

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

TOMICA POLJAK

ODREĐIVANJE SREDNJEG VREMENA ZADRŽAVANJA
PODZEMNE VODE U KRŠU PRIMJENOM PRIRODNIH
IZOTOPA - PRIMJER SLIVA JADRO I ŽRNOVNICA

DIPLOMSKI RAD

Varaždin, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Određivanje srednjeg vremena zadržavanja podzemne vode u kršu
primjenom prirodnih izotopa – primjer sliva Jadro i Žrnovnica

KANDIDAT:

Tomica Poljak

MENTOR:

Prof.dr.sc. Sanja Kapelj

NEPOSREDNI VODITELJ:

doc.dr.sc. Ivan Hip

Varaždin, 2014.

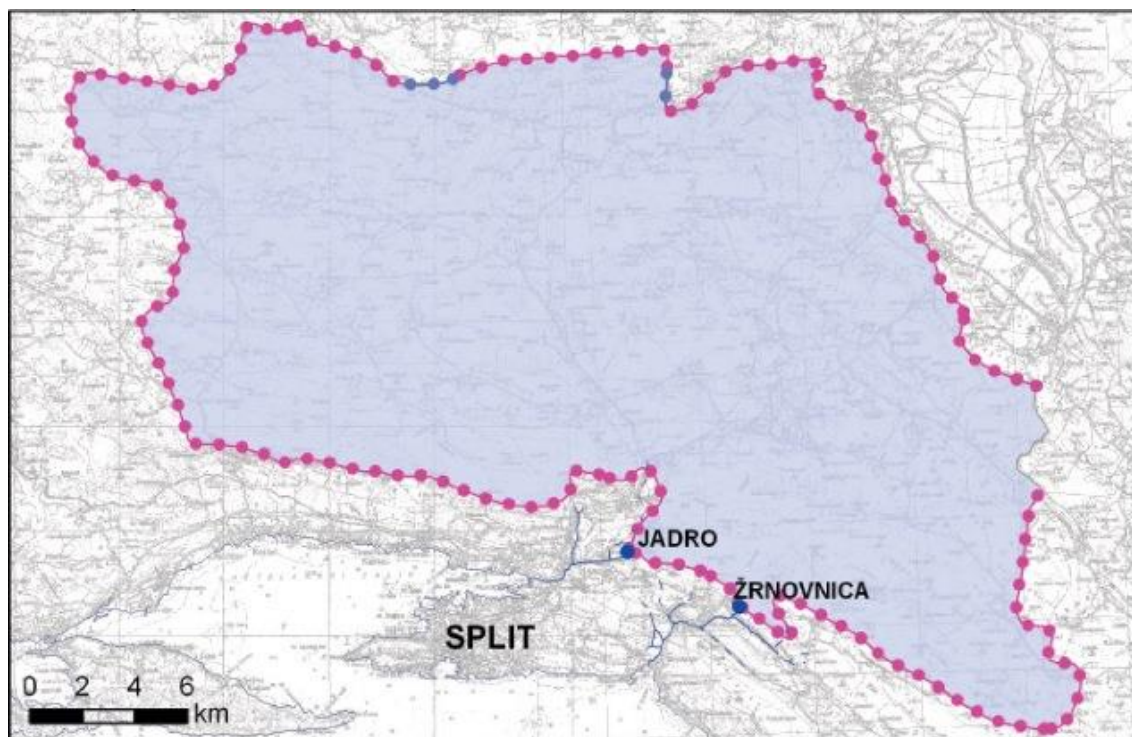
Sadržaj

1. Uvod	1
2. Sliv Jadra i Žrnovnice	2
2.1 Geološka i hidrogeološka obilježja sliva.....	5
3. Trasiranje podzemnih tokova	6
3.1 Hidrogeokemijska i izotopna istraživanja	6
3.2 Procjena ranjivosti sliva Jadra i Žrnovnice primjenom SINTACS metode	8
4. Određivanje starosti vode	16
4.1 Lumped parametar model (LPM).....	17
4.1.1 Model klipnog toka (PM).....	18
4.1.2 Eksponecijalni model (EM)	19
4.1.3 Linearni model (LM)	20
4.1.4 Disperzivni model (DM).....	20
4.1.5 Dvokomponentni model (PMDM, PMEM).....	22
4.2 Okolišni izotopni traseri	24
4.2.1 Stabilni izotopi 2H i ^{18}O	24
4.2.2 Trcij 3H	25
4.2.3 Plemeniti plinovi (Ne , He)	26
4.2.4 Klor-fluor-karbonati (CFC_s) i sumpor-hexafluorid (SF_6)	27
5. Modeliranje stabilnih izotopa	29
5.1 Izmjereni podaci za stabilne izotope u oborinama i na izvoru.....	29
5.2 Ulazni podaci za modeliranje	32
5.3 Postupak	36
5.4 Model klipnog toka (PM)	38
5.5 Eksponecijalni model (EM)	39
5.6 Disperzivni model (DM)	42
5.7 Dvokomponentni model (PMDM, PMEM)	43
6. Zaključak	45
Literatura	47
Dodatak	48
Sažetak	59

1. Uvod

Voda je najvažniji sastojak potreban za život ljudi. Danas imamo više antropogenih opasnih spojeva nego ikada prije. Većina takvih spojeva je opasna i otrovna za ljude, pa je potrebno osigurati da ne uđu u hranidbeni lanac ljudi. Često se takvi spojevi prevoze na udaljena mjesta za odlaganje ili primjenu, pa prilikom prijevoza dolazi do nesreća koje onda imaju za posljedicu ulaska tih spojeva u tlo. Kod brze sanacije se može opasnost svesti na minimum, ali ponekad jednostavno teren