

# Izotopska sestava padavin v Sloveniji in njen pomen za raziskave kroženja vode

Polona Vreča\*, Mihael Brenčič\*\*

## Povzetek

Znanje o kroženju vode ter interakcijah med padavinami, površinskimi in podzemnimi vodami je izjemno pomembno. Za sledenje kroženja vode so se izkazali kot izjemno uporabni stabilni izotopi vodika in kisika, ki sestavljajo vodne molekule. Tako se uporabljajo danes stabilni izotopi vodika in kisika rutinsko na področju hidroloških in hidrogeoloških raziskav predvsem za ugotavljanje izvorov in dinamike površinskih in podzemnih vod, vedno več pa tudi v klimatskih in paleoklimatskih raziskavah. V prispevku bomo prikazali osnove izotopske hidrologije ter podrobneje predstavili rezultate raziskav izotopske sestave padavin, ki so pomemben del vodnega kroga in katerih količinska, prostorska in časovna porazdelitev se v Sloveniji zaradi geografske lege med Alpami, Sredozemskim morjem in Panonsko nižino znatno spreminja.

## Uvod

Voda v naravi neprestano kroži. Padavine padejo na površje, od koder odtečejo bodisi kot površinska voda bodisi se infiltrirajo in napajajo podzemno vodo, ali pa se del teh padavin v obliki evapotranspiracije ponovno vrne v ozračje. To kroženje vode v naravi opišemo kot hidrološki krog, ki ga s svojo energijo poganja sonce. Podrobnejši vpogled v vodni krog nam odkrije, da so procesi kroženja vode, ki nastopajo v naravi, mnogo bolj zapleteni. Voda prehaja iz enega okolja v drugega v različnih agregatnih stanjih in v različnih smereh.

V hidrološki znanosti poizkušamo razumeti kroženje vode. Vodi pri njeni poti v naravi sledimo z večjim ali manjšim uspehom. Pri tem sledenju uporabljamo različna sledila, katerih izvor znotraj vodnega kroga poznamo ali pa ga predpostavljamo. Idealnega sledila žal ne poznamo, čeprav bi v hidrologiji prišlo še kako prav. Najboljše sledilo je prav sama molekula vode, sestavljena iz dveh atomov vodika in enega atoma kisika in njena izotopska sestava, ki se med njeno potjo skozi vodni krog neprestano spreminja. Če poznamo povezavo med izotopsko sestavo molekule vode in fizikalnimi procesi v hidrološkem krogu, ki vplivajo nanjo, lahko interpretiramo pot molekule vode skozi vodni krog.

Z izotopsko sestavo vode v vodnem krogu se ukvarja izotopska hidrologija, veda, ki se je pričela razvijati vzporedno z razvojem jedrske fizike in kemije. Prve aplikacije meritev izotopske sestave v vodnem krogu je zaslediti že pred drugo svetovno vojno s pojavom prvih masnih spektrometrov, intenziven razvoj pa so doživele v šestdesetih letih dvajsetega stoletja, ko so bile določene prve globalne zakonitosti v izotopski sestavi padavin (Craig, 1961; Dansgard, 1964). Kmalu se je izkazalo, da je s pomočjo poznavanja izotopske sestave padavin po posameznih porečjih možno slediti izvoru površinskih in podzemnih vod. In ne samo to, sklepati je možno tudi na nekatere dinamske karakteristike vode znotraj posameznih vodnih teles. Tako lahko s pomočjo mešalnih modelov izračunavamo

---

\* Institut "Jožef Stefan", Odsek za znanosti o okolju, Jamova cesta 39, SI-1000 Ljubljana;

\*\* Katedra za geologijo krasi in hidrogeologijo, Oddelek za geologijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, UL, Aškerčeva cesta 12, SI-1000 Ljubljana; in Geolški zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana

zadrževalne čase, višino napajalnega zaledja, določamo mešanje med vodami različnega izvora in izvajamo še številne druge interpretacije.

Slovenija je območje, ki je bogato z vodami. Njena vodna bilanca je v primerjavi z globalno vodno bilanco na kontinentih ugodnejša. Poleg zelo ugodne celotne vodne bilance je za Slovenijo značilno tudi bogastvo podzemnih vod, zaradi česar skoraj vso pitno vodo pridobivamo iz podzemnih vodnih virov. Pri izkoriščanju vodonosnikov moramo poskrbeti tudi za njihovo zaščito, pri zaščiti pa je pomembno tudi poznavanje narave infiltracije in zadrževalnih časov vode v vodonosnikih. Tako imamo v Sloveniji s prvimi aplikacijami izotopske hidrologije opraviti prav na področju raziskav podzemnih vod. V sredini sedemdesetih let dvajsetega stoletja so pričeli z določanjem starosti podzemnih vod s pomočjo v vodi raztopljenega radioaktivnega ogljika, kmalu za tem pa tudi z meritvami stabilnih izotopov vode na območju vodonosnikov v severovzhodnem območju Slovenije (Pezdič, 1999). Ker pa je izotopsko sestavo podzemnih vod zelo težko interpretirati brez poznavanja izotopske sestave padavin, je kmalu za tem sledila tudi vzpostavitev rednih in sistematičnih meritev njihove izotopske sestave.

Namen članka je predstaviti osnovna teoretična izhodišča izotopske hidrologije in jih ilustrirati s pomočjo sistematičnih meritev izotopske sestave stabilnih izotopov vodika in kisika v padavinah, ki se jih izvaja v Sloveniji.

