

Izotopska sestava padavin in reke Save na območju Ljubljanskega polja med leti 2020 in 2021

Klara Nagode^{*, **}, Aljaž Pavšek^{***}, Urška Pavlič^{****}, Polona Vreča^{*}

Povzetek

Površinske vode so prostorski in časovni integrator izotopske sestave padavin na celotnem prispevnem območju vzorčne postaje. Stabilni izotopi kisika in vodika v vodi nam služijo kot parametri, ki pomagajo ugotoviti, po katerih poteh je prišla padavinska voda do površinske vode, kako se je infiltrirala v tla ter kako potuje znotraj vodonosnika. Naša raziskava prikazuje preliminarne rezultate analiz izotopske sestave padavin in reke Save med leti 2020 in 2021 na območju Ljubljanskega polja, pri čemer padavinske premice, ki predstavljajo korelacijo med stabilnim izotopom vodika in kisika vode ($\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$) iz obdobja 2020–2021 primerjamo s padavinskimi premicami iz obdobja 1981–2021 ter 2010–2011. Prispevek podaja tudi izračun zadrževalnih časov reke Save na dveh lokacijah (Brod in Šentjakob). Rezultati kažejo, da je padavinska premica za obdobje 2020–2021 nekoliko drugačna kot premice izračunane za pretekla obdobja. Prav tako se izračunani zadrževalni časi nekoliko drugačni kot pa so bili poročani v preteklosti.

Ključne besede: Reka Sava, Šentjakob, Brod, Ljubljana, stabilni izotopi, kisik, vodik, zadrževalni časi

Key words: the Sava River, Šentjakob, Brod, Ljubljana, stable isotope composition, oxygen, hydrogen, mean residence time

Uvod

Ugotovljene podnebne spremembe med drugim močno vplivajo na hidrološke spremenljivke tako na globalnem kot na lokalnem nivoju (Ciscar et al., 2018). Spremenljivost podnebja je bila ugotovljena tudi za območje Slovenije (Vertačnik in Bertalančič, 2017), kar je lahko zaskrbljujoče v smislu morebitnih sprememb v količini vodnih virov in njihovi dostopnosti. Že manjša odstopanja v temperaturi zraka in količini padavin namreč vplivajo na spremembe v količini površinskega in podzemnega odtoka padavin ter s tem na spremembe količin vodnih virov, kar je izredno pomembno z vidika zagotavljanja pitne vode, ohranjanja vodnih ekosistemov, namakanja kmetijskih površin in drugo.

V naravi voda kroži, kar med drugim lahko spremljamo preko nihanja razmerij stabilnih izotopov kisika in vodika v vodi (izraženo kot $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ v ‰). Izotopska sestava vode se znotraj različnih komponent vodnega kroga razlikuje zaradi izotopske frakcionacije. Le-ta poteka znotraj padavin, kar povzroči korelacijo med izotopsko sestavo kisika in vodika. Slednjo korelacijo je prvi definiral Craig (1961) kot globalno meteorno premico (Global Meteoric Water Line – GMWL; $\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$). Zaradi regionalnih sprememb pride do razlik med izotopsko sestavo kisika in vodika, zaradi česar je pomembno definirati lokalno meteorno premico (Local Meteoric Water Line – LMWL). Interpretacija padavinskih premic je pomembna, saj lahko z njeno pomočjo ugotavljamo izvor padavin in vpliv sekundarnih procesov (npr. evaporacije). Izračuna se jih lahko z uporabo različnih

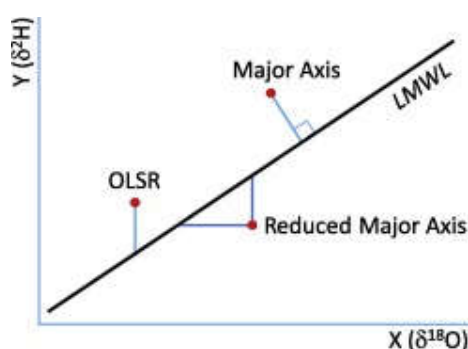
* Odsek za znanosti o okolju, Institut »Jožef Stefan«, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana; klara.nagode@ijs.si

** Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana

*** Institut Jožef Stefan, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana

**** Agencija republike Slovenije za okolje, Vojkova 1b, 1000 Ljubljana

regresijskih modelov, ki se uporabljajo v izotopski hidrologiji (Crawford et al., 2014). V literaturi se najpogosteje uporablja regresija z metodo najmanjših kvadratov (*ordinary least square regression method* – OLSR), ki predpostavi eno odvisno ($\delta^2\text{H}$) in eno neodvisno ($\delta^{18}\text{O}$) spremenljivko (Crawford et al., 2014; Slika 1). Bolj primerni metodi sta regresija velike osi (*major axis regression*; MA) ali regresija z uporabo reducirane velike osi (*reduced major axis regression*; RMA), saj upoštevata vrednosti $\delta^2\text{H}$ in $\delta^{18}\text{O}$ kot enakovredni spremenljivki. RMA regresija uporablja vertikalno in horizontalno oddaljenost točke od premice, tako da je površina nastalega trikotnika med točko in premico najmanjša (Slika 1), zato naj bi bila ta metoda najbolj primerna (Crawford et al., 2014). Manjša količina padavin v posameznem mesecu lahko privede do odstopanj, zato izotopske podatke pogosto utežimo s količino padavin (*precipitation weighted reduced major axis regression*; PWRMA ali *precipitation weighted major axis regression*; PWMA) (Crawford et al., 2014). V literaturi uporabljena regresijska metoda za izračun premic pogosto ni natančno opisana in le redko zasledimo tudi podatek o napakah naklona in začetne vrednosti.



Slika 1 – Različni pristopi določitve točk glede na razdaljo do premice. Povzeto po Crawford et al. (2014).

Voda v vodotokih večinoma sestoji iz dveh glavnih komponent in sicer iz nedavno padlih padavin v napajalnem zaledju vodotoka in iz podzemne vode, v redkih primerih pa tudi preko zelo starih podzemnih voda (Kendall in Doctor, 2003).

Zadrževalni čas vode (Mean Residence Time – MRT) v vodonosniku nam nudi informacije o skladiščenju, toku podzemne vode in samem vodnem viru, nadalje pa lahko nakazuje procese, ki potekajo znotraj vodonosnika (McGuire in McDonnell, 2006). Za izračun zadrževalnih časov lahko uporabimo sezonsko spreminjanje izotopske sestave padavin ($\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$), ki se odraža v izotopski sestavi površinskih in podzemnih voda. V rekah pride zaradi mešanja različnih izvorov vode do dušenja signala padavin ter posledično do manjše amplitude nihanja izotopske sestave vode (Roger et al., 2005). Z raziskavami je bilo ugotovljeno, da na zadrževalne čase površinskih voda vpliva tako naklon in poraščenost površja, pedološka sestava prispevnega zaledja vodotoka (Stewart in McDonnell, 1991), pa tudi značilnosti vodonosnika (Kendall in Coplen, 2001), iz katerega se podzemna voda drenira v površinsko vodo in je lahko v razponu od nekaj dni do več let. Število raziskav se z namenom ugotavljanja zadrževalnih časov v zadnjem času povečuje (Rogers et al., 2005; Ogrinc et al., 2008; Diadin in Vystavna, 2020), kljub vsemu pa v literaturi primanjkuje navodil o predpostavkah in omejitvah različnih pristopov modeliranja ter pomanjkanje smernic kako opredeliti negotovost modela ocene zadrževalnih časov (McGuire in McDonnell, 2006; Zhou et al. 2021).

