice“. Ovi rasjedi obrubljuju Hrvatsko zagorje sa sjeverne i južne strane izdvajajući čitavo ovo područje kao izdignuti strukturni blok. Tektonska kretanja od pliocena do danas formirala su strukturne forme koje se po Šimunić et al. (1981) definiraju kao horstovi i antiklinalne strukture. Mi ih danas poznajemo kao Ivanščicu, Strahinščicu, Kuna goru i Kostelsko gorje.

Cjeloviti prikaz opće geološke građe omogućili su brojni podaci sačuvani u arhivima, poglavito Hrvatskog geološkog instituta (Internet izvor 10). Među njima najvažniji su listovi Osnovne geološke karte 1:100.000 i odgovarajući tumači koje su izradili za: List Rogatec Aničić i Juriša (1985), List Varaždin Šimunić et al. (1981), List Zagreb Šikić et al. (1979) te za List Ivanić-Grad Basch (1983). Od novijih istraživanja geološke građe Hrvatskog zagorja ovdje treba spomenuti radove Šimunić (1992), Šimunić et al. (1995 i 2006), Kovačić (2004), Grizelj (2004) i Avanić (2012).



Slika 5. Geološka karta Hrvatskog zagorja (preuzeto sa Internet izvor 9)

2.2.1. Paleozoik

Od paleozojskih stijena u Krapinsko-zagorskoj županiji otkrivene su samo stijene gornjeg paleozoika koje predstavljaju metamorfiti raspona devon – karbon – donji perm i klastično-karbonatnim naslagama gornjeg perma. Na području županije ovih stijena ima isključivo na sjevernim padinama Medvednice i u manjoj mjeri i na sjevernim padinama Ivanšćice. Dubokim istražnim bušotinama otkrivena je prisutnost granita i gnajseva na području Medvednice, ali njihov odnos prema paleozojskim kompleksu niskog metamorfizma nije utvrđen. Prisutnost ovih stijena na površini nije otkrivena (Dedić et al., 2016).

Gornji paleozoik (Pz₂) – niskometamorfni škriljavci, pješčenjaci i šejlovi

Na sjeveroistočnim padinama Medvednice i sjevernim padinama Ivanšćice pojavljuju se naslage gornjeg paleozoika u vidu kvarc-sericitnih, glaukofanskih, albit-kvarcmuskovitnih i sericitnih škriljavaca, kao i krupnozrnastih grauvaknih pješčenjaka, tinjčastih siltita i šejlova. Bez obzira na sličnost sa stijenama na ostalim dijelovima Medvednice (izvan županije) koje su uvrštene u devon-karbon ili u perm, starost ovih stijena nije sasvim sigurna jer zbog velike tektonske poremećenosti i pokrivenosti terena nije moguće utvrditi njihov međusobni odnos unutar paleozojskog kompleksa. Stoga je njihova starost definirana općenito kao gornjopaleozojska (Dedić et al., 2016).

Devon, karbon (D,C?) – ortometamorfiti i parametamorfiti

U stijene devon-karbonske starosti spadaju ortometamorfiti i parametamorfiti. Ortometamorfiti uglavnom čine središnji dio Medvednice, no nalaze se i na njenim sjevernim dijelovima. To su tamnozeleno stijene tzv. „zeleni škriljavci“ nastali metamorfozom bazičnih eruptiva gabra, dijabaza i dolerita. Parametamorfiti predstavljaju zelene, sive do crne stijene koje uglavnom okružuju ortometamorfite. Nastali su procesima slabije izražene ili vrlo slabo izražene regionalne metamorfoze sedimenata (Basch, 1983). U prvu grupu ulaze škriljavci različitog sadržaja klorita, sericita, kvarca, albita, epidota i kalcita te mramorizirani vapnenci i „cipolini“. Drugu grupu parametamorfita čine metapeliti, metasiltiti i metapješčenjaci s vrlo slabo izraženim metamorfizmom (filiti, šejlovi, grauvake i subgrauvake). Stijene devonsko-karbonskog kompleksa prekrivaju južne rubne dijelove županije (sjeverne padine Medvednice), a smatra se da njihova ukupna debljina može biti veća od 650 m (Dedić et al., 2016).

Donji perm (P₁ ?) – klastiti, metamorfiti, magmatske stijene

Stijene donjeg perma su na sjevernim padinama Medvednice većinom u rasjednom, a manjim dijelom u transgresivnom kontaktu s mlađim miocenskim naslagama. Izgrađuju ih parametamorfiti nastali niskom metamorfozom sedimentnih stijena kao i onih u devonu – karbonu, razlikuje ih veće prisustvo karbonatnih stijena. Zbog toga su najčešći litološki varijeteti mramori s prijelazom u mramorne škriljavce, koji se izmjenjuju s kvarc-sericitskim i kvarc-kloritskim škriljavcima (Šikić et al., 1979). Ponegdje je prisutna veća količina organogene ugljevitve tvari u sedimentima te su tada škriljavci tamnosivi i crni. Uz njih, javljaju se i stijene sa slabo izraženim metamorfnim promjenama koje su određene kao slejtovi, škriljavci siliti i pješčenjaci, djelomično rekristalizirani vapnenci i dolomiti, te kvarciti nastali od čerta. Debljina čitavog permskog kompleksa stijena procjenjena je na preko 450 m (Dedić et al., 2016).

2.2.2. Mezozoik

U mezozoiku su zastupljene stijene trijaskе, jurske i kredne starosti. Trijas je litološki vrlo raznovrstan, ali je razvijen pretežito u karbonatnom facijesu. Sastoji se od siliciklastičnih i karbonatnih stijena donjeg, srednjeg i gornjeg trijasa. U srednjem trijasu javljaju se magmatske i piroklastične stijene. Jurske stijene su najmanje rasprostranjeni član mezozoika. Zbog nedostatka paleontoloških dokaza rijetki izdanci registrirani na području županije najčešće nisu niti odvojeni od naslaga donje krede pa se na geološkoj karti opisuju kao jedan član. Zastupljeni su isključivo na južnim padinama Ivanšćice. Naslage krede izdvojene su na krajnjem sjevernom i krajnjem južnom rubu županije. Na širem području, kredne naslage litološki su heterogene te čine tri kompleksa: vulkanogeno-sedimentnu seriju sa stratigrafskim rasponom otriv-turon, gornjosenonske flišolike sedimente i rudistne vapnence. Na području županije na površini je zastupljena tek vulkanogeno-sedimentna serija. Osnovna značajka razdoblja krede na ovom području je tektonsko-genetska povezanost sedimentacije i magmatizma, zbog čega dolazi do formiranja vrlo prostranog vulkanogenosedimentnog kompleksa koji seže duboko u gornju kredu. Zbog toga je donji dio krede obilježen vrlo brojnim pojavama magmatskih stijena koje tek u gornjem senonu započinju čistom sedimentnom (pretežito karbonatnom) serijom (Dedić et al., 2016).

Trijas (T)

Donji trijas (T₁) – tinjčasti, pješčenjaci, siltiti, šejlovi, dolomiti, vapnenci i lapori

Donjotrijaske naslage se mogu smatrati donekle ekvivalentom „sajskih“ i „kampiljskih“ naslaga u Alpskom području, a prema novoj litostratigrafskoj podjeli (Avanić et al. 2000) riječ je o Konjarić Vrh formaciji (donji skit) i Ludvić formacija (gornji skit). Sedimenti su otkriveni na Koštrunu, na sjevernim padinama Strahinjščice i sjeverno od Klanjca (Cesarska gora) te na sjevernim padinama Medvednice u području Podgorja Bistričkog. U donjem dijelu donjeg trijasa (donji skit) razvijeni su pretežno klastični facijesi – kao pješčenjaci (subarkoze) karakterističnih crvenoljubičastih do crvenosmeđih boja, tinjčasti škriljavci, siltiti i šejlovi. Ponegdje su prisutni oolitični vapnenci, šupljikavi dolomiti i lapori. Crvena boja ovih sedimenata potječe od željezne rude (hematita i limonita) koja se pojavljuje u malim količinama i nema ekonomsku vrijednost. U gornjem dijelu donjeg trijasa (gornji skit) prevladavaju karbonatne naslage – tamnosivi, tankopločasti vapnenci i dolomiti, ponegdje s tankim proslojcima šejlova i oolitičnih vapnenaca te lapori. Ponegdje se u gornjem dijelu mogu pojaviti i intraformacijske breče, ali i proslojci klastita koji su predstavljeni siltitima i različitim varijantama pješčenjaka. Debljina donjotrijaskih naslaga iznosi 200 do 300 m (Dedić et al., 2016).

Srednji trijas (T₂) – pretežito dolomiti, podređeno klastiti, rožnjaci, efuzivi i tufovi

Srednji trijas prisutan je na Koštrunu, Kuna gori, Cesarskoj gori i Strahinjščici, a također je razvijen na Ivanščici i sjevernim padinama Medvednice. Donji dio srednjeg trijasa (anizik) predstavljen je uglavnom tamnosivim dolomitima koje slijede sivi i svijetlosivi debelo slojeviti i gromadasti dolomiti, vapnenci te dolomitne breče koje leže konkordantno na donjotrijaskim naslagama. U gornjem dijelu srednjeg trijasa (ladinik) pojavljuju se dobro uslojeni sitnozrnati klastiti, pelagijski vapnenci, rožnjaci, efuzivi, tufovi i tufiti. Od efuziva na južnim padinama Ivanščice dolaze bazalti, andezito-bazalti i spilitizirani bazalti, dok su na području Koštruna, sjeverno od Kuna gore (Kostelski brezi) i na Strahinjščici češći spilitizirani dijabazi (Šimunić et al, 1981). Ove stijene su zelene ili zelenkastosive boje („pietra verde“), a nastale su vulkanskom aktivnošću krajem ladinika. Ukupna debljina srednjotrijaskih naslaga iznosi i do 700 m (Dedić et al., 2016).

Srednji i gornji trijas (T_{2,3}) – dolomiti, dolomitne breče, gromadasti vapnenci

U srednji i gornji trijas uvrštene su naslage središnjeg dijela Ivanšćice i Strugače. Radi se o stromatolitnim, intraklastičnim, srednjezrnatim dolomitima s rijetkim ulošcima vapnenaca. Kod postanka ovih plitkovodnih sedimenata najvažniju ulogu su imale modrozeleno alge koje najvećim dijelom pripadaju aniziku (Šimunić, An. & Hećimović, 2006). Ponegdje su prisutne i dolomitne intrabazenske breče kao i tektonske breče (Dedić et al., 2016).

Gornji trijas (T₃) – vapnenci i dolomiti

Vapnenci i dolomiti gornjeg trijasa većinom izgrađuju jezgre izdignutih struktura u sjeverozapadnoj Hrvatskoj s procijenjenom debljinom na približno 800 m. Na području Krapinsko-zagorske županije ove stijene ograničene su isključivo na južne padine Ivanšćice, na potezu od Lobora prema Grtovcu. Sastoje se od gromadastih i debelo uslojenih sitnozrnih vapnenaca i dolomita, a u blizini tektonskih kontakata tipična je pojava krupnozrnatih metamorfoziranih vapnenaca. Litološka homogenost dolomitne serije u kojoj pojedini slojevi dosežu debljinu i do 5 m, kao i nedostatak fosila, onemogućuju podjelu na pojedine katove. Tek u najmlađem dijelu gornjotrijaskih naslaga, na prijelazu u juru, počinje izmjena dolomita, sivih vapnenaca i dolomitiziranih vapnenaca s krupnim ostacima školjkaša (Dedić et al., 2016).

Retolijas (T, J) – vapnenci

Ograničene pojave gromadastih vapnenaca, tektonski razlomljenih i ispresijecanih brojnim kalcitnim žilama, na sjeverozapadnim padinama Medvednice svrstane su u retolijas na osnovi gornjotrijaskih (ret) i donjojurskih (lijas) mikrofosila (Dedić et al., 2016).

Jura (J)

Lijas (J₁) – sitnozrni vapnenci

Naslage donjeg lijasa leže kontinuirano na gornjotrijaskim naslagama. Sastoje se od plitkovodnih sitnozrnatih vapnenaca u kojima je mjestimično prisutna bituminozna tvar. Otkrivene su na južnim padinama Ivanšćice sjeverno od Belca (Dedić et al., 2016).

Jura-Kreda (J,K) – vapnenci, šejlovi, rožnjaci

Gornjomalmske sedimentne stijene taložene su diskordantno na starije naslage. Serija započinje mikritnim tankopločastim vapnencima koji se često izmjenjuju s radiolarijskim šejlovima i rožnjacima. U vršnim dijelovima pojavljuju se pješčenjaci koji predstavljaju prijelaz prema krednim vulkanogeno-sedimentnim naslagama. Ukupna

debljina ovih naslaga, koje se javljaju u obliku izoliranih izdanaka na južnim padinama Ivanšćice, ne prelazi 50 m (Dedić et al., 2016).

Kreda (K)

Donja i gornja kreda (otriv-turon/apt-turon, K_{1,2}) – vulkanogeno-sedimentna serija (pretežito klastiti, dijabazi i spiliti)

U sjevernom i južnom dijelu županije (južne padine Ivanšćice i sjeverne padine Medvednice) vulkanogeno-sedimentna serija pokazuje svojim litološkim sastavom kontinuitet sedimentacije iz gornje jure u donju kredu. To je onemogućilo jasno određivanje odnosa ovog kompleksa prema starijim, paleozojskim i mezozojskim stijenama. Međutim, ostaci tih naslaga ne sadrže sve nivoe na lokalitetima na kojima se javljaju. Primjerice, sedimentne stijene iz baze prisutne su samo na Ivanšćici i sastoje se pretežito od krupnozrnatih klastita koji ponovno prevladavaju u višim horizontima. Općenito, za ove je naslage znakovita česta i nepravilna izmjena pješčenjaka, radiolarijskih šejlova, lapora, rožnjaka, vapnenaca, silificiranih vapnenaca i tufova. Unutar sedimentnih stijena dolaze veće mase bazičnih magmatskih stijena – dijabaza, spilitiziranih dijabaza i spilita, a nalaze se na sjeverozapadnim padinama Medvednice i južnim obroncima Ivanšćice. Debljina čitavog kompleksa može biti i više od 300 m (Dedić et al., 2016).

2.2.3. Kenozoik - Paleogen

Naslage paleogena i neogena izgrađuju najveći dio Krapinsko-zagorske županije. Nastajale su pretežito u marinskim i brakičnim okolišima, a samo izuzetno u oslađenim sredinama.

Paleocen (Pc) – klastiti i karbonati

Najstarije paleogenske stijene dolaze u južnom dijelu Krapinsko-zagorske županije gdje, u obliku manjih erozijskih ostataka, prekrivaju grebene sjeverozapadnih padina Medvednice. Paleocen je litološki vrlo raznovrstan, a leži transgresivno na stijenama vulkanogenog kompleksa. Sastoji se u najvećoj mjeri od glinovitih do pjeskovitih lapora i silita, koji se izmjenjuju s pješčenjacima, a u bazalnom dijelu nalaze se konglomerati i breče. Najznačajniji član paleocena su, međutim, fosiliferni biogeni i bioklastični vapnenci koji se javljaju unutar klastita tek u obliku tankih uložaka i proslojaka debljine do jednog metra. Debljina čitave serije ne prelazi 100 m (Dedić et al., 2016).