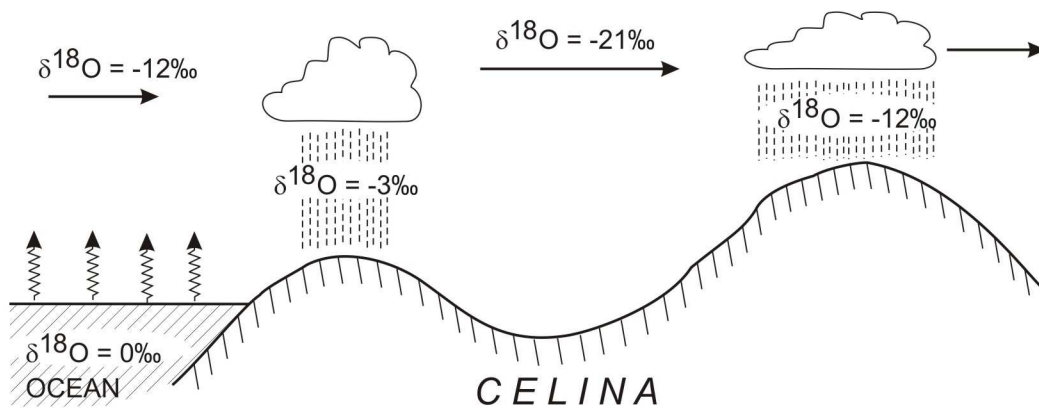
### **Teoretična izhodišča**

Molekula vode je sestavljena iz dveh atomov vodika in enega atoma kisika. Vsakega od atomov pa lahko tvorijo različni izotopi. Tako poznamo tri izotope vodika ( $^1\text{H}$  – protium,  $^2\text{H}$  – devterij in  $^3\text{H}$  – tricij) in tri izotope kisika ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  in  $^{18}\text{O}$ ). Med omenjenimi izotopi je radioaktiven le  $^3\text{H}$  tricij z razpolovno dobo 12,32 let (Lucas in Unterweger, 2000), vsi drugi izotopi so stabilni. Tako imamo v molekuli vode možne vse kombinacije izotopov (npr.  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  itd.). V izotopski hidrologiji merimo koncentracije posameznih karakterističnih izotopov. Ker pa gre za zapletene masnospektrometrične meritve, koncentracije podajamo v relativnih vrednostih.

Izotopsko sestavo oziroma razmerje med težjim in lažjim stabilnim izotopom podajamo v obliki vrednosti  $\delta$  (delta), ki jih izrazimo v tisočinkah (‰), relativno glede na mednarodni standard V-SMOW (Vienna - Standard Mean Ocean Water). Vrednosti  $\delta$  izračunamo s pomočjo enačbe:

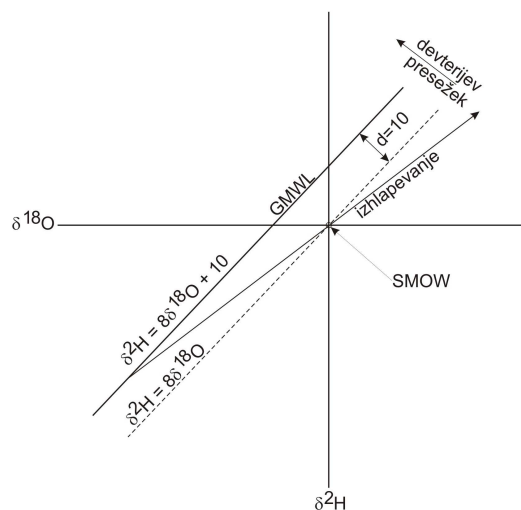
$$\delta^Y Z [v \text{‰}] = (R_x / R_s - 1) \cdot 1000$$

kjer  $^Y Z$  predstavlja  $^{18}\text{O}$  ali  $^2\text{H}$ ,  $R$  razmerje med težkim (manj pogostim) in lažjim (bolj pogostim) izotopom (npr.  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ), simboli  $R_x$  in  $R_s$  pa predstavljajo razmerja v vzorcu (x) in standardu (s). Pozitivna vrednost  $\delta$  pomeni, da je izotopsko razmerje  $R$  v vzorcu višje od razmerja v standardu, iz česar sledi, da je vzorec "težji" ali obogaten glede na standard. Negativna vrednost  $\delta$  pomeni, da je izotopsko razmerje vzorca nižje od izotopskega razmerja v standardu, vzorec je "lažji" ali osiromašen.



Slika 1 – Prikaz spreminjanja izotopske sestave zračne vlage in padavin vzdolž poti v notranjost kontinenta (prirejeno po Craig in Gordon, 1965)

Molekule vode z različno izotopsko sestavo se med seboj razlikujejo po številnih fizikalnih lastnostih, zaradi česar se med potjo vode skozi vodni krog molekule z različno izotopsko sestavo razdelijo na različna območja vodnega kroga. Temu procesu pravimo izotopska frakcionacija. Do te prihaja predvsem med izhlapevanjem in kondenzacijo vode, ko težje molekule vode pretežno ostajajo ali prehajajo v tekočo ali trdno fazo, lažje pa prehajajo v plinsko fazo (Araguas-Araguas et al., 2000). Ko voda s površine oceana izhlapeva v ozračje, se zaradi višjega parnega tlaka molekule  $^1\text{H}_2\text{ }^{16}\text{O}$ , kot molekule vode, ki vsebujejo  $^2\text{H}$  ali  $^{18}\text{O}$ , vodna para obogati s  $^1\text{H}$  in  $^{16}\text{O}$ . Ko vodna para zapusti površino oceana, se počasi ohlaja vse do takrat, ko je dosežena točka rosišča (Slika 1). Posledično se med nastajanjem padavin iz vlažnih zračnih mas preostala vodna para glede na težke izotope osiromaši. Voda, ki zapušča sistem, pa je obogatena z  $^2\text{H}$  in  $^{18}\text{O}$  (Craig in Gordon, 1965, Schotterer et al., 1996). Teoretične razlage spreminjanja izotopske sestave padavin temeljijo na modelih Rayleighove kondenzacije, pri kateri padavine iz sistema izstopijo v trenutku ali pa na način, ko del kondenzirane vodne pare med padavinami ostane v oblaku (Rozanski et al., 1993).