Glavni vir površinske vode na območju Slovenije predstavlja reka Sava (Jamnik et al., 2003), ki predstavlja glavni vir napajanja vodonosnika Ljubljanskega polja, glavnega vira pitne vode v mestni občini Ljubljana (Cerar in Urbanc, 2013). Pretok površinske vode se časovno in prostorsko spreminja v odvisnosti od zaledja merilnega mesta, klimatskih

pogojev ter človeške dejavnosti v prispevnem zaledju vodotoka. V okolici Ljubljane je bilo v kratkotrajne izotopske raziskave reke Save (Urbanc in Jamnik, 1998; Ogrinc et al., 2008; Vrzel et al., 2018) vključenih pet lokacij: Tacen, Brod, Črnuče, Šentjakob in Dolsko. Na teh lokacijah so bile v različnih obdobjih izvedene raziskave $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ (Nagode et al., 2020), pri čemer je bilo ugotovljeno sezonsko spreminjanje padavin, ki v reki, zaradi močnega dušenja signala, ni izrazito. Na lokaciji Tacen so v obdobju med 2004–2006 ocenili zadrževalni čas 1,54 leta in povprečno izotopsko sestavo reke Save $\delta^{18}\text{O} -9,4\text{‰}$ (Ogrinc et al., 2008), medtem ko za lokacijo Šentjakob zadrževalni čas za obdobje od marca 2010 in decembra 2011 ni bil poročan, so pa na voljo podatki, ki jih lahko uporabimo za primerjavo z današnjim stanjem (Vrzel et al., 2018). Dolgo časovni, vsaj nekaj letni, zvezni niz opazovanj izotopske sestave rečne vode ni na voljo.

V prispevku predstavljamo preliminarne rezultate raziskav izotopske sestave ($\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$) padavin na območju Ljubljane in reke Save na dveh lokacijah: Sava Brod in Sava Šentjakob v obdobju januar 2020 in avgust 2021. Nadalje smo novo pridobljene podatke primerjali s padavinskimi podatki za dolgočasovno obdobje 1981–2021 ter 2010–2011 z namenom ugotavljanja prostorskih in časovnih sprememb ter zadrževalnih časov Save na omenjenih lokacijah.

Hidrološki, geološki in klimatski pogoji raziskovalnega območja

Reka Sava je največja reka v Sloveniji, z 11.734 km² velikim porečjem (ISRBC; 2016). Izvira kot Sava Dolinka v Zelencih ter kot Sava Bohinja v Savici. Oba rečna kraka se združita pri Radovljici ter izlivata v Donavo. Nahaja se širšem območju zmernega podnebja; v zgornjem delu prevladuje alpsko podnebje, medtem ko je večinski del podvržen zmernim temperaturami s toplimi poletji (ISRBC, 2016). Reka napaja tudi vodonosnik Ljubljanskega polja, ki predstavlja enega najpomembnejših virov podzemne vode v Ljubljani. Naravne značilnosti območja so hiter podzemni tok in močna povezanost med podzemno in površinsko vodo (Bračič Železnik in Jamnik, 2005). Ljubljansko polje je del Ljubljanske kotline, ki je kot tektonska depresija nastala v zgodnjem Pleistocenu. Sledili so nanosi glinastih skrilavcev s plastmi kremenovega peščenjaka permokarbonske starosti ter prodno peščene naplavine reke Save. V prodno-peščeni in konglomeratnih nanosih so skladiščene velike količine podzemne vode. Nihanje nivoja podzemne vode je odvisno od količine padavin ter vodostaja reke Save (Andjelov et al., 2005). Vodonosnik se napaja z direktnimi padavinami, s padavinami iz zaledja, ki meri okoli 10 km², in preko površinskih vod (Andjelov et al., 2005).

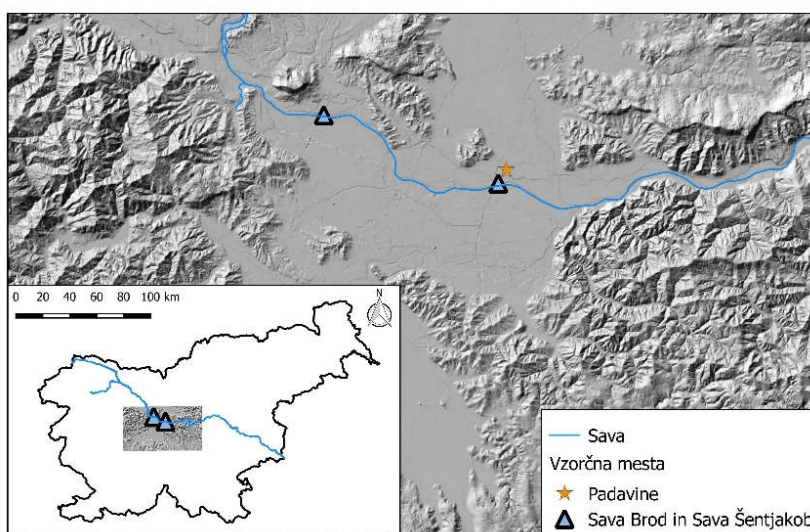
Na območju Ljubljanske kotline je značilen subkontinentalni padavinski režim, ki ima višek padavin v poletnih mesecih (Ogrin, 2004). Najhladnejši mesec je januar, s povprečno temperaturo 0,3 °C, medtem ko je mesec julij najtoplejši, s povprečno temperaturo 21,3 °C (obdobje 1981–2010; ARSO). Na podlagi rezultatov in zadnjega obdobja (1981–2010), so bile najnižje povprečne mesečne količine padavin zabeležene v hladnem delu leta; januar (69 mm) in februar (70 mm). Od junija do oktobra je bila povprečna količina padavin višja od 120 mm (ARSO).

Metodologija

Izotopska sestava kisika ($\delta^{18}\text{O}$) in vodika ($\delta^2\text{H}$) v padavinah se v Ljubljani spremlja že od leta 1981 (Pezdič, 1999; Vreča et al., 2008; Vreča et al., 2014; Kern et al. 2020). Padavine so bile v preteklosti zbirane na sinoptični postaji Ljubljana-Bežigrad (46,065507 N; 14,512352 E; 299 m.n.v.), nato na Institutu Jožef Stefan, od septembra 2000 pa spremljamo izotopsko sestavo padavin na lokaciji IJS – Reaktor (46.094612 N; 14,597046 E; 282 m.n.v.)

(<https://slonip.ijs.si/>; Vreča et al., 2008). Do avgusta 2021 je bilo analiziranih že 457 vzorcev.

Sistematično mesečno vzorčenje reke Save v okolici mesta Ljubljane se je pričelo januarja 2020 na dveh lokacijah: Sava Brod (46,1162428 N; 14,4750583 E; 291 m.n.v.) in Sava Šentjakob (46,0847189 N, 14,5867045 E; 266 m.n.v.) (Slika 2). V mesecu marcu 2020 se vzorčenje ni izvedlo. Na lokaciji Šentjakob vzorčenje poteka dvakrat mesečno od marca 2021 dalje. Vzorce rečne vode odvezamo za določitev izotopske sestave kisika ($\delta^{18}\text{O}$) in vodika ($\delta^2\text{H}$), na terenu pa izmerimo temperaturo, elektroprevodnost, pH, oksidacijsko redukcijski potencial in količino raztopljene snovi. Na portalu ARSO iz samodejne hidrološke postaje za lokacijo Sava Šentjakob odčitamo tudi vodostja (cm), pretok (m^3/s) in temperaturo vode ($^{\circ}\text{C}$) (ARSO; <https://www.arso.gov.si/vode/podatki>). Skupno smo na lokaciji Brod do sedaj analizirali 19 vzorcev, na lokaciji Šentjakob pa 24 vzorcev.