Gornji oligocen (Ol₂) – klastiti (lapor, glina)

Samo u najzapadnijem dijelu županije, na jugozapadnim obroncima Koštruna, u blizini Harine Žlake dokazane su stijene gornjooligocenske starosti. Zastupljene su sivim do zelenkastosivim marinskim kalkarenitima, laporima i glinama. Ovi sedimenti prema novim istraživanjima pripadaju Meljan formaciji (Avanić, 2012), a taloženi su na marinskom šelfu i priobalju, u razdoblju kiscelj - donji eger (gornji oligocen). Njihova se debljina procjenjuje na najviše 50 m (Dedić et al., 2016).

2.2.4. Neogen

Neogenske naslage zauzimaju najveće prostranstvo na području Krapinsko-zagorske županije. Sastoje se od stijena miocenske i pliocenske starosti, svih katova u rasponu od donjeg miocena (gornji eger) do gornjeg pliocena. U litološkom smislu zastupljeni su produkti taloženja u marinskoj, brakičnoj i oslađenoj sredini. Za donji i srednji miocen znakovita je povremena vulkanska aktivnost (Dedić et al., 2016).

Eger (OM) – klastiti i piroklastiti

Stijene egerske starosti (oligocen-miocen - OM) dolaze na potezu od Huma na Sutli preko Đurmanca na istok, gdje izgrađuju dijelove Strahinjšćice. Također se javljaju i južnije na potezu od Desinića preko Vinagore do Kuna gore, sjeverno od Pregrade, te na Ivanščici. Leže diskordantno na trijaskim naslagama. Odlikuju se znatnom varijabilnošću litofacijesa u lateralnom i vertikalnom smislu, kao i sinsedimentacijskim vulkanizmom, što je posljedica značajne tektonske aktivnosti u vrijeme njihova postanka. Sastoje se od piroklastičnih breča i andezita u donjem, izmjene konglomerata, pješčenjaka, pijeska, siltova i lapora s klastima ugljena u donjem i srednjem, te silita u izmjeni s tufitima u gornjem dijelu jedinice. U kršnom dijelu dolaze piroklastični konglomerati (Avanić, 2012). Efuzivi su sive do sivozelene boje, porfirne strukture, a nalaze se u obliku manjeg izljeva unutar andezitskog tufa. Ove vulkanske pojave pripadaju dacitsko-andezitskoj formaciji, vežu se uz najistočnije dijelove Periadriatskog lineamenta, a na temelju radiometrijskih podataka svrstane su u eger (Šimunić i Pamić, 1993). Sedimenti su odlagani u marinsko-brakičnom okolišu na području priobalja pod utjecajem plime i oseke s rijetkim deltnim karakteristikama, te povremenim pojavama vulkanizma. Ponegdje dosižu debljinu do 350 m (Dedić et al., 2016).

Egenburg-otnang (M_{1,2}) – klastiti i piroklastiti

Naslage egenburg-otnang (donji dio donjeg miocena) zauzimaju široko prostranstvo u području sjeverno od Strahinjšćice. Prema novoj litostratigrafskoj podjeli ovi sedimenti su

svrstani u Macelj formaciju, koja se sastoji od članova Vučji Jarek, Čemernica, Lipni Vrh i Vrbno (Avanić, 2012). Formaciju čine većim dijelom glaukonitni pješčenjaci, a manjim konglomerati, pijesci, siltovi, lapori i gline. U donjem dijelu Macelj formacije, uz glaukonitne pješčenjake dolaze dacitoandezitski tufovi (Donje Jesenje), a u gornjem dijelu uz tufove i tufite prisutne su i bentonitne gline. Na temelju paleontološke dokumentacije klastiti i piroklastiti su svrstani u egenburg-otnang, što je kasnije i radiometrijskom metodom potvrđeno (Šimunić et al., 1995). Sedimenti se nalaze erozijski transgresivno na Golubovec formaciji, a odlagani su u marinskom okolišu na području priobalja i prijelazne zone, između priobalja i šelfa pod utjecajem plime i oseke uz rjeđi donos kopnenog materijala (delte) i povremene pojave vulkanske aktivnosti (Avanić, 2012). Ukupna debljina ovih naslaga može dosegnuti do 550 m (Dedić et al., 2016).

Otnang-karpat (M_{2,3}) – klastiti

Klastiti otnang-karpat (gornji dio donjeg miocena) razvijeni su samo u južnom dijelu županije (Medvednica). Ovu formaciju čine članovi Košćević, Vukov Dol i Franci, a sastoje se većinom od lapora s proslojcima silita, a manje od konglomerata, pješčenjaka, pijesaka, kongerijjskih vapnenaca te vrlo rijetkih proslojaka ugljena, tufa i tufita. Sedimenti su odlagani u jezeru od dubljeg bazena i prodelte do plićih okoliša delte i litorala uz rjeđe stvaranje tresetišta i pojave vulkanske aktivnosti. Leže diskordantno na starijoj podlozi (paleozojske ili trijaskе stijene), a pretpostavlja se da njihova debljina nije veća od 125 m (Dedić et al., 2016).

Baden (M₄) – klastiti

Klastiti badena su marinski sedimenti srednjeg miocena, koji se većinom nalaze transgresivno na starijim stijenama, izgrađujući tako rubne dijelove planina sjeverozapadne Hrvatske (Strahinščica, Kuna gora, Ivanščica i Medvednica). Badenski sedimenti se sastoje od konglomerata biokalkrudita, biokalkarenita, rodolita, algalnih vapnenaca, biokalksilita i lapora. Prema litostratigraskoj raščlambi (Avanić, 1997), pripadaju formacijama Trstenik (donji baden), Vejalnica (baden) i Vrapče (gornji baden). Lapori, siltovi, tufovi te rijetko pješčenjaci i šljunci Čučerje formacije umjesto nekadašnjem karpatu, prema novijim istraživanjima, svrstavani su u donji baden (Ćorić et al., 2009). U području čitave županije badenski sedimenti se većim dijelom nalaze transgresivno na starijim stijenama (paleozoika, trijasa, krede i egera), dok je kontinuirani prijelaz rjeđi. Na sjevernim padinama Medvednice badenske naslage su zbog otkrivenosti najviše istraživane. Tako u neposrednoj blizini

Podgorja Bistričkog leže transgresivno na paleozojskim stijenama, a započinju riječnim konglomeratima i šljuncima (Laz član), nastavljaju se biokalkruditima morskog priobalja (Vrapče formacija), koji kontinuirano prelaze u šelfne lapore (Vejalnica formacija). Kontinuirana sedimentacija badenskih klastita sa starijim naslagama vidljiva je južno od Podgorja Bistričkog (Dedić et al., 2016).

Sarmat (M₅) – klastiti i karbonati

Na badenskim naslagama kontinuirano i konkordantno slijede naslage sarmata (srednji miocen). U cijelosti predstavljaju produkte taloženja u brakičnoj sredini odnosno morskome okolišu reduciranog saliniteta (Vrsaljko et al., 2006). U sarmatu su izdvojene formacije Dolje i Pećinka. Na sjevernim padinama Medvednice dolazi Dolje formacija koja se sastoji od horizontalno laminiranih („listićavih“) lapora, vapnenaca, glina i siltova s rjeđim proslojcima normalno graduiranih pijesaka. Sedimenti su odlagani u morskome okolišu reduciranog saliniteta na području šelfa i lagune uz stalne sezonske klimatske promjene. Naslage Dolje formacije slijede kontinuirano na gornjobadenskim laporima Vejalnica formacije. Sjeverno od Medvednice za sarmat su karakteristični krupni klastiti Pećinka formacije, koji se izmjenjuje s naslagama Dolje formacije. Pećinka formacija se sastoji od pješčenjaka, konglomeratičnih pješčenjaka i konglomerata, a rjeđe biokalkrudita i biokalksilita. Sedimenti su odlagani u plitkom morskome okolišu reduciranog saliniteta s velikom količinom klastičnog detritusa donesenog rijekama s obližnjeg kopna. Ukupna debljina ovih naslaga ne prelazi 200 m (Dedić et al., 2016).

Panon (M₆) –klastiti i karbonati

Sedimenti panona (gornji miocen) nalaze se konformno na sarmatskim laporima Dolje formacije ili diskonformno na sarmatskim krupnoklastičnim naslagama Pećinka formacije. U donjem Panonu dolaze cm do dm uslojeni glinoviti vapnenci i kalcitični lapori s rijetkim proslojcima pijeska. Ove je naslage K. Jenko (1944) nazvao „croatica slojevi“, koji su prema litostratigrafskoj nomenklaturi svrstani u Croatica formaciju. Sedimenti su odlagani u visokooslađenom plitkovodnom jezerskom okolišu (litoral do sublitoral), bez značajnog donosa materijala s kopna. Na sedimentima Croatica formacije kontinuirano slijede gornjepanonski lapori masivnog izgleda s rijetkim cm-dm proslojcima pijesaka. Ove naslage pripadaju formaciji Medvedski Breg, a talože se u dubljevodnom visokooslađenom okolišu. Ukupna debljina panonskih naslaga znatno varira, ali mjestimično može dosegnuti i do 500 m (Dedić et al., 2016).

Pont (M₇) – raznovrsni klastiti

Naslage ponta (gornji miocen) nastavljaju se kontinuirano i konkordantno na gornjem panonu, a taložene su u visokooslađenoj sredini. Protežu se središnjim dijelom županije ispunjavajući veće depresije, poglavito Konjšćinsku sinklinalu na jugu i Desiničku sinklinalu na sjeveru. Pontske naslage se mogu podijeliti na formacije Andraševac i Hum Zabočki. Andraševac formacija se sastoji od izmjene pijesaka, kalcitičnog silta i lapora, taloženih od gornjeg panona do gornjeg ponta. U donjem dijelu formacije prevladavaju lapori, u srednjem cm do dm izmjene lapora, pijesaka i kalcitičnih siltova, a u gornjem dijelu formacije izmjenjuju se pijesci, kalcitični siltovi i siltni lapori (Kovačić, 2004). Sedimenti su odlagani na prijelazu iz dubljeg u plići brakični jezerski okoliš (prodelta-deltina padina). Hum Zabočki formacija pripada gornjem pontu, a slijedi kontinuirano na Andraševac formaciji. Sastoji se većinom od sitno do srednjezrnatih pijesaka, a sporadično dolaze proslojci siltova, siltnih lapora i glina te proslojci i leće ugljena. Sedimenti su odlagani u deltnom okolišu s povremenim pojavama stvaranja tresetišta. Ovakve osobine i generalni raspored sedimenata formacija Andraševac i Hum Zabočki upućuju da je idući od starijih prema mlađim naslagama došlo do progradacije klastičnog sustava, te taloženja od dubljeg jezerskog (prodeltnog) prema obalnom plićem i deltnom dijelu jezera. Debljina pontskih naslaga može biti i do 800 m (Dedić et al., 2016).

Kvartar (Q)

Kvartarne taložine prekrivaju znatni dio površine županije. Zastupljene su litološki vrlo heterogenim tvorevinama kao posljedicom značajne morfološke razvedenosti terena (neotektonski pokreti) i klimatskih prilika tijekom kvartara. Raščlanjivati ove sedimente, predstavljene mahom facijesima poplavne ravnice, prema starosti je teško jer, osim iznimno, nema fosilnih ostataka pa je osnovna podjela na pleistocenske i holocenske sedimente učinjena na osnovi superpozicije, usporedbe sa susjednim područjima, a dobrim dijelom i pretpostavki. Daljnja podjela na pojedin članove unutar pleostocena i holocena zasniva se isključivo na litološkim i genetskim osobitostima (Dedić et al., 2016).

3. Osvrt na dosadašnja istraživanja termalnih vodonosnika istraživanog područja

Termalne su vode bile predmet istraživanja još i u doba Antike. Rimski filozof Plinije (1. st.n.e.) bio je mišljenja da na vode utječu stijene kroz koje one prolaze: „*Tales sunt aquae qualis terra per quam fluunt*“ odnosno „*Takve su vode kao i zemlja kroz koju teku*“ (Šimunić, 2008). Prvi objavljeni pregledni rad datira iz 18. st. kojeg je objavio Crantz, profesor Medicinskog fakulteta u Beču. On je, na poticaj Marije Terezije, javnosti iznio mogućnosti za izgradnju kupališta te ljekovitosti termalnih voda. Kroz 19. st. valja spomenuti autore: Hauera, Klaića, Vukasovića, Pilara, Voyta te Gorjanović-Krambergera. S najvećim naglaskom na balneologiju, dotični su objavili mnoge članke i rasprave o termalnim vodama. U drugoj polovici 20. st. hrvatski istraživači poput Magaš i Kochansky-Devide, Šimunić i Hećimović te Iveković i Peroš dali su uvide u istraživanja termalnih voda na području Hrvatske. Najviše izvještaja unutar fondova stručne dokumentacije HGI-a, INA, Geofizike i Geotehnike opisuju istraživanja iz razdoblja 1960. do 2002. godine.

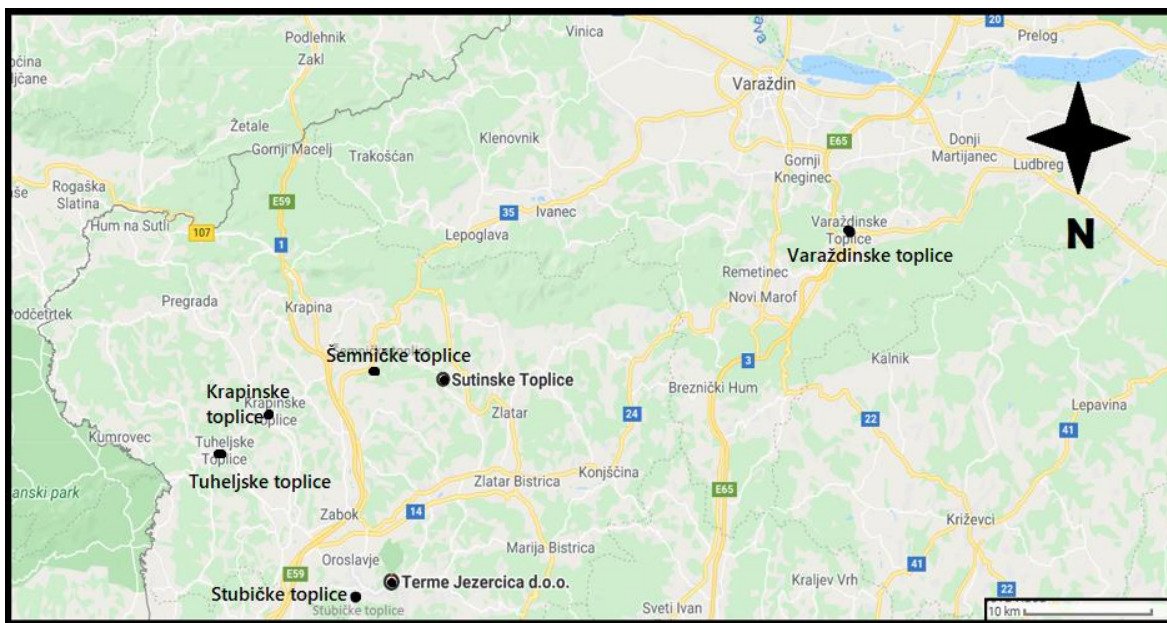
U svibnju 2017. godine Izvještaj pod naslovom: *Geothermal Energy Utilisation Potential in Croatia* objavljen je od strane Energetskog instituta Hrvoje Požar u suradnji s islandskim *National Energy Authority* (Internet izvor 11). Unutar istog navedene su detaljne informacije o potencijalnim geotermalnim projektima na području Panonskog bazena. Također su navedene i informacije o trenutnoj upotrebi i eksploataciji geotermalne energije na već postojećim lokacijama.

