

UDK/UDC: 502.51:556.5(497.4)

Prejeto/Received: 25. 12. 2016

Pregledni znanstveni članek – Review scientific paper

Sprejeto/Accepted: 14. 4. 2017

UPORABA STABILNIH IZOTOPOV KISIKA IN VODIKA V HIDROLOŠKIH RAZISKAVAH: SLOVENSKE IZKUŠNJE

APPLICATIONS OF STABLE OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPES IN HYDROLOGICAL RESEARCH: SLOVENIAN EXPERIENCE

Nejc Bezak^{1,*}, Klaudija Sapač¹, Matej Sečnik¹, Sonja Lojen², Metka Petrič³, Simon Rusjan¹

¹Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Univerza v Ljubljani, Jamova 2, 1000 Ljubljana

²Institut "Jožef Stefan", Odsek za znanosti o okolju, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

³ZRC SAZU, Inštitut za raziskovanje krasa, Titov trg 2, 6230 Postojna, Slovenija

Izvleček

Z uporabo stabilnih izotopov kisika in vodika v hidroloških raziskavah lahko odgovorimo na vprašanja, na katera z običajnimi hidrološkimi meritvami veliko težje najdemo odgovor. Tako nam lahko stabilni izotopi razkrijejo, kam se steka voda, ko dežuje, ter po katerih poteh pride padavinska voda do površinskih vodotokov. Prispevek prikazuje teoretično osnovo uporabe stabilnih izotopov v hidroloških raziskavah, prikazana je povezava z določenimi hidrološkimi procesi, kot je tvorba (pod)površinskega odtoka. Podajamo kratek pregled uporabe stabilnih izotopov v zadnjih 15 letih s poudarkom na raziskavah, ki so bile izvedene v Sloveniji. Sledi opis in preliminarni rezultati meritev in analiz, ki potekajo v okviru raziskav nehomogenega porečja Ljubljanice, v katerih bomo poskušali z uporabo stabilnih izotopov nadgraditi znanje o hidroloških procesih.

Ključne besede: Vodni krog, stabilni izotopi, hidrološki procesi, terenske meritve, porečje Ljubljanice.

Abstract

By using stable oxygen and hydrogen isotopes in hydrological studies one can obtain answers to questions that are difficult to answer with standard hydrological measurements. For example, with stable isotopes we can determine where the water goes when it rains and identify the flow paths of rainfall to the streams. This paper shows theoretical background of stable isotopes applications in hydrological studies and connection with some of the hydrological processes such as (sub)surface runoff generation. We give a short overview of previous studies (focusing on the last 15 years) that used stable isotopes with an emphasis on studies in Slovenia. In the last part of the paper some preliminary results of an ongoing research project are presented. This project will focus on the hydrological response of the nonhomogeneous Ljubljanica catchment with the aim to enhance the knowledge about hydrological processes using stable isotopes.

Keywords: Water cycle, stable isotopes, hydrological processes, field measurements, Ljubljanica catchment.

* Stik / Correspondence: nejc.bezak@fgg.uni-lj.si

© Bezak N. et al.; Vsebina tega članka se sme uporabljati v skladu s pogoji [licence Creative Commons Priznanje avtorstva – Nekomercialno – Deljenje pod enakimi pogoji 4.0.](#)

© Bezak N. et al.; This is an open-access article distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution – NonCommercial – ShareAlike 4.0 Licence.](#)

1. Uvod

Hidrologija je veda o vodi pod in nad površino zemlje, ki se ukvarja tako s kroženjem vode kot s porazdelitvijo vode v času in prostoru. Prav poglobljeno znanje ter razumevanje procesov, ki sestavljajo vodni oziroma hidrološki krog, pa je nujno, če želimo ustrezno modelirati hidrološke procese (npr. Petan et al., 2015; Rusjan in Mikoš, 2015; Šraj et al., 2010; Vidmar et al., 2016) in posledično ustrezno načrtovati ukrepe za zmanjševanje ogroženosti zaradi naravnih nesreč, kot so poplave. Vodni krog sestavljajo različni procesi, kot so padavine, prestrezanje padavin, površinski odtok, infiltracija, podpovršinski tok, podzemni tok, izhlapevanje, transpiracija itd. (npr. Brilly in Šraj, 2005). Meritve procesov, ki potekajo nad površino Zemlje (npr. padavine, prestrezanje padavin, izhlapevanje), so pogosto enostavnejše kot meritve, ki jih je potrebno izvajati pod površino zemlje. Tako se lahko npr. meritve padavin izvajajo s številnimi merilnimi napravami, kot so ombrometri, totalizatorji, meteorološki radarji, optični disdrometri in merilniki padavin s prekucnikom (WMO, 2008). Z uporabo teh meritev lahko pridobimo podatke z ustrezno prostorsko in časovno natančnostjo. Po drugi strani pa so meritve podpovršinskega toka veliko bolj zapletene in posledično je naše razumevanje teh procesov slabše. Dodatno poglobljeno razumevanje podpovršinskega stekanja vode otežuje kompleksnost zemeljskega površja (npr. nehomogena geološka sestava, razgibana topografija terena, razdrobljena pokrovnost tal, nelinearnost procesov podpovršinskega stekanja vode) (npr. McDonnell, 2003). V povezavi z opisano problematiko se nam pogosto zastavljajo naslednja vprašanja (McDonnell, 2003):

-Kam se steka voda, ko dežuje?

-Po katerih poteh voda potuje proti površinskim vodnim telesom?

-Koliko časa voda ostane v porečju, preden jo lahko zaznamo (izmerimo, opazimo) v iztočnem profilu porečja?

Ta vprašanja si raziskovalci postavljajo že desetletja (npr. Hewlett in Hibbert, 1967), vendar do danes še ne poznamo vedno natančnih

odgovorov. Predvsem pa je težko sklepati o prostorski ekstrapolaciji dogajanja vezanega na stekanje padavinskega odtoka in narediti zanesljive zaključke o tej problematiki za večja hidrološko nehomogena območja oziroma porečja z upoštevanjem meritev, ki so bile izvedene na manjših porečjih z relativno homogenimi lastnostmi. Za pridobitev (delnih) odgovorov na vprašanja se poleg kemijske sestave površinskih in podzemnih vod pogosto uporabljajo stabilni izotopi kot naravna sledila v različnih delih vodnega kroga (npr. meritve izotopske sestave padavin, površinskega toka, podpovršinskega toka). S spremljanjem izotopskih razmerij $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in $^2\text{H}/^1\text{H}$ v vodnih molekulah lahko določimo izvor in poti vode v vodnem krogu, z analizo izotopskih razmerij v vodi raztopljenih snoveh, tudi onesnažilih (npr. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ v nitratu, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ in $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ v sulfatu itd.) pa lahko ločimo naravne od antropogenih virov (izpiranje nitrata s kmetijskih površin ali komunalne odplake, raztapljanje sulfata iz vodonosnika ali industrijski viri). S spremljanjem izotopskih razmerij v vodi raztopljenih soli (karbonat, sulfat, fosfat), elementnih razmerij raztopljenih kovin (npr. Mg/Ca) in izotopske sestave vode v daljšem časovnem obdobju v kombinaciji s hidrološkimi meritvami običajno dobimo dovolj podatkov za interpretacijo hidroloških razmer na raziskovanem območju in za izboljšave hidroloških modelov (Gibson et al. 2002; Kendall in Doctor 2003; Windhorst et al. 2014).

V svetovnem merilu so se izotopske meritve razmahnile po letu 1950. V prvih študijah so določali starost vode z uporabo stabilnih izotopov (npr. ^{18}O , ^2H) ter radioaktivnega izotopa vodika (^3H) (npr. Eriksson, 1963 cit. po Vitvar et al., 2005). Poudarek je bil tudi na ugotavljanju zakonitosti v izotopski sestavi padavin (npr. Craig, 1961; Dansgaard, 1964). Kasneje so stabilne izotope uporabljali tudi za izločevanje baznega odtoka oziroma separacijo hidrogramov (npr. Pinder in Jones, 1969 cit. po Vitvar et al., 2005). Po letu 1970 pa so stabilne izotope začeli pogosteje uporabljati tudi v raziskavah tvorbe površinskega odtoka oziroma določanja, katera komponenta odtoka (»nova« in »stara« voda) prispeva večji

delež k površinskemu odtoku (npr. Sklash in Farvolden cit. po Vitvar et al., 2005). Stabilne izotope so tako večinoma uporabljali v naslednje namene: določevanje starosti vode v porečjih (angl. mean residence time) oziroma preučevanje časovne dinamike zadrževanja vode v porečjih, vrednotenje različnih kontrolnih mehanizmov tvorbe površinskega odtoka ter analize območij, kjer prihaja do infiltracije vode ter območij, kjer podpovršinska voda prispeva k površinskemu toku (Vitvar et al., 2005). Relativno zgoščen pregled uporabe stabilnih izotopov v preteklosti podajajo Kendall in Doctor (2003) in Vitvar et al. (2005). Stabilne izotope kisika in vodika razen v hidrologiji uporabljajo tudi na drugih področjih – v geologiji, paleoklimatologiji, ekologiji, kmetijstvu, okoljskih raziskavah, medicini, forenziki itd. – vendar podrobnejšega pregleda teh študij na tem mestu ne navajamo.

Glavni namen prispevka je prikazati osnove uporabe stabilnih izotopov v hidroloških raziskavah. Podajamo kratek pregled nekaterih do sedaj izvedenih raziskav z uporabo stabilnih izotopov v Sloveniji. Predstavili bomo raziskovalni projekt J2-7322 »Modeliranje hidrološkega odziva nehomogenih povodij«, ki ga financira Agencija za raziskovalno dejavnost RS, v okviru katerega izvajamo tudi meritve stabilnih izotopov na porečju reke Ljubljanice. Predstavljena bo merska mreža ter nekatere do sedaj izvedene meritve. Porečje Ljubljanice je bilo za izvedbo raziskav izbrano predvsem zaradi nehomogene sestave (kraški in hudourniški del porečja), ki je tudi v svetovnem merilu relativno redka. Posledično je poznavanje in razumevanje takšnih porečij slabše. Z uporabo sodobne merske opreme (visoka frekvenca vzorčenja) je moč pridobiti relativno veliko število kakovostnih podatkov, s katerimi lahko nadgradimo domensko znanje o hidroloških procesih na takšnih porečjih in jih vključimo v hidrološke modele, s katerimi je možno napovedovati hidrološke odzive porečij.

2. Metode

2.1 Osnove uporabe izotopov

Izotopi so atomi istega elementa, ki imajo v jedru enako število protonov, a različno število nevtronov. Če je konfiguracija jedra nestabilna, taki izotopi s časom razpadajo (radiokativni izotopi). Kot stabilne izotope pa smatramo tiste, ki ne razpadajo oziroma katerih razpad je tako počasen, da ga tudi z najbolj občutljivimi merilnimi tehnikami ne moremo zaznati. Enako število protonov v jedru pomeni, da imajo različni izotopi istega elementa enake kemijske, a zaradi različne mase nekoliko različne fizikalne lastnosti. Vezi v molekulah in kristalih, ki jih gradijo lažji izotopi nekega elementa, namreč nihajo z višjo frekvenco od vezi med težjimi nuklidi, ki so zato bolj stabilne. Tako je npr. za snovi, ki jih gradijo težji izotopi, značilna večja gostota, višje tališče, višje vrelišče in manjša reaktivnost kot za enake snovi, v kateri je večji delež lažjih izotopov (Pezdič, 1999).