Slika 2 – Shematski prikaz lokacij vzorčenja reke Save (Brod in Šentjakob) in padavin (IJS – Reaktor).

Izotopska sestava kisika in vodika v vodi je bila določena po postopku uravnoteženja $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Coplen et al, 1991) in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Epstein in Mayeda, 1953, Avak in Brand, 1995) na masnem spektrometru Finnigan MAT DELTA plus z dvojnimi uvajalnimi sistemom in avtomatskim $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ekvilibratorjem $\text{HDO}_{\text{eq}48}$ z vodno kopeljo s temperaturo 18°C . Past za vlago (etanol) smo ohladili na -55°C . Kot delovni standard za uravnoteženje vode smo uporabili pline CO_2 (Messer 4.5) in H_2 (IAEA). Vzorci so bili analizirani na Institutu "Jožef Stefan". Izotopska sestava vode je podana v obliki vrednosti δ (delta), izraženo v promilih (‰) z enačbo:

$$\delta X = \left(\frac{R_{VZ}}{R_{ST}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

kjer je X ^{18}O ali ^2H , R_{VZ} in R_{ST} pa izotopsko razmerje med težjimi in lažjimi izotopi kisika ali vodika ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ali $\text{H}/^1\text{H}$) v vzorcu oziroma standardu umerjenem na mednarodni standard V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

Meteorološki podatki o količini padavin in temperaturi zraka za dolgo časovno obdobje 1981–2021 za postajo Ljubljana Bežigrad (<https://meteo.arso.gov.si/met/sl/>) ter hidrološki podatki (pretok in temperatura vode reke Save v Šentjakobu pri Ljubljani;

<https://www.arso.gov.si/vode/podatki>) so bili pridobljeni iz arhiva Agencije RS za okolje (v nadaljevanju ARSO).

Obdelava podatkov

Podatke o izotopski sestavi padavin in reke Save smo prikazali na grafih glede na premico GMWL. S pomočjo razpoložljivih izotopskih podatkov padavin na območju Ljubljane smo določili lokalno meteorno premico (LMWL), ki smo jo izračunali z uporabo različnih regresijskih modelov (Crawford et al., 2014). Za obdelave smo uporabili metodi OLSR in RMA ter RMA na podatkih uteženih s količino padavin (PWRMA). Na enak način, z uporabo dveh različnih regresijskih metod (OLSR in RMA), smo določili tudi odvisnost med $\delta^2\text{H}$ in $\delta^{18}\text{O}$ podatki za reko Savo.

Za izračun zadrževalnih časov (MRT) vode je bila uporabljena periodična regresijska analiza s prilegajočo se sinusno krivuljo (Maloszewski et al. 1982). Za padavine so bile kot vhodni podatki uporabljene vrednosti izotopske sestave $\delta^{18}\text{O}$ mesečnih padavin za obdobje 1981–2021 in 2020–2021. Zadrževalni časi so bili v reki izračunani z enačbo (Maloszewski et al. 1982):

$$MRT = \frac{\sqrt{\frac{1}{f^2} - 1}}{2\pi} \quad (2)$$

kjer je MRT srednji letni zadrževalni čas v letih, f je razmerje amplitud $\delta^{18}\text{O}$ v reki in padavinah. Priporočeno je, da se za izračune MRT uporabljajo daljši časovni nizi (npr. 5 let), kljub vsemu pa so bili v nekaterih študijah predstavljeni tudi krajši časovni nizi (Ogrinc et al., 2008; Diadin in Vystavna, 2020).

Določitev MRT je razmeroma pogost problem v hidrologiji. Najpogostejši pristop k ocenjevanju povprečnega zadrževalnega časa vode je preko konvolucijskega integrala, ki povezuje meritve stabilnih izotopov v padavinah in v reki (npr. Maloszewski et al. 1982). Najpomembnejši parameter v modelu je utežna funkcija, ki predstavlja verjetnostno distribucijo za zadrževalne čase. Več kot očitno je utežna funkcija element modela, ki v največji meri vpliva na končni rezultat, obenem pa je njeno izbiro zelo težko dobro zagovarjati s teoretičnimi argumenti, primerni eksperimenti pa so praktično neizvedljivi. Pri ocenjevanju zadrževalnih časov je bilo pri različnih študijah uporabljenih več različnih utežnih funkcij, najpogosteje eksponentna, disperzijska, linearna in delta funkcija, ali kombinacija naštetih (Maloszewski et al. 1982). Enačba (2) predstavlja relacijo med amplitudami nihanja izotopske sestave padavin in pripadajočih amplitud izmerjenih v podzemni ali površinski vodi. Uporabo eksponentne utežne funkcije lahko argumentiramo le s sklicevanjem na dejstvo, da je le v tem primeru mogoča primerjava z rezultati izmerjenimi na tem območju v preteklosti (npr. Ogrinc et al. 2008). Eksponentna distribucija (Enačba 3) zadrževalnih časov je najpogosteje uporabljena utežna funkcija v tovrstnih raziskavah, saj upošteva dve različni predpostavki o širjenju stabilnih kemijskih elementov v tekočini pod površino; predpostavke o eksponentnem vpadu prepustnosti vodonosnika z globino (Erikson et al. 1958) in predpostavke o modelu dobrega mešanja (Good-mixing model). Velikost $g(t)$ predstavlja verjetnost, da je bila voda v sistemu t časa (enačba 3). Prav tako je eksponentna utežna funkcija bolj primerna za vodonosnike, kjer velik del vode odteče preko površine (Rodgers et al. 2005).

$$g(t) = T^{-1} \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \quad (3)$$

Amplitudi nihanj vrednosti izotopov v padavinah in površinski vodi (A), ki sta potrebni za izračun zadrževalnega časa T, smo ocenili s pomočjo prilagajanja sinusne krivulje (Enačba 4) (python, scipy.optimize.curve),

$$f(t) = A \times \sin(\omega t - \delta) + B \quad (4)$$

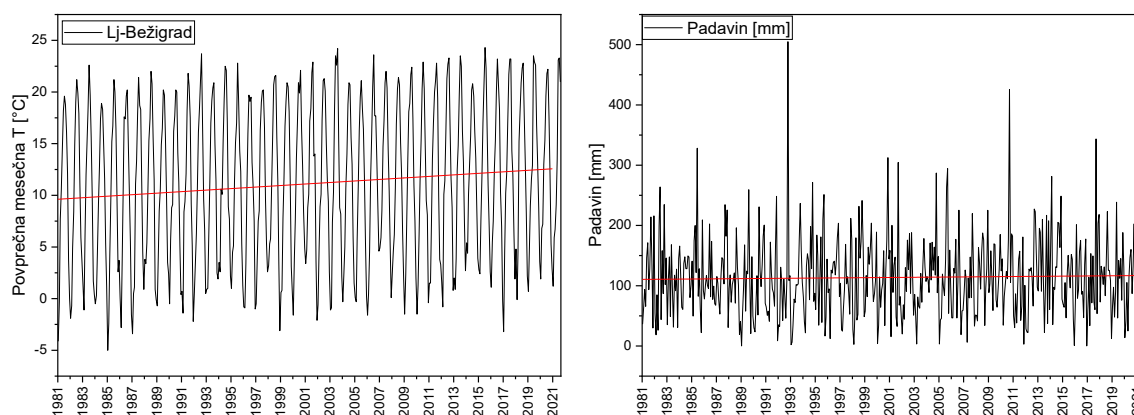
kjer je A amplituda nihanj, B je povprečna letna merjena vrednost $\delta^{18}\text{O}$ in t je čas v dnevih po začetku vzorčenja.