Jedan od najvećih trenutnih projekata vezanih uz geotermalnu energiju trajao je zaključno s rujnom 2019. godine. DARLINGe projekt započeo je u siječnju 2017. godine s glavnim ciljem poboljšanja i povećanja upotrebe geotermalne energije. Pogotovo u područjima zagrijavanja prostora, poglavito okružnih područja kao i kućanstava, te izravnom upotrebom na agrikulturalnim područjima. Projekt uključuje tranzicijske zemlje na području Podunavske regije. Zajedničkom suradnjom Mađarske, Slovenije, Hrvatske, Srbije, Bosne i Hercegovine te Rumunjske cilj je bio povećati udio korištenja geotermalne energije kao energenta (Internet izvor 12).

4. Termalne pojave Hrvatskog zagorja

Termalna voda se danas aktivno koristi u 18 wellness objekata kao toplice i u slučaju zagrijavanja prostora. Temperatura termalne vode koja je u uporabi varira između 25 do 85°C. Ukupni godišnji kapacitet topline iznosi 54.45 MWt. Od tog se iznosa 22.45 MWt koristi u rekreacijske i balneološke svrhe (bazeni i toplice) dok se ostatak koristi za zagrijavanje prostora (Internet izvor 11). Balneologija je znanost koja proučava metode liječenja uz pomoću mineralnih voda i peloida.

S obzirom na provedena geološka istraživanja, istražnih bušenja, kemijskih analiza te podataka iz literature, utvrđeno je da su sve termalne pojave na području Republike Hrvatske obnovljive i u stalnoj cirkulaciji - Marković et al. (2012 i 2015). Voda se nakuplja u gorama sjeverne Hrvatske i to na područjima gdje na površini izdanjuju trijaski dolomiti i vapnenci te gornjobadenske vapnenačke naslage. Za potrebe ovog rada opisano je i uzorkovano sedam lokacija na području Hrvatskog zagorja sa pojavama termalne vode (Slika 6).



Slika 6. Google Maps prikaz istraživanog područja

Za formiranje toplica u Hrvatskom zagorju, osim boranih struktura, važni su i rubni rasjedi koji uzdužno slijede antiklinale. Uz njihove je plohe došlo do neotektonskog izdizanja struktura i dovođenja trijaskih dolomita i vapnenaca te gornjobadenskih vapnenaca na površinu.

4.1. Lokaliteti

4.1.1. Jezerčica (kod Donje Stubice)

Termalna voda Jezerčice izvirala je u bari koja je bila obraštena barskim biljem, a lokalno stanovništvo nazivalo ju je „Jezerišće“. Od literaturnih podataka o ovom lokalitetu spominje se samo temperatura vode u izvorištu između 28 i 34°C (Šimunić, 2008).

Krajem 1960.-ih na toj je lokaciji izbušen zdenac kojim je zahvaćena termalna voda temperature 38°C. Na temelju toga je izgrađen rekreacijski kompleks Terme Jezerčica s hotelom koji termalnu vodu koristi za rekreacijske svrhe (Slika 7).



Slika 7. Terme Jezerčica (Preuzeto sa: Internet izvor 13)

Vapnenci i dolomiti srednjeg trijasa nisu nađeni na površini, ali predstavljaju podlogu neogenskih naslaga na području Jezerčice, što je potvrđeno kemizmom (vidi u poglavlju 4.3.2.). Tektonski odnosi na području Jezerčice posljedica su neogenskih tektonskih aktivnosti prilikom kojih je došlo do formiranja horst-antiklinale koja je jačanjem napreznja deformirana u reverznu strukturu orijentacije SI-JZ. Struktura je nastala duž uzdužnih rasjeda normalnog tipa. Ti su isti rasjedi tokom kvartara omogućili stvaranje izvorišta.

Na području Jezerčice termalni vodonosnik trijaskih vapnenca i dolomita je u kontaktu s "hladnim" vodonosnikom gornjobadenskih vapnenaca.

4.1.2. Krapinske toplice

Termalna voda Krapinskih toplica izvire na izvorima Jakobljeva kupelj i Pučka kupelj te nekoliko slabijih vrela poredanih u nizu duž potoka (Slika 8). Prvi je bazen sagrađen 1792. godine na izvoru *Dubrava vrelo*, dok je 1862. godine Badel kupio sva tri izvora i dao

sagraditi tri kupelji te hotel sa 128 soba. To su prvi počeci balneologije za Krapinske Toplice koje danas spadaju među najpoznatija lječilišta u Hrvatskoj.

Izvještaji iz Krapinskih toplica datiraju s kraja 19. stoljeća (Vukasović, 1879) gdje je izmjerena temperatura 41,5°C i 43,1°C. Povijest Krapinskih toplica, analize vode, hidrogeološke uvjete opisuje Miholić 1940.

Na tom području najviše izdanjuju sedimenti miocena (gornjeg badena, sarmata, panona i donjeg pont) te kvartara. Ispod neogenskih su naslaga nabušene stijene gornjeg, srednjeg i donjeg trijasa te gornjeg perma.

Na temelju geoloških istraživanja može se zaključiti da je područje Krapinskih toplica, kao i šire područje Hrvatskog zagorja zahvatilo više tektonskih faza. Krapinske se toplice nalaze na antiklinali koja iz Slovenije preko Kumrovca proteže do sjevernih padina Kalničkog gorja. Kao i u formiranju Jezerčice, najmlađe se boranje dogodilo u pliocenu, a kasnije je došlo do rasjedanja i izdizanja terena.

Danas se termalna voda Krapinskih toplica koristi za:

- Terapijske tretmane i grijanje unutar Specijalne bolnice za medicinsku rehabilitaciju
- Zagrijavanje prostora unutar Klinike Magdalena koja nalazi nedaleko Specijalne bolnice za medicinsku rehabilitaciju (Slika 7)
- *Aquae* vodeni park koji se prostire na 18 000 m² zatvorenog prostora sa rekreacijskim bazenima te zagrijavanje cijelog tog kompleksa
- Distribuciju vode u svrhu vodoopskrbe za 271 kućanstvo



Slika 8. Sustav podnog grijanja u vodenom parku *Aquae vivae* (Preuzeto sa HGI-a; foto: I. Bobovečki)



Slika 9. Pučka kupelj (Preuzeto sa HGI-a; foto:I. Bobovečki)

Za područje Krapinskih toplica postoji dosta neobjavljenih izvještaja koji se nalaze po raznim arhivama. Među njima su i mjerenja izdašnosti koje je načinio Vukasović, 1879. te je izdašnost iznosila 46 L/s, dok su 1962. Bać i Herak utvrdili izdašnost od 81 L/s. Novija mjerenja tijekom DARLINGe, 2019. projekta ukazuju da se ukupna izdašnost izvorišta nalazi u intervalu od 46-48 L/s.

4.1.3. Stubičke toplice

Najveće i najpoznatije zdravstveno-turističko središte Hrvatskog zagorja su Stubičke toplice. Nadbiskup Maksimilijan Vrhovac je godine 1811. postao vlasnik Stubičkih toplica. Tada je izgrađen prvi natkriveni bazen te uz njega dvije prostorije s kupkama za više osoba i nekoliko pojedinačnih komora. Uz to se dodatno sagradio sustav za hlađenje vode te zgrada za parne kupelji. Kako bi se ekonomski isplatilo, sagrađen je i hotel s 45 soba te dva restorana (Slika 10). Do 1952. godine su izgrađeni vanjski bazeni te se do danas toplice koriste za liječenje reumatskih bolesti, fizikalne terapije te rekreaciju i grijanje bolničkog kompleksa (Slika 10 i 11).



Slika 10. Hotel Stubičke toplice (Preuzeto sa: Internet izvor 14)



Slika 11. Maksimilijanov bazen (Preuzeto sa: Internet izvor 15)

Izvorište Stubičkih toplica nalazi se na tjemenu antiklinale pružanja SI-JZ. Antiklinala se proteže preko Marijagoričkih brega do Čateža pa sve do Marije Bistrice. Sjeverno se nalazi Konjščinska sinklinala, a južno Brdovec-Stubičko podgorje (Šikić et al., 1979). Za pojavu termalnih izvora najveću važnost imaju dva uzdužna rasjeda, orijentirana SI-JZ, koja se protežu paralelno s tjemenom antiklinale. Prvi se rasjed nalazi sa sjeverne strane uz čiju je plohu došlo do velikog skoka bez prekida vodonosnih slojeva. Južni se rasjed na karti može pratiti duž potoka Vukašinec do Jezerčice. Uslijed skoka vodonosnici trijasa i badena došli su u kontakt s klastitima panona i ponta, čime je spriječen tok od sjevera prema jugu te usmjeren na površinu gdje izvire termalna voda.

4.1.4. Sutinske toplice

Sutinske toplice smještene su u kanjonu Sutinskog potoka koji presijeca istočni dio Strugače, relativno niske, ali strme gore visoke 375 m. Smještena je u središnjem dijelu Hrvatskog zagorja. Toplice su koristile tri jača izvora temperature između 30 do 37,4°C. Prvi bazen je izgrađen 1808. godine, a prošireno je 1852. godine u kupalište s dva bazena i zgradom za stanovanje (Slike 12 i 13). Kroz vrijeme su izgrađena dva vanjska bazena te unutarnji bazen usječen u trijasku dolomite. Toplice su korištene za liječenje reume i drugih bolesti. Danas se ne koriste.

Prvi su puta opisane na hrvatskom jeziku 1879. godine gdje Vukasović navodi rezultate kemijske analize vode prema Haueru iz 1865. godine. Kao i velik broj drugih toplica Hrvatskog zagorja, Gorjanović-Kramberger je pretpostavio da termalnu vodu Sutinskih toplica zagrijavaju postvulkanski procesi. Kemijske analize vode proveli su Miholić i Trauner (1952). Kasnije spominjanje Sutinskih toplica pisano je u okviru regionalnih geoloških istraživanja (Šarin et al., 1979, Šimunić et al., 1981, Šimunić & Hećimović, 2002). Unutar posljednjih četrdesetak godina bilo je pokušaja aktivacije Sutinskih toplica kao medicinsko-rekreacijskog centra, što je detaljnije opisao Bajza (1998).



Slika 12. Medicinsko rekreacijski centar nekadašnjih Sutinskih toplica (Preuzeto sa: Internet izvor 16)



Slika 13. Unutrašnjost nekadašnjih Sutinskih toplica - izvor (foto: I. Bobovečki)

4.1.5. Šemničke toplice

Slabije poznate Šemničke toplice smještene su u zapadnom dijelu Strugače, Sutinskih i Krapinskih toplica. S obzirom na temperaturu od 31°C zdravstveni turizam nije bio razvijen (Slike 14 i 15). Voda se koristila za pogon mlina te namakanje konoplje čija je izdašnost bila izmjerena na 6 l/s. Danas postoji plitki ovalni bazen koji se više ne koristi za kupanje.

Postoji mali broj radova objavljenih o Šemničkim toplicama. Među prvim je istraživačima Gorjanović-Kramberger (1897 i 1904), nakon kojeg su Miholić i Trauner

(1952) obavili kemijske analize vode. Spomenute su u izradi lista Rogatec (Aničić & Juriša, 1985). Plitka bušotina izbušena je 1982. godine koja je bez crpljenja davala 4 l/s uz temperaturu 39°C.



Slika 14. Šemničke toplice nekada (Preuzeto sa: Internet izvor 17)



Slika 15. Šemničke toplice danas (foto: D. Šolaja)

4.1.6. Tuheljske toplice

Termalno izvorište u Tuheljskim toplicama je poznato termalno lječilište u Hrvatskom zagorju čija se voda zajedno s peloidom koristi za balneološke i rekreacijske svrhe. Toplice su smještene na lijevoj obali rječice Horvatska, a kroz Toplice teče Mlinarski potok koji utječe u Horvatsku, a zbog povišenog sadržaja sumporovog vodika u prošlosti su poznat pod nazivom "Smrdeće toplice".

Tuheljske toplice smještene su u antiklinalnom pojasu koji se proteže od Cesargradske gore na jugozapadu preko Krapinskih toplica, Šemnice i Strugače na sjeveroistoku u čijoj su jezgri trijaski dolomiti i vapnenci koji imaju pukotinsku i kavernožno-pukotinsku poroznost te predstavljaju primarne vodonosnike relativno dobre vodopropusnosti koja ovisi o stupnju razlomljenosti i okršenosti stijenske mase. Primarni vodonosnici su prekriveni naslagama miocena u čijem se kompleksu nalaze naslage različitih hidrogeoloških svojstava. Među starije naslage miocena svrstavaju se litomamnijski vapnenci i pješčenjaci badenske starosti i uglavnom slabe do osrednje propusnosti koji predstavljaju sekundarne vodonosnike na ovom području. Propusnost tih naslaga u cjelini ovisi o stupnju razlomljenosti i okršenosti stijenske mase. Mlađe stijene miocena (lapori, gline) slabo su propusne do nepropusne. S obzirom na to da su starije naslage miocena na površini terena u neposrednom slijevu termalnog izvorišta, uspostavljeno je prihranjivanje termalnog vodonosnika i s "hladnom" vodom. Prihranjivanje primarnog vodonosnika ostvaruje se na dijelovima terena gdje se dolomiti i vapnenci trijaske starosti nalaze na površini terena. Nakon infiltracije oborinske vode ona prodire u dublje dijelove vodonosnika gdje se uslijed duboke cirkulacije zagrijava i zatim izvire na strukturno-tektonski predisponiranim lokacijama kao što je to slučaj i s Tuheljskim toplicama.