Slika 2 – Globalna padavinska premica GMWL in prikaz posameznih procesov, ki vplivajo na izotopsko sestavo padavin (prirejeno po Ingraham, 1998 in Gat, 1996)

V procesih izhlapevanja in kondenzacije padavin poteka frakcionacija vodikovih izotopov proporcionalno kisikovim izotopom, zaradi česar je v padavinah izotopska sestava kisika in vodika med seboj povezana in korelira. Na podlagi tega je Craig (1961) prvi definiral tako imenovano *globalno padavinsko premico* (Global Meteoric Water Line - GMWL):

$$\delta^2H = 8 \delta^{18}O + 10$$

Craigova (1961) GMWL predstavlja svetovno povprečje (Slika 2), ki je bilo v času objave izračunano na podlagi relativno nizkega števila podatkov, predvsem meritev izotopske sestave v vodi površinskih vodotokov. Sodobne, mnogo bolj številne opazovalne postaje in daljši nizi meritev so podali natančnejši izračun razmerja med izotopsko sestavo vodika in kisika. Regresijska premica za obdobje od 1961 do 2002, ki temelji na 410 postajah v opazovalni mreži Mednarodne agencije za atomsko energijo – IAEA in Svetovne meteorološke organizacije – WMO (Gourcy et al., 2005), se le nekoliko razlikuje od originalne Craigove enačbe:

$$\delta^2H = (8,07 \pm 0,02) \delta^{18}O + (9,9 \pm 0,01)$$

Opazovanja kažejo, da se razmerje med izotopsko sestavo vodika in kisika lokalno spreminja zaradi razlik v klimi in geografskih karakteristikah, kot so gorske pregrade ali bližina velikih površinskih vodnih teles. Zaradi tega govorimo o *lokalnih padavinskih premicah* (Local Meteoric Water Line - LMWL). Interpretacija padavinskih premic je izredno pomembna, saj lahko z njeno pomočjo ugotavljamo izvor vlažnih zračnih mas. Pri tem si pogosto pomagamo z *devterijevim presežkom d*, ki ga je v izotopsko hidrologijo vpeljal Dansgaard (1964):

$$d = \delta^2H - 8 \delta^{18}O$$

Namen tega parametra je opredeliti, v kakšni meri lokalne padavine odstopajo od globalnega povprečja, tudi porazdelitev tega parametra pa je pogojena lokalno. Če opazujemo GMWL lahko ugotovimo, da so izotopsko osiromašene vode povezane s hladnimi območji, izotopsko obogatene vode pa s toplimi območji. Pri tem ne gre le za izvor vode v padavinah (npr. za izvor vode iz severnega Atlantika ali za izvor iz območja Sredozemlja), ampak tudi njihovo višinsko porazdelitev znotraj posameznih geografskih enot (npr. znotraj posameznih pogorij). Prav ta razmerja so osnova za študij izvora površinskih, predvsem pa podzemnih vod (Clark in Fritz, 1997).

Poleg devterijevega presežka *d* je Dansgaard (1964) opredelil še nekatere druge zakonitosti padavin, ki so vezane na geografski položaj in na lokalne pogoje v okolju, kjer opazujemo izotopsko sestavo padavin. Tako je ugotovil, da so padavine odvisne od geografske širine (t. i. geografski efekt), nadmorske višine (t. i. višinski efekt), oddaljenosti od obale (t. i. kontinentalni efekt), količine padavin (t. i. količinski efekt) in temperature zraka (t. i. temperaturni efekt). Glavna faktorja, ki vplivata na izotopsko sestavo padavin na določeni lokaciji, sta temperatura, pri kateri je prišlo do kondenzacije, in stopnja izločanja padavin. Slednja je razmerje med vodno paro, ki je že kondenzirala v padavine, in celotno količino vodne pare v zračni masi. Večina vodne pare v atmosferi izvira iz oceanov z nizko geografsko širino. Padavine, ki nastanejo iz te vodne pare, so v primerjavi z vodno paro obogatene z  $^2H$  in  $^{18}O$ , kar je posledica izotopske frakcionacije med padavinami in vodno paro pri določeni kondenzacijski temperaturi. Z napredovanjem mokrih zračnih mas v notranjost kontinenta izotopska sestava padavin, ki vzdolž te poti

izpadajo in padajo na Zemljino površino, postaja vedno lažja (Slika 1). Kot primer lahko navedemo neravnotežno izhlapevanje s površine oceana z izotopsko sestavo  $\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$ . V takšnem primeru ima vodna para izotopsko sestavo  $\delta^{18}\text{O} = -12 \text{ ‰}$ , kasneje pa imajo padavine, ki izpadejo iz takšne zračne vlage, izotopsko sestavo  $\delta^{18}\text{O} = -3 \text{ ‰}$ , preostala vodna para pa  $\delta^{18}\text{O} = -21 \text{ ‰}$  (Ingraham, 1998).

Korelacija med temperaturo zraka na površini in izotopsko sestavo padavin ima velik pomen pri paleoklimatskih študijah. Z meritvami izotopske sestave vode, ki je ohranjena v starejših sedimentih in kamninah, ali pa snovi, ki so bile v času svojega nastanka v ravnotežju z vodo, lahko na podlagi njihove izotopske sestave sklepamo na takratne temperaturne razmere. Tega razmerja pa ne moremo uporabljati univerzalno. Razmerje je značilno za območja srednjih in visokih geografskih širin, kjer imamo opravka s sezonskim spreminjanjem temperature in količine padavin, medtem ko za območja v okolici ekvatorja to ne velja (Schotterer et al., 1996).