Rezultati

Podnebne in hidrološke značilnosti na območju Ljubljane

Na postaji Ljubljana-Bežigrad je bila v obdobju 1981 in 2020 povprečna letna temperatura zraka $11,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, mesečno pa se je povprečna temperatura spreminjala od $-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $24,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. V istem obdobju je letno padlo povprečno $1363,9\text{ mm}$ padavin.

Iz meteoroloških podatkov, izmerjenih v obdobju 1981–2021, lahko opazimo signifikantno naraščanje povprečne mesečne temperature ($p < 0,01$) (Slika 3). Vidno je tudi naraščanje količine padavin, predvsem v hladnih mesecih, medtem ko se količina padavin rahlo zmanjšuje v toplih mesecih. Oba trenda sta manj izrazita kot pri temperaturah.



Slika 3 – Povprečna dnevna temperatura na postaji Ljubljana-Bežigrad izmerjeno v hladnem (Nov–Apr) in toplem (Maj–Okt) obdobju med 1981 in 2021.

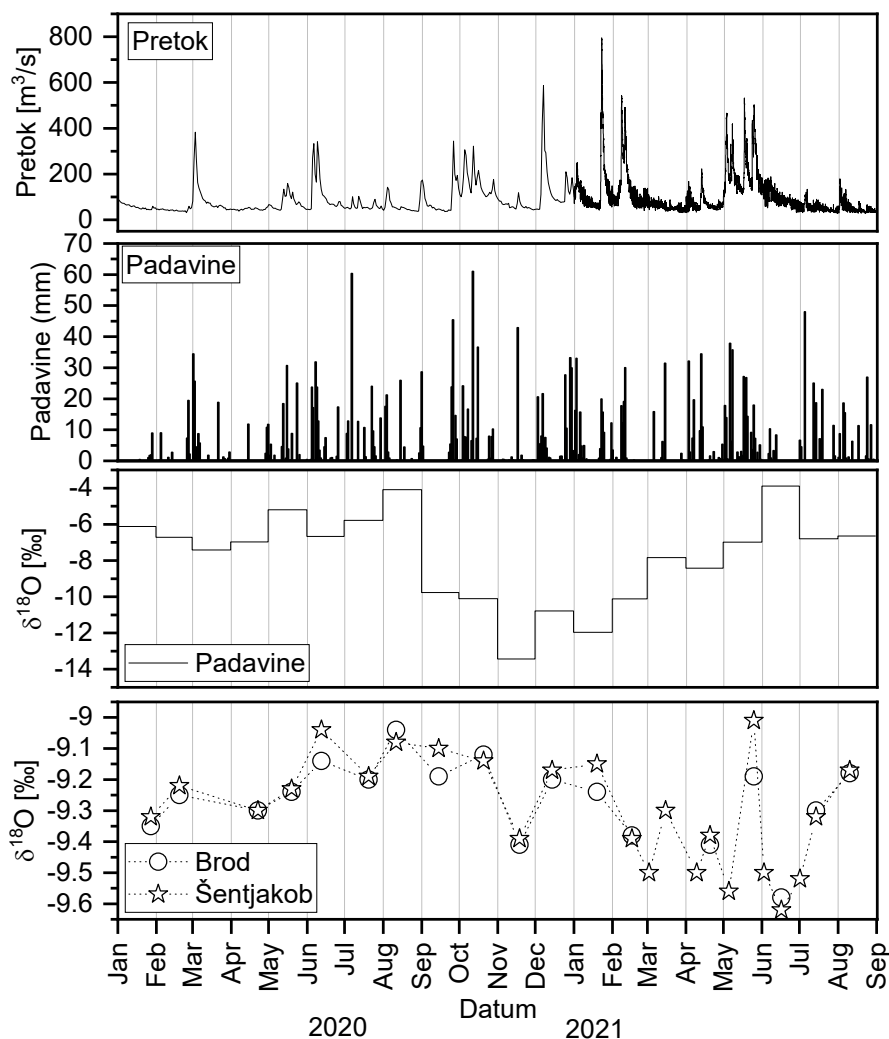
V obdobju naših raziskav (2020–2021) je bila povprečna mesečna temperatura na postaji Ljubljana-Bežigrad med $+1,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $+23,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mesečna vsota količine padavin se je skozi opazovalno obdobje (2020–2021) močno spreminjala; največ so jih zabeležili maja 2021 ($247,5\text{ mm}$), najmanj pa januarja 2020 ($13,9\text{ mm}$).

Pretoki so se na reki Savi za lokacijo Šentjakob v obdobju 1981–2021 spreminjali od $19,1$ do $795\text{ m}^3/\text{s}$, medtem ko se je temperatura spreminjala od $0,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $21,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (meteo.si). V obdobju 2020–2021 se je pretok spreminjal od $26\text{ m}^3/\text{s}$ do $795\text{ m}^3/\text{s}$, medtem ko se je temperatura spreminjala od $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $18,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (meteo.si).

Izotopska sestava padavin na območju Ljubljane

Izotopska sestava v padavinah se je v obdobju 2020–2021 spreminjala od $-13,4\text{ ‰}$ do $-3,89\text{ ‰}$ za $\delta^{18}\text{O}$ ter od $-99,2\text{ ‰}$ do $-24,3\text{ ‰}$ za $\delta^2\text{H}$ (Slika 4). Na Sliki 4 in 5 lahko opazimo nižje vrednosti obeh parametrov, ki so značilne za hladnejše obdobje leta (september 2020 do februar 2021).

Odvisnost med $\delta^2\text{H}$ in $\delta^{18}\text{O}$ v padavinah je prikazana na sliki 5, skupaj z padavinskimi premicami (OLSR, RMA in PWRMA) za obdobje 2020–2021. Za primerjavo smo diagramu dodali tudi premice za obdobje 1981–2021 ter za obdobje 2010–2011, enačbe pa so predstavljene v Preglednici 1 (metode OLSR, RMA in PWRMA).