Izvorište se sastoji od četiri uzlaznih izvora koji se pojavljuju na nekoliko mjesta (Slika 16):

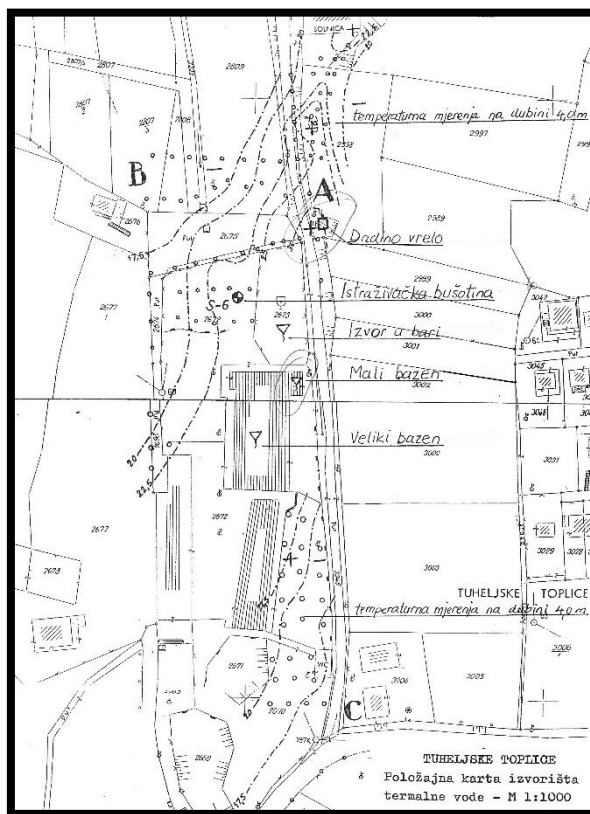
 *Dadino vrelo*

 *Vrelo u bari*

 *Veliki bazen* (Slika 17)

 *Mali bazen*

Među njima najvažniji su *Dadino vrelo* i *Mali bazen* jer su kaptirani.



Slika 16. Prostorni raspored izvora na području Tuheljskih toplica (preuzeto Mayer et al., 1997)



Slika 17. Izvor Veliki bazen (foto: I. Bobovčki)

4.1.7. Varaždinske toplice

Varaždinske toplice spadaju među najveće, najpoznatije i najiskorištenije termalne vode u Hrvatskoj. Vuković (1962) i Malez (1983) našli su pouzdane dokaze da su ljudi boravili u

okolici termalnih izvora još u paleolitiku. Arheološka istraživanja su utvrdila da su toplice koristili Rimljani od 1. do 3. st.n.e. te su ih nazivali *Aquae Jassae*. U vrijeme cara Konstantina toplice su bile vjersko, kulturno i gospodarsko središte. U njima se odvijala zdravstveno-turistička djelatnost. Teško je rekonstruirati prošlost toplica nakon propasti Rimskog Carstva sve do 1181. godine kada su se gradovi Varaždin i Zagreb Kaptol sporili za vlasništvo. Toplice su pripale Zagreb Kaptolu te su 1838. godine postale moderno lječilište sa stalnim liječničkim nadzorom.

Glavni termalni izvor, Klokot, korišten je od doba Rimljana do 1960. godine, a uz njega postoje i još tri manja (Slika 18). Danas se termalna voda crpi iz dvije bušotine pored glavnog izvora. Termalna voda se koristila za zagrijavanje staklenika za uzgoj ruža i drugog bilja krajem 1980-ih. Zahvaljujući bogatstvu termalnih voda, grad Varaždinske Toplice danas sadrži dva veća hotela, od kojih je hotel Minerva ujedno i specijalna bolnica za medicinsko liječenje.

Temperatura vode varira između 56,5°C i 57,5°C dok izdašnost iznosi od 45 do 50 L/s. Termalna voda se pojavljuje u brečiranim dolomitima koji su prekriveni klastičnim sedimentima (Šimunić, 2008).



Slika 18. Terme Varaždinske toplice. (Foto: D. Šolaja)

4.2. Zagrijavanje termalnih voda

Teritorij Republike Hrvatske je u geološkom smislu podijeljen na dva dijela: na sjeveroistoku teritorija nalazi se Panonski bazen, a na jugozapadnom dijelu Dinaridi. Sjeveroistočni dio teritorija RH predstavlja jugozapadnu granicu Panonskog bazenskog sustava kojeg karakterizira visoki geotermalni gradijent koji u prosjeku iznosi 0,049 °C/m i visoki površinski toplinski tok 76 mW/m² (EIHP, 2018). Dok područje Dinarida ima nizak geotermalni gradijent, a u prosjeku iznosi 0,025 °C/m i prosječni površinski toplinski tok 29 mW/m² (EIHP, 2018). Razlika je posljedica dubine do Mohorovičićevog diskontinuiteta (Moho), granice između Zemljine kore i plašta. Na području Dinarida dubina do Moho-a varira od 32 do 46 km, a na području Panonskog bazena od 22 do 27 km (Šumanovac, 2010). Obzirom da se konvekcijom iz plašta toplina prenosi učinkovitije nego u kori, područja gdje je plašt bliže površini imat će veći toplinski tok.

Geotermalni gradijent je direktno proporcionalan toplinskom toku, i obrnuto proporcionalan toplinskoj vodljivosti, koja se mijenja s dubinom, jer se s dubinom mijenja i gustoća stijene, a izračunava se prema formuli:

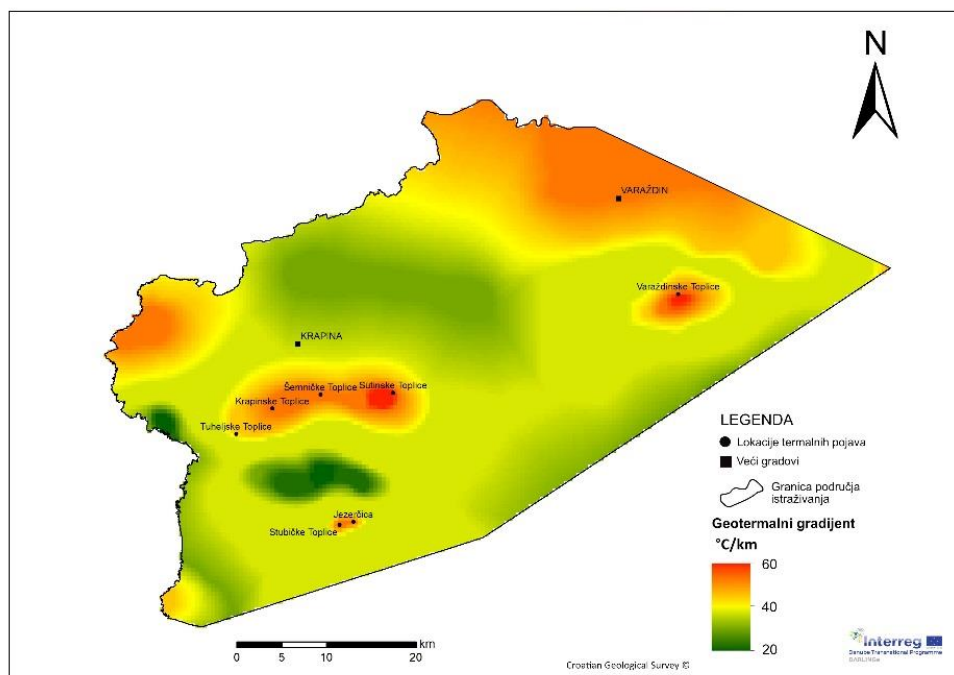
$$G_t = \frac{T - T_0}{H} = \frac{q}{\lambda} \left[\frac{K}{m} \right]$$

Gdje je: T – temperatura izmjerena na određenoj dubini, (K)

T₀ – srednja godišnja temperatura, (K)

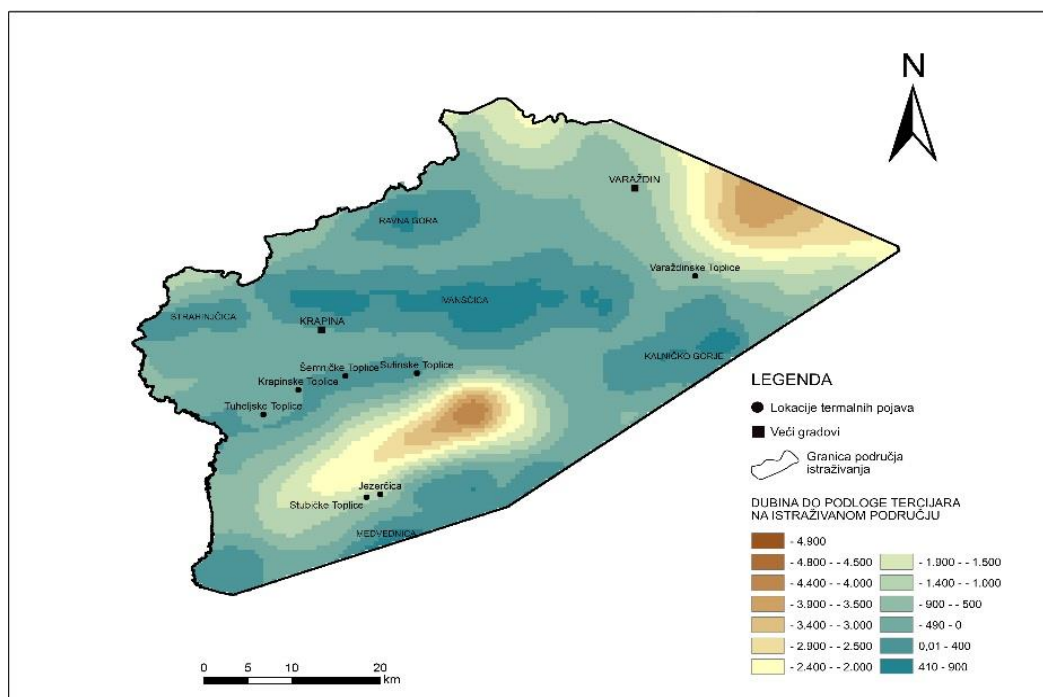
H – dubina na kojoj je mjerena temperatura, (m)

Na temelju bušotinskih podataka na području istraživanja izrađena je karta geotermalnog gradijenta (Slika 19). Svi lokaliteti opisani u Poglavlju 4 se nalaze na području gdje geotermalni gradijent prelazi 40 °C/km, s time da Varaždinske i Sutinske toplice se nalaze na području gdje geotermalni gradijent iznosi do 60 °C/km.

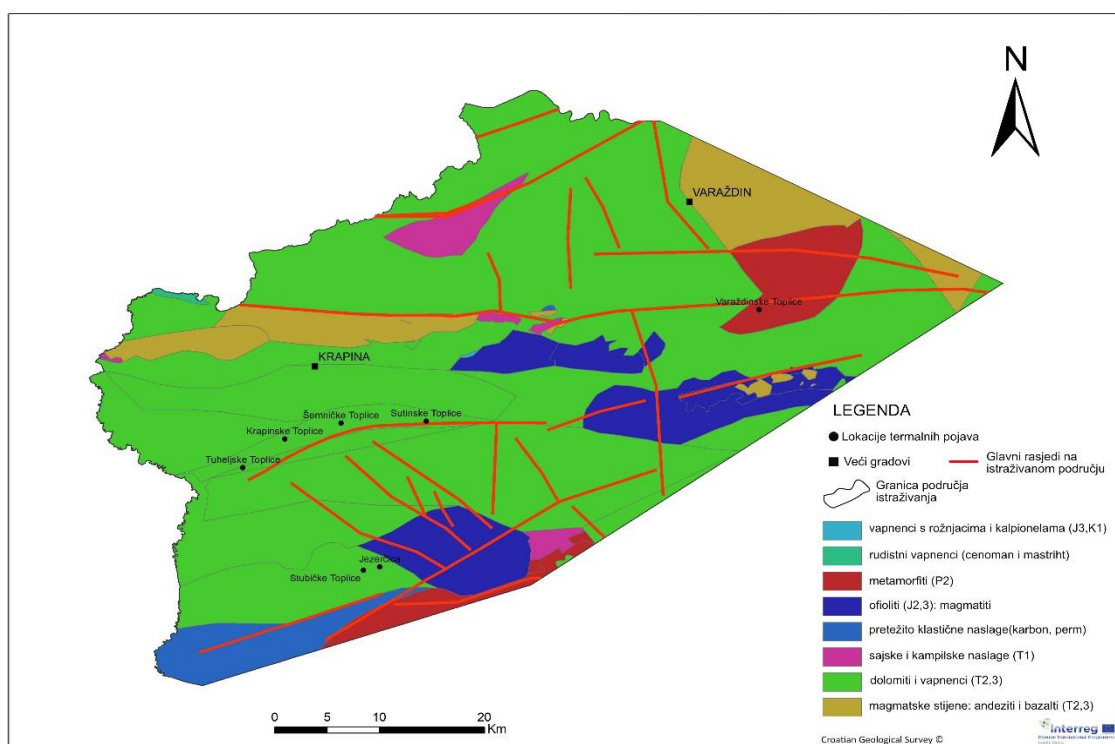


Slika 19. Karta geotermalnog gradijenta istraživanog područja (preuzeto sa: Hrvatski geološki institut, DARLINGe projekt)

Uz kartu geotermalnog gradijenta načinjene su karte dubine do „Podloge Paleogena“ i shematizirana karta geologije "Podloge Paleogena" (Slike 20 i 21). Stijene mezozoika čine izdanke gora Hrvatskog zagorja. Također, za svaki lokalitet s termalnim pojavama, razmatrana dubina ne prelazi ispod -1000 m nadmorske visine. Uz izuzetak Varaždinskih toplica čiju podlogu čine metamorfiti Temelnog gorja, ostale termalne pojave se nalaze na trijaskim dolomitima, odnosno trijaski dolomiti čine podlogu, vodonosne stijene te izdanke na površini (Slika 21). Temeljno gorje u užem smislu čine magmati i metamorfiti, najčešće paleozojske starosti te se u bušotinama označava oznakom – Tg (Malvić & Saftić, 2008).



Slika 20. Dubina do „Podloge Paleogena“ (preuzeto sa: Hrvatski geološki institut, DARLINGe projekt)



Slika 21. Shematizirana karta geologije „Podloge Paleogena“ (preuzeto sa: Hrvatski geološki institut, DARLINGe projekt)

5. Materijali i metode istraživanja

Laboratorijske metode koje su korištene u ovom radu su: ionska kromatografija (mjerjenje koncentracije aniona i kationa), određivanje hidrogenkarbonatnih iona volumetrijskom metodom te mjerjenje omjera stabilnih izotopa vodika-2 i kisika-18 pomoću laserske spektrometrije.