dozvoli opasnim tvarima da uđu u vodotoke i vodonosnike. Tada je od velike važnosti poznati teren i vrijeme potrebno da ti spojevi dođu do vodonosnika, te vrijeme zadržavanja vode u tlu prije nego izađe na izvoru. Da bi se mogla procijeniti opasnost koji je uzrokovala neka nesreća, potrebno je znati veličinu sliva i karakteristike istog. Kod karakteristika sliva mogu pomoći i matematički modeli za određivanje zadržavanje vode u slivu kao što je Lumped parametar model (LPM). U ovom radu će se govoriti o njima, što je sve potrebno da bi se mogli primijeniti i načinu na koji se primjenjuju. Pomoću njih se može odrediti vrijeme zadržavanja vode u tlu, veličina sliva, područja prihranjivanja određenog izvora vodom, vremenski period punjenja vodonosnika vodom, a samim time i kapacitet vodonosnika.

2. Sliv Jadra i Žrnovnice



Slika 1. Sliv Jadra i Žrnovnice [1]

U Republici Hrvatskoj većina vode korištena u vodoopskrbi dolazi iz podzemnih vodonosnika. U Hrvatskoj postoje međuzrnski i krški vodonosnici. Za razliku od međuzrnskih, krški vodonosnici su puno ranjiviji na onečišćenja, prvenstveno jer voda kroz njih teče velikim brzinama pa se onečišćenja mogu prenijeti na velike udaljenosti. Još jedna karakteristika krškog tla koja doprinosi brzom pronosu onečišćenja do vodonosnika je činjenica da je pokrovni sloj (ako ga ima) vrlo tanak pa se jako malo onečišćenja zadržava na površini.

Sama istraživanja krških područja su dugotrajna i zahtjevna. Bez obzira što tehnologija napreduje, još uvijek se u potpunosti ne može predvidjeti kretanje vode u krškim područjima. Problem kod istraživanja krških područja je da jedna metoda može dobro opisati karakteristike jednog sliva, dok može biti u potpunosti pogrešna za drugi sliv. Svaki krški sliv je specifičan i kao takav se mora promatrati.

Istraživanje krškog terena, kretanje vode i njeno zadržavanje od velike je važnosti za procjenu stanja vodnog sustava nekog područja i važan faktor određivanja kvalitete i kvantitete vode. Područje proučavanja ovog rada je sliv rijeke Jadro i Žrnovnice, kao glavni pokazatelji kakvoće vode Dalmacije.