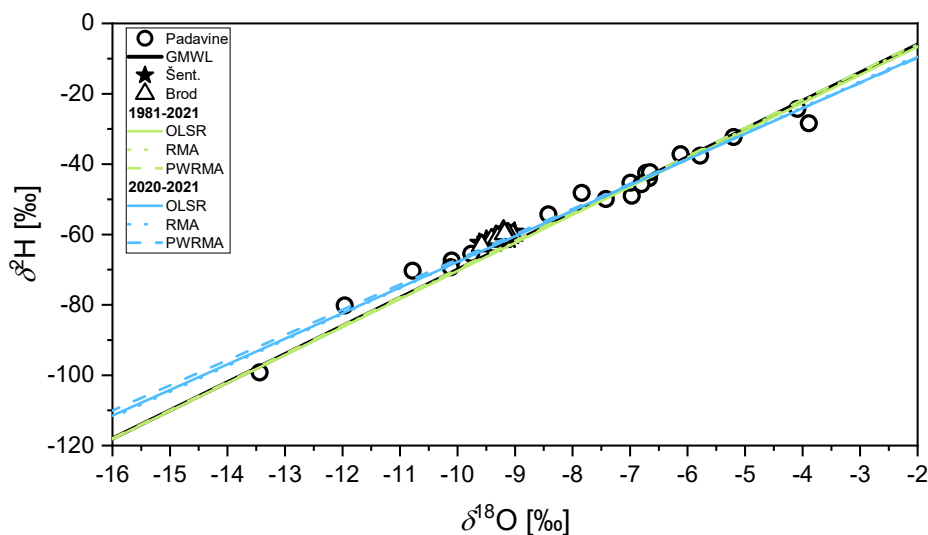
Slika 4 – Pretok reke Save v Šentjakobu (ARSO), količina dnevni padavin merjenih ob 7:00 na meteorološki postaji Ljubljana Bežigrad (ARSO), $\delta^{18}\text{O}$ v padavinah na lokaciji IJS-Reaktor in v reki Savi na lokacijah Brod in Šentjacob od januarja 2020 do avgusta 2021.

Opazimo, da so skoraj vsi vzorci padavin (obdobje 2020–2021) v bližini premice GMWL, le nekaj padavin leži nad premico GMWL (Slika 5). Padavinske premice za obdobje 1981–2021 so bolj podobne premici GMWL, medtem ko imajo padavinske premice za obdobje 2020–2021 nižjo začetno vrednost in naklon ter višjo napako obeh parametrov (Preglednica 1). Prav tako opazimo, da so za daljše časovne nize razlike med različnimi modeli majhne, prav tako so majhne napake pri obeh parametrih. Pri krajšem nizu (2020–2021) so razlike večje, prav tako tudi napake, kljub vsemu pa bi izpostavili, da v tem nizu manjkajo še podatki za hladno obdobje 2021, saj raziskave še potekajo. Razlike v začetni vrednosti so lahko posledica spreminjanja zračnih mas (Gat in Dansgaard, 1972), kondenzacijske temperature (Dansgaard, 1964) in re-evaporacije padavin (Craig, 1961). V tabeli so podane tudi premice za obdobje marec 2010–marec 2011, ko so se v preteklosti izvajale raziskave na reki Savi (Vrzal et al., 2018). Ponovno je predstavljeno krajše obdobje, kjer se modela OLSR in RMA

močno razlikujeta, izračunane pa so tudi večje napake kot za obdobje 2020–2021. Opazimo pa lahko, da je začetna vrednost bolj podobna parametrom, ki opisujejo premico GMWL kot pa vrednosti za obdobje 2020–2021.

Preglednica 1 – Padavinske premice OLSR, RMA in PWRMA za Ljubljano za obdobje 2020–2021, 1981–2021 in 2010–2011 ter premice OLSR in RMA za reko Savo na lokacijah Brod (N=19) in Šentjakob (N=19; N=24) za obdobje 2020–2021 in za 2010–2011 (Vrzel et al., 2018); r = Pearsonov koeficient korelacije.

Metoda	Lokacija (obdobje)	N	r	Enačba
OLSR	Padavine 1981–2021	457	0,99	$\delta^2\text{H} = (7,95 \pm 0,05) \times \delta^{18}\text{O} + (9,41 \pm 0,46)$
RMA	Padavine 1981–2021	457	0,99	$\delta^2\text{H} = (8,02 \pm 0,05) \times \delta^{18}\text{O} + (10,05 \pm 0,46)$
PWRMA	Padavine 1981–2021	457	0,99	$\delta^2\text{H} = (8,02 \pm 0,05) \times \delta^{18}\text{O} + (10,37 \pm 0,49)$
OLSR	Padavine 2020–2021	20	0,99	$\delta^2\text{H} = (7,28 \pm 0,24) \times \delta^{18}\text{O} + (5,02 \pm 1,94)$
RMA	Padavine 2020–2021	20	0,99	$\delta^2\text{H} = (7,35 \pm 0,24) \times \delta^{18}\text{O} + (5,56 \pm 1,94)$
PWRMA	Padavine 2020–2021	20	0,99	$\delta^2\text{H} = (7,16 \pm 0,18) \times \delta^{18}\text{O} + (4,52 \pm 1,54)$
OLSR	Padavine 2010–2011	12	0,98	$\delta^2\text{H} = (7,86 \pm 0,62) \times \delta^{18}\text{O} + (8,99 \pm 5,58)$
RMA	Padavine 2010–2011	12	0,98	$\delta^2\text{H} = (8,1 \pm 0,62) \times \delta^{18}\text{O} + (11,08 \pm 5,62)$
PWRMA	Padavine 2010–2011	12	0,98	$\delta^2\text{H} = (8,18 \pm 0,72) \times \delta^{18}\text{O} + (16,32 \pm 6,48)$
OLSR	Sava Brod 2020–2021	19	0,80	$\delta^2\text{H} = (6,89 \pm 1,25) \times \delta^{18}\text{O} + (2,77 \pm 11,60)$
RMA	Sava Brod 2020–2021	19	0,80	$\delta^2\text{H} = (8,61 \pm 1,32) \times \delta^{18}\text{O} + (18,71 \pm 12,23)$
OLSR	Sava Šentjakob 2020–2021	24	0,86	$\delta^2\text{H} = (5,07 \pm 0,64) \times \delta^{18}\text{O} - (13,99 \pm 5,94)$
RMA	Sava Šentjakob 2020–2021	24	0,86	$\delta^2\text{H} = (5,89 \pm 0,66) \times \delta^{18}\text{O} - (6,36 \pm 6,18)$
OLSR	Sava Šentjakob 2020–2010	19	0,78	$\delta^2\text{H} = (4,47 \pm 0,86) \times \delta^{18}\text{O} - (19,47 \pm 7,93)$
RMA	Sava Šentjakob 2020–2010	19	0,78	$\delta^2\text{H} = (5,70 \pm 0,91) \times \delta^{18}\text{O} - (8,09 \pm 8,4)$
OLSR	Sava Šentjakob 2010–2011	12	0,80	$\delta^2\text{H} = (3,48 \pm 2,09) \times \delta^{18}\text{O} - (30,15 \pm 19,18)$
RMA	Sava Šentjakob 2010–2011	12	0,80	$\delta^2\text{H} = (7,47 \pm 2,44) \times \delta^{18}\text{O} + (6,44 \pm 22,41)$

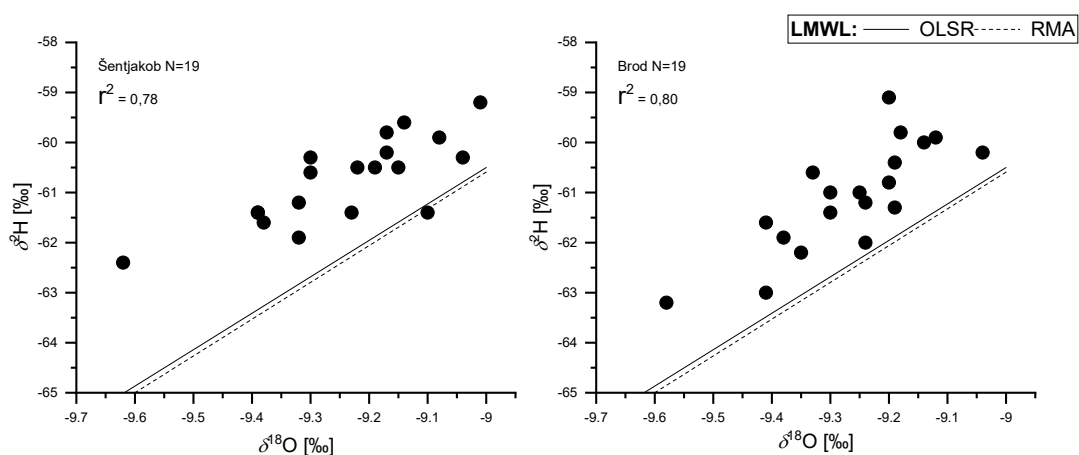


Slika 5 – Izotopska sestava padavin (Ljubljana) in reke Save (lokaciji Šentjakob in Brod) ter premice: GMWL (Craig; 1961), ter LMWL (OLSR, RMA in PWRMA) za obdobji 1981–2021 in 2020–2021.