Uzorci su uzimani sa sedam lokacija. Na području terma Jezerčice uzorci su uzeti iz bušotine u blizini samih termi. Na području Krapinskih toplica uzeti su uzorci vode iz Pučke kupelji te se in situ mjerila pH vrijednost, električna vodljivost te temperatura vode. Uzorci vode Tuheljskih toplica uzeti su iz Vrela Bari. Uzorci vode iz Stubičkih toplica uzeti su iz aktivne bušotine, a uzorci vode iz Šemničkih ih neaktivne bušotine. Uzorci vode Sutinskih toplica uzeti su iz velikog izvora, dok su uzorci vode iz Varaždinskih uzeti iz bušotine B1. Temperature termalnih voda su mjerene na ušću bušotine odnosno u točki izviranja ako je u pitanju izvor.

5.1. Ionska kromatografija

Ionska kromatografija je analitička tehnika koja omogućuje detekciju smjese aniona i kationa te je zbog toga često korištena tehnika pri određivanju kemijskog sastava vode i kontrole kvalitete voda. Ioni koji se najčešće određuju ionskom kromatografijom su litij, kalij, natrij, magnezij, kalcij, fluorid, klorid, sulfat, nitrit, nitrat, fosfat. Prilikom izvođenja ove analize potrebne su male količine uzorka, svega 5 mL. Uzorak se najprije filtrira kroz poiesterski filter 0,20 µm. Injektiranjem, uzorak ulazi u tok eluensa, nakon čega putuje dalje nošen strujom pokretne faze do kolone. Unutar kolone dolazi do razdvajanja sastojaka uzorka. Uzorak zatim prolazi kroz supresor u kojemu se smanjuje pozadinski šum i pojačava signal samog analita unutar kojeg je detektor odziva koji skuplja i obrađuje signal u računalnoj jedinici. Prilikom izrade ovog diplomskog rada korišten je ionski kromatograf tvrtke Dionex koji simultano mjeri iz jednog uzorka anione i katione (Slika 22).



Slika 22. Dionex ICS 5000 ionski kromatograf

5.2. Određivanje hidrogenkarbonatnih iona volumetrijom

Titracija je volumetrijski postupak kojim se mjerenjem volumena dodanog reagensa određuje količina neke otopljene tvari. Otopljena tvar kemijski reagira s otopinom reagensa točno poznate koncentracije. Kraj titracije čini nagla promjena nekog svojstva titrirane otopine, u ovom slučaju radi se o nagloj promjeni boje. Količinu otopljenih tvari u uzorku možemo izračunati na temelju poznatih vrijednosti volumena i koncentracije reagensa koji se koristi za izvođenje volumetrijske analize. Taj postupak možemo prikazati formulom:

$$n(\text{tvari}) = V(\text{standardne otopine}) \times c(\text{reagensa u otopini})$$

Gdje je: n – množina tvari, (mol)

V – volumen otopine, (L)

c – koncentracija reagensa u otopini, (mol/L)

Da bismo obavili volumetrijsko određivanje potrebno je najprije pripremiti uzorke. Pomoću menzure odmjereno je 100 ml uzorka koje je zatim preliveno u Erlenmayerovu tikvicu. Uzorku je dodan fenolftalein i bromkrezol zeleno te se laganim miješanjem postiže promjena boje tekućine u zelenu. Pomoću titratora dodane su kapljice standardne otopine 1.6 N H_2SO_4 uz lagano miješanje. Kada je otopina naglo promijenila boju u ružičastu s titratora je očitana volumen standardne otopine koji se uvrštava u navedenu formulu. Volumetrijskom metodom određen je hidrogenkarbonatni ion (HCO_3^-).

5.3. In situ mjerenja

Prije uzimanja uzoraka, "in situ" su izmjereni sljedeći pokazatelji: zasićenosti vode kisikom (O_2), pH, električna vodljivost podzemne vode (EC) te temperatura (T). Mjereni su pomoću multiparametarske sonde tvrtke WTW. Nakon mjerenja fizikalno-kemijskih pokazatelja podzemne vode, uzeti su uzorci i to u plastične boce od 500 mL za potrebe analiza osnovnih aniona i kationa, a za potrebe analiza omjera stabilnih izotopa deuterija i kisika-18, uzorci su uzeti u plastične bočice od 50mL.

Vrijednost pH predstavlja negativan logaritam koncentracije/aktiviteta vodikovih iona - $\log[H^+]$. Određena je odnosom koncentracija hidrogenkarbonatnog iona, HCO_3^- , karbonatnog iona CO_3^{2-} i nedisocirane karbonatne kiseline H_2CO_3 (Šturlan, 2017). U jako kiselim vodama ($pH < 4$), HCO_3^- i CO_3^{2-} ioni nalaze se u tragovima ili ih gotovo i nema, no u vodama istraživanog područja koju karakterizira skoro neutralan pH pretežito prevladavaju hidrogenkarbonati, što je vidljivo iz svih kemijskih analiza u tablicama i sukladno karbonatnoj ravnoteži u prirodnim vodama.

Električna vodljivost (EC) vode je sposobnost vode da provodi električnu energiju. Uvjetovana je prisustvom iona, njihovom ukupnom koncentracijom, njihovim valencijima te temperaturom vode (Bradarić, 2015).

Sadržaj kisika u vodi važan je zbog njegova utjecaja na redoks reakcije, upotrebe kao kvalitativnog indikatora Eh i općenite potrebe za dodavanje kisika u zonu organskog onečišćenja da bi se stvorili aerobni uvjeti. U temperaturnim područjima između $0^\circ C$ i $35^\circ C$ voda u dodiru sa zrakom ima masenu koncentraciju otopljenog kisika između 14,7 i 7 mg/L (Levačić, 1997). Na temelju sadržaja kisika pokušat će se utvrditi prihranjivanje vodonosnika oborinskom vodom. Zbog visoke temperature vode, iznad $50^\circ C$, sonda nije mogla izvršiti mjerenja na području Varaždinskih i Stubičkih toplica.

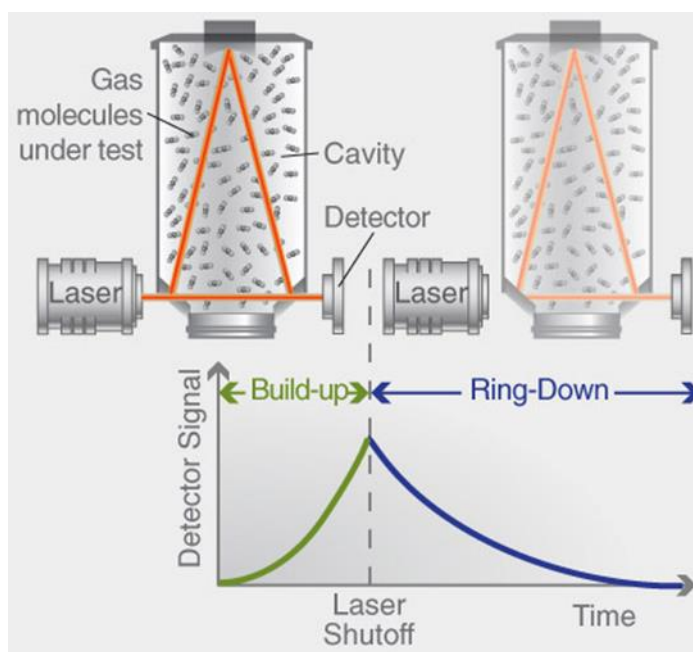
5.4. Omjer stabilnih izotopa deuterija i kisika-18

Za potrebe ovog rada korišten je laserski spektrometar tvrtke Picarro L2130i (Internet izvor 18), koji omogućava simultano mjerenje omjera stabilnih izotopa kisika-18 i deuterija u vodenim uzorcima (Slika 23a). Koristi CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) tehnologiju. Tipičan CRDS sistem sastoji se od lasera koji osvjetljuje optičku šupljinu visoke refleksije, koja se sastoji od dva ili više zrcala. Picarro spektrometar koristi trozrcalnu šupljinu (Slika 23b) kako bi podržao konstantni val svjetlosti. Time se omogućuje dominantnost signala u odnosu na pozadinski šum koji je karakterističan za dvozrcalne

šupljine. Kada laser postigne rezonanciju s optičkom šupljinom, unutar šupljine dolazi do povećanja intenziteta svjetlosti uzrokovanog interferencijama. Laser prestaje s emitiranjem kako bi fotodetektor mogao izmjeriti intenzitet svjetlosti koji se smanjuje eksponencijalno prestankom rada lasera. Ukoliko se unutar optičke šupljine nalazi tvar koja apsorbira svjetlost, vrijeme potrebno da bi se smanjio intenzitet svjetlosti proporcionalno je vremenu koje je potrebno tvari unutar šupljine da apsorbira svjetlost. CRDS sistem mjeri vrijeme potrebno da se intenzitet svjetlosti smanji za $1/e$ od inicijalnog intenziteta. To vrijeme se koristi kako bi se izračunala koncentracija tvari koja se nalazi unutar optičke šupljine (Internet izvor 19).



a)



b)

Slika 23. a) Laserski spektrometar L2130i tvrtke Picarro ; b) princip mjerenja

Kemijski elementi u prirodi nalaze se kao smjesa više vlastitih izotopa. Izotopi su atomi istog kemijskog elementa, no različite mase, a razlikuju se po broju neutrona u jezgri. Prema stabilnosti jezgre razlikuju se stabilni i radioaktivni izotopi. Jezgra stabilnih izotopa se ne mijenja s vremenom, suprotno jezgri radioaktivnih izotopa na koju djeluje radioaktivni raspad. Radioaktivni izotopi pojedinih elemenata spontano se raspadaju emitirajući pritom energiju u obliku alfa, beta i gama zračenja i radioaktivne čestice pri čemu dolazi do nastanka novih izotopa..

Sastav stabilnih izotopa podzemnih voda mijenja se geološkim, litološkim, kemijskim, biokemijskim, ekološkim i klimatološkim čimbenicima. Od stabilnih izotopa za geokemiju podzemnih i geotermalnih voda važni su izotopi vodika ^1H (protij), ^2H (deuterij), kisika ^{16}O i ^{18}O i ugljika ^{12}C i ^{13}C . Koncentracije stabilnih izotopa izražavaju se kao omjer težih izotopa u odnosu na sadržaj lakših ($^2\text{H}/^1\text{H}$ ili $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) unutar uzorka u usporedbi s omjerom standarda. Rabi se veličina δ ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$), a prikazuje relativno odstupanje omjera izotopa u nekom uzorku vode, od omjera u standardnom uzorku vode, izraženo u promilima. Za izotopne odnose $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ određen je međunarodni standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) (Intertnet izvor 20).

Omjer stabilnih izotopa kisika $\delta^{18}\text{O}$ i vodika $\delta^2\text{H}$ u prirodnim uvjetima varira. Ovisi o više čimbenika kao što su: nadmorska visina, geografska širina, godišnje doba, količina oborina, evaporacija i efektu kontinenta (s nadmorskom visinom raste udio lakših izotopa u oborinama).

Ustanovljena linearna zavisnost između sadržaja stabilnih izotopa kisika i vodika u oborinama omogućuje utvrđivanje hidrodinamičkih uvjeta. Naime, omjeri stabilnih izotopa primjenjuju se u hidrogeologiji i hidrogeokemiji kod istraživanja podzemnih vodnih veza, za utvrđivanje porijekla vode, područja prihranjivanja i brzine izmjene vode u vodonosnicima, za područja napajanja i pražnjenja vodonosnika itd. (Šturlan, 2017). Takve interpretacije temelje se na usporedbi sa SMOW standardom izotopnog uzorka, a to je oceanska voda na dubini > 40 m. Unatoč definiciji koja uključuje termin „oceanska voda“, ne odnosi se na morsku nego na „čistu“ vodu određenog izotopnog sastava (Bačani i Vlahović, 2012).

Masena spektrometrija je proces kojim se mjeri odstupanje omjera težeg izotopa od lakšeg. U svjetskim oborinama, ustanovljen je linearni odnos između $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$, a prikazuje se jednadžbom pravca

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10 \quad (1)$$

koji se naziva GMWL - globalni pravac meteorske vode. Za praktičnu primjenu u hidrološkim i hidrogeološkim istraživanjima koristi se pravac oborinske vode dobiven za točno određeno područje, primjerice nekog sliva (LMWL – lokalni pravac meteorske vode). Odstupanja izotopnog sastava podzemnih i površinskih voda od tog pravca može ukazivati na izotopne izmjene u vodonosniku, miješanje voda različitog porijekla, povećanu evaporaciju stajaćica ili na druge procese. Pravac oborinske vode dobije se na osnovu dugotrajnog mjerenja sadržaja stabilnih izotopa u mjesečnim kompozitnim uzorcima oborina na nekom području, obično na meteorološkim postajama. Za područje istraživanja korišten je Varaždinski LMWL koji glasi $\delta D = 7,56\delta^{18}O + 5,33$ (Slika 27).

5.5. Piperov dijagram

Hidrokemijski facijesi posljedica su kemizma meteorske vode, interakcije vode i vodonosnika (e.g. izmjena kationa) te vremenu koje je podzemna voda provela unutar vodonosnika. Postoje dva opća procesa koja uvjetuju sastav i količinu otopljene tvari u podzemnoj vodi: otapanje karbonata te trošenje silikata (Garrels & MacKenzie, 1971). Kemizam podzemne vode ovisi o brzini trošenja koliko i o grubom kemizmu matriksa. Meybeck (1987) napominje kako je brzina trošenja vapnenca i dolomita brža 80 puta, odnosno 12 puta za dolomit, od trošenja silikata.

Za prikazivanje sastava vode u hidrogeologiji se najčešće koristi Piperov dijagram (Slika 26). Izgledom se sastoji od dva dijagrama u obliku trokuta te jednog dijagrama u obliku romba. Unutar lijevog trokuta nalaze se postotni udijeli najvažnijih kationa - Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ i K^+ . Unutar desnog trokuta nalaze se postotni udijeli najvažnijih aniona – Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- i CO_3^{2-} . Između njih je smješten dijagram oblika romba na čijim se suprotnim stranicama nalaze sume postotnih udijela aniona i kationa. Sastav nekog uzorka vode određuju dvije točke – jedna u trokutu kationa, druga u trokutu aniona. Njima se određuje anionski i kationski facijes vode, odnosno tip mineralizacije.

5.6. Geotermometrija

Geotermometri su kemijski pokazatelji s kojima se procjenjuje originalna temperatura termalne vode u vodonosniku. Postoje dvije vrste geotermometra: (i) kvarcni - SiO_2 koji se baziraju na ovisnosti topljivosti minerala o temperaturi; te (ii) ionski koji se baziraju na izmjenjenim ionima pri određenim temperaturama. Da bi se geotermometrijske jednadžbe mogle primijeniti potrebno je zadovoljiti sljedeće uvjete: da se termalne vode ne miješaju

pri izlasku na površinu te da nema taloženja mineralnih faza. Međutim ovakvi idealni uvjeti rijetko su prisutni u prirodi te se geotermometre treba oprezno koristiti.

U radu je primjenjeno svega par metoda zbog toga što su ionski geotermometri u sustavima kakav je u Hrvatskom zagorju dosta nepouzdati zbog toga što dolazi do taloženja pojedinih minerala. U obzir su uzeti kvarcni, Na-K, K-Mg i kalcedon geotermometri. Jednadžbe navedenih termometara glase:

<i>Geotermometar</i>	<i>Jednadžba (t u °C)</i>	<i>Opseg (°C)</i>	<i>Izvor</i>
<i>Kvarc</i>	$\frac{1309}{5.19 - \log S} - 273.15$	25 – 250	<i>Fournier (1977)</i>
<i>Na – K</i>	$\frac{1217}{1.438 + \log \left(\frac{Na}{Ka}\right)} - 273.15$		<i>Fournier (1979)</i>
<i>Kalcedon</i>	$\frac{1049}{4.69 - \log S} - 273.15$	0 – 250	<i>Fournier (1977)</i>
<i>Na – K</i>	$\frac{1390}{1.750 - \log \left(\frac{Na}{Ka}\right)} - 273.15$		<i>Giggenbach et. al (1988)</i>
<i>K – Mg</i>	$\frac{4410}{14.0 + \log \left(\frac{K^2}{Mg}\right)} - 273.15$		<i>Giggenbach (1988)</i>

6. Rezultati i rasprava

Rezultati mjerenja koncentracija osnovnih aniona i kationa i omjera stabilnih izotopa deuterija i kisika-18 prikazani su tablicama 1, 2, 3 i 4.

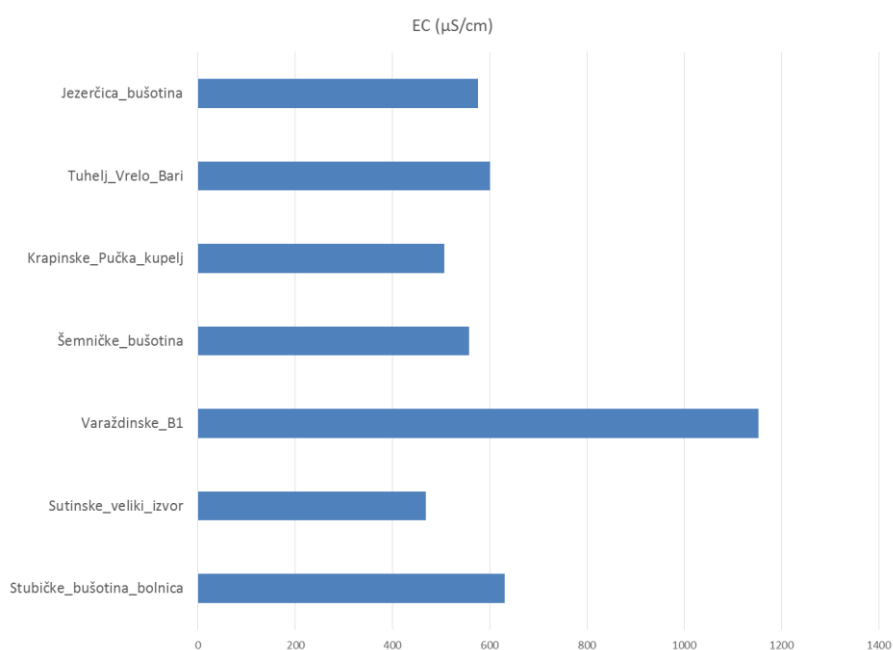
Mjerene temperature vode kreću se u intervalu od 31,4°C do 58,9°C s najvećom zabilježenom u Varaždinskim toplicama, a najnižom temperaturom u Tuheljskim (Tablica 1). Prema temperaturnoj klasifikaciji geotermalnih voda prema Kovačiću i Perici (1998), u hipotermalne vode ubrajamo vodu Tuheljskih toplica, Šemničkih toplica te Sutinskih toplica, dok voda Krapinskih toplica, Stubičkih toplica i Varaždinskih pripadaju hipertermalnih vodama.

Mjerene vrijednosti pH kreću se u intervalu od 6,3 do 7,57 gdje najnižu vrijednost mjere Varaždinske toplice, a najvišu Sutinske toplice. Varaždinske toplice pokazuju pH vrijednost blago kiselih voda, a sve druge mjerene termalne vode pokazuju vrijednost bazičnih, odnosno alkalnih. Vrijednost pH najvjerojatnije je uvjetovana otapanjem plinova koji ulaze u vodonosni sustav te otapanjem karbonata. Termalne vode Varaždinskih toplica imaju vrlo visoke koncentracije otopljenog sumporovodika (Marković et al., 2012) te je zbog toga niska pH-vrijednost.

Tablica 1. Rezultati "in situ" mjerenja: električne vodljivosti, pH vrijednosti, temperature te sadržaja kisika

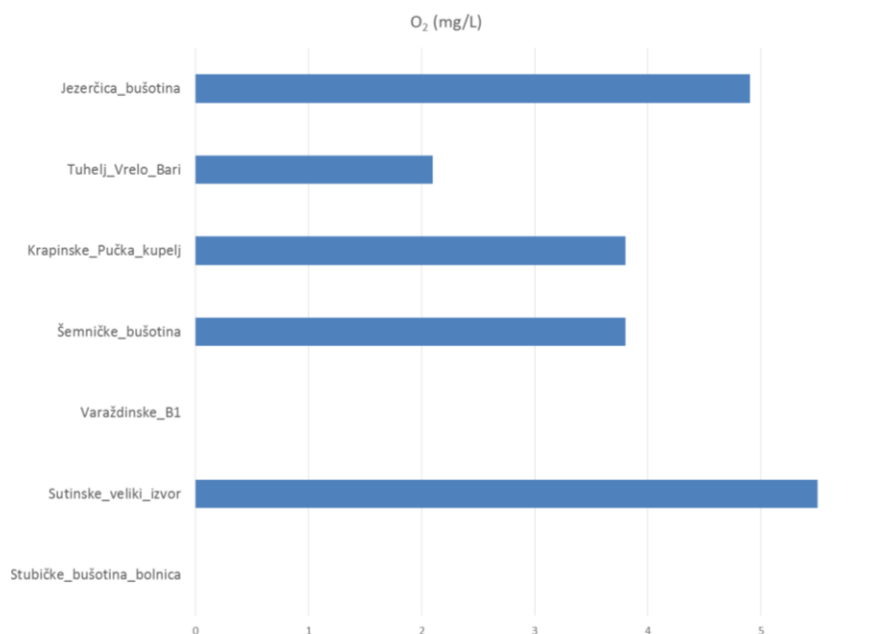
Mjesto	Datum	EC ($\mu\text{S/cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	O ₂ (mg/L)
Stubičke bušotina bolnica	22.02.2018.	601	56,1	7,18	
Sutinske_ veliki_ izvor	16.05.2018.	469	31,7	7,57	5,5
Varaždinske B1	17.05.2018.	1152	58,9	6,3	
Šemničke bušotina	17.05.2018.	558	32,3	7,38	3,8
Krapinske_ Pučka_ kupelj	18.05.2018.	506	40,5	7,43	3,8
Stubičke bušotina bolnica	18.05.2018.	631	55,4	7,25	
Tuhelj_ Vrelo_ Bari	22.05.2018.	600	31,4	7,33	2,1
Jezerčica bušotina	22.05.2018.	576	38,2	7,38	4,9

Najviša vrijednost EC izmjerena je u Varaždinskim toplicama od 1152 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dok je najniža izmjerena u Sutinskim toplicama – 469 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ostale lokacije – Stubičke toplice, Šemničke toplice i Tuheljske toplice mjere ugrubo približne vrijednosti, dok Krapinske toplice mjere nešto nižu vodljivost od 506 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Slika 24). Izmjerene razine električne vodljivosti uz ionske koncentracije idu u prilog hipotezi o trijaskim karbonatima kao glavnim vodonosnicima (Marković et al, 2015). Veće vrijednosti električne vodljivosti prisutne su na području vodonosnika veće topljivosti, kao što su karbonatne stijene, za razliku od silikatnih. Vode koje sadrže veće koncentracije otopljenih plinova kao što su CO_2 i H_2S utječu na veću topljivost stjenske mase te ujedno imaju veće vrijednosti električne vodljivosti. Također, viša temperatura te diskontinuiteti duž vodonosnika olakšavaju topljivost stjenske mase i utječu na višu razinu električne vodljivosti.



Slika 24. Grafički prikaz izmjerene električne vodljivosti istraživanog područja

Izmjerene koncentracije otopljenog kisika ukazuju na prihranjivanje vodonosnika oborinskom vodom. Zbog visoke temperature vode, iznad 50°C , sonda nije mogla izvršiti mjerenja na području Varaždinskih i Stubičkih toplica. Najveća koncentracija otopljenog kisika izmjerena je na izvoru Sutinskih toplica te iznosi 5,5 mg/L, dok je najniža koncentracija izmjerena u vrelu Bari na području Tuheljskih toplica – 2,1 mg/L (Slika 25)



Slika 25. Grafički prikaz izmjerenih vrijednosti kisika (mg/L) istraživanog područja

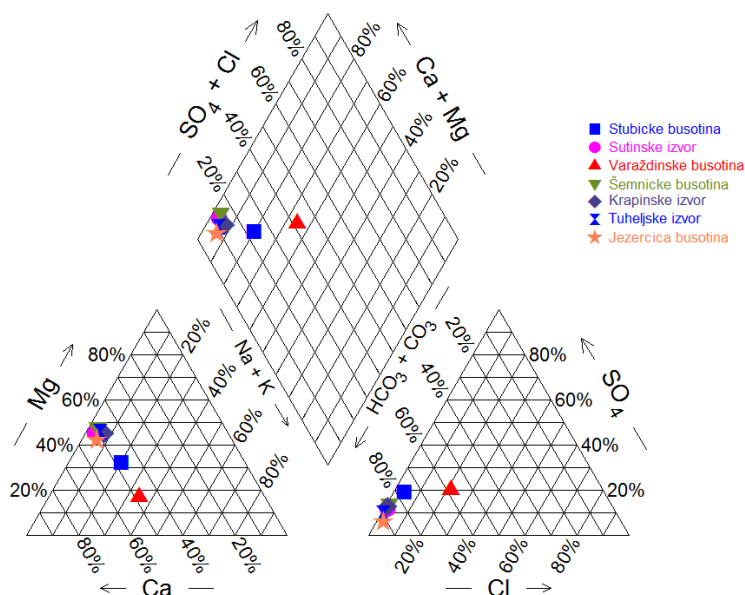
Tablica 2. Udio kationa Ca²⁺ (mEq/L), Mg²⁺ (mEq/L), Na⁺ (mEq/L) i K⁺ (mEq/L) u vodama istraživanog područja

Mjesto	Datum	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Stubičke bušotina bolnica	22.02.2018.	68,9	30,2	12,7	5,5
Sutinske_veliki_izvor	16.05.2018.	52,8	28,1	3,4	1,8
Varaždinske B1	17.05.2018.	109,7	23,1	82,7	13,6
Šemničke bušotina	17.05.2018.	59,3	34,9	3,6	1,7
Krapinske_Pučka_kupelj	18.05.2018.	53,5	30,6	8,1	2,7
Stubičke bušotina bolnica	18.05.2018.	63,2	25,7	26,2	7,5
Tuhelj_Vrelo_Bari	22.05.2018.	64,8	36,7	6,8	2,1
Jezerčica bušotina	22.05.2018.	69,6	33,7	8,5	1,2

Tablica 3. Udio aniona HCO₃⁻ (mEq/L), Cl⁻ (mEq/L) i SO₄²⁻ (mEq/L) istraživanog područja

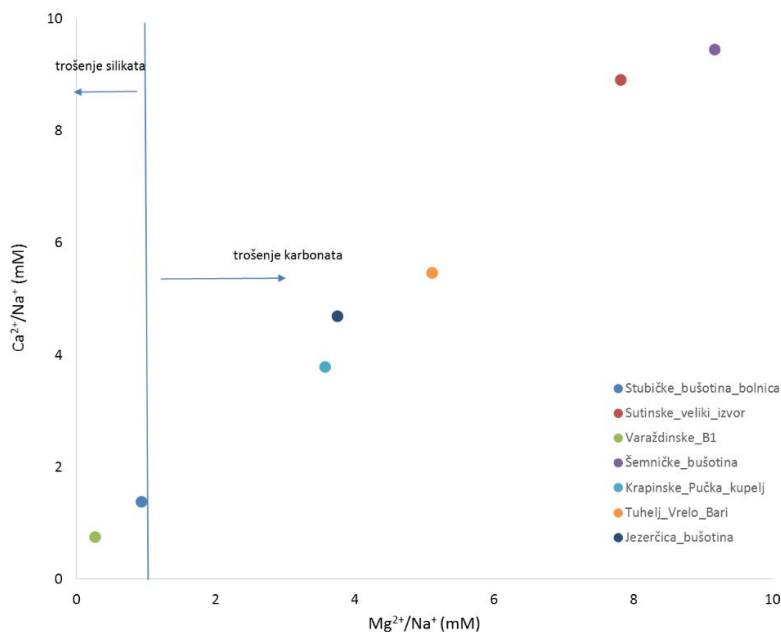
Mjesto	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Stubičke bušotina bolnica	320	25,2	63
Sutinske_veliki_izvor	260	2,8	27
Varaždinske B1	423	93	113
Šemničke bušotina	328	2,5	42
Krapinske_Pučka_kupelj	303	2,4	35
Stubičke bušotina bolnica	340	11,5	66
Tuhelj_Vrelo_Bari	380	2,8	32
Jezerčica bušotina	370	6,5	18

S obzirom na većinski ionski sastav, termalna voda Varaždinskih toplica pripada NaCaMg-HCO₃SO₄ tipu mineralizacije. Stubičke toplice pripadaju CaMgNa-HCO₃SO₄ tipu mineralizacije, dok termalne vode Tuheljskih, Krapinskih, Sutinskih, Šemničkih toplica te Jezerčice pripadaju CaMg-HCO₃ tipu mineralizacije (Marković et al., 2015).