Za uporabo v hidrologiji so najprimernejši izotopi, ki gradijo molekule vode, torej stabilni izotopi kisika (^{16}O in ^{18}O , v zadnjih letih tudi ^{17}O) ter stabilna izotopa vodika (procij (^1H) in devterij (^2H)), saj omogočajo neposredno sledenje toka vode neodvisno od vsebnosti raztopljenih snovi, ki lahko prihajajo iz različnih virov in med transportom sodelujejo v različnih biogeokemijskih procesih (Kendall in Doctor, 2003). Razen v izjemnih okoliščinah (npr. v magmatskih procesih, geotermalnih sistemih) se stabilni izotopi molekul vode med transportom in v reakcijah s prikamnino obnašajo konservativno, kar pomeni, da se njihova razmerja bistveno ne spreminjajo (Kendall in Doctor, 2003).

Poleg stabilnih izotopov vodika se v hidrologiji uporablja tudi tritij, ^3H , ki je radioaktiven in se zaradi kratke razpolovne dobe 12,32 let uporablja za določanje starosti razmeroma mladih podzemnih vod (npr. Lucas in Unterwger, 2000; Michel, 2005). Tritij je bil tako pogosto uporabljan kot sledilo za določanje gibanja padavinske vode preko nezasičenih slojev v vodonosnik (Michel, 2005). Poleg tega pa lahko na osnovi tritija določimo tudi okvirne vrednosti zadrževalnih časov površinskih ter podpovršinskih voda (Michel, 2005). Michel (2005) podaja dodatne informacije o tritiju v hidrološkem krogu.

Izotopsko sestavo vzorca podajamo kot delta (δ) vrednost izraženo v promilih [‰] kot relativno razliko med razmerjem težjega proti lažjemu izotopu v vzorcu v primerjavi s standardom (npr. Kendall in Caldwell, 1998):

$$\delta = \left(\frac{R_{vzorec}}{R_{standard}} - 1 \right) * 1000 \text{ [‰]}, \quad (1)$$

kjer je R razmerje težjega izotopa proti lažjemu (npr. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$). Tako na primer bolj pozitivna vrednost $\delta^{18}\text{O}$ pomeni, da je vzorec v primerjavi s standardom obogaten s težjim kisikovim (^{18}O) izotopom, bolj negativna vrednost pa, da je vzorec obogaten z lažjim kisikovim (^{16}O) izotopom v primerjavi s standardom. δ vrednost 0 pomeni, da imata vzorec in standard enako razmerje izotopov. Izotopski standardi so izbrani tako, da je njihovo razmerje izotopov čim bolj podobno povprečni izotopski sestavi določenega elementa v naravi. Tako se za podajanje izotopske sestave vodika in kisika v hidrologiji uporablja standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) (npr. Coplen et al., 2002).

Razlike v porazdelitvi stabilnih izotopov v naravi so posledica t.i. izotopske frakcionacije, do katere pride zaradi razlik v fizikalnih konstantah različnih izotopov istega elementa zaradi različne mase. Lažji izotopi reagirajo nekoliko hitreje od težjih, kar privede do t.i. kinetičnega efekta oz. kinetične izotopske frakcionacije, zaradi katere so reakcijski produkti praviloma obogateni z lažjimi izotopi v primerjavi z reaktanti. Relativne razlike v hitrosti reakcij težkih in lahkih izotopov so odvisne od relativne razlike mas, zato je kinetična izotopska frakcionacija lahkih elementov (npr. ^1H in ^2H) veliko večja kot pri težkih elementih. Do izotopske frakcionacije pride tudi zaradi termodinamičnih učinkov pri faznih pretvorbah (taljenju/kristalizaciji, izparevanju/kondenzaciji), pri čemer se praviloma lažji izotopi koncentrirajo v tisti fazi, ki ima manjšo gostoto oziroma manj rigidno strukturo. Pri izparevanju vode, na primer, bo vodna para obogatena s ^1H in ^{16}O (imela bo nižji vrednosti $\delta^2\text{H}$ in $\delta^{18}\text{O}$) v primerjavi s preostalo vodo, ki bo na ta račun obogatena z ^2H in ^{18}O (in bo tako imela višji vrednosti $\delta^2\text{H}$ in $\delta^{18}\text{O}$), medtem ko bo pri kondenzaciji vodne pare ravno obratno – kondenzat bo obogaten s težjimi izotopi,

preostala para pa z lažjimi. Prav tako izotopska frakcionacija spremlja izmenjevalne reakcije med uravnoveženjem snovi, npr. vode in vodne pare (Pezdič, 1999; Kendall in Doctor, 2003).

Izotopska frakcionacija spremlja večino kemijskih, fizikalnih in bioloških procesov in je v večini primerov zadostna, da jo lahko izmerimo s sprejemljivo negotovostjo. Opišemo jo lahko kot Rayleighovo destilacijo z enačbo (npr. Kendall in Caldwell, 1998; Pezdič, 1999; Kendall in Doctor, 2003):

$$R = R_0 * f^{(\alpha-1)}, \quad \alpha = \frac{R_p}{R_s}, \quad (2)$$

kjer je f delež preostalega reaktanta, R razmerje izotopov (npr. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) v reaktantu v trenutku (oziroma na mestu) opazovanja, R_0 začetno izotopsko razmerje ob predpostavki, da se vrednost frakcionacijskega faktorja α med procesom ne spreminja, R_p in R_s pa sta razmerji med težjim in lažjim izotopom v produktu oziroma reaktantu (substratu) (Kendall in Doctor, 2003). Če enačbo preuredimo, dobimo izraz za δ vrednost preostale (rezidualne) frakcije reaktanta:

$$\delta^{18}\text{O}_{rezidualna} = \delta^{18}\text{O}_{začetna} + \varepsilon \cdot \ln(f) \quad (3)$$

pri čemer je ε izotopska separacija, t.j. razlika med δ vrednostjo produktov in reaktantov za dano reakcijo v promilih in je izpeljana iz frakcionacijskega faktorja α . Pri tem obstajajo določene razlike med odprtimi in zaprtimi sistemi, pri čemer ima naravno hidrološko okolje lahko značilnosti odprtega in/ali zaprtega sistema (Kendall in Doctor, 2003). Frakcionacijski faktor je značilen za vsako reakcijo (proces) posebej, je pa lahko odvisen (a ne vedno) od mnogih dejavnikov – temperature, hitrosti reakcije, bioloških učinkov ipd. Podrobnosti in več informacij o frakcionaciji stabilnih izotopov in njihovi uporabi v naravoslovju in biotehniki je na razpolago v splošnih preglednih publikacijah in učbenikih, npr., Clark in Fritz (1997), Hoefs (2009), Clark (2015).

Za določanje izotopske sestave lahkih elementov se najpogosteje uporablja masna spektrometrija stabilnih izotopov (IRMS – isotope ratio mass spectrometry), v zadnjih letih pa se vse bolj uveljavlja laserska spektroskopija (CRDS – cavity

ring-down spectroscopy) (Wassenaar et al., 2014). Prednost masne spektrometrije je večja natančnost meritve (odvisna od izvedbe instrumenta, predvsem uvajalnega sistema), zelo majhen ali ničel spominski učinek (angl. *memory effect*) in dolga življenjska doba, saj tudi po desetletjih uporabe ob rednem vzdrževanju obdržijo začetno natančnost. Prednost laserske spektroskopije je kompaktnost instrumenta in nižja nabavna cena, vendar je življenjska doba IRMS precej daljša kot življenjska doba CRDS instrumentov. USGS (2017) podaja podrobnejši opis nekaterih postopkov za določitev izotopske sestave.

2.2 Izotopi in povezava s procesi, ki sestavljajo vodni krog

Zaradi izotopske frakcionacije, ki spremlja procese v vodnem krogu, imajo voda in v vodi raztopljene snovi spremenljivo in pogosto edinstveno izotopsko sestavo. Ta je odvisna od izvora vode (padavinska, podzemna, morska...) in v njej raztopljenih snovi (npr. raztopljeni ogljik nastal z razkrojem organske snovi ali raztapljanjem mineralov v vodonosniku) in procesov, ki so vplivali na spremembe izotopske sestave (npr. mešanje vode iz različnih virov, izhlapevanje, biokemijski procesi, raztapljanje in obarjanje mineralov v vodonosniku ipd.). Tako lahko stabilne izotope med drugim uporabimo kot naravna sledila za oceno prispevka »nove« in »stare« vode k površinskemu toku v vodotoku pri dogodkih različnih magnitud ter za sledenje virov in usode v vodi raztopljenih hranil in onesnažil. Izotopska sestava »nove« vode (pri tem imamo v mislih predvsem prispevek padavin in taljenja snežne odeje) je namreč drugačna od izotopske sestave »stare« vode, ki se je dalj časa zadrževala v vodonosnikih (Kendall in Doctor, 2003).

2.2.1 Padavine

Dva glavna kontrolna mehanizma, ki vplivata na izotopsko sestavo padavin na določenem območju, sta temperatura izhlapevanja in kondenzacije ter razmerje med vodo, ki je že kondenzirala (padavine), ter začetnim stanjem vodne pare v zračnih masah (Hoefs, 2009, Kendall in Doctor,

2003). Zaradi tega se izotopska sestava padavin na nekem območju tekom leta spreminja odvisno od letnih časov: v hladnejših obdobjih so vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ v padavinah nižje, v toplejših pa višje; v Sloveniji, na primer, se lahko $\delta^{18}\text{O}$ vrednost v poprečnih mesečnih padavinah preko leta spreminja za do 10 ‰, absolutni razpon po posameznih padavinskih dogodkih pa je še precej večji (Pezdič, 1999, Vreča et al., 2014 in podatki, ki jih navajajo). Na nekaterih drugih območjih so ugotovili še precej večje razpone (npr. Wang et al., 2016).

Vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ v padavinah sta linearno soodvisni, ker sta tudi izotopski frakcionaciji obeh elementov povezani. Njunjo medsebojno odvisnost opisuje t.i. globalna padavinska premica, ki jo podamo za celotno Zemljo (Global Meteoric Water Line – GWML) ali za posamezna območja kot lokalno padavinsko premico (Local Meteoric Water Line – LMWL). GWML je podal prvi Craig (1961) z enačbo:

$$\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10 \text{ ‰}. \quad (4)$$

Kasneje so enačbo na podlagi dodatnih meritev (razširitev baze GNIP) nekoliko spremenili (npr. Rozanski et al., 1993; Gouy et al., 2005). Na vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ v padavinah vplivajo tudi nadmorska višina (višinski efekt), vlažnost, prevladujoče poti zračnih mas, lokacija oziroma oddaljenost od morja (kontinentalni efekt), količina padavin ob padavinskem dogodku (količinski efekt) (npr. Dansgaard, 1964; Gat et al., 2001) ipd.

Z večanjem nadmorske višine in oddaljenosti od morja se vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ zmanjšujejo. Izotopsko najtežje padavine so značilne za obmorska ekvatorialna območja, osamljene otoke in nekatera afriška hribovita območja v bližini ekvatorja. S premikanjem proti južnemu ter severnemu polu se vsebnost težkih izotopov v padavinah znižuje (npr. Rozanski et al., 1993; Pezdič, 1999).

Višinski učinek je odvisen od temperature območja in geografske lege in po podatkih iz literature znaša med $-0,1$ in $-0,6 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}/100 \text{ m}$ (npr. Windhorst et al., 2013). Poage in Chamberlain (2001) pa podajata pregled študij, ki so obravnavale višinski učinek za hribovita območja.

Podobno kot višinski učinek lahko ocenimo tudi temperaturnega oz. povprečno temperaturo na nekem ozemlju iz povprečne izotopske sestave padavin (Clark in Fritz, 1997; Eriksson, 1985, Pezdič, 1999).