Nihanja izotopske sestave  $\delta^{18}\text{O}$  in  $\delta^2\text{H}$  v padavinah se iz leta v leto le malo spreminjajo. To je posledica tega, da se klimatski parametri, kot so temperatura, vir vlage, smer gibanja zračnih mas in podobno, iz leta v leto spreminjajo le v manjši meri. V splošnem velja, da so poletne padavine izotopsko težje kot zimske padavine, te sezonske spremembe pa so vezane na spremembe temperature in na sezonske spremembe v cirkulaciji zračnih mas.

## **Vzorčenje izotopske sestave padavin**

### Vzorčenje padavin v svetovnem merilu

Kmalu po odkritju razlik v izotopski sestavi vode v dvajsetih in tridesetih letih prejšnjega stoletja je bilo ugotovljeno, da obstajajo razlike tudi v izotopski sestavi posameznih komponent vodnega kroga. V letu 1959 je bila na IAEA sprejeta odločitev, da se na globalni ravni prične z opazovanjem izotopske sestave padavin v mesečnih kompozitnih vzorcih. V letu 1961 je bila na globalni ravni vzpostavljena mreža 151 padavinskih postaj, imenovana globalna mreža za opazovanje izotopov v padavinah (Global Network of Isotopes in Precipitation – GNIP). Mreža deluje še danes in vključuje 183 aktivnih postaj iz 53 držav (Gourcy et al., 2005). Del te mreže je tudi postaja Ljubljana in občasno tudi nekatere druge postaje v Sloveniji.

Meritve izotopske sestave padavin na globalni ravni, podane v bazi GNIP, so pomembne s številnih praktičnih in teoretičnih vidikov. Te meritve so osnova za številne lokalne hidrološke in hidrogeološke študije, za paleoklimatske študije, v zadnjem času pa so tudi osnova za umerjanje globalnih klimatskih modelov in analize vplivov klimatskih sprememb na vodni krog.

### Vzorčenje padavin v Sloveniji

V Sloveniji je v preteklosti vzorčenje za potrebe določitve izotopske sestave padavin potekalo na območju Ljubljane, na letališču v Portorožu, v Kozini, občasno pa tudi na nekaterih drugih lokacijah, a žal so podatki o teh vzorčenjih in rezultatih javno skorajda nedostopni.

Vzorčenje za določitev izotopske sestave padavin se je v Ljubljani pričelo leta 1981 (Pezdič, 1999). Vzorci so se zbirali na lokaciji meteorološke postaje Bežigrad (lega postaje  $46^{\circ}03'\text{N}$ ,  $14^{\circ}31'\text{E}$ ; 299 m n. m. viš.), takratnega Hidrometeorološkega zavoda, današnje Agencije za okolje Republike Slovenije. V letu 1993 se je zbiranje padavin za potrebe določevanja izotopske sestave preselilo na lokacijo Instituta "Jožef Stefan" (lega postaje

46°03'N, 14°29'E; 292 m n. m. viš.). Septembra leta 2000 pa je bila postaja ponovno preseljena, tokrat na lokacijo Reaktorskega centra Instituta "Jožef Stefan" (lega postaje 46°06'N, 14°36'E; 282 m n. m. viš.) pri Podgorici severno od Ljubljane. Meteorološki podatki, ki so potrebni za interpretacijo rezultatov izotopskih meritev, so podatki, ki izhajajo iz meteorološke postaje Bežigrad, od oktobra 2002 pa se podatek o količini padavin spremlja tudi na Reaktorskem centru. Podatki o izotopski sestavi padavin na območju Ljubljane so bili v obdobju 1986-1994 redno objavljani v tehničnih poročilih IAEA (IAEA Technical Reports Series), v sedanjem času pa so podatki do vključno leta 2003 na voljo v internetni bazi podatkov IAEA (2008a). Aktualni niz podatkov od začetka meritev leta 1981 do konca leta 2006 je podan v Vreča et al., 2008.

Daljši niz opazovanj izotopske sestave padavin je na voljo tudi za padavinsko postajo na letališču Portorož (lega postaje 45°28'N, 13°37'E; 2 m n. m. viš.). Krajši niz podatkov o izotopski sestavi padavin je na voljo tudi za padavinsko postajo Kozina (lega postaje 45°36'N, 13°56'E; 497 m n. m. viš.). Z obema postajama upravlja Agencija Republike Slovenije za okolje, z vzorčenjem mesečnih kompozitov padavin pa smo pričeli oktobra 2000. V Kozini je bilo vzorčenje zaustavljeno v decembru 2003, vzorčenje v Portorožu pa se še nadaljuje tako kot v Ljubljani. Na vseh treh padavinskih postajah je bilo izvedeno tudi vzorčenje dnevni padavin in sicer v obdobjih od 1.10.2000 do 31.12.2000, 1.10.2001 do 31.12.2001 ter 1.10.2002 do 31.3.2003. Podatki o izotopski sestavi padavin v Portorožu in Kozini so do leta 2003 objavljeni v Vreča et al. (2005) in v bazi podatkov IAEA (2008a). Delne obdelave podatkov pa so predstavljene v Vreča et al. (2006, 2007).

### Metodologija vzorčenja

Navodila za vzočenje padavin za določanje izotopske sestave so podana na internetnih straneh IAEA (2008b). Ključno pri tem je, da preprečimo izhlapevanje, ki lahko znatno vpliva na končni rezultat. Vzorčenje padavin za mesečne vzorce je potekalo v Ljubljani, Portorožu in Kozini na dežemerih s premerom odprtine 16 cm, dnevni vzorci pa so se zbirali v dežemerih s premerom odprtine 54 cm. Do oktobra 2002 se je v Portorožu uporabljal vzorčevalnik z odprtino premera 25 cm.