Izotopska sestava reke Save

Pretok na lokaciji Sava Šentjakob in izotopska sestava površinske vode na lokaciji Sava Šentjakob in Sava Brod v obdobju 2020–2021 so prikazane na sliki 4. Izotopska sestava v reki Savi se je v opazovalnem obdobju spreminjala od $-9,62$ do $-9,01$ ‰ za $\delta^{18}\text{O}$ ter od $-63,2$ do $-59,1$ ‰ za $\delta^2\text{H}$ (Slika 4). Letno spreminjanje $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ je majhno in znaša $0,54$ ‰ in $4,1$ ‰ za Savo Brod ter $0,61$ ‰ in $3,7$ ‰ za Savo Šentjakob. Nizko sezonsko variabilnost so za $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ poročali že v raziskavi reke Save v obdobju 2004–2006 ($1,20$ ‰ za $\delta^{18}\text{O}$ ter $9,9$ ‰ za $\delta^2\text{H}$) (Ogrinc et al. 2008), ki pa je vseeno višja kot v našem primeru. Izrazito višjo vrednost opazimo v maju 2021 (Slika 4), ko je bil izmerjen tudi najvišji povprečni mesečni pretok in je bila zabeležena največja količina padavin (ARSO). Izračunali smo tudi odvisnost med $\delta^2\text{H}$ in $\delta^{18}\text{O}$ po metodi OLSR in RMA za Brod in Šentjakob (Preglednica 1). Razpršenost točk na sliki 6 in izračuni v preglednici 1 kažejo na to, da je prisotna zelo velika napaka, zato ne moremo govoriti o linearni odvisnosti (Slika 6).

Za Šentjakob so premice izračunane za vzorce vode vzete enkrat mesečno ($N=19$) in za vzorce vode, ki so bilo vzete dvakrat mesečno ($N=24$). Iz preglednice 1 lahko vidimo, da je naklon za večino premic reke nižji kot pa naklon LMWL premic, prav tako pa so razlike glede na uporabljeno metodo (OLSR in RMA). Nižji naklon nakazuje evaporacijo, kar bi lahko bila posledica evaporacije vode, ki napaja reko preko površinskega odtoka in podzemne vode v zaledju. Za premico lokacije Brod (RMA) lahko opazimo, da je naklon višji, ter bolj podoben GMWL oz. LMWL premicam. Prav tako je opazna bolj pozitivna začetna vrednost. Pri izračunu OLSR in RMA premic za Šentjakob lahko opazimo, da se napaka zmanjša, ko uporabimo večje število podatkov ($N=24$).



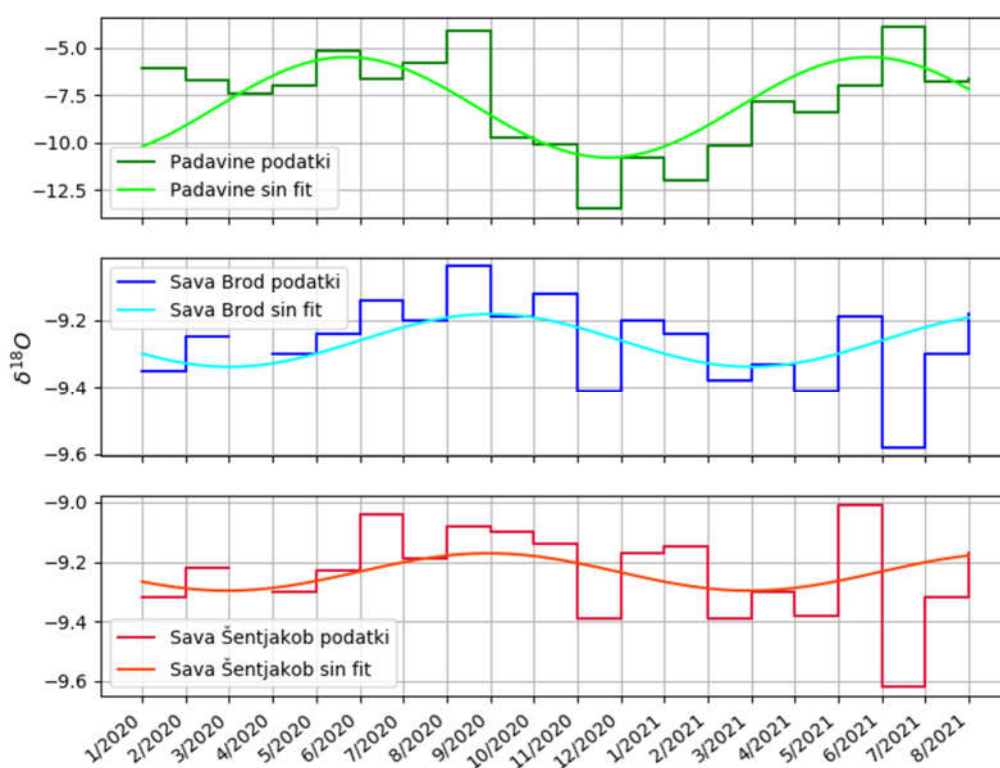
Slika 6 – RWL (OLSR in RMA) za lokaciji Sava Šentjakob ($N=19$) in Sava Brod ($N=19$).

Glede na predhodne podatke (Vrzel et al., 2018) smo izračunali tudi OLSR in RMA premice za lokacijo Sava Šentjakob za obdobje 2010–2011 (Preglednica 2). Opazimo, da se OLSR in RMA premici med seboj zelo razlikujeta, prav tako so prisotne velike napake začetne vrednosti in naklona. Zelo velike pa so tudi razlike v primerjavi z izračuni za lokacijo Šentjakob za obdobje 2020–2021. V vseh primerih lahko sklepamo, da so bili za izračune uporabljani premajhni nizi podatkov.

Ocena zadrževalnih časov

Iz nihanja izotopske sestave kisika ($\delta^{18}\text{O}$) lahko opazimo, da le-to v padavinah odraža izrazito sezonsko spremenljivost, ki se v zelo dušeni obliki izkazuje tudi v reki Savi (Slika 4). Sezonsko spreminjanje lahko interpretiramo z uporabo regresijske analize z uporabo

enačbe 5. Izračunana amplituda spreminjanja $\delta^{18}\text{O}$ za padavine za obdobje 2020–2021 znaša 2,89 ‰, kar je podobno izmerjeni amplitudi za obdobje 1981–2010 za lokacijo Ljubljana (Ogrinc et al., 2008), amplitudi za obdobje 1981–2021 (preglednica 2), ter za ostale predhodne raziskave (npr. Rodgers et al., 2005; Ogrinc et al., 2018). Na sliki 7 je predstavljena prilegajoča se sinusna krivulja izotopske sestave kisika ($\delta^{18}\text{O}$) za padavine za obdobje 2020–2021 ter za Savo Brod in Savo Šentjakob za enako obdobje. Padavinski podatki so relativno dobro opisani z uporabljenimi sezonsko sinusno krivuljo ($r^2 = 0,73$), medtem ko je prileganje sezonski sinusni krivulji za lokacijo Sava Brod 0,44 in Sava Šentjakob je 0,39 znatno slabše (Preglednica 2). Za površinsko vodo smo izmerili izrazito nižje amplitude sezonskega nihanja kot za padavine; Brod 0,11 ‰ in Šentjakob 0,15 ‰. Z uporabo enačbe 2 smo izračunali zadrževalne čase za lokaciji Brod in Šentjakob: 4,2 leta in 3,1 leta (Preglednica 2). Izračunani zadrževalni časi se razlikujejo od srednjih zadrževalnih časov v preteklih raziskavah Save, ki so bili za lokacijo Sava Tacen ocenjeni na 1,54 leta, za Savo Dolsko pa na 1,2 leta (Ogrinc et al., 2008; Ogrinc et al., 2018).



Slika 7 – Periodična regresijska analiza s prilegajočo se sinusno krivuljo za izotopsko sestavo kisika ($\delta^{18}\text{O}$) v padavinah (Ljubljana-Reaktor), Savi Brod in Savi Šentjakob.

Preglednica 2 – Zadrževalni časi (leto) izračunani s pomočjo regresijske analize (enačbe 2-4) za $\delta^{18}\text{O}$ v padavinah in reki Savi. N je število vzorcev.

Lokacija	MRT/leto	Amplituda	N	r^2
Padavine 1981–2021		2,86	460	0,70
Padavine 2020–2021		2,89	20	0,73
Sava Brod	4,2	0,11	19	0,44
Sava Šentjakob	3,1	0,15	19	0,39

Zaključek

Podatki državnega meteorološkega monitornga (ARSO) kažejo, da se temperatura zraka na območju Ljubljane tako v hladnih kot tudi toplih mesecih signifikantno zvišuje. V hladnih mesecih narašča tudi količina padavin, medtem ko se v toplih mesecih količina padavin znižuje, vendar je trend statistično neznačilen.

Ugotovljene podnebne značilnosti se odražajo tudi v izotopski sestavi padavin na območju Ljubljane, ki se spremlja že vse od leta 1981. V padavinah se odraža sezonsko nihanje izotopske sestave vode, v zelo dušeni obliki pa tudi v površinski vodi Save na območju Broda in Šentjakoba. Padavinske premice za daljše časovno obdobje (1981–2021) kažejo dobro ujemanje z globalno meteorološko premico (GMWL), medtem ko se premice za krajše obdobje razlikujejo glede na naklon in začetno vrednost, vendar tudi vzorci padavin za obdobje 2020–2021 ležijo v bližini premice GMWL. Za dololočitev LMWL premic se potrebuje daljši časovni niz, saj je napaka pri krajših nizih (npr. 2010–2011 in 2020–2021) večja. Prav tako lahko spremembe v naklonih in začetnih vrednosti opazimo pri rečnih premicah, kar nakazuje na dodatne procese znotraj sistema. Močno pa se med seboj razlikujejo tudi koeficienti naklona korelacijskih premic izotopske sestave reke Save na Brodu in Šentjakobu.

Izračun zadrževalnih časov vode Save na lokacijah Brod oziroma Šentjakob med leti 2020 in 2021 znaša 4,2 leta oziroma 3,1 leta. Daljši zadrževalni časi nakazujejo na počasnejši odziv reke na padavine, kljub vsemu pa bi verjetno daljši časovni niz podatkov podal drugačne rezultate. V predhodnih raziskavah so namreč poročali o krajših zadrževalnih časih (Ogrinc et al., 2008; Ogrinc et al., 2018), vendar je šlo tudi v teh primerih za kratkotrajna, nekaj letna opazovanja. Razlog za različne ocene zadrževalnih časov bi lahko bile torej manjše razlike med spremembami v izotopski sestavi v obdobju 2020–2021 ter krajši niz naših opazovanj.

Na spremembe v zadrževalnem času reke Save na širšem območju vzorčenja predvidoma vpliva tudi zadrževalni čas podzemne vode, ki se drenira v vodotok. Mnogi dostopni literaturni viri so si enotni v ugotovitvah, da Sava na severnem robu Ljubljanskega polja na območju Broda in od Male vasi pod Ježico do Sneberskega proda napaja vodonosnik, dolvodno od Šentjakoba pa se podzemna voda drenira v vodotok (Vižintin et al, 2011; Petauer in Hiti, 2017; Petauer in Hiti, 2018; Savić, 2009). Zato ni pričakovati, da bi se podzemna voda iz vodonosnika Ljubljanskega polja na odseku med Brodom in Šentjakobom drenirala v reko Savo in tako vplivala na zadrževalni čas reke na tem odseku.

V prihodnje bomo nadaljevali z zbiranjem padavin ter vzorčenjem reke Save. S pridobljenimi rezultati bomo nadgradili razumevanje hidroloških procesov ter izvora in dinamike padavin, površinskih in podzemnih voda na širšem območju prispevnega zaledja Save in na območju Ljubljane ter izboljšali oceno zadrževalnih časov. Za bolj natančne rezultate bi potrebovali daljši časovni niz vzorčenj izotopov, prav tako pa bi morali v analize vključiti tudi podatke o izotopski sestavi komponent vodnega kroga v zgorjem toku reke.

Zahvala

Raziskave potekajo v okviru IAEA koordiniranega projekta F33024 »Use of Isotope Techniques for the Evaluation of Water Sources for Domestic Supply in Urban Areas«, F31006 »Trends in Isotopic Composition of Precipitation in Slovenia under Climate Change« in RER 7013 »Influence of climate change on groundwater resources and groundwater-surface water interaction in the Sava River basin«, nacionalnega raziskovalnega programa (P1-0143) in programa mladi raziskovalec (PR-09780) Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije.

Literatura

- Andjelov, M., Rejec Brancelj, I., Smrekar, A., Kladnik, D., Perko, D. (2005). Podtalnica Ljubljanskega polja. Geografija Slovenije 10, Založba ZRC, Ljubljana, 251 p.
- Araguás-Araguás, L., Froehlich, K., Rozanski, K. (2000). Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrol. Process.*, 14, 1341–1355.
- ARSO. (2021). Arhiv meritev (meteo.si). Dostopna na: <http://www.meteo.si/met/sl/archive/>. (Pridobljeno 15. 11. 2021)
- Avak, H., Brand, W.A. (1995). The Finning MAT HDO-Equilibration - A fully automated H₂O/gas phase equilibration system for hydrogen and oxygen isotope analyses. Thermo Electronic Corporation. Application News, 1–13.
- Bračič Železnik, B., Jamnik, B. (2005). Javna oskrba s pitno vodo. Podtalnica Ljubljanskega polja (in Slovene) 101–120.
- Brenčič, M., Vreča, P. (2016). Hydrogeological and isotope mapping of the karstic River Savica in NW Slovenia. *Environ Earth Sci* 75, 651.
- Ciscar, J.C., Feyen, L., Soria, A., ... Feyen, L. (2018). European Commission. Joint Research Centre. 2018. Climate Impacts in Europe: Final Report of the JRC PESETA III Project. LU: Publications Office. 95 p.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702–1703.
- Cerar, S., Urbanc, J. (2013). Carbonate chemistry and isotope characteristics of groundwater of Ljubljansko Polje and Ljubljansko Barje aquifers in Slovenia, *The scientific world journal* 2013, 11 p.
- Clark, I.D., Fritz P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton, Florida, Lewis Publishers, 328 pp.
- Coplen, T.B., Wildman, J.D.; Chen, J. (1991). Improvements in the gaseous hydrogen-water equilibration technique for hydrogen isotope-ratio analysis. *Anal. Chem.*, 63, 910–912, doi:10.1021/ac00009a014.
- Crawford, J., Hughes, C. E., Lykoudis, S. (2014). Alternative least squares methods for determining the meteoric water line, demonstrated using GNIP data, *Journal of Hydrology*, 519, 2331–2340.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.
- Diadin, D., Vystavna V. (2020). Long-term meteorological data and isotopic composition in precipitation, surface water and groundwater revealed hydrologic sensitivity to climate change in East Ukraine. *Isotopes in environmental and health studies* 56 (2), 136–148.
- Epstein, S.; Mayeda, T. (1953). Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213–224.
- Eriksson, E. The possible use of tritium for estimating groundwater storage. *Tellus*, 10, 472–478.
- Gat, J.R., Carmi, H. (1970). Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *J Geophys Res* 75, 3039–3048.
- ISRBC (2016). 2nd Sava River Basin Analysis, Report, approved by ISRBC on 15th June 2017: <http://savacommission.org/publication>.
- Jamnik, B., Železnik, B.B., and Urbanc, J. (2003). Diffuse pollution of water protection zones in Ljubljana, Slovenia. 5.
- Kanduč, T., Ogrinc, N., Mrak, T. (2007). Characteristics of suspended matter in the River Sava watershed, Slovenia. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 43, 369–386.
- Kern, Z., Hatvani, I. G., Czuppon, G., Fórizs, I., Erdélyi, D., Kanduč, T., Palcsu, L., Vreča, P. (2020). Isotopic 'altitude' and 'continental' effects in modern precipitation across the Adriatic-Pannonian region. *Water*, 12, 1797.
- Kendall, C., Coplen, T. B. (2001). Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States, *Hydrol. Process.* 15, 1363–1393.
- Kendall, C., Doctor, D. H. (2003). *Stable Isotope Applications in Hydrologic Studies*. Treatise on Geochemistry, Volume 5. Editor: James I. Drever. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. pp. 605. ISBN 0-08-043751-6. p.319–364.
- Maloszewski, P., Zuber, A. (1982). Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. 1. Models and their applicability. *Journal of Hydrology*, 57, 207–231.

- McGuire, K. J., McDonnell, J. J. (2006). A review and evaluation of catchment transit time modeling. *Journal of Hydrology* 330, 543–563.
- Nagode, K., Kanduč, T., Lojen, S., Bračič Železnik, B., Jamnik, B., Vreča, P. (2020). Synthesis of past isotope hydrology investigations in the area of Ljubljana, Slovenia. *Geologija* 63, 251–270.
- Ogrinc, N., Kanduč, T., Stichler, W., Vreča, P. (2008). Spatial and seasonal variations in $\delta^{18}\text{O}$ and δD values in the river Sava in Slovenia, *Journal of Hydrology* 359, 303-312.
- Ogrinc, N., Kocman, D. Miljević, N., Vreča, P., Vrzel, J. Povinec, P. (2018). Distribution of H and O stable isotopes in the surface waters of the Sava River, the major tributary of the Danube River, *Journal of Hydrology*, 565, 365-373.
- Pezdrič, J. (1999). Izotopi in geokemijski procesi. Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, 269 pp.
- Petauer, D., Hiti, T. (2018). Numerični model vodonosnika Ljubljanskega polja umerjen na ekstremno nizke hidrološke razmere, Agencija RS za okolje, 34 pp.
- Petauer, D., Hiti, T. (2017). Matematični model vodonosnika Ljubljanskega polja umerjen na visoke in srednje hidrogeološke razmere, Agencija RS za okolje, 42 pp.
- Rodgers, P., Soulsby, C., Waldron, S., and Tetzlaff, D. (2005). Using stable isotope tracers to assess hydrological flow paths, residence times and landscape influences in a nested mesoscale catchment, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 9, 139–155
- SLONIP.SI (2020). SLOvenian Network of Isotopes in Precipitation., Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija. <https://slonip.ijs.si>. (Pridobljeno 15. 11. 2021)
- Stewart, M. K., McDonnell, J. J. (1991). Modeling Base Flow Soil Water Residence Times From Deuterium Concentrations. *Water Resources Research* 27, 2681–2693.
- Savič, V. (2009). Analiza podatkov opazovanj in optimizacija opazovalne mreže glede na različne potrebe izkoriščanja voda - Diplomsko naloga, Univerza v Ljubljani, Visokošolski strokovni študij gradbeništva – hidrotehnična smer, Ljubljana: 115 pp.
- Urbanc, J., Jamnik, B. (1998). Izotopske raziskave podzemne vode Ljubljanskega polja, *Geologija* 41, 355-364.
- Urbanc, J., Jamnik, B. (2007). Porazdelitev in izvor nitratov v podzemni vodi Ljubljanskega polja, *Geologija* 50, 467-475.
- Vertačnik, G., Bertalanič, R. (2017). Podnebna spremenljivost Slovenije v obdobju 1961-2011: Značilnosti podnebja v Sloveniji. Agencija Republike Slovenije za Okolje, Ljubljana, 198 p.
- Vižintin, G., Petauer, D., Hiti, T. 2011: Mejnik 2 - Konceptualni model za Ljubljansko polje (3. sklop: Ekspertno numerični sistem za podporo odločanju na aluvijalnih telesih podzemnih voda Slovenije No. P1B), BOBER - Boljša Opazovanja za Boljše Ekološke Rešitve. HGEM d.o.o.: Hidrogeologija, Geotehnologija, Ekologija, Monitoring, Ljubljana: 38 p.
- Vreča, P., Krajcar Bronič, I., Leis, A., Brenčič, M., (2008). Isotopic composition of precipitation in Ljubljana (Slovenia). *Geologija* 51/2, 169–180.
- Vreča, P., Krajcar Bronič, I., Leis, A., Demšar, M. (2014). Isotopic composition of precipitation at the station Ljubljana (Reaktor), Slovenia – period 2007–2010. *Geologija*, 57/2, 217-230.
- Vrzel, J., Solomon, D. K., Blažeka, Ž., Ogrinc, N. (2018). The study of the interactions between groundwater and Sava River water in the Ljubljansko polje aquifer system (Slovenia), *Journal of Hydrology* 556, 384-396.
- Ogrin, D. (2004). Modern climate change in Slovenia. In: Orožen Adamič, M (ed). Slovenia: a geographical overview. ZRC SAZU, Ljubljana, pp. 45–50. http://zgs.zrc-sazu.si/Portals/8/Slo_Geo_Over/9.pdf
- Zhou, J., Liu, G., Meng, Y., Xia, C., Chen, K., Chen, Y. (2021). Using stable isotopes as tracer to investigate hydrological condition and estimate water residence time in a plain region, Chengdu, China. *Sci Rep* 11, 2812.