Podatke o izotopski sestavi padavin z več kot 1000 postaj iz 125 držav zbirata Mednarodna agencija za atomsko energijo (IAEA) in Svetovna meteorološka organizacija (WMO) od leta 1958 in so na voljo v bazi podatkov GNIP – Global Network of Isotopes in Precipitation (IAEA, 2016). Ta je bila sprva namenjena zbiranju podatkov o vsebnosti tritija v atmosferi zaradi jedrskih poskusov, po letu 1970 pa je postala globalna mreža opazovalnih postaj in prosto dostopna baza podatkov o izotopski sestavi padavin ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ in aktivnost ^3H) za potrebe raziskav in upravljanja vodnih virov. Od leta 2002 pa obstaja tudi mednarodna podatkovna baza meritev stabilnih izotopov v vodotokih (Global Network of Isotopes in Rivers – GNIR, Halder et al., 2015).

2.2.2 Površinske in podzemne vode

Ko padavine pridejo v stik z zemeljsko površino, se del padavin zadrži na rastlinju (prestrežene padavine), določen delež se jih infiltrira v tla, medtem ko preostali delež površinsko odteče. Posamezni deleži teh procesov so odvisni od številnih dejavnikov, kot so raba tal, pedološka sestava, geološka sestava, intenziteta padavin, stopnja predhodne namočenosti, topografija, temperatura itd. Za padavine, ki se neposredno transformirajo v površinski odtok, je značilna nespremenjena izotopska sestava (npr. Pezdič, 1999). Na bogatenje talne vode oziroma dinamiko podpovršinskega gibanja vode pa imajo vpliv številni dejavniki kot npr.: zaradi izhlapevanja padle vode se podzemne vode bogatijo z izotopsko nekoliko težjo vodo; delež izhlapevanja je v poletnih mesecih večji (na proces izhlapevanja poleg temperature zraka vplivajo še sončno sevanje, hitrost vetra ter vlažnost ob predpostavki, da je količina vode, ki je na voljo za izhlapevanje, neomejena), kar pomeni, da se v vodonosnikih v večji meri akumulirajo jesenske, zimske ter spomladanske padavine (izotopsko nekoliko lažje kot poletne) (Mook, 2001). Poleg tega v

vodonosniku prihaja tudi do mešanja vode oziroma homogenizacije, kar pomeni, da se izotopska sestava infiltrirane vode spreminja ter da se variabilnost izotopske sestave zmanjšuje. Po drugi strani pa lahko zaradi različnih virov ter območij napajanja podtalne vode (npr. padavine, morsko območje, gorovja, nižine) posamezni vodonosniki izoblikujejo edinstveno izotopsko sestavo. Različna izotopska sestava je značilna tudi za zasičene cone vodonosnika (lahko zasledimo sezonske značilnosti), kraška območja, ki so večinoma nenasočena (različna stopnja homogenizacije), kanalno pretakanje padle vode (izotopska sestava se glede na padavine ne spreminja) in slabo razpokane kamnine, iz katerih voda izteka zgolj ob podpovprečnih hidroloških razmerah (povprečna izotopska sestava glede na nihanja v padavinah) (Hoefs, 2009; Mook, 2001).

Na podlagi do sedaj izvedenih raziskav, ki so bile izvedene v svetovnem merilu in so vključevale izotopske meritve, lahko naredimo kratek pregled bistvenih ugotovitev s hidrološkega vidika (npr. McDonnell, 2003; Vitvar et al., 2005; Kirchner et al., 2010; Tetzlaff et al., 2015; Singh et al., 2016). Različne raziskave so pokazale, da se lahko voda v porečju zadržuje daljše obdobje (tudi do več let), preden priteče v iztočni profil vodotoka (npr. McDonnell, 2003). Dejanski čas je seveda odvisen od številnih dejavnikov, kot so velikost območja, geološka sestava, pedološka sestava, in je lahko v razponu od nekaj dni do več let za večja območja (npr. McDonnell, 2003). Tako imenovani povprečni zadrževalni čas (angl. mean residence time) lahko določimo z enačbo (npr. Rodgers et al., 2005):

$$MRT = c^{-1}[(A_{Z2}/A_{Z1})^{-2} - 1]^{0.5}, \quad (5)$$

kjer je A_{Z1} amplituda v izotopski sestavi padavin, A_{Z2} amplituda v izotopski sestavi vodotoka, c pa je parameter, ki je odvisen od radialne frekvence letnih nihanj v izotopski sestavi, in ga lahko določimo na podlagi modela za opis letnih nihanj izotopske sestave (npr. Rodgers et al., 2005). Pri tem pa seveda ni nujno, da se povprečni zadrževalni čas povečuje z večanjem prispevne površine (McDonnell, 2003). Poleg tega je bilo ugotovljeno, da območje v bližini vodotoka (angl. riparian zone) pogosto prispeva večji delež vode k

naraščajočemu delu hidrograma, medtem ko prispevek vode s pobočij prevladuje v padajočem delu hidrograma (McDonnell, 2003). Tako nam lahko oblika recesijske krivulje oziroma padajočega dela hidrograma pove nekaj o značilnostih vodonosnikov oziroma podzemnih rezervoarjev, iz katerih se voda steka v vodotok (npr. McDonnell, 2003; Kirchner, 2009; Rusjan in Mikoš, 2015). Delež vode v vodotoku lahko v grobem razdelimo na dve komponenti: (i) površinski tok ter hiter plitev podpovršinski tok in (ii) prispevek podzemne vode (Kendall in Doctor, 2003). Delež posamezne komponente je seveda odvisen od omenjenih lokalnih značilnosti, vendar je v veliko primerih prispevek podtalnice oziroma baznega odtoka precej večji, kot je bilo predvidevano v nekaterih začetnih raziskavah ter tudi, kot je to določeno v nekaterih grafičnih metodah izločanja baznega odtoka (Vitvar et al., 2005).

3. Uporaba izotopov: slovenske izkušnje

3.1 Uporaba v preteklosti

Prve meritve izotopske sestave padavin ter izvirov v Sloveniji so bile opravljene za potrebe sledilnih poskusov v letih 1972-1975, redne analize izotopske sestave padavin v mesečnih vzorcih za Ljubljano pa potekajo od leta 1981 naprej. Od takrat dalje meritve potekajo v krajših ali daljših časovnih obdobjih na 30 različnih lokacijah. Med postaje z daljšim obdobjem meritev lahko štejemo tudi postajo Portorož (Vreča in Brenčič, 2008; Vreča in Malenšek, 2016). Meritve so bile izvajane večinoma za potrebe posameznih raziskovalnih projektov s področja hidrologije in hidrogeologije. Poleg hidroloških raziskav pa so stabilne izotope v Sloveniji uporabljali tudi v druge namene, npr. pridobivanje informacij o litološki sestavi in hitrosti preperevanja kamnin na ravni porečij (Schulte et al., 2011; Szramek et al., 2011; Zavadlav et al., 2013), geografsko poreklo in potvorjenost živil (npr. Nečemer et al., 2016), sledenje izpustov hranil v morskem okolju in njihovo kroženje v naravnih ekosistemih (Lojen et al., 2005), določanje izvorov in kroženja onesnažil v okolju (npr. Vrzel et al., 2016), preučevanje

virov in dinamike ogljika v gozdnih tleh (npr. Ogrinc et al., 2016) itd. Na tem mestu ne podajamo podrobnejšega opisa teh študij.

Analize izotopske sestave površinskega odtoka v Sloveniji so bile uporabljene v študijah biogeokemijskega kroženja in masne bilance ogljika ter preperevanja matičnih kamnin v porečjih Save (Kanduč et al., 2007, Ogrinc et al., 2008b, Torkar et al., 2016), Krke (Zavadlav et al., 2013, 2016) in virov ter usode dušika v porečju Savinje (Uhan et al., 2011) in Save (Vrzel et al., 2016). Izvor sulfatov v Savi je s pomočjo izotopskih analiz proučevala Vokal-Nemec et al. (2006). Tako je bila med drugim izdelana tudi karta porazdelitve vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ v tekočih vodah za območje celotne Slovenije, kjer je srednja vrednost znašala -8,9 ‰, razpon vrednosti pa je bil v območju med -12 ‰ in -4 ‰ (Pezdič, 1999). Precej podatkov o zalednih vodah naših vodotokov je bilo pridobljenih z analizami izvirov in manjših vodonosnikov (Pezdič, 1999, Kanduč et al., 2012, Verbovšek in Kanduč, 2016). Ugotovljeno je bilo tudi, da sredozemske zračne mase prispevajo do 26 % letnih padavin v Ljubljani ter 62 % v Kozini (Vreča et al., 2006; Vreča in Brenčič, 2008).

Obsežen pregled hidrokemijskih in izotopskih parametrov za potrebe hidroloških raziskav in upravljanja vodnih virov je izdelala Mezga (2014), ki je v treh zaporednih letih (2009-2011) analizirala naravna ozadja na 87 odzemnih mestih v vodonosnikih (izvirih, vrtinah, studencih) razporejenih po različnih litoloških in geoloških enotah v Sloveniji (Mezga et al., 2014). Cerar (2016) je izdelala prostorski model kemijske in izotopske sestave podzemnih vod Slovenije v GIS okolju.

Za Slovenijo je bil višinski učinek izotopske sestave padavin poleg neposredne analize merjenih padavin (npr. Vreča et al., 2006; Vreča in Brenčič, 2008) določen tudi iz izotopske sestave podzemne vode v vodonosnikih z natančno definiranim prispevnim območjem, ki predstavljajo najboljši približek povprečne izotopske sestave padavin na tem območju. Tako za Slovenijo lahko ločimo tri območja z različnim višinskim učinkom – alpsko in obalno območje (povprečno -0.25 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ /100 m), Štajerska in Dolenjska (-0.27 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ /100 m)

in Bela krajina ($-0.33 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O} / 100 \text{ m}$) (Pezdič et al., 1996; Pezdič, 1999; Mezga, 2014; Cerar, 2016 in viri, ki jih navajajo). Na podlagi podatkov o izotopski sestavi padavin s postaj Portorož in Kozina je bil določen višinski učinek v obdobju 2001–2003, ki za analizirano območje znaša približno $-0,30 \text{ ‰}$ na 100 m višinske razlike (Vreča et al., 2006; Vreča in Brenčič, 2008).

Objavljene so bile tudi enačbe za oceno $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti padavin v odvisnosti od povprečne temperature določenega področja. Za Panonsko nižino tako na primer velja enačba $\delta^{18}\text{O} \cong 0,42 \times T - 13,5$, za območje Ljubljanskega barja pa $\delta^{18}\text{O} \cong 0,27 \times T - 11,7$ (Pezdič, 1999). Podobne izraze je mogoče izpeljati tudi za druga območja – Vreča et al. (2006) so proučevali odvisnost izotopske sestave padavin od temperature v Sloveniji in na Hrvaškem v obdobju 2001–2003 ter določili podobno zvezo za Ljubljano ($0,30 \times T - 11,7$) in Portorož ($0,11 \times T - 7,4$), za obdobje 2007–2010 za Ljubljano ($0,30 \times T - 11,99$) in Portorož ($0,20 \times T - 9,03$) (Vreča et al., 2014, 2015). Pri tem je bilo ugotovljeno, da se temperaturna odvisnost v Portorožu s časom spreminja, kar pomeni da postaja občasno izkazuje bolj mediteranske značilnosti, občasno pa bolj kontinentalne.