Med raziskavami se je pokazalo, da je uporaba parafinskega olja, ki ga priporoča IAEA, za vzorčenje mesečnega kompozita zelo neracionalna, saj se v zbiralniku nabirajo tudi prah, rastlinski ter živalski ostanki, kar prepreči enostavno ločevanje vode od parafina ob koncu meseca. Hkrati nastane pri tem odpadki, ki ga je potrebno ustrezno uničiti. Ugotovili smo, da je najbolj ekonomično in enostavno, da vzorec padavin iz zbiralnika odvzamemo čim prej po padavinskem dogodku.

### Analitika

Izotopska sestava padavin je bila do konca leta 2003 merjena na Institutu Jožef Stefan na masnem spektrometru Varian MAT 250 z dvojnimi uvajalnimi sistemom. Izotopska sestava kisika ( $\delta^{18}\text{O}$ ) je bila merjena z uravnoteženjem sistema voda- $\text{CO}_2$  (Epstein in Mayeda, 1953). Izotopska sestava vodika ( $\delta^2\text{H}$ ) pa je bila merjena v plinu  $\text{H}_2$ , ki nastane z redukcijo vode na vročem cinku. Do leta 1988 se je za meritve uporabljala dinamična metoda, po tem pa statična metoda (Pezdič, 1999). V letu 1998 je bila uvedena metoda redukcije preko vročega kroma, v skladu s predlogom po Gehre et al. (1996). Od leta 2004 se izotopska sestava vzorcev meri na inštitutu Joanneum Research v Gradcu - Avstrija. Meritve izotopske sestave kisika ( $\delta^{18}\text{O}$ ) potekajo na masnem spektrometru z dvojnimi

uvajalnim sistemom Finnigan DELTA<sup>plus</sup> z uravnoteženjem sistema voda-CO<sub>2</sub>. Določitev izotopske sestave vodika ( $\delta^2\text{H}$ ) poteka na masnem spektrometru Finnigan DELTA<sup>plus</sup> XP z zveznim tokom in visokotemperaturnim grelcem HEKAtech in redukcijo preko vročega kroma (Morrison et al., 2001). Pri meritvah se uporabljajo laboratorijski standardi, ki so periodično kalibrirani z mednarodnimi standardi priporočenimi s strani IAEA. Točnost je pri vseh meritvah  $\delta^{18}\text{O}$  boljša kot  $\pm 0,1$  ‰ in pri meritvah  $\delta^2\text{H}$  boljša kot  $\pm 1$  ‰.

### Prikaz in obdelava podatkov

Pri obdelavi podatkov o izotopski sestavi padavin praviloma izhajamo iz osnovnih opisnih statistik (povprečje, minimum in maksimum). Ker pa je izotopska sestava padavin v veliki meri povezana s količino padavin, pri prikazu vrednosti uporabljamo tudi tehtana povprečja.

$$X = \frac{\sum_i P_i X_i}{\sum_i P_i}$$

kjer  $X$  označuje  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  ali  $d$ , oznaka  $P$  pa višino padavin in  $i$  posamezen mesečni vzorec. Seštevanje praviloma izvedemo preko celotnega niza vzorcev ali pa preko posameznega časovnega obdobja (npr. koledarskega leta). Pri obdelavi podatkov s tehtanimi povprečji velja načelo, da upoštevamo le tiste vzorce, pri katerih je bilo odvzetih vsaj 70 % padavin, ki so padle v mesecu  $i$ .

Iz predhodno podane teorije izhaja, da so vrednosti  $\delta^2\text{H}$  in  $\delta^{18}\text{O}$  med seboj povezane, ker pa sta oba podatka podvržena merski napaki, pri izračunu padavinskih premic uporabimo ortogonalno regresijo in ne metode najmanjših kvadratov, pri kateri regresijsko premico računamo le na podlagi vsote najmanjših kvadratov odvisne spremenljivke. (IAEA, 2002) Tako izračunamo naklon premice:

$$a = \frac{s(\delta^2\text{H})}{s(\delta^{18}\text{O})}$$

kjer je  $s$  standardna deviacija statističnega vzorca  $\delta^{18}\text{O}$  ali  $\delta^2\text{H}$ .