Procijenjena površina sliva Jadra i Žrnovnice iznosi između 250 do 500 km^2 . Kroz sliv Jadra teče rijeka Jadro. Kao i mnoge druge rijeke krškog područja, glavninu vodnog potencijala dobiva iz podzemnog dotoka iz okrštenog podzemlja i površinskog dotoka direktno sa samog sliva. Izvor rijeke se nalazi na visini od 33 m.n.m. dok joj je dužina 4,2 km . Većina toka rijeke Jadro je regulirana.



Slika 2. Izvor Jadro [2]

Minimalna izdašnost izvora Jadro je oko 4 m^3/s . Srednji godišnji protok rijeke Jadro je 9,7 m^3/s (minimalan izmjeren 0,22 m^3/s , najveći 78,1 m^3/s). On ovisi o dijelu godine, što je i logično, pa je najmanji u kolovozu i rujnu. Rijeka Jadro se koristi u vodoopskrbi grada Splita, Solina, Kaštela, Trogira te prigradskih i okolnih mjesta. Prema pokazateljima kakvoće rijeka Jadro pripada prvoj kategoriji voda na cijelom toku od izvora do vodnih pragova nizvodno od središnjega dijela grada. Nizvodni dio rijeke, koji je pod utjecajem mora, i ušće pripadaju drugoj kategoriji voda.

Izvorište Žrnovnice se sastoji od nekoliko izvora koji se javljaju u visinskom rasponu od 77 m do 90 m . Kapacitet ovog izvorišta varira od minimalnih 0,25 m^3/s do maksimalnih 19,1 m^3/s . Dužina rijeke Žrnovnice iznosi 4,5 km .



Slika 3. Izvorište Žrnovnica - jedno od manjih mjesta istjecanja [2]

Središnji godišnji protok rijeke Žrnovnice je $1,8 \text{ m}^3/\text{s}$ (varira od $0,2 \text{ m}^3/\text{s}$ do $58,4 \text{ m}^3/\text{s}$). S obzirom da je sliv Jadra jedini izvor vode za navedena područja, te povećanjem aktivnosti ljudi na tom području, povećale su se mjere ispitivanja vode koje su poslužile za određivanje smjernica upravljanja vodnim slivom toga područja.

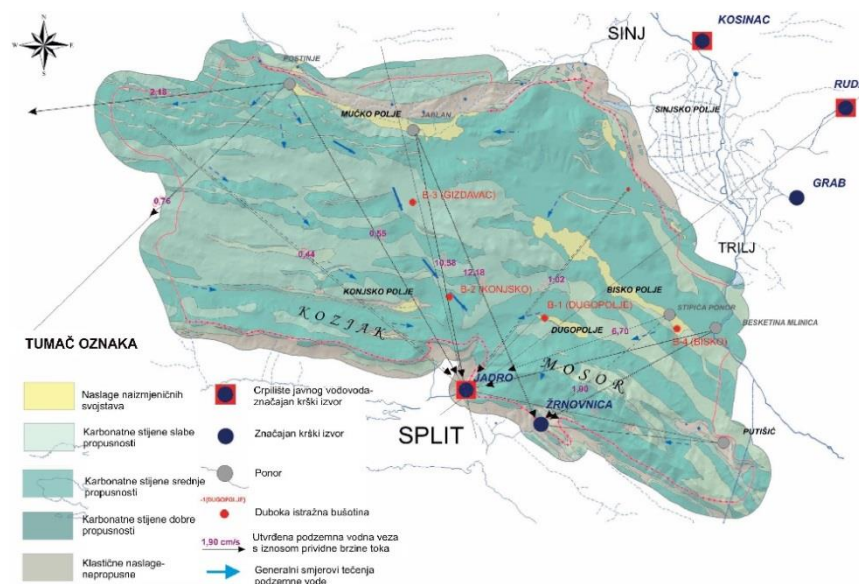
Određivanje kretanja vode u samom slivu od velike je važnosti za određivanje pojedinih karakteristika sliva, a samim time i određivanje pojedinih zona zaštite. Najčešća metoda, koja se pokazala vrlo uspješnom kod manjih slivova, je metoda trasiranja. Ta metoda se temelji na puštanju trasera u ponor, bušotinu ili jamu, dok se na mjestu motrenja pojave trasera odabiru mjesta istjecanja, izvori ili zone izviranja za koje postoje geološke, hidrogeološke i strukturno utemeljene pretpostavke o podzemnoj povezanosti s mjestom ubacivanja trasera. Ovime se može odrediti prividna brzina kretanja vode od točke A do točke B što je dovoljno za određivanje zona zaštite. Kod većih slivova potrebno je dodatno provesti istraživanja s obzirom na veličinu sliva pa se koriste metode za procjenu prirodnih trasera koji se nalaze u vodi. To su:

- hidrogeokemijski koji ovise o litološkom sastavu vode
- izotopni koji su sastavni dio molekula vode (δ^2H , $\delta^{18}O$)

Ove metode pokazale su se vrlo uspješne u proteklih 30 godina pri utvrđivanju porijekla vode i područja pretežitog napajanja pojedinog izvora.

2.1 Geološka i hidrogeološka obilježja sliva

Slivove Jadra i Žrnovnice izgrađuju stijene vapnenaca, dolomita, lapora mezozojske i eocenske starosti, ta manji dio vapnenci perma. Sam reljef je razvijen, te se sastoji od više krških polja, uvala i zaravni koje se pružaju na visinama od 300 do 350 *m n.m.* Najveća polja su Mučko polje (cca 400 ha), Dicmansko polje (cca 300 ha), Dugopolje (cca 150 ha) i Konjsko polje (cca 150 ha). Vrhovi su izgrađeni isključivo od čvrstih stijena dolomita i vapnenca. Vapnenci mezozoika i eocena su uglavnom propusne stijene pa se ponašaju kao vodonosnici. Povećanje udjela dolomita i lapora smanjuje propusnost same stijene, dok su klastične naslage eocenskog fliša, klastiti trijasa i paleocenski lapori nepropusne stijene koje se ponašaju kao potpune ili relativne barijere. Propusnost deluvijalnih sedimenata krških polja ovisi o njihovom granulometrijskom sastavu. Općenito se krške stijene smatraju propusnim stijenama.



Slika 4. Shematska hidrogeološka karta priljevnoga područja izvora Jadra i Žrnovnice bez strukturnih elemenata [1]

3. Trasiranje podzemnih tokova

Trasiranje podzemnih tokova je od velike važnosti za određivanje granica sliva, a samim time i zone zaštite pojedinog područja.

3.1 Hidrogeokemijska i izotopna istraživanja

Trasiranja na području Jadra i Žrnovnice izvedena su osam puta na samom slivu i jedanput na slivu rijeke Krke koje je bilo povezano sa slivom Jadra i Žrnovnice. Dva trasiranja su bila regionalnog karaktera, jedno iz istočnog te jedno iz sjevernoga rubnog dijela sliva. Izvedeno trasiranje izvan samog razmatranog sliva, kod Kljaka u slivu rijeke Krke, obuhvatilo je i opažanje izvora: Jadro, Žrnovnica i Pantana. Jedno trasiranje za potrebe hidrogeoloških istraživanja za određivanje upojnoga mjesta za oborinske vode, izvedeno je na području poslovne zone Podi na Dugopolju. Dva trasiranja provedena su za potrebe Studije utjecaja na okoliš Centra za gospodarenje komunalnim i neopasnim otpadom Splitsko-dalmatinske županije na prostoru Lećevica. Na temelju rezultata trasiranja odabrana su 4 mjesta na kojima su izvedene bušotine u kojima se motri razina i kvaliteta podzemnih voda. Bušotine se nalaze u Dugopolju, Gizdavcu, Konjskom polju i Biskom polju.