Izvedenih je bilo tudi precej hidroloških raziskav prodnatih in kraških vodonosnikov, kjer so bili za interpretacijo uporabljeni izotopski parametri. Tako so bile izotopske analize izvedene v klastičnih vodonosnikih Pomurja (Pezdič, 1999), Ljubljanskega polja (Urbanc in Jamnik, 1998), Selniške dobrave (Mali in Urbanc, 2006) in kraških vodonosnikih na obrobju Ljubljanskega barja (Pezdič, 1999, Urbanc in Jamnik, 2002, Urbanc et al., 2012a). Ugotovili so, da se vodonosniki Ljubljanskega barja in porečje Iške večinoma bogatijo z vodo z višje ležečih območij na južnem delu Ljubljanskega barja, medtem ko je prispevek lokalnih vod večinoma manjši. Nadalje ima na vodonosnike vpliv predvsem taljenje snežne odeje. Za vodonosnike, kjer se izvaja črpanje vode, je bil značilen večji prispevek »nove« vode, ko pa količina le-te upade, se aktivira tudi izotopsko nekoliko starejša voda (do nekaj 10 let) iz bližnjih območij (Pezdič, 1999). Trček (2006) je na območju aluvialnega prodnega vodonosnika ob

Pivovarni Union proučevala širjenje podzemne vode in urbanega onesnaženja skozi vodonosnik.

Na obmejnem območju na Krasu so izcejanje vode proučevali s kombinacijo hidrokemijskih in izotopskih metod ter statistične obdelave podatkov (PCA, Doctor et al., 2006). V okviru spremljanja prenikajoče vode v Postojnski jami so bili občasno odvzeti tudi vzorci za analize izotopske sestave kisika. S pomočjo eksponencialnega modela pretakanja podzemne vode so bili za posamezne curke prenikajoče vode ocenjeni zadrževalni časi vode od 2,5 meseca do več kot eno leto (Kogovšek in Urbanc, 2007). Izvedene pa so bile tudi meritve izotopske sestave padavin in površinskega odtoka v porečju reke Save od izvira do meje s Hrvaško, kjer je bilo ugotovljeno, da je povprečni zadrževalni čas v razponu med 0,4 ter 2,1 leti s povprečno vrednostjo 1,3 leta (Ogrinc et al., 2008a). Poleg tega je bilo ugotovljeno, da se reka Sava večinoma napaja v povirnih delih, kjer je količina padavin z nižjo izotopsko sestavo večja, poleg tega pa ima na odtok pomemben vpliv snežnica, v spodnjem delu pa so bile vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ višje (Ogrinc et al., 2008a). Izvedene pa so bile tudi analize starosti vode v izvirih Julijskih Alp (približno 2,6 let), Karavank (približno 5 let), Kamniško-Savinjskih Alp (približno 5 let, Kanduč et al., 2012) in Krke (1,3 do 4,7 let, Zavadlav, 2013) ter reke Radovne (Torkar et al., 2016). Torkar (2016) je za porečje Radovne z uporabo stabilnih izotopov določila srednje zadrževalne čase (povprečni napajalni čas je ocenjen na 2,4 leta, za kraške izvire pa med 0,7 in 1,2 leti) ter prirastek deleža snežnice v odtoku (do 3,8 % na mesec v letih 2011, 2012 ter 2013) z uporabo dvokomponentnega modela, pri tem pa je celoten delež snežnice v odtoku Radovne predstavljal vsaj 1/3 odtoka. Hidrogeološko in izotopsko kartiranje površinske in podzemne vode na območju Savice kot osnovo za izdelavo konceptualnega modela podzemnega napajanja reke sta uporabila Brenčič in Vreča (2016). Primernost ogljika kot naravnega sledila podzemne vode na krasu so proučevali npr. Urbanc et al. (1997), Trček et al. (2000) in Verbovšek in Kanduč (2016). Trček et al. (2000) so tako analizirali spremembe v izotopski ter

kemijski sestavi vode na območju kraškega izliva reke Hubelj.

Raziskava kraškega vodonosnika v zaledju izvira Hubelj pri Ajdovščini je obsegala vzorčenje padavin, prenikajoče vode v umetnem tunelu in izvira za analizo $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$ ter izbranih kemijskih parametrov. Vzorčenje je potekalo enkrat mesečno v obdobju 1999–2000 in v urnih intervalih ob nevihtnem dogodku v juliju 2000. Rezultati so izboljšali razumevanje značilnosti pretakanja vode in prenosa snovi v kraških vodonosnikih (Trček 2007, 2008). Z izotopskimi raziskavami podzemne vode v razpoklinskem vodonosniku na območju Rogaške Slatine v letih 1978–1985 in 2007–2011 so določili vire in mehanizme njenega napajanja, zadrževalne čase in geokemijski razvoj (Pezdič, 1997; Trček in Leis, 2011). Izotopske analize so dale tudi pomembne podatke za analizo hidrološke situacije na območju Velenjskega premogovnega bazena (Kanduč et al., 2014) in pri raziskavah vodnih virov za oskrbo z vodo iz aluvialnih (Urbanc et al., 2012a) in kraških vodonosnikov (Urbanc et al., 2012b). Urbanc et al. (1990) so analizirali izotopsko sestavo kisika in ogljika v vodi iz Taborske jame (danes imenovana Županova jama) in na podlagi analiz določili delež padavinske vode v curku. Izvedli so tudi primerjavo izotopske sestave ogljika in kisika v vodi z nekaterimi drugimi jamami (npr. Divaška jama, Planinska jama, Kamniška jama).

Na območju kraškega zaledja Ljublanice so bile obsežne izotopske raziskave sestave kisika in vodika izvedene v sklopu mednarodnega projekta Underground water tracing, Investigations in Slovenia 1972–1975 (Gospodarič in Habič, 1976). Cilj projekta je bil predvsem razvoj in uporaba metod sledenja z umetnimi sledili, vzporedno pa so preizkušali tudi primernost izotopov kot naravnih sledil. Vzorce kraške vode so odvezemali enkrat mesečno na 45 lokacijah v obdobju od avgusta 1972 do maja 1975, poleg tega pa še vzorce padavin na 3 lokacijah. Na osnovi opravljenih analiz so za posamezne kraške izvire znotraj študijskega območja ugotavljali obseg prispevnih območij in njihovo spremenljivost v odvisnosti od hidroloških razmer. V nekoliko manjšem obsegu z mesečnim vzorčenjem za analizo stabilnih

izotopov kisika v vodi na 9 lokacijah v letih 1981–1985 so porečje Ljublanice in njeno kraško zaledje proučevali na Institutu "Jožef Stefan" (Pezdič in Urbanc, 1987). Raziskava je potrdila večino ugotovitev prejšnjih raziskav, dala pa tudi nove podatke o spremembah deležev vod iz različnih prispevnih območij glede na hidrološke in sezonske razmere, o deležu lokalnih padavin v zakraselih območjih in o različnih zadrževalnih časih infiltriranih vod.

3.2 Nadaljnja uporaba v okviru raziskovalnega projekta Modeliranje hidrološkega odziva nehomogenih povodij

V okviru projekta Modeliranje hidrološkega odziva nehomogenih povodij (<http://sicris.izum.si/search/prj.aspx?lang=slv&id=9925>) bomo meritve stabilnih izotopov uporabljali za natančnejšo opredelitev hidroloških kontrolnih mehanizmov, ki vplivajo na tvorbo površinskega odtoka. Na podlagi meritev bomo poskušali izboljšati obstoječe hidrološke modele in vpeljati nove pristope predvsem v smislu možnosti umerjanja hidroloških modelov. Meritve izotopov bomo dopolnjevali s klasičnimi hidrološkimi meritvami padavin, pretokov, transporta sedimentov ter kemijske sestave vode. Kot osnovo bomo uporabili obstoječo mersko mrežo, ki je bila postavljena v okviru evropskih projektov SedAlp (<http://www.sedalp.eu/>; Bezak et al., 2013; Bezak et al., 2016) ter Ljublanica povezuje (<http://ksh.fgg.uni-lj.si/ljublanicaconnects/>; Sapač et al., 2014). Kombinacija izotopskih meritev ter običajnih hidroloških meritev na relativno velikem porečju reke Ljublanice (cca. 1990 km²), ki ima nehomogeno sestavo (kraško zaledje ter hudourniški pritok Gradaščica), bo predstavljala nov pristop k hidrološkim analizam tako na območju Slovenije kot tudi v svetovnem merilu, saj je uporaba stabilnih izotopov v hidrologiji na porečjih, večjih od 100 km², redka (npr. Buttle, 1998; Vitvar et al., 2005).

Z vzorčenjem mesečnih padavin na 6 lokacijah na porečju Ljublanice bomo lahko natančneje ovrednotili kontinentalni ter višinski vpliv na porečju Ljublanice, kjer se prepletata submediteransko ter zmerno kontinentalno

podnebje (npr. Ogrin, 1996). Nadalje bomo poskušali določiti vpliv padavin na razmere v kraških izvirih v sušnih obdobjih, ko bo potekalo vzorčenje v kraških ponorih, izvirih ter jamah. Poleg tega se zastavlja vprašanje, kako se bo podnebna spremenljivost, ki ima lahko velik vpliv na kraške vodonosnike, odražala na razmerah v porečju Ljubljanice.

3.2.1 Zasnova meritev in analizne metode

Meritve in raziskave potekajo na nehomogenem porečju reke Ljubljanice, ki je sestavljeno iz kraškega dela ter bolj hudourniškega porečja Gradaščice (slika 1).

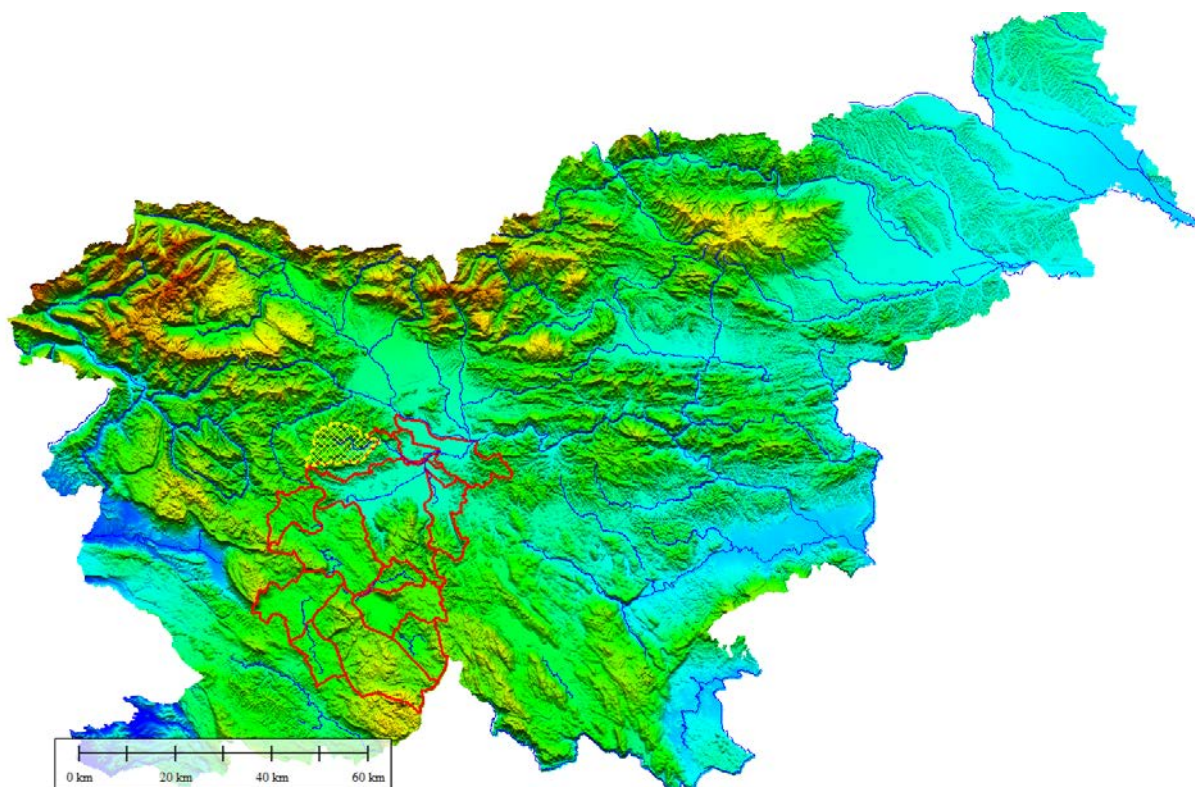
V okviru dela na projektu izvajamo meritve izotopske sestave padavin na 6 lokacijah na porečju reke Ljubljanice (preglednica 1). Meritve potekajo na naslednjih lokacijah: Dvor pri Polhovem Gradcu, Črni vrh nad Polhovim Gradcem, Ljubljana (Hajdrihova 28), Cerkniško jezero (natančneje Laze pri Gornjem Jezeru), Babno polje ter Ilirska Bistrica (slika 2). Meritve smo začeli izvajati maja 2016. Za meritve mesečne vsote padavin uporabljamo totalizatorje (slika 3), odvzete vzorce analiziramo (masna spektrometrija: Delta plus, Finnigan MAT) in določimo izotopsko sestavo padavin ($\delta^{18}\text{O}$ ter $\delta^2\text{H}$). Padavine vzorčimo s t.i. zbirnimi posodami dežemerov, ki so preko plastične cevi povezane s totalizatorjem, ki je zakopan v tla. Za zvezno opazovanje padavin uporabljamo tudi več avtomatskih dežemerov oziroma t.i. prekucnikov. Slika 2 prikazuje lokacijo dveh dežemerov (Krim in Mašun) na porečju Ljubljanice, Bezak et al. (2016) pa podajajo natančnejšo lokacijo merske opreme na porečju reke Gradaščice. Poleg tega za meritve padavin uporabljamo tudi optične disdrometre (Bezak et al., 2016), katerih podatki so v realnem času dostopni na spletu: <http://ksh.fgg.uni-lj.si/avp/DisCrniVrh/>.

V okviru projekta potekajo tudi izotopske meritve površinskega odtoka za izbrane dogodke. Meritve opravljamo na lokaciji vodomerne postaje Dvor na reki Gradaščici (meritve pretokov tam izvaja Agencija RS za okolje) z uporabo avtomatskega vzorčevalnika (Manning VST), ki omogoča zajem 24 vzorcev s poljubnim časovnim korakom.

Lokacija vodomerne postaje sovpada z lokacijo padavinske postaje oziroma mesta, kjer se vzorčijo mesečne padavine (na sliki 2 označeno z Dvor pri PG). Odvzetim vzorcem vode nato določijo izotopsko sestavo ($\delta^{18}\text{O}$ ter $\delta^2\text{H}$) na Odseku za znanosti o okolju Instituta »Jožef Stefan«. Lokacije meritev vodostajev na porečju Ljubljanice ter Gradaščice podajajo Sapač et al., (2014) ter Bezak et al., (2013). Na porečju Ljubljanice se meritve vodostajev izvajajo na 17 lokacijah med Močilnikom ter Zalogom (Sapač et al., 2014), na porečju reke Gradaščice pa na dveh hudourniških območjih Mačkov graben in Kuzlovec (Bezak et al., 2013).

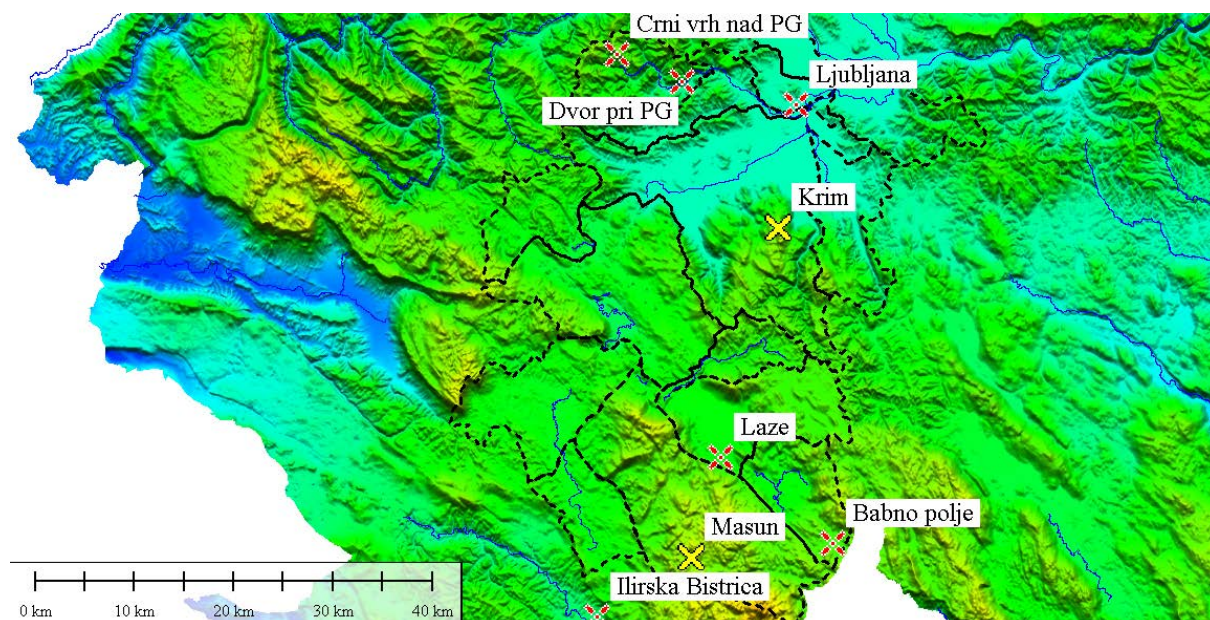
Dodatno vzorčenje bo potekalo tudi na porečju Ljubljanice, in sicer na izvirih (Veliki Močilnik, Retovje, Bistra, izvir Unice, izvir Malenščice, izvir Raka in Kotlič), ponorih (Stržen, Cerkniščica, Rak, Pivka, Logaščica, Hotenka), vodotokih (Unica) ter v jamah (Gradišnica, Gašpinova jama, Vetrovna jama, Najdena jama, Grudnovno brežno, Matijeva jama, Brezno v Kobiljih Grižah) (slika 4). Vzorčenje bo potekalo v času nizkih vodostajev in predvidoma v vseh letnih časih.

Izotopsko sestavo vodika in kisika v vodi določamo po uravnoteženju z vodikom (za $\delta^2\text{H}$, Coplen et al. 1991, Brand et al., 1996) oziroma CO_2 ($\delta^{18}\text{O}$, Epstein in Mayeda, 1953). Uravnotežanje poteka na ekvilibratorju HDOEQ48 pri 18 °C 2 uri za vodik in 6 ur za CO_2 . Izotopske analize plina opravljamo z masnim spektrometrom za stabilne izotope z dvojnimi uvajalnimi sistemom (Delta plus, Finnigan MAT). Pri analizah smo za normalizacijo podatkov uporabili laboratorijska referenčna materiala umerjena na mednarodno VSMOW-SLAP skalo (z izotopsko sestavo in merilno negotovostjo $\delta^{18}\text{O} = -0,36 \pm 0,04 \text{ ‰}$ in $\delta^2\text{H} = 2,5 \pm 0,7 \text{ ‰}$ oziroma $\delta^{18}\text{O} = -19,73 \pm 0,02 \text{ ‰}$ in $\delta^2\text{H} = -148,1 \pm 0,7 \text{ ‰}$). Za neodvisni nadzor meritev smo uporabili laboratorijski referenčni material umerjen na mednarodno VSMOW-SLAP skalo z izotopsko sestavo in merilno negotovostjo $\delta^{18}\text{O} = -9,12 \pm 0,04 \text{ ‰}$ in $\delta^2\text{H} = -60,6 \pm 0,7 \text{ ‰}$ ter referenčni material USGS 47 z izotopsko sestavo $\delta^{18}\text{O} = -19,80 \pm 0,01 \text{ ‰}$ in $\delta^2\text{H} = -150,2 \pm 0,25 \text{ ‰}$.



Slika 1: Porečje reke Ljubljanice (rdeča barva) z Gradaščico (šrafirano rumeno območje) v Sloveniji.

Figure 1: Ljubljana River catchment (red border) with Gradaščica River catchment (yellow hatched area) in Slovenia.



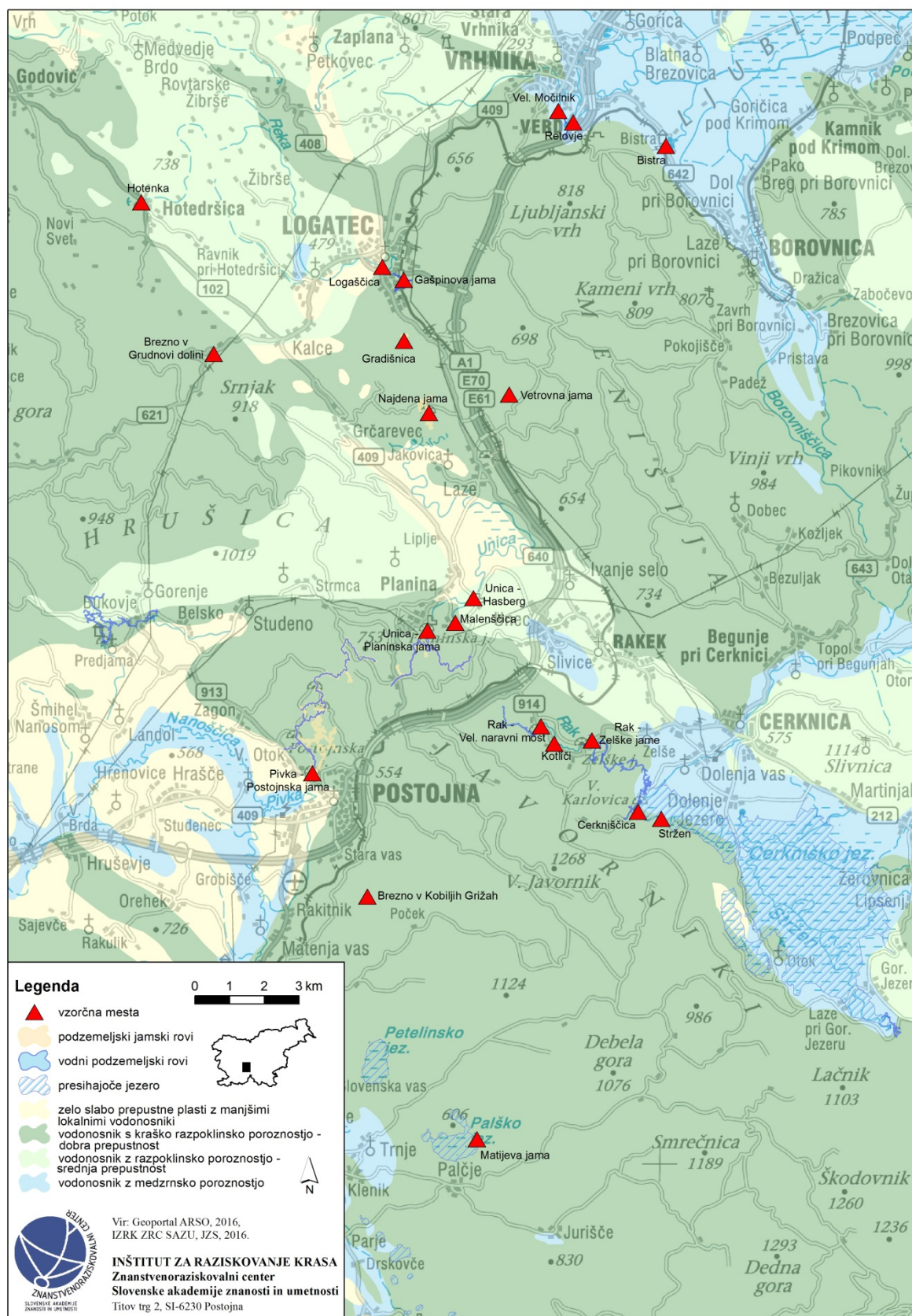
Slika 2: Lokacija meritev izotopske sestave padavin (rdeč črtkan križec-mesečno vzorčenje z uporabo totalizatorjev; rumen križec-avtomatski dežemer).

Figure 2: Location of precipitation isotope measuring stations (red hatched cross – monthly sampling using totalizer gauge; yellow cross – automatic rainfall gauge).



Slika 3: Optični disdrometer ter avtomatski dežemer, ki je hkrati tudi zbirna posoda za totalizator (zakopan pod zemljo) na Črnem vrhu nad Polhovim Gradcem.

Figure 3: Optical disdrometer and automatic rain gauge that is also a collecting area for the totalizer that is located under the soil at Črni vrh nad Polhovim Gradcem.



Slika 4: Lokacija vzorčnih mest v kraškem zaledju Ljubljanice (izviri, ponori, jame).

Figure 4: Sampling locations in the Ljubljana River karst area (springs, ponors and caves).

3.2.2 Rezultati in razprava

Sliki 5 in 6 prikazujeta izotopsko sestavo padavin ($\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$) za 6 postaj na porečju Ljubljane. Do januarja 2017 so meritve potekale devet mesecev. Na podlagi prikazanih rezultatov lahko potrdimo nekatere splošno znane vplive na izotopsko sestavo padavin (npr. Pezdich, 1999). Tako so za poletne mesece značilne izotopsko težje padavine kot za spomladanske in zimske mesece (sliki 5 in 6), kar je povezano predvsem s temperaturo zraka. Podatke o povprečni temperaturi zraka smo pridobili od Agencije RS za okolje za postajo Ljubljana-Bežigrad (ARSO, 2017). V mesecu juniju je viden tudi vpliv nadmorske višine na izotopsko sestavo padavin (Mezga, 2014) na primeru Ljubljane, Dvora pri PG ter Črnega vrha nad PG (sliki 5 in 6). Kot primer lahko z upoštevanjem podatkov s postaj Cerknica ter Babno polje določimo tudi povprečni višinski efekt, ki za obdobje od maja 2016 do januarja 2017 (brez upoštevanja decembra 2016) znaša $-0,26\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$. Zanesljivejše zaključke bomo lahko naredili po vsaj enem letu meritev, ko bomo višinski učinek ocenili tudi za nekatera ostala območja na porečju Ljubljane. Zaradi kompleksnosti podnebja na tem območju (mešanje sub-mediteranskega ter zmerno kontinentalnega podnebja) lahko pričakujemo različne rezultate v

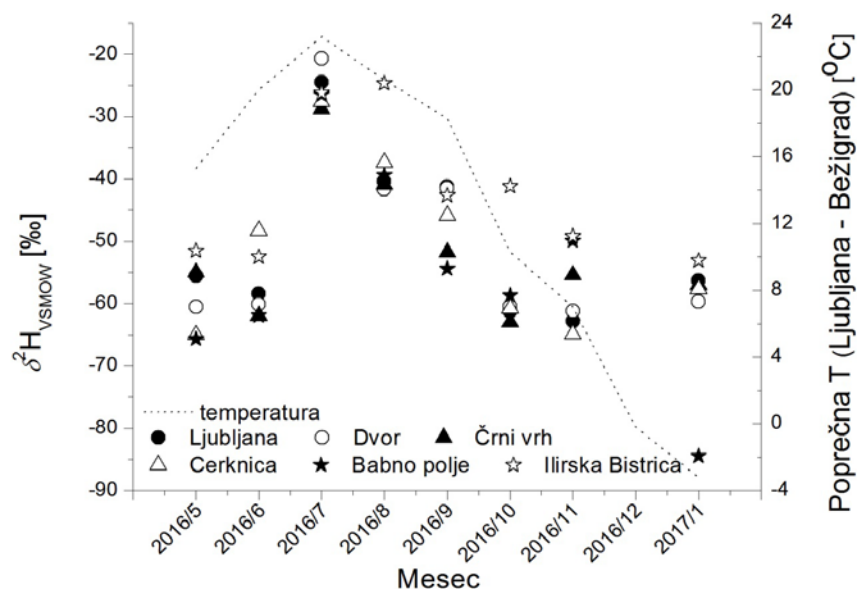
Preglednica 1: Osnovne lastnosti vzorčnih mest za padavine.

Table 1: Basic properties of rainfall sampling locations.

Lokacija meritve	Nadmorska višina [m.n.v.]	Koordinate postaje (Lat. [°])	Koordinate postaje (Long. [°])
Hajdrihova (Lj.)	291	46,041603	14,492924
Dvor pri PG	344	46,062289	14,344869
Črni vrh nad PG	811	46,086579	14,259629
Cerknica	586	45,72297	14,39894
Babno polje	754	45,64518	14,5449
Ilirska Bistrica	455	45,577727	14,240621

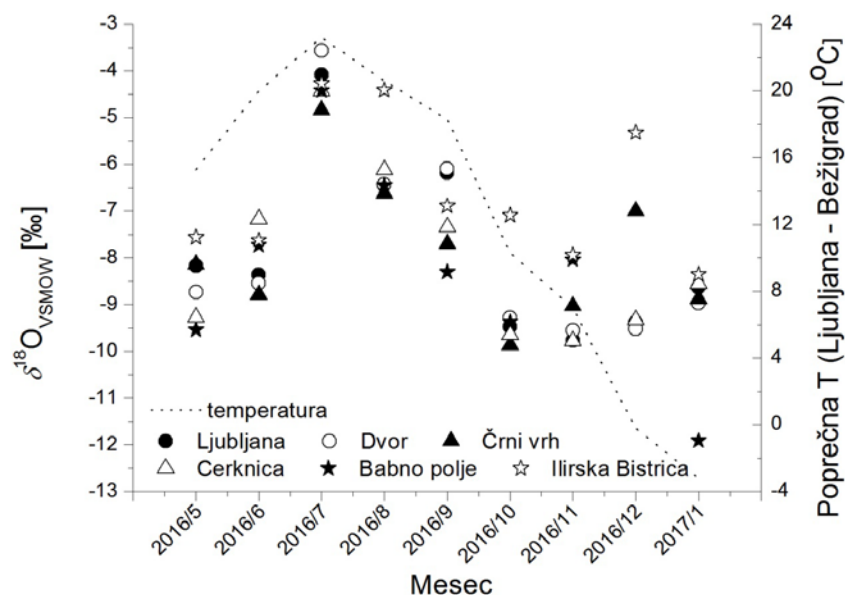
različnih delih porečja. Nadalje lahko opazimo tudi razliko v izotopski sestavi padavin med postajami, ki so locirane na kraškem zaledju Ljubljane (Cerknica, Babno polje, Ilirska Bistrica) ter postajama, ki sta del hudourniškega porečja Ljubljane (Dvor pri PG in Črni vrh nad PG).

Slika 7 prikazuje meritve pretokov (uradno izmerjeni podatki s katerimi razpolaga Agencija RS za okolje; dostopni na: <http://www.arso.gov.si/vode/podatki/>) ter izotopske sestave površinskega odtoka pri izbranem dogodku, ki se je zgodil 11. 6. 2016. Meritve so bile izvedene na lokaciji vodomerne postaje Dvor na reki Gradaščici, ki je identična lokaciji padavinske postaje Dvor (slika 2). Vzorci so bili odvzeti vsako uro (24 vzorcev), začetek vzorčenja je bil pred začetkom površinskega odtoka in konec vzorčenja v padajočem delu hidrograma. Opazimo lahko, da se vrednost $\delta^{18}\text{O}$ ob naraščanju pretoka zniža (s približno $-8,95\text{‰}$ na približno $-9,15\text{‰}$). Vrednost $\delta^{18}\text{O}$ se začne zniževati pred naraščajočim delom hidrograma, tudi po nastopu konice pretoka $\delta^{18}\text{O}$ nekoliko niha, poleg tega pa lahko opazimo tudi drugačno dinamiko $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^2\text{H}$. Za boljšo interpretacijo dinamike procesov v porečju Ljubljane bomo meritve nadaljevali.



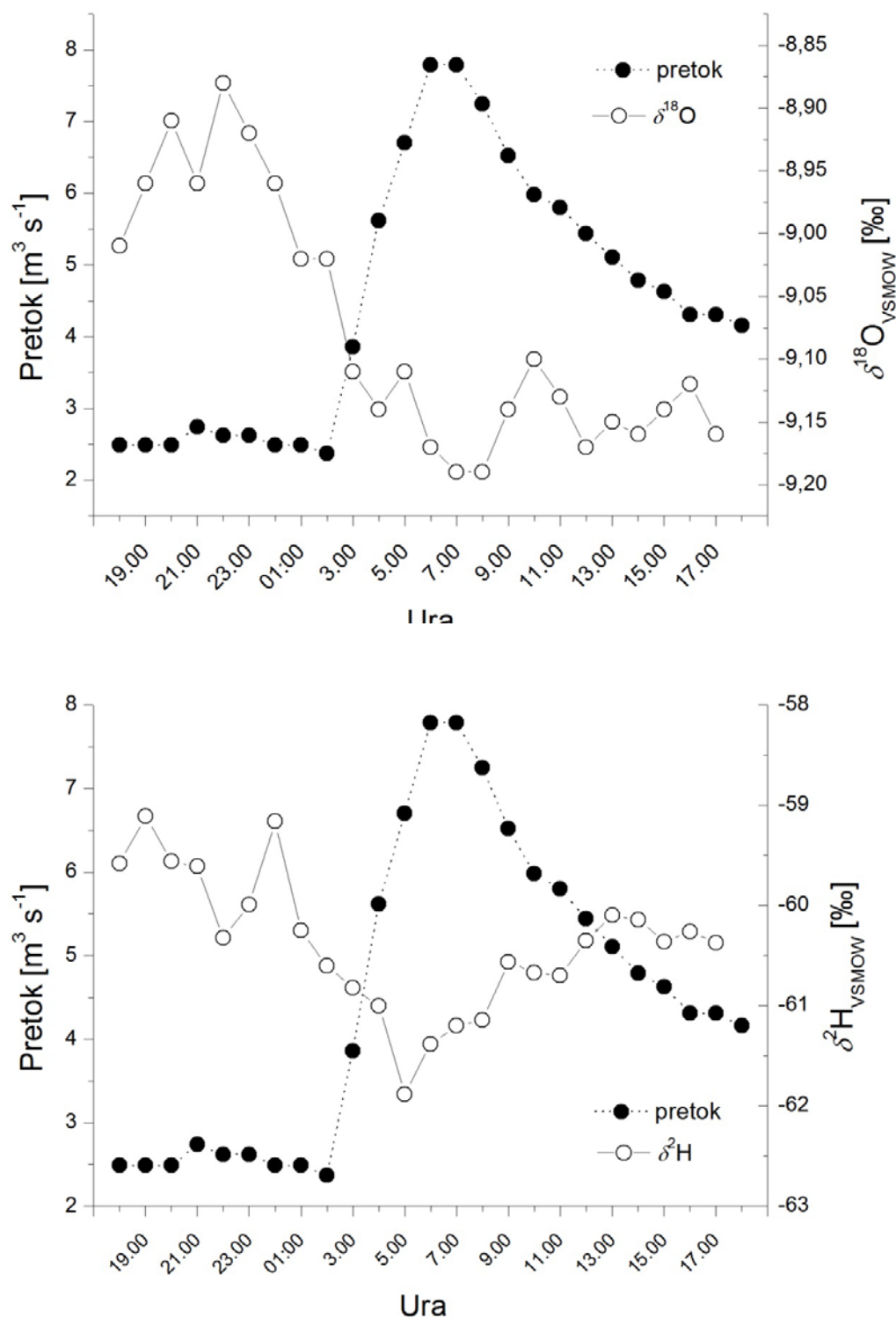
Slika 5: Izotopska sestava padavin ($\delta^2\text{H}$) za izbrane postaje za obdobje od maja 2016 (št. 1) do januarja 2017 (št. 9). V izjemno sušnem mesecu decembru 2016 (št. 8) ni bilo zadostne količine padavin za določitev izotopske sestave na vseh 6 vzorčnih mestih. Prikazani so podatki o povprečni temperaturi zraka s postaje Ljubljana-Bežigrad (ARSO).