### Rezultati

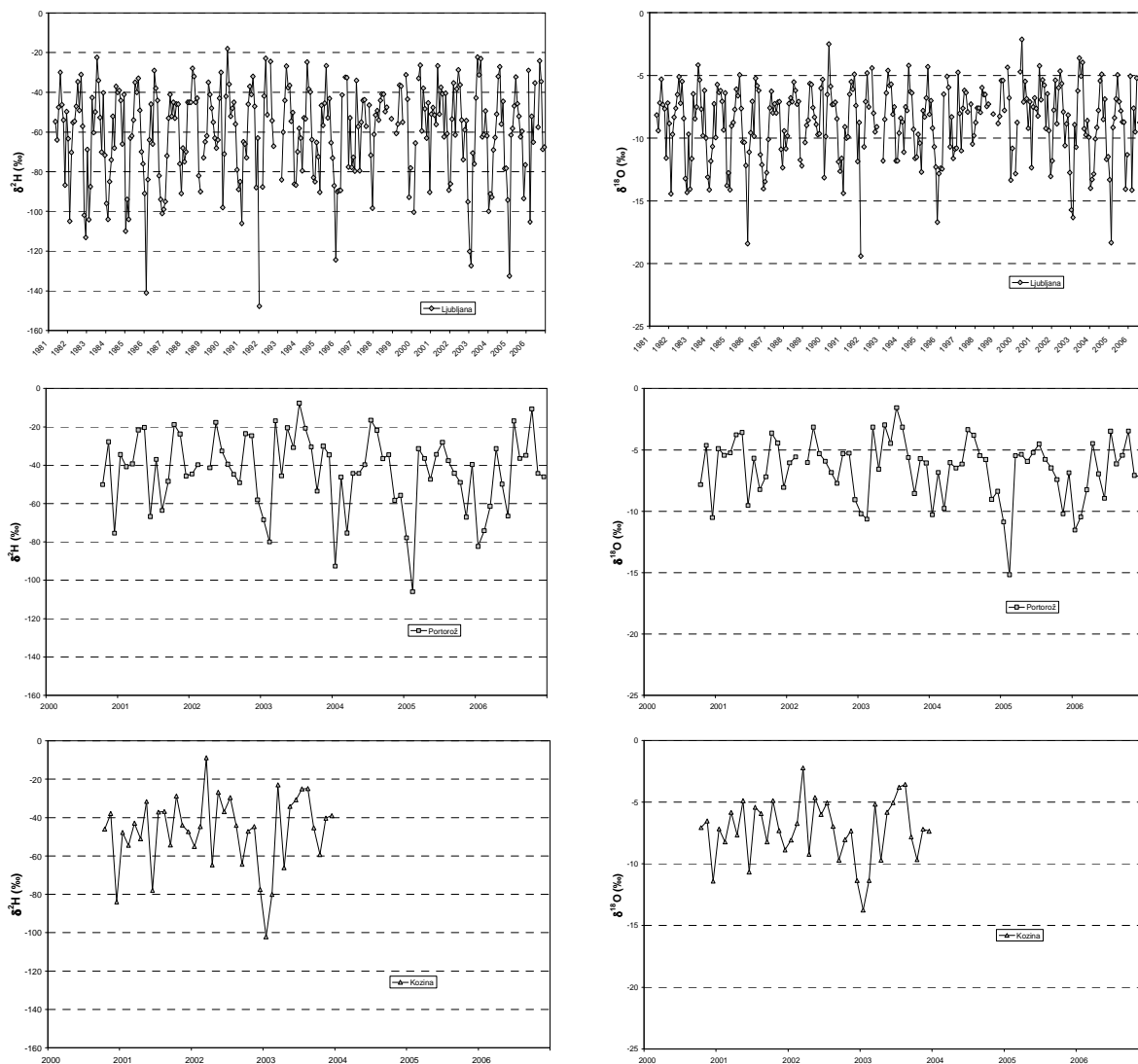
#### Ljubljana

Spreminjanje vrednosti  $\delta^2\text{H}$  in  $\delta^{18}\text{O}$  v celotnem opazovanem obdobju je prikazano na Sliki 3. Opažene sezonske spremembe  $\delta^2\text{H}$  in  $\delta^{18}\text{O}$  so značilne za kontinentalne postaje severne poloble. Srednje tehtane vrednosti  $\delta^2\text{H}$  in  $\delta^{18}\text{O}$  znašajo  $-59$  ‰ in  $-8,6$  ‰. Lokalno padavinsko premico (LMWL), ki je zelo blizu GMWL, lahko zapišemo kot:

$$\delta^2\text{H} = (8,1 \pm 0,1)\delta^{18}\text{O} + (9,8 \pm 0,7)$$

Devterijev presežek  $d$  se praviloma giblje na intervalu med 5 ‰ in 15 ‰, srednja tehtana vrednost pa znaša 9,5 ‰. Te vrednosti nakazujejo prevladujoči vpliv zračnih mas

iz Atlantika (Gat in Dansgaard, 1972; Rozanski et al., 1993). Nekatere nižje vrednosti  $d$ , ki so prisotne v nizu, verjetno nakazujejo vpliv sekundarnih procesov izhlapevanja, kot je na primer izhlapevanje vode med padanjem dežnih kapljic skozi suho atmosfero (Araguas-Araguas et al., 2000; Peng et al., 2004), do takšnih vrednosti pa lahko pride tudi pri negativnem vzorčenju. Višje vrednosti  $d$  so značilne za jesensko obdobje in jih lahko pripišemo vplivu Sredozemske ciklogeneze, ki ima v tem času prevladujoč vpliv v jugozahodni Sloveniji (Vreča et al., 2007), vpliva pa tudi na Ljubljano.



Slika 3 – Prikaz nihanja izotopske sestave padavin v Ljubljani, Portorožu in Kozini

Interpretacija izotopskih meritev, ki je bila podana na podlagi mešalnih modelov med različnimi izvornimi območji padavin, je pokazala, da sredozemske zračne mase prispevajo v Ljubljani do 26 % letnih padavin (Vreča et al., 2006). Povprečni koeficient naklona regresijske premice med povprečno mesečno temperaturo in izotopsko sestavo kisika  $\delta^{18}\text{O}$  znaša 0,29 ‰/°C. Enako vrednost zasledimo tudi pri drugih padavinskih postajah na severni polobli.



## Portorož in Kozina

Spreminjanje vrednosti  $\delta^2\text{H}$  in  $\delta^{18}\text{O}$  v celotnem opazovanem obdobju je prikazano na Sliki 3. Srednje tehtane vrednosti  $\delta^2\text{H}$  in  $\delta^{18}\text{O}$  znašajo za Portorož -40 ‰ in -6,3 ‰, za Kozino pa -50 ‰ in -7,8 ‰ (Vreča et al., 2006). Lokalno padavinsko premico (LMWL) lahko zapišemo kot:

$$\delta^2\text{H} = (7,7 \pm 0,4)\delta^{18}\text{O} + (7,3 \pm 2,2) \text{ za Portorož}$$

$$\delta^2\text{H} = (7,7 \pm 0,3)\delta^{18}\text{O} + (9,6 \pm 2,2) \text{ za Kozino}$$

Obe lokalni padavinski premici sta blizu globalne premice, vendar naklon padavinske premice za Portorož nakazuje vpliv izhlapevanja. To izhlapevanje je lahko tako kot v Ljubljani posledica izhlapevanja dežnih kapljic med padanjem v suhem ozračju ali pa izhlapevanja vzorčevanih padavin na vzorčevalniku (Vreča et al., 2007). Tudi na obeh opazovanih postajah se tako kot v Ljubljani vrednost  $d$  večinoma giblje med 5 ‰ in 15 ‰, srednja tehtana vrednost pa znaša 10,3 ‰ za Portorož in 12,3 ‰ za Kozino. Višje vrednosti  $d$  so značilne za jesensko obdobje in so povezane z vplivom Sredozemske ciklogeneze na tem območju ter so izrazitejšje v Kozini (Vreča et al., 2007).

Iz mešalnih modelov izhaja, da je v Kozini delež padavin, ki izvirajo iz Sredozemlja 62 %. Podoben izračun je bil izveden tudi za Portorož, vendar model ni podal konsistentnih rezultatov (Vreča et al., 2006), vzroke za neustreznost modela pa je potrebno še raziskati.

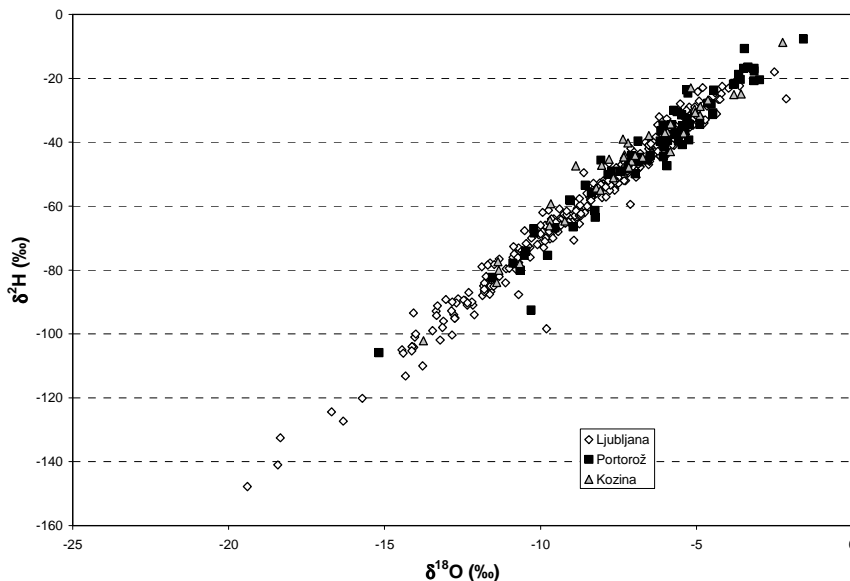
Zaradi omejene razpoložljivosti podatkov je bil temperaturni koeficient za vrednosti  $\delta^{18}\text{O}$  določen le za Portorož in znaša 0,11 ‰/°C (Vreča et al., 2006). Takšen koeficient je praviloma značilen za padavine v obmorskem pasu.

## Primerjava med postajami

Najvišje vrednosti  $\delta^2\text{H}$  in  $\delta^{18}\text{O}$  so značilne za obalno postajo Portorož in najnižje za postajo Ljubljana, kar je posledica spreminjanja izotopske sestave padavin zaradi kontinentalnega efekta v smeri jugozahod-severovzhod (Slika 4). Povprečna razlika v izotopski sestavi med obalo in centralno Slovenijo znaša 19 ‰ za  $\delta^2\text{H}$  in 2,3 ‰ za  $\delta^{18}\text{O}$ . Poleg tega so za Ljubljano značilna večja nihanja v izotopski sestavi kot za Portorož, kar je posledica večjih temperaturnih nihanj v centralni Sloveniji.

Primerjava med padavinskima postajama Portorož in Kozina, ki sta si relativno blizu, pokaže velike razlike v izotopski sestavi padavin, kar kaže na njihov različen izvor. Padavinska postaja Portorož kaže predvsem na padavine, ki izvirajo iz južnih zračnih mas, te pa prevladujejo v obdobju jesen-zima. Za padavinsko postajo Kozina je bilo sprva pričakovano, da je izotopska sestava padavin podobna tistim v Portorožu in da je razlika vezana predvsem na višinski efekt, toda meritve so pokazale, da temu ni tako in da gre za mnogo bolj kompleksne procese, saj zaradi lokalnega reliefa prihaja do mešanja kontinentalnih zračnih mas z masami, ki izvirajo iz Sredozemlja. Dodatno interpretacijo zaplete še burja. Meritve izotopske sestave padavin v Kozini nakazujejo, da se znotraj enega obdobja padavin izvor vode v padavinah s časom spreminja (Vreča et al., 2007).

Na osnovi podatkov pridobljenih v Portorožu in Kozini smo določili tudi višinski efekt, ki znaša za obravnavano območje približno 0,30 ‰ na 100 m višinske razlike (Vreča et al., 2006). Podatek je zelo pomemben v hidroloških aplikacijah, kjer služi za izračun višine srednjega napajalnega zaledja vodonosnikov (npr. Brenčič, 2008), ki je višje od višinskega efekta 0,20 ‰ na 100 m v notranjosti Slovenije (Brenčič in Poltnig, 2008).



Slika 4 – Spreminjanje izotopske sestave vodika v odvisnosti od izotopske sestave kisika

### Sklep

Uporaba stabilnih izotopov kisika in vodika ima v hidrologiji in hidrogeologiji že dolgo tradicijo. Uporablja se jih pri študijah številnih procesov, od ugotavljanja izvora vode v površinskih vodnih telesih do ugotavljanja nekaterih hidrodinamskih parametrov v vodonosnikih. Pomembna informacija, ki jo potrebujemo pri ugotavljanju teh zakonitosti, je tudi izotopska sestava padavin. Poleg tega pa se izkaže, da je izotopska sestava padavin prav tako pomemben parameter, s pomočjo katerega lahko ugotavljamo izvor posameznih zračnih mas in njihovega mešanja.