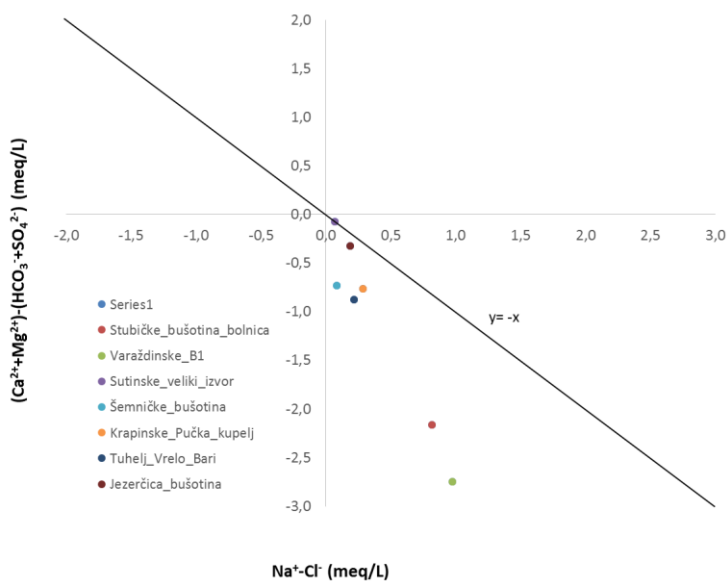


Slika 26. Piperov dijagram glavnih ionskih sastojaka termalnih voda

Kemizam podzemnih voda istraživanog područja uvjetovan je trošenjem karbonatnih stijena (Slika 27a). Kemizam termalnih voda Varaždinskih i Stubičkih toplica također je uvjetovan topljenjem karbonata. Međutim, bivarijantni mješoviti dijagram Ca²⁺/Na⁺ - Mg²⁺/Na⁺ stavlja uzorke termalne vode Varaždinskih i Stubičkih toplica unutar domene trošenja silikata. To ukazuje da je unutar vodonosnika prisutno ispiranje silikatnih vulkanskih stijena. Isti taj dijagram ukazuje na otapanje karbonata u termalnim vodama Krapinskih, Tuheljskih, Sutinskih te Šemničkih toplica.



a)



b)

Slika 27. a) Molarni omjeri magnezijevih i kalcijevih iona u termalnim vodama; b) bivarijantni mješoviti dijagram $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$

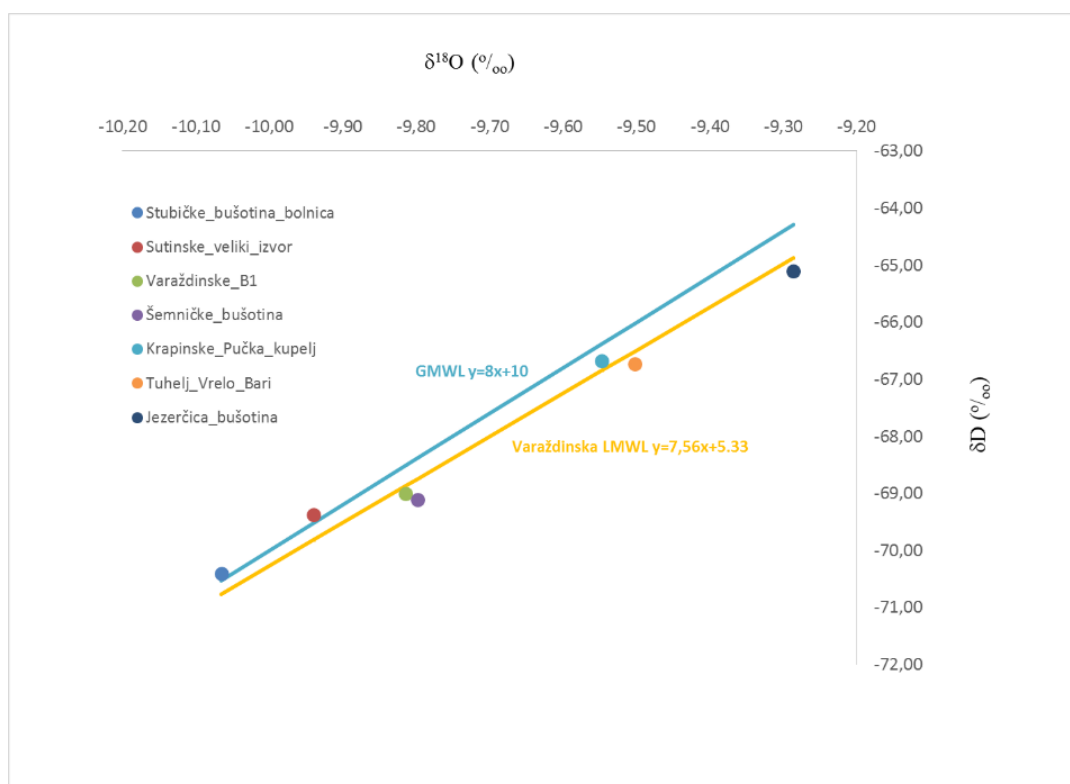
Utjecaj izmjene kationa procijenjen je bivarijantnim grafom ispravljenih bivalentnih kationa naprema Na^+ . Koncentracije bivalentnih kationa, Ca^{2+} i Mg^{2+} koje su mogle utjecati na reakciju izmjene ispravljene su oduzimanjem ekvivalentnih koncentracija HCO_3^- i SO_4^{2-} koje su mogle nastati otapanjem karbonata ili trošenjem silikata.

Slično tome, Na^+ koji je podrijetlom iz matriksa vodonosnika može se uzeti u obzir uz pretpostavku da su vrijednosti Na^+ kationa koji se nalaze u meteorskoj vodi uravnoteženi

koncentracijama Cl^- (McLean & Jankowski, 2000). Kako bi izmjena kationa unutar vodonosnika bila prisutna, pravac bivarijacije bi trebao imati vrijednost -1, odnosno $y = -x$ (Jankowski et al., 1998). S obzirom na mali broj uzoraka, sva mjerenja se nalaze na jednom dijagramu. Nagib pravca vrijednosti $a = -1.45$ ukazuje da postoji aktivna izmjena kationa u svim termalnim pojavama izuzev Varaždinskih i Stubičkih toplica gdje se vrši trošenje silikata.

Tablica 4. Izmjerene vrijednosti vodika-2 i kisika-18

Mjesto	Datum	$\delta^{18}\text{O}$ (o/oo)	δD (o/oo)
Stubičke bušotina bolnica	22.02.2018.	-11,48	-81,59
Sutinske veliki izvor	16.05.2018.	-9,94	-69,38
Varaždinske B1	17.05.2018.	-9,81	-69,00
Šemničke bušotina	17.05.2018.	-9,80	-70,11
Krapinske Pučka kupelj	18.05.2018.	-9,55	-67,68
Stubičke bušotina bolnica	18.05.2018.	-10,07	-70,40
Tuhelj Vrelo Bari	22.05.2018.	-9,50	-67,73
Jezerčica bušotina	22.05.2018.	-9,29	-65,11



Slika 28. Grafički prikaz pravca oborinske vode GMWL u usporedbi sa LMWL (Varaždinske toplice)

S obzirom da izmjerene vrijednosti leže na pravcu ili netom su ispod njega, može se zaključiti da se termalna voda Hrvatskog zagorja prihranjuje oborinskom vodom. Izvori termalnih voda mogu se grupirati s obzirom na hidrokemijske facijese, temperature, vrste podloge i druge faktore. Uzevši u obzir geografsku i geološku raspodjelu, Šemničke, Sutinske, Krapinske i Tuheljske toplice karakteriziraju temperature između 32°C i 40°C. Niže temperature u odnosu na temperaturu mjerenu u Varaždinskim i Stubičkim toplicama uzrokuju badenski litavci koji hlade vode na putu do površine. Također, karta do „Podloge Paleogena“ (Slika 21) jasno ukazuje da Varaždinske toplice leže izravno na metamorfita temeljnog gorja zbog toga je unutar vodonosnika prisutno silikatno trošenje. Termalna voda Stubičkih toplica čini hidrokemijski facijes sa karakteristikama i onog Varaždinskih toplica, kao i facijesa Krapinskih, Tuheljskih, Sutinskih i Šemničkih toplica. Unutar vodonosnika je prisutno i trošenje karbonata i silikata, temperature su iznad 50°C, voda je alkalna u odnosu na pH ispod 7 izmjeren u Varaždinskim toplicama.

Rezultati izračunatih temperatura dobiveni geotermometrijom dani su u Tablici 5. Zelenom bojom su označene izračunate temperature koje su vjerodostojnije, a narančastom bojom su označene izračunate temperature koje su precijenjene dok su plavom bojom označene podcijenjene/precijenjene vrijednosti.

Kao u slučaju autora Rman (2009), Allen et al. (2006), Fournier (1977), uspostavilo se da kvarcni geotermometar daje najvjerodostojnije rezultate, odnosno rezultate u skladu s kemijskim sastavom vode, izračunatim geotermijskim gradijentom i dubinom zalijeganja vodonosnika na području pojedinih termalnih pojava. Na-K geotermometar precjenjuje temperaturu zbog geokemijskih reakcija koje se odvijaju na putu kretanja vode prema površini. Također, baš zbog navedenih reakcija, kalcedonski geotermometar se također pokazao na pojedinim područjima vrlo nepouzdanim npr. u Sutinskim i Krapinskim toplicama. Isto tako, K-Mg geotermometar također se vrlo slično ponaša.

Tablica 5. Rezultati izračunatih temperatura geotermometara

	Kvarc (Fournier, 1977)	Kalcedon (Fournier, 1977)	Na-K (Fournier, 1977)	Na-K (Giggenbach, 1988)	K-Mg (Giggenbach, 1988)
Stubičke_bušotina_bolnica	101,9	72,0	341,1	333,0	34,4
Sutinske_veliki_izvor	53,9	21,5	436,8	412,9	64,5
Varaždinske_B1	127,1	99,4	274,6	275,4	22,8
Šemničke_bušotina	56,6	24,3	416,8	396,5	68,2
Krapinske_Pučka_kupelj	71,6	39,8	362,3	351,0	56,5
Tuhelj_Vrelo_Bari	64,2	32,1	351,5	341,8	64,0
Jezerčica_bušotina	53,7	21,3	258,7	261,4	76,0

7. Zaključak

Od sedam proučavanih lokaliteta, danas su aktivni: Jezerčica, Krapinske toplice, Stubičke, Tuheljske te Varaždinske toplice. Iz balneološkog aspekta sve navedene termalne vode čine poznata lječilišta te rekreacijske destinacije velike ekonomske vrijednosti.

Za pojavu termalnog izvora moraju postojati brojni strogo određeni geološko-strukturni i geomorfološki uvjeti. Hrvatsko zagorje je borano područje koje se sastoji od tri gorska niza te četiri antiklinalna niza između kojih se nalaze duboke sinklinale. S obzirom na provedena geološka istraživanja, istražna bušenja, kemijske analize te podatke iz literature, utvrđeno je da su sve termalne pojave na području istraživanog područja obnovljive i u stalnoj cirkulaciji. Voda se nakuplja u gorama sjeverne Hrvatske i to na područjima gdje na površini izdanjuju trijaski dolomiti i vapnenci te gornjobadske vapnenačke naslage.

Temperatura termalnih voda kreće se od 31,4°C do 58,9°C s najvećom izmjerenom temperaturom u Varaždinskim toplicama. Termalne vode su alkalne uz izuzetak Varaždinskih toplica koje ukazuju na blagu kiselost. U termalnim vodama gdje su bila moguća mjerenja koncentracije otopljenog kisika, rezultati mjerenja zajedno sa mjerenjem sadržaja stabilnih izotopa deuterija i kisika – 18 ukazuje na prihranjivanje oborinskom vodom. Ionskom sastavom termalna voda Varaždinskih toplica pripada NaCaMg-HCO₃SO₄ tipu mineralizacije. Stubičke toplice pripadaju CaMgNa-HCO₃SO₄ tipu mineralizacije, dok termalne vode ostalih lokaliteta pripada CaMg-HCO₃ tipu mineralizacije. Tip mineralizacije uz koncentracije glavnih aniona i kationa stavlja kemizam termalnih voda Jezerčice, Krapinskih, Sutinskih, Šemničkih i Tuheljskih toplica u područje trošenja karbonata. Takav kemizam termalne vode ukazuje na interakciju termalne vode sa karbonatnim matriksom trijaskih karbonata. Varaždinske toplice leže izravno na metamorfita temeljnog gorja zbog toga je unutar vodonosnika prisutno silikatno trošenje. Termalna voda Stubičkih toplica čini hidrogeokemijski facijes sa karakteristikama i onog Varaždinskih toplica, kao i facijesa Krapinskih, Tuheljskih, Sutinskih i Šemničkih toplica. Unutar vodonosnika je prisutno i trošenje karbonata i silikata.

Uzevši u obzir geografsku i geološku raspodjelu, niže temperature izmjerene u Krapinskim, Sutinskim, Šemničkim u Tuheljskim toplicama uvjetovane su prolaskom vode kroz badenske litavce na putu do površine. Upravo je to jedan od razloga nepouzdanosti podataka dobivenih izračunima Na – K, K – Mg i kalcedonskim geotermometrima. S

obzirom na trošenje karbonata kao glavni utjecaj na kemizam termalnih voda, kvarcni geotermometar dao je najpouzdanije rezultate.

8. Literatura

- 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
- Aničić, B. & Juriša, M. (1985): Osnovna geološka karta SFRJ, List Rogatec 1:100.000. Geol. zavod. Ljubljana. Geol. zavod. Zagreb, Sav. geol. zavod. Beograd.
- Avanić, R. (1997): Analiza facijesa srednjeg miocena jugoistočnog dijela Medvednice. Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu. Zagreb. 54
- Avanić, R. (2012): Litostratigrafske jedinice donjeg miocena sjeverozapadne Hrvatske. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu. Prirodoslovno-matematički fakultet. Zagreb. 162
- Avanić, R., Grgasović, T., Pavelić, D., Šimunić, Al. & Kovačić, M. (2000): Litostratigrafske jedinice donjeg trijasa na području Žumberka i Samoborske gore. 2. Hrvatski geološki kongres. Cavtat-Dubrovnik. Zbornik radova. Zagreb. 71–76
- Baćani, A. & Vlahović, T. (2012): Hidrogeologija Primjena u graditeljstvu. Sveučilište u Splitu. Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije. 335
- Bajza, Ž. (1998): Sutinske toplice resurs za turizam najviše kategorije. *Gazophilicum*. 1-2. Zagreb. 108–124
- Basch, O. (1983): Tumač Osnovne geološke karte SFRJ za list Ivanić Grad 1:100.000. Savezni geološki zavod. Beograd.
- Borovac, I. (2002): Veliki atlas Hrvatske. Mozaik knjiga. Zagreb. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu. Prirodoslovno-matematički fakultet. 479
- Bradarić, B. (2015): Kontrola kvalitete pitke vode. Završni rad. Sveučilište u Karlovcu. Karlovac. 53
- Ćorić, S., Pavelić, D., Rögl, F., Mandić, O., Vrabac, S., Avanić, R., Jerković, L. & Vranjković, A. (2009): Revised Middle Miocene datum for initial marine flooding of North Croatian Basins (Pannonian Basin System, Central Paratethys). *Geologia Croatica*. 62. 1. 31–43

- Dedić, Ž., Kruk, B., Kruk, Lj., Kovačević – Galović, E., Miko S., Crnogaj, S., Peh, Z. & Avanić, R. (2016): Rudarsko – geološka studija Krapinsko – zagorske županije. Hrvatski geološki institut. Zagreb. 323
- Dugački, Z. (1972): Geografija SR Hrvatske, knj. 2. Školska knjiga. Zagreb. 63–87.
- Energetski institut Hrvoje Požar (1998): Program korištenja geotermalne energije. Nacionalna i sveučilišna knjižnica. Zagreb. 76
- Fournier R.O. (1977): Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*. 5. 41–50
- Garrels, R.M. & MacKenzie, F.T. (1971): *Evolution of sedimentary rocks.*– Norton. New York. 303
- Gorjanović-Kramberger, D. (1904): O genezi Krapinskih Toplica. *Liečnički viestnik*. Zagreb. 225 – 227
- Grizelj, A. (2004): Mineraloške i geokemijske karakteristike gornjomiocenskih pelitnih sedimenata jugozapadnog dijela Hrvatskog zagorja. Magistarski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet. Sveučilište u Zagrebu. Zagreb. 118
- Jankowski, J., Acworth, R.I. & Shekarforoush, S. (1998): Reverse ion exchange in deeply weathered porphyritic dacite fractured aquifer system, Yass, NewSouth Wales, Australia. In: Arehart, G.B. & Hulston, J.R. (eds.): 9th Internat. Symp. water– rock interaction. Rotterdam. AA Balkema. 243–246
- Jenko, K. (1944): Stratigrafski i tektonski snošaj pliocena južnog pobočja Požeške gore i Kasonja brda. Hrvatski državni geološki zavod. Hrvatski državni geološki muzej. *Vjestnik* 2/3. Zagreb. 89–148, Zagreb.
- Kovačić, M. (2004): Sedimentologija gornjomiocenskih naslaga jugozapadnog dijela Panonskog bazena - Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu. Prirodoslovno-matematički fakultet. Zagreb. 203
- Kovačić, M. & Perica, R. (1998): Stupanj korištenja geotermalnih voda u Hrvatskoj (The level of thermal water utilization in Croatia – in Croatian). *Hrvatske vode*. 25. 355–361.
- Kurevija, T. & Golub, M. (2008): Iskorištavanje geotermijskih ležišta – skripta. Rudarsko – geološko – naftni fakultet. Zavod za naftno inženjerstvo. Zagreb. 92

- Levačić, E. (1997): Osnove geokemije vode – za geotehničare. Sveučilište u Zagrebu. Geotehnički fakultet. Varaždin. 248
- Malez, M. (1983): Razvoj kvartara, fosilnog čovjeka i njegovih materijalnih kultura na tlu sjeverne Hrvatske. Varaždinski zbornik. JAZU i Skupština općine Varaždin. Varaždin. 129–145
- Malvić, T. & Saftić, B. (2008): Dubinsko kartiranje – vježbe. Fakultetska skripta. Rudarsko geološko naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. Zagreb. 46
- Marković, T., Larva, O. & Mraz, V. (2012): Hidrogeokemijske značajke geotermalne vode na području julijevog parka u Daruvaru. Radovi Zavoda za znanstvenoistraživački i umjetnički rad u Bjelovaru. 6. Bjelovar. 127–136
- Marković, T., Borović, S. & Larva, O. (2015): Geochemical characteristics of thermal waters of Hrvatsko zagorje. *Geologia Croatica* 68/1. 67–77
- McLean, W. & Jankowski, J. (2000): Groundwater quality and sustainability in an alluvial aquifer, Australia. In: SILILO, O. (ed): XXX IAH congress on groundwater: past achievements and future challenges. A.A. Balkema. Rotterdam.
- Mesarić, M., Benčić, J., Bucić, P., Čačić, M., Veseli, M., Radaković, M., Gudac, I., Ivanek, I., Leljak, M., Hofman, M., Matijević, M., Mesarić, M., Stanić, D. & Stojak, J. (2018): Izvješće o stanju okoliša Krapinsko-zagorske županije za razdoblje 2014. do 2017. godine. Upravni odjel za prostorno uređenje, gradnju i zaštitu okoliša. Ires ekologija. Zagreb. 260
- Meybeck, M. (1987): Global chemical weathering from surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am. J. Sci.* 287. 401–428.
- Miholić, S. (1940): Kemijska analiza termalnih voda u Hrvatskom zagorju. Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti. 267. Zagreb. 195–215.
- Miholić, S. & Trauner, L. (1952): Mineralne vode u Hrvatskoj. Godišnjak. Balneološko-klimatološki institut NR Hrvatske. 1. Zagreb. 59–133
- Prelogović, E., Saftić, B., Kuk, V., Velić, J., Dragaš, M. & Lučić, D. (1998). Tectonic activity in the Croatian part of the Pannonian basin. *Tectonophysics*. V. 297(I 1-4). 283–290.
- Rman, N. (2009): Uporabnost ionskih geotermometrov na slovenskih termalnih vodah, *Geološki zbornik*, 20. Ljubljana 139–142.

- Šarin, A., Babić, Ž. & Raljević, B. (1979): Prilog poznavanju termalnih i mineralnih voda sjeverozapadne Hrvatske. IV. god. znanstveni skup Sekcije za primjenjenu geologiju, geofiziku i geokemiju, JAZU. Zagreb 173–185.
- Šegon, V. i Bardak S. (2014): Analiza potencijala drvene biomase iz šuma i brzorastućih nasada na području Krapinsko – zagorske, Zagrebačke i Karlovačke županije Regionalna energetska agencija Sjeverozapadne Hrvatske. Zagreb. 7–10.
- Šikić, K., Basch, O. & Šimunić, An. (1979): Tumač Osnovne geološke karte SFRJ za list Zagreb 1:100.000. Savezni geološki zavod. Beograd. 81.
- Šimunić, A. (1988): Sedimentno-petrografske analize uzoraka istražne bušotine St-3 u Stubičkim toplicama i s Nikolinog brda u Topuskom. Fond stručne dokumentacije HGI. Zagreb.
- Šimunić, A. (1992): Geološki odnosi središnjeg dijela Hrvatskog zagorja. Disertacija. Rudarsko geološko naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. Zagreb. 189
- Šimunić, A. (2008): Geotermalne i mineralne vode Republike Hrvatske. Zagreb. Hrvatski geološki institut. 343
- Šimunić, An., Pikija, M., Hećimović, I. & Šimunić, Al. (1981): Tumač Osnovne geološke karte SFRJ za List Varaždin 1:100.000. L 33-69. Institut geoloških istraživanja. Zagreb. Savezni geološki zavod. Beograd. 75.
- Šimunić, A. & Pamić, J. (1993): Geology and Petrology of Egerian-Eggenburgian andesites from the easternmost part of Periadriatic zone in Hrvatsko Zagorje (Croatia). *Acta Geologica Hungarica*. Budapest. 36/3. 315–330.
- Šimunić, An., Avanić, R., Šimunić, Al. & Hećimović, I. (1995): Litostratigrafska raščlamba donjomiocenskih klastita u Hrvatskom zagorju. 1. Hrvatski geološki kongres. Opatija. Zbornik radova (Proceedings). 2. 581–584
- Šimunić, An. & Šimunić, Al. (1997): Triassic Deposits of Hrvatsko Zagorje. *Geologia Croatica*, Vol. 50. No. 2. 243–247
- Šimunić An, & Hećimović, I. (2002): Termalne vode Sjeverne Hrvatske (Geneza i zaštita). Zbornik radova međunarodnog znanstvenog simpozija HAZUa. Zagreb – Varaždin. 307–324
- Šimunić, An. & Hećimović, I. (2006): Geološke osobitosti Hrvatskog zagorja. Muzeji Hrvatskog zagorja. Krapina. 55

Šturlan, I. (2017): Potencijalnost geotermalnog sustava Stubičkih Toplica. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu. Geotehnički fakultet. Varaždin. 53

Šumanovac, F. (2010): Lithosphere structure at the contact of the Adriatic microplate and the Pannonian segment based on the gravity modelling. *Tectonophysics*. V 485 1–4. 94–106.

Voyt, C. (1890): Mnjenje – Vrhu podijeliti se imajućeg štitnog okoliša za kupelj Varaždinske toplice, nalazeću se u kraljevini Hrvatskoj, županije Varaždinske u kotaru Novi Marof. Fond stručne dokumentacije HGI. Zagreb.

Vrsaljko, D., Pavelić, D., Miknić, M., Brkić, B., Kovačić, M., Hećimović, I., Hajek -Tadesse, V., Avanić, R. & Kurtanjek, N. (2006): Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Palaeoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt., (North Croatia). *Geologia Croatica*. 59. 1. 51–63

Vukasović, Ž. (1879): Pabirci iz zemljioslovja Dalmacije, Hrvatske i Slavonije. Rad JAZU-a. 46. Zagreb. 166–179

Vuković, S. (1962): Istraživanje paleolitskog lokaliteta – spilja Vilenica u godini 1962. Godišnjak gradskog muzeja Varaždin. Varaždin. 5 – 22

Popis internet izvora:

Internet izvor 1:

<https://www.energygroove.net/technologies/geothermal-energy/> 18.07.2019.

Internet izvor 2:

<http://www.unugtp.is/en/organization/what-is-> 18.7.2019

Internet izvor 3:

<http://www.unugtp.is> 18.07.2019.

Internet izvor 4:

<http://www.icgc.cat/en/Citizens/Learn/Geological-resources/Geothermics> 25.07.2019.

Internet izvor 5:

<https://www.dzs.hr/Hrv/censuses/census2011/results/censustabshtm.htm> 06.04.2019.

Internet izvor 6:

https://hr.wikipedia.org/wiki/Hrvatsko_zagorje 28.12.2018.

Internet izvor 7

https://meteo.hr/klima.php?section=klima_podaci¶m=k1&Grad=varazdin 28.07.2019.

Internet izvor 8:

http://meteo.hr/klima.php?section=klima_pracenje¶m=srednja_temperatura&Grad=vz_sred&Godina=2019

Internet izvor 9:

<http://webgis.hgi-cgs.hr/gk300/default.aspx> 15.02.2019.

Internet izvor 10:

<http://www.hgi-cgs.hr/> 28.12.2018.

Internet izvor 11:

<http://www.eihp.hr/wp-content/uploads/2017/07/Geothermal-Energy-Utilisation-Potential-in-Croatia-final-report.pdf> 04.01.2019.

Internet izvor 12:

<http://www.interreg-danube.eu/approved-projects/darlinge> 13.02.2019.

Internet izvor 13:

<http://terme-jezercica.hr> 18.07.2019.

Internet izvor 14:

<https://zagorjehealth.hr/clanice/specijalna-bolnica-za-medicinsku-rehabilitaciju-stubicke-toplice/> 18.07.2019.

Internet izvor 15:

<https://zagorjehealth.hr/clanice/specijalna-bolnica-za-medicinsku-rehabilitaciju-stubicke-toplice/> 18.07.2019.

Internet izvor 16:

https://www.turistplus.hr/hr/sutinske_toplice_zivot_i_njihova_smrt/2240/
18.07.2019.

Internet izvor 17:

<https://www.zagorje-international.hr/index.php/2017/07/13/sutinske-toplice-krapinske-mrzlice-i-semnicke-toplice-ostala-je-samo-lijepa-uspomena-na-minula-slavna-vremena>
25.07.2019.

Internet izvor 18:

[https://www.picarro.com/l2140 i isotope and gas concentration analyzer](https://www.picarro.com/l2140-i-isotope-and-gas-concentration-analyzer)

25.07.2019.

Internet izvor 19:

<https://www.picarro.com/company/technology/crds> 25.07.2019.

Internet izvor 20:

https://nucleus.iaea.org/rpst/documents/VSMOW_SLAP.pdf 28.07.2019.

9. Popis slika u tekstu

Slika 1. Grafički prikaz geneze geotermalne energije (Preuzeto sa: Internet izvor 1)	1
Slika 2. Nastanak hidrotermalnih sustava (Preuzeto sa: Internet izvor 3)	2
Slika 3. Hrvatsko zagorje (Preuzeto sa Internet izvor 6)	4
Slika 4. Srednja dnevna temperatura zraka na području Varaždina. (Preuzeto sa: Internet izvor 8)	6
Slika 5. Geološka karta Hrvatskog zagorja (preuzeto sa Internet izvor 9)	8
Slika 6. Google Maps prikaz istraživanog područja	19
Slika 7. Terme Jezerčica (Preuzeto sa: Internet izvor 13)	20
Slika 8. Sustav podnog grijanja u vodenom parku <i>Aquae vivae</i> (Preuzeto sa HGI-a; foto: I. Bobovečki)	22
Slika 9. Pučka kupelj (Preuzeto sa HGI-a; foto:I. Bobovečki)	22
Slika 10. Hotel Stubičke toplice (Preuzeto sa: Internet izvor 14)	23
Slika 11. Maksimilijanov bazen (Preuzeto sa: Internet izvor 15)	23
Slika 12. Medicinsko rekreacijski centar nekadašnjih Sutinskih toplica (Preuzeto sa: Internet izvor 16)	25
Slika 13. Unutrašnjost nekadašnjih Sutinskih toplica - izvor (foto: I. Bobovečki)	25
Slika 14. Šemničke toplice nekada (Preuzeto sa: Internet izvor 17)	26
Slika 15. Šemničke toplice danas (foto: D. Šolaja)	26
Slika 16. Prostorni raspored izvora na području Tuheljskih toplica (preuzeto Mayer et al., 1997)	28
Slika 17. Izvor Veliki bazen (foto: I. Bobovčki)	28
Slika 18. Terme Varaždinske toplice. (Foto: D. Šolaja)	29
Slika 19. Karta geotermalnog gradijenta istraživanog područja (preuzeto sa: Hrvatski geološki institut, DARLINGe projekt)	31
Slika 20. Dubina do „Podloge Paleogena“ (preuzeto sa: Hrvatski geološki institut, DARLINGe projekt)	32

Slika 21. Shematizirana karta geologije „Podloge Paleogena“	32
Slika 22. Dionex ICS 5000 ionski kromatograf.....	34
Slika 23. a) Laserski spektrometar L2130i tvrtke Picarro ; b) princip mjerenja	36
Slika 24. Grafički prikaz izmjerene električne vodljivosti istraživanog područja.....	41
Slika 25. Grafički prikaz izmjerenih vrijednosti kisika (mg/L) istraživanog područja ..	42
Slika 26. Piperov dijagram glavnih ionskih sastojaka termalnih voda	43
Slika 27. a) Molarni omjeri magnezijevih i kalcijevih iona u termalnim vodama; b) bivarijantni mješoviti dijagram $Ca^{2+}/Na^{+} - Mg^{2+}/Na^{+}$	44
Slika 28. Grafički prikaz pravaca oborinske vode GMWL u usporedbi sa LMWL (Varaždinske toplice).....	45

10. Popis tablica u tekstu

Tablica 1. Rezultati "in situ" mjerenja: električne vodljivosti, pH vrijednosti, temperature te sadržaja kisika.....	40
Tablica 2. Udio kationa Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ u vodama istraživanog područja 1. R.....	42
Tablica 3. Udio aniona HCO_3^- , Cl^- i SO_4^{2-} istraživanog područja rezultati izmjerkoncentracijaio	42
Tablica 4. Izmjerene vrijednosti vodika-2 i kisika-18.....	45
Tablica 5. Rezultati izmjerenih temperatura geotermometara.....	47