Figure 5: Isotope composition of rainfall ($\delta^2\text{H}$) for selected rainfall stations for the period from May 2016 (No. 1) to January 2017 (No. 9). In extremely dry December 2016 (No. 8) the rainfall amount was too low to determine the isotopic composition of rainfall at all 6 stations. Average air temperature data from Ljubljana-Bežigrad station are shown (ARSO).



Slika 6: Izotopska sestava padavin ($\delta^{18}\text{O}$) za izbrane postaje za obdobje od maja 2016 (št. 1) do januarja 2017 (št. 9). V izjemno sušnem mesecu decembru 2016 je bilo na voljo relativno majhna količina padavin. Prikazani so podatki o povprečni temperaturi zraka s postaje Ljubljana-Bežigrad (ARSO).

Figure 6: Isotope composition of rainfall ($\delta^{18}\text{O}$) for selected rainfall stations for the period from May 2016 (No. 1) to January 2017 (No. 9). In extremely dry December 2016 the rainfall amount very small (less than 1 or 2 mm). Average air temperature data from Ljubljana-Bežigrad station are shown (ARSO).



Slika 7: Izmerjene vrednosti pretoka in izotopske sestave kisika $\delta^{18}\text{O}$ (zgoraj) in vodika $\delta^2\text{H}$ (spodaj) v vodi med padavinskim dogodkom z dne 11. 6. 2016 (lokacija vodomerne postaje Dvor na reki Gradaščici).

Figure 7: Measured discharge and oxygen $\delta^{18}\text{O}$ (above) and hydrogen $\delta^2\text{H}$ (below) isotopic composition during the rainfall event on 11th June 2016 (gauging station Dvor on the Gradaščica River).

4. Zaključki

Prispevek prikazuje osnove uporabe stabilnih izotopov v hidroloških raziskavah v Sloveniji. Najprej je narejen pregled nekaterih teoretičnih osnov stabilnih izotopov, sledi kratek povzetek nekaterih raziskav, ki so bile izvedene v preteklosti, in nekaterih bistvenih ugotovitev. Predstavljen je tudi temeljni raziskovalni projekt Modeliranje hidrološkega odziva nehomogenih povodij ter zasnova meritev, ki bodo potekale v okviru tega projekta. Sledi prikaz nekaterih preliminarnih rezultatov meritev stabilnih izotopov v padavinah ter površinskem odtoku na nehomogenem porečju reke Ljubljanice. V prihodnjih 2–3 letih se bodo terenske meritve nadaljevale in z njimi bomo poskušali nadgraditi razumevanje hidroloških procesov na kompleksnem porečju Ljubljanice, ki je sestavljeno iz kraškega zaledja ter hudourniškega območja reke Gradaščice. S pridobljenimi ugotovitvami bomo poskušali nadgraditi hidrološke modele, kar je potrebno z vidika zagotavljanja poplavne varnosti ter napovedovanja ostalih ekstremnih hidroloških razmer (suše).

Zahvala

Raziskava je nastala v okviru raziskovalnega projekta J2-7322 »Modeliranje hidrološkega odziva nehomogenih povodij«, ki ga financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS), in je bila delno sofinancirana iz raziskovalnega programa Vodarstvo in Geotehnika P2-0180.

Viri

ARSO. (2017). Arhiv meritev (meteo.si). Dostopna na: <http://www.meteo.si/met/sl/archive/> (Pridobljeno 6. 3. 2017).

Bezak, N., Grigillo, D., Urbančič, T., Mikoš, M., Petrovič, D., Rusjan, S. (2016). Geomorphic response detection and quantification in a steep forested torrent. *Geomorphology*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.06.034>.

Bezak, N., Šraj, M., Rusjan, S., Kogoj, M., Vidmar, A., Sečnik, M., Brilly, M., Mikoš, M. (2013). Primerjava dveh sosednjih eksperimentalnih hudourniških porečij: Kuzlovec in Mačkov graben. *Acta hydrotechnica* 26(45), 85–97 (in Slovene).

Brand, W.A., Avak, H., Seedorf, R., Hofmann, D., Conradi, T. (1996). New methods for fully automated isotope ratio determination from hydrogen at the natural abundance level. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 32, 263–273.

Brenčič, M., Vreča, P. (2016). Hydrogeological and isotope mapping of the karstic River Savica in NW Slovenia. *Environmental and Earth Sciences* 75(65), DOI: 10.1007/s12665-016-5479-7.

Brilly, M., Šraj, M. (2005). *Osnove hidrologije*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, 209 p. (in Slovene).

Buttle, J.M. (1998). *Fundamentals of small catchment hydrology*. Isotope Tracers in Catchment Hydrology, (J.J. McDonnell, C. Kendall, Eds) Elsevier, Amsterdam, 1–49.

Cerar, S. (2016). Prostorski model kemijske sestave podzemnih vod Slovenije v GIS okolju. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo. 187 pp.

Clark, I.D. (2015). *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. CRC Press, 456 pp.

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. *Analytical Chemistry* 63, 910–912.

Coplen, T.B., Hopple, J.A., Bohlke, J.K., Peiser, H.S., Rieder, S.E., Krouse, H.R., Rosman, K.J.R., Ding, T., Vocke, R.D., Revesz, K.M., Lamberty, A., Taylor, P., De Bievre, P. (2002). Compilation of Minimum and Maximum Isotope Ratios of Selected Elements in Naturally Occurring Terrestrial Materials and Reagents. Water-Resources Investigations Report 01-4222, 98 pp.

Craig, H. (1961). Isotope variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702–1703.

Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.

Doctor, D.H., Alexander, C. Jr., Petrič, M., Kogovšek, J., Urbanc, J., Lojen, S., Stichler, W. (2006). Quantification of karst aquifer discharge components during storm events through end-member mixing analysis using natural chemistry and stable isotopes as tracers. *Hydrogeology Journal* 14, 1171–1191.

- Epstein, S., Mayeda, T.K. (1953). Variations in ^{18}O of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**, 213–224.
- Eriksson, E. (1963). Atmospheric tritium as a tool for the study of certain aspects of river basins. *Tellus* **15**, 303–308.
- Eriksson E. (1985). *Principles and Application of Hydrochemistry*. UK. Chapman & Hall, New York: 187 pp.
- Gat, J.R., Mook, W.G., Rozanski, K. and Fröhlich, K. (2001). *Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications*. Vol 2. Paris: UNESCO.
- Gibson, J.J., Prepas, E.E., McEachern, P. (2002). Quantitative comparison of lake throughflow, residency, and catchment runoff using stable isotopes: modelling and results from a regional survey of Boreal lakes. *Journal of Hydrology* **262**, 128–144.
- Gospodarič, R., Habič, P. (eds.) (1976). *Underground water tracing. Investigations in Slovenia 1972-1975*. Ljubljana, Institute Karst Research, 312 p.
- 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.
- Halder, J., Terzer, S., Wassenaar, L.I., Araguas-Araguas, L.J., Aggarwal, P.K. (2015). The Global Network of Isotopes in Rivers (GNIR): integration of water isotopes in watershed observation and riverine research. *Hydrology and Earth System Sciences* **19**, 3419–3431.
- Hewlett, J.D., Hibbert, A.R. (1967). Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. *1st International Symposium of Forest Hydrology* 253–275.
- Hoefs, J. (2009). *Stable Isotope Geochemistry*. 6th Edition. Berlin, Springer, 286 pp.
- IAEA. (2016). Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP). International Atomic Energy Agency, Dostopno na: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html (Pridobljeno: 22.9.2016).
- Kanduč, T., Grassa, F., McIntosh, J., Stibilj, V., Ulrich-Supovec, M., Supovec, I., Jamnikar, S. (2014). A geochemical and stable isotope investigation of groundwater/surface-water interactions in the Velenje Basin, Slovenia. *Hydrogeology Journal* **22**, 971–984.
- Kanduč, T., Mori, N., Kocman, D., Stibilj, V., Grassa, F. (2012). Hydrogeochemistry of Alpine springs from North Slovenia: Insights from stable isotopes. *Chemical Geology* **300-301**, 40–54.
- Kanduč, T., Szramek, K., Ogrinc, N., Walter, L.M. (2007). Origin and cycling of riverine inorganic carbon in the Sava River watershed (Slovenia) inferred from major solutes and stable carbon isotopes. *Biogeochemistry* **86(2)**, 137–154.
- Kendall, C., Caldwell, E.A. (1998). “Fundamentals of Isotope Geochemistry” in Kendall, C, McDonnell, J.J. (Eds.). *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier Science B.V., Amsterdam. pp. 51–86.
- 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. Elsevier, 2003., p.319–364.
- Kirchner, J.W. (2009). Catchments as simple dynamical systems: catchment characterization, rainfall–runoff modeling, and doing hydrology backward. *Water Resources Research* **45**, doi: <http://dx.doi.org/10.1029/2008WR006912>.
- Kirchner, J.W., Tetzlaff, D., Soulsby, C. (2010). Comparing chloride and water isotopes as hydrological tracers in two Scottish catchments. *Hydrological Processes* **24**, 1631–1645.
- Kogovšek, J., Urbanc, J. (2007). Ocena dinamike prenikajoče vode skozi vadozno cono Postojnske jame na osnovi izotopskih značilnosti. *Geologija* **50(2)**, 477–486.
- Lojen, S., Spanier, E., Tsemel, A., Katz, T., Eden, N., Angel, D.L. (2005). $\delta^{15}\text{N}$ as a natural tracer of particulate nitrogen effluents released from marine aquaculture. *Marine Biology* **148**, 87–96.
- Lucas, L.L., Unterwieser, M.P. (2000). Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-Life of Tritium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **105(4)**, 541–549.
- Mali, N., Urbanc, J. (2006). Uporaba stabilnih izotopov za študij toka podzemne vode v nezasičeni coni prodnega vodonosnika Selniške Dobrave. *Geologija* **49**, 371–381.
- McDonnell, J.J. (2003). Where does water go when it rains? Moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrological Processes* **17**, 1869–1875.

- Mezga, K. (2014). Natural hydrochemical background and dynamics of groundwater in Slovenia. *Dissertation*, University of Nova Gorica, Graduate School, 226 pp.
- Mezga, K., Urbanc, J., Cerar, S. (2014). The isotope altitude effect reflected in groundwater: a case study from Slovenia. *Isotopes in Environmental and Health Studies* **50(1)**, 33–51.
- Michel, R.L. (2005). Tritium in the Hydrologic Cycle. *Isotopes in the Water Cycle*, 53–66.
- Mook, W.G. (2001). *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Principles and Applications*. International Atomic Energy Agency and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. 164 pp.
- Nečemer, M., Potočnik, D., Ogrinc, N. (2016). Discrimination between Slovenian cow, goat and sheep milk and cheese according to geographical origin using a combination of elemental content and stable isotope data. *Journal of food composition and analysis* **52**, 16–23.
- Ogrin, D., 1996. The climate types in Slovenia. *Geografski vestnik (Geogr. Bull.)* **68**, 39–56 (in Slovene).
- Ogrinc, N., Kanduč, T., Kranjc, B., Vilhar, U., Simončič, P., Jin, L. (2016). Inorganic and organic carbon dynamics in forested soils developed on contrasting geology in Slovenia - a stable isotope approach. *Journal of soils and sediments* **16(2)**, 382–395.
- Ogrinc, N., Kanduč, T., Stichler, W., Vreča, P. (2008a). 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., Markovics, R., Kanduč, T., Walter, L.M., Hamilton, S.K. (2008b). Sources and transport of carbon and nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. *Applied Geochemistry* **23(12)**, 3685–3698.
- Petan, S., Golob, A., Moderc, M. (2015). Hidrološki prognostični sistem Agencije Republike Slovenije za okolje. *Acta hydrotechnica* **28(49)**, 119–131 (in Slovene).
- Pezdič, J. (1997). Recharge and retention time study of a partly karstified area of Boč (Eastern Slovenia) using hydrogen, oxygen and carbon isotope composition as natural tracers. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **33**, 293–306.
- Pezdič, J. (1999). *Izotopi in geokemijski procesi*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, 281 p. (in Slovene).
- Pezdič, J., Lojen, S., Barbina, V., Quarin, L., Urbanc, J. (1996). Isotopic research on groundwater in the basin of Natisone river (NE Italy). V: *Isotopes in water resources management: proceedings of a symposium on isotopes in water resource management*, **1**, (Proceedings series). Vienna, IAEA, 209–214.
- Pezdič, J., Urbanc, J. (1987). Sledenje kraških tokov z uporabo stabilnih izotopov kisika v vodi. *Naše jame* **29**, 5–15 (in Slovene).
- Pinder, G.F., Jones, J.F. (1969). Determination of the groundwater component of peak discharge from the chemistry of total runoff water. *Water Resources Research* **5**, 438–455.
- Poage, M.A., Chamberlain, C.P. (2001). Empirical relationship between elevation and the stable isotope composition of precipitation and surface waters: considerations for studies of paleoelevation change. *American Journal of Science* **301**, 1–15.
- Rodgers, P., Soulsby, C., Waldron, S., Tetzlaff, D. (2005). Using stable isotope tracers to assess hydrological flow paths, residence times and landscape influences in a nested mesoscale catchment. *Hydrology and Earth System Sciences* **9**, 139–155.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., Gonfiantini, R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation. *Geophysical Monograph Series* **78**, 1–36.
- Rusjan, S., Mikoš, M. (2015). A catchment as a simple dynamical system: Characterization by the streamflow component approach. *Journal of Hydrology* **527**, 794–808.
- Sapač, K., Zabret, K., Vidmar, A., Sečnik, M., Brilly, M. (2014). Vpliv rečne zapornice na Ambroževem trgu na temperaturne in kisikove razmere v Ljubljani. *Acta hydrotechnica* **27(47)**, 85–102 (in Slovene).
- Schulte, P. et al. (2011). Applications of stable water and carbon isotopes in watershed research: Weathering, carbon cycling, and water balances. *Earth-Science reviews* **109**, 20–31.
- Singh, N.K., Emanuel, R.E., McGlynn, B.L. (2016). Variability in isotopic composition of base flow in two headwater streams of the southern Appalachians. *Water Resources Research* **52(6)**, 4264–4279.
- Sklash, M.G., Farvolden, R.N. (1979). The role of groundwater in storm runoff. *Journal of Hydrology* **43**, 45–65.

- Szramek, K. et al. (2011). Dolomite versus calcite weathering in hydrogeochemically diverse watersheds established on bedded carbonates (Sava and Soča Rivers, Slovenia). *Aquatic Geochemistry* **17**, 357–396.
- Šraj, M., Dirnbek, L., Brilly, M. (2010). The influence on effective rainfall on modeled runoff hydrograph. *Journal of Hydrology and Hydromechanics* **58(1)**, 3–14.
- Tetzlaff, D., Buttle, J., Carey, S.K., McGuire, K., Laudon, H., Soulsby, C. (2015). Tracer-based assessment of flow paths, storage and runoff generation in northern catchments: a review. *Hydrological Processes* **29**, 3475–3490.
- Torkar, A. (2016). Analiza iztoka podzemne vode na izviri v fluvio-glacialnih medzrnskih vodonosnikih. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo. 135 pp.
- Torkar, A., Brenčič, M., Vreča, P. (2016). Chemical and isotopic characteristics of groundwater-dominated Radovna River (NW Slovenia). *Environmental and Earth Sciences* **75**, 1296–1314. Doi: 10.1007/s12665-016-6104-5.
- Trček, B., Veselič, M., Urbanc, J. (2000). The suitability of carbon isotope composition as natural tracer in karst aquifer investigations. *Acta carsologica* **29**, 153–161.
- Trček, B. (2006). Izotopske raziskave na območju vodnega telesa Pivovarne Union. *Geologija* **49(1)**, 103–112. doi:10.5474/geologija.2006.008.
- Trček, B. (2007). How can the epikarst zone influence the karst aquifer hydraulic behaviour?. *Environmental Geology* **51(5)**, 761–765.
- Trček, B. (2008). Flow and solute transport monitoring in the karst aquifer in SW Slovenia. *Environmental Geology* **55**, 269–276.
- Trček, B., Leis, A. (2011) Isotopic investigations of mineral waters in Rogaška Slatina. In: Groundwater: our source of security in an uncertain future. Papers presented at the international conference incorporating the Biennial Conference of the Ground Water Division (GWD) of the Geological Society of South Africa (GSSA) and Meeting of the International Association of Hydrogeologists (IAH). Beta Products, Pretoria: 8 p.
- Uhan, J., Lojen, S., Pintar, M., Pezdič, J. (2011). Groundwater nitrate sources in alluvial aquifers: Isotope case study in Savinja Valley (Slovenia). *Central European Geology* **54**, 29–33.
- Urbanc, J., Jamnik, B. (1998). Izotopske raziskave podzemnih vod Ljubljanskega polja. *Geologija* **41**, 355–364.
- Urbanc, J., Jamnik, B. (2002). Izotopske raziskave vodnih virov Ljubljanskega barja. *Geologija* **45**, 589–594.
- Urbanc, J., Jamnik, B., Cerar, S., Mali, N. (2012a). Hydrogeological investigations for improvement of conceptual model In: *INCOME – Improved Management of Contaminated Aquifers by Integration of Source Tracking, Monitoring Tools and Decision Strategies*. Final report. Life+ programme, LIFE07 ENV/SLO/000725. 48 pp.
- Urbanc, J., Kogovšek, J., Pezdič, J. (1990). Izotopska sestava kisika in ogljika v vodi iz Taborske jame. *Acta carsologica* **19**, 157–163.
- Urbanc, J., Mezga, K., Zini, L. (2012b). An assessment of capacity of Brestovica – Klariči karst water supply (Slovenia). *Acta carsologica* **41**, 89–100.
- Urbanc, J., Trček, B., Lojen, S., Pezdič, J. (1997). Dissolved inorganic carbon isotope composition of waters. *Acta carsologica* **26**, 236–256.
- USGS. (2017). Methods & SOPs, Reston Stable Isotope Laboratory. Dostopno na: <https://isotopes.usgs.gov/lab/methods.html#top> (Pridobljeno: 26.2.2017).
- Verbovšek, T., Kanduč, T. (2016). Isotope geochemistry of groundwater from fractured Dolomite aquifers in Central Slovenia. *Aquatic geochemistry* **22(2)**, 131–151.
- Vidmar, A., Globevnik, L., Koprivšek, M., Sečnik, M., Zabret, K., Đurovič, B., Anzeljc, D., Kastelic, J., Kobold, M., Sušnik, M., Borojevič, D., Kupusović, T., Kupusović, E., Vihar, A., Brilly, M. (2016). The Bosna River floods in May 2014, *Natural Hazards Earth System Sciences* **16**, 2235–2246.
- Vitvar, T., Aggarwal, P.K., McDonnell, J.J. (2005). “A Review of Isotope Applications in Catchment Hydrology” in *Isotopes in the Water Cycle*. Springer Netherlands, 151–169. doi: 10.1007/1-4020-3023-1_12.
- Vokal-Nemec, B., Szaran, J., Trembaczowski, A., Halas, S., Dolenc, T., Lojen, S. (2006). Sulphate Sources in the Sava and Ljubljanica Rivers, Slovenia, Inferred from Sulphur and Oxygen Isotope Compositions. *Aquatic Geochemistry* **12**, 199–220.
- Vreča, P., Brenčič, M. (2008). Izotopska sestava padavin v Sloveniji in njen pomen za raziskave kroženja vode. Raziskave s področja geodezije in geofizike 2008,

1–12. Dostopno na: <http://fgg-web.fgg.uni-lj.si/SUGG/>
(Pridobljeno 26.2.2017).

Vreča, P., Krajcar Bronić, I., Horvatinčič, N., Barešić, J. (2006). Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations. *Journal of Hydrology* **330**, 457–469.

Vreča, P., Krajcar Bronić, I., Leiss, A., Demšar, M. (2014). Isotopic composition of precipitation at the station Ljubljana (Reaktor), Slovenia – period 2007–2010. *Geologija* **57(2)**, 217–230.

Vreča, P., Krajcar Bronić, I., Leiss, A. (2015). Isotopic composition of precipitation at the station Portorož, Slovenia – period 2007–2010. *Geologija* **58**, 233–246.

Vreča, P., Malenšek, N. (2016). Slovenian Network of Isotopes in Precipitation (SLONIP) – a review -of activities in the period 1981–2015. *Geologija* **59(1)**, 67–84.

Vrzel, J., Vuković-Gačić, B., Kolarević, S., Gačić, Z., Kračun-Kolarević, M., Kostić, J., Aborgiba, M., Farnleitner, A., Reischer, G., Linke, R., Paunović, M., Ogrinc, N. (2016). Determination of the sources of nitrate and the microbiological sources of pollution in the Sava River Basin. *Science of the total environment*, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.213.

Wang, S., Zhang, M., Hughes, C.E., Zhu, X., Dong, L., Ren, Z., Chen, F. (2016). Factors Controlling Stable Isotope Composition of Precipitation in Arid Conditions: An Observation Network in the Tianshan Mountains, Central Asia. *Tellus* **68**, doi: <http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v68.26206>.

Wassenaar, L.I., Coplen, T.B., Aggarwal, P.K. (2014). Approaches for Achieving Long-Term Accuracy and

Precision of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ for Waters Analyzed using Laser Absorption Spectrometers. *Environmental Science Technology* **48**, 1123–1131.

Windhorst, D., Kraft, P., Timbe, E., Frede, H.G., Breuer, L. (2014). Stable water isotope tracing through hydrological models for disentangling runoff generation processes at the hillslope scale. *Hydrology and Earth System Sciences* **18**, 4116–4127.

Windhorst, D., Waltz, T., Timbe, E., Frede, H.G., Breuer, L. (2013). Impact of elevation and weather patterns on the isotopic composition of precipitation in a tropical montane rainforest. *Hydrology and Earth System Sciences* **17**, 409–419.

WMO. (2008). *World Meteorological Organization Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation*. Geneva, Switzerland, WMO, 679 p.

Zavadlav, S. (2013). CO₂ dynamics in a river system: mass balance, hydrological, geochemical and biological impacts. *PhD Thesis*, Jožef Stefan International Postgraduate School, Ljubljana, Slovenia, 196 pp.

Zavadlav, S., Kanduč, T., McIntosh, J., Lojen, S. (2013). Isotopic and chemical constraints on the biogeochemistry of dissolved inorganic carbon and chemical weathering in the karst watershed of Krka River (Slovenia). *Aquatic Geochemistry* **19**, 209–230.

Zavadlav, S., Rožič, B., Dolenc, M., Lojen, S. (2016). Stable isotopic and elemental characteristics of recent tufa from a karstic Krka River (south-east Slovenia): useful environmental proxies? *Sedimentology*, in press, doi: 10.1111/sed.12328.