V članku smo predstavili nekatere meritve izotopske sestave padavin v Ljubljani, kjer že od leta 1981 poteka sistematično vzorčenje mesečnih kompozitov, in meritve izotopske sestave padavin v Portorožu in Kozini. Te meritve so pokazale kompleksen izvor vlažnih zračnih mas in prisotnost nekaterih sekundarnih procesov, kot je na primer izhlapevanje dežnih kapljic med njihovim padanjem skozi suho ozračje.

Odrptih je še veliko vprašanj, ki terjajo nadaljnje raziskave. Pridobljeni podatki pa so tudi pomembne informacije pri študiji dinamike podzemne vode. Z raziskavami izotopske sestave padavin je potrebno nadaljevati, prav tako pa bi bilo zelo smiselno, če bi mrežo opazovanj razširili na večje število padavinskih postaj po celi Sloveniji.

### Zahvala

Predstavljeni rezultati so plod dolgoletnih raziskav na področju izotopske sestave padavin v Sloveniji, ki so potekale tekom zadnjih 27 let v okviru različnih domačih in mednarodnih projektov. Avtorja se zahvaljujeta vsem sodelavcem, ki so v preteklosti pri raziskavah sodelovali. Prispevek je bil pripravljen v okviru programov "Kroženje snovi v okolju, snovna bilanca in modeliranje okoljskih procesov ter ocena tveganja" in "Podzemne vode in geokemija", ki ju financira ARRS.

## Literatura

- Araguas-Araguas, L., Fröhlich, K. & Rozanski, K. 2000: Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrol. Process.* 14: 1341-1355.
- Brenčič, M., 2008: Hydrogeochemistry of coastal carbonate aquifer in Lucija - Portorož (Gulf of Trieste, N Adriatic Sea, Slovenia). *Acta Carsologica* – v pripravi.
- Brenčič, M. & Poltnig, W., 2008: Podzemne vode Karavank – skrito bogastvo. Geološki zavod Slovenije & Joanneum Research, 143 str., Ljubljana, Graz.
- Clark, I. & Fritz, P. 1997: *Environmental isotopes in hydrology*, CRC Press, 328p.
- Craig, H. 1961: Isotope variations in meteoric waters. *Science* 133: 1702-1703.
- Craig, H. & Gordon, L. 1965: Deuterium and oxygen-18 in the ocean and the marine atmosphere. In *Stable isotopes in Oceanographic studies and paleotemperatures*. Tongiorgi E. (Ed.), Spoleto, 9-130.
- Dansgaard, W. 1964: Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16: 436-468.
- Epstein, S. & Mayeda, T.K. 1953: Variations of  $^{18}\text{O}$  content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4: 213-224.
- Gat J.R. 1996: Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 24: 225-262.
- Gat, J.R. & Dansgaard, W. 1972: Stable isotope survey of the freshwater occurrences in Israel and the Jordan Rift Valley. *J. Hydrol.* 16: 177-211.
- Gehre, M., Hoefling, R., Kowski, P., Strauch, G. 1996: Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Anal. Chem.* 68: 4414-4417.
- Gourcy, L.L., Groening, P.K. & Aggarwal, P.K. 2005: Stable oxygen and hydrogen isotopes in precipitation. In: Aggarwal, P.K., Gat, J.R., Froehlich, K. (Eds.) *Isotopes in the water cycle: past, present and future of a developing science*. Dordrecht: Springer, 39-51.
- IAEA 2002: *Statistical treatment of data on environmental isotopes in precipitations*. IAEA, Vienna.
- IAEA, 2008a: *Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database*. <http://nds121.iaea.org/wiser/>, zadnji dostop 30.11.2008.
- IAEA, 2008b: <http://www-naweb.iaea.org/NAAL/HL/publications1.shtml>, zadnji dostop 30.11.2008.
- Ingraham, N.L. 1998: Isotopic variations in precipitation. In *Isotope tracers in catchment hydrology*. Kendall C., McDonnell J.J. (Eds.), Elsevier, 87-118.
- Lucas, L.L. & Unterwieser, M.P. 2000: Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *J. Res. Natl. Stand. Technol.* 105: 541-549.
- Morrison, J., Brockwell, T., Merren, T., Fourel, F. & Phillips A.M. 2001: On-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples. *Analytical Chemistry* 73: 3570-3575.
- Peng, H., Mayer, B., Harris, S. & Krouse, H. R. 2004: A 10-yr record of stable isotope ratios of hydrogen and oxygen in precipitation at Calgary, Alberta, Canada. *Tellus* 56B: 147-159.
- Pezdič, J., 1999: *Izotopi in geokemijski procesi*. Univerza v Ljubljani, 270 str.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L. & Gonfiantini, R. 1993: Isotopic patterns in modern global precipitation. *Geophys. Monogr.* 78: 1-36.
- Schotterer, U., Oldfield, U. & Froehlich, K. 1996: *GNIP – Global Network for Isotopes in Precipitation*, IAEA, 48p.
- Vreča, P., Kanduč, T., Žigon, S. & Trkov, Z. 2005: Isotopic composition of precipitation in Slovenia. In *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean basin in relation to air circulation patterns and climate*, L. Gourcy (Ed.), pp. 157-172, IAEA-TECDOC-1453, IAEA, Vienna.
- Vreča, P., Krajcar Bronić, I., Horvatinčić, N. & Barešić, J. 2006: Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: comparison of continental and maritime stations. *J. Hydrol.* 330: 457-469.
- Vreča, P., Brenčič, M. & Leis, A. 2007: Comparison of monthly and daily isotopic composition of precipitation in the coastal area of Slovenia. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 43: 307-321.

Vreča, P., Krajcar Bronić, I., Leis, A., Brenčič, M., 2008: Isotopic composition of precipitation in Ljubljana (Slovenia). *Geologija* 51/2: 169-180.