Uzimanje uzoraka na izvorima Jadra i Žrnovnice za hidrogeokemijske i izotopne analize u razdoblju od dvije godine, kao i uzimanju uzoraka na devet susjednih slivova omogućilo je bolje razdvajanje slivova i određivanje točnije granice između njih. Određivanje hidrogeokemijskih parametra vršilo se u laboratoriju pomoću konvencionalne tehnike i metode, titracija, UV-VIS (UltraViolet-Visible) spektrofotometrija te AAS (atomska apsorpcijska) spektrometrija, dok je sastav stabilnih izotopa mjereno tehnikom masene spektrometrije. Rezultati se prikazuju u δ vrijednostima, a prikazuju odstupanja vrijednosti u uzorku od onoga u međunarodnom standardu SMOW (Standard Mean Ocean Water) koji je zapravo izotopni omjer koji postoji u oceanskoj vodi na dubinama većim od 40 m. Proračun se vrši primjenom relacije:

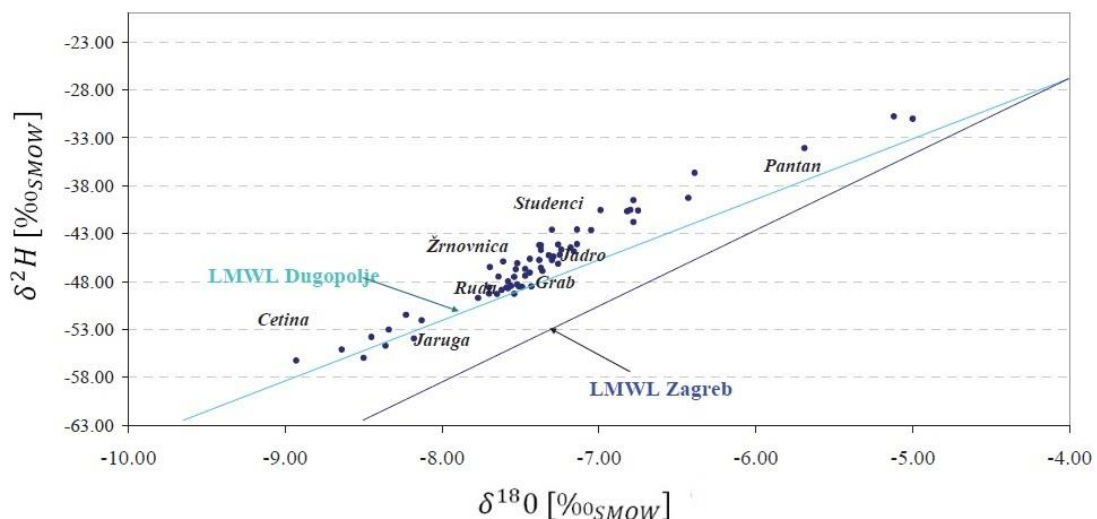
$$\delta = \frac{R_{uzorak} - R_{SMOW}}{R_{SMOW}} \cdot 1000 [‰]$$

gdje je:

- R_{uzorak} - omjer stabilnih izotopa u uzorku
- R_{SMOW} - omjer u standardu oceanske vode

Mjerena reproducibilnost je bila bolja od $\pm 0,1 \text{ ‰}$ za $\delta^{18}O$ i $\pm 1 \text{ ‰}$ za δD (deuterij). Izvorska voda Jadra i Žrnovnice geokemijski pripadaju $Ca - HCO_3$ do $CaMG - HCO_3$ tipu voda.

Boljem razumijevanju stanja vodonosnika, njihovom prihranjivanju, starosti vode, utvrđivanju porijekla vode pridonosi poznavanje omjera stabilnih izotopa kisika i vodika. Količinski omjer izotopa u uzorku vode odraz je godišnjih doba, nadmorske visina, strujanje vjetra, blizina mora, klime te izotopnih izmjena sa stjenskom masom. Male varijacije u izotopnom omjeru upućuju na dobro miješanje voda, homogenizacija, dok velike varijacije u sastavu najčešće upućuju na kanalni tip tečenja vode gdje dolazi do male ili nikakve homogenizacije novih i starih voda, te povremenog izvora.



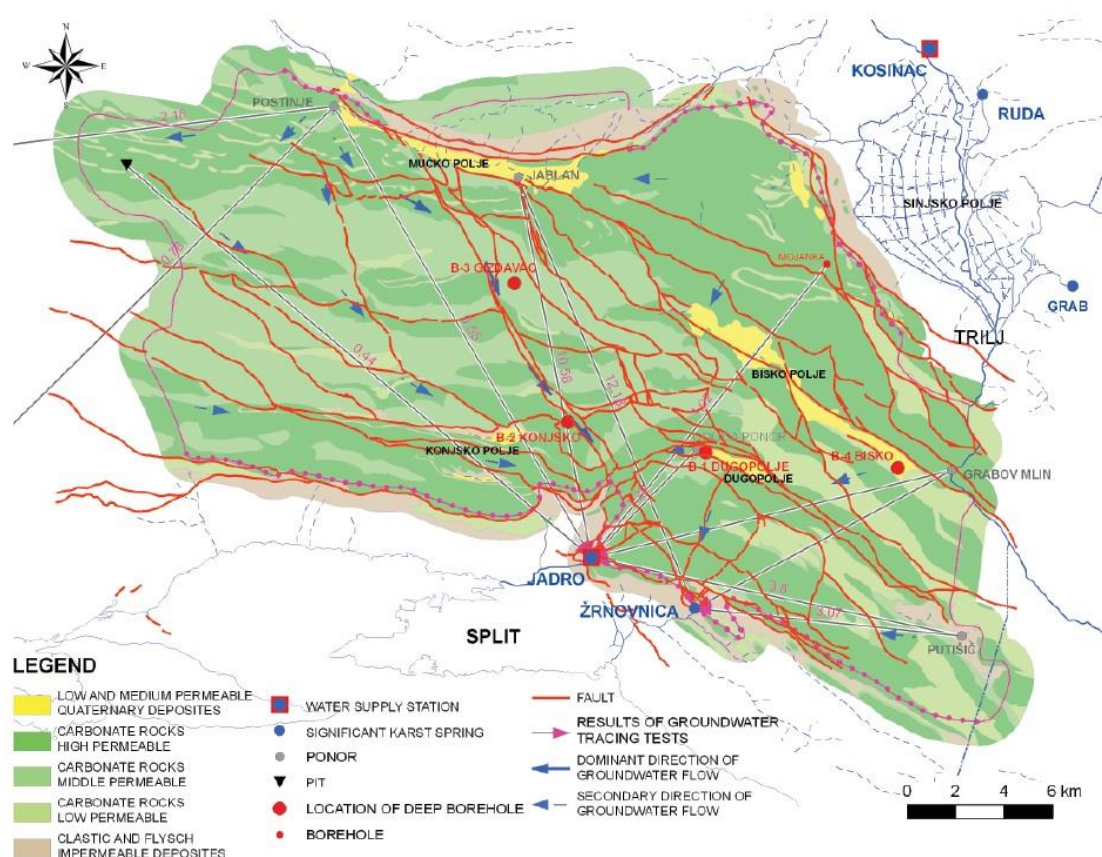
Slika 5. Odnos $\delta^{18}O$ i δ^2H vrijednosti u izvorskim vodama Jadra i Žrnovnice i izvorima susjednih slivova [2]

Za određivanje područja prihranjivanja može poslužiti i izotopni gradijent. Izotopni gradijent dobiva se najčešće mjerenjem sadržaja stabilnih izotopa kisika i vodika u oborinskim vodama koje se prikupljaju na meteorološkim stanicama koje se nalaze na različitim nadmorskim visinama. Njegov omjer uvelike ovisi o samoj nadmorskoj visini na kojoj je mjereno, te ostalim faktorima kao što je: klima, temperatura, vjetar, blizina ljudi i drugi. Svi ti faktori utječu na omjer izotopa u padalinama. Varijacije izotopnoga

gradijenta na području jadranskoga priobalja nalaze se između 0,2 ‰ - 0,4 ‰ na 100 m.

3.2 Procjena ranjivosti sliva Jadra i Žrnovnice primjenom SINTACS metode

Primjena SINTACS [1] metode za određivanje ranjivosti nekog područja temelji se na procjeni sedam ključnih parametara potrebnih za procjenu kapaciteta zadržanog onečišćenja, vertikalni tok do vodnog lica te horizontalni tok duž saturirane zone. To su: dubina podzemne vode, efektivna infiltracija, stupanj razrjeđenja u nesaturiranoj zoni, stupanj razrjeđenja u pokrovnom sloju (tlo), hidrogeološka svojstva vodonosnika, raspon hidrauličke vodljivosti vodonosnika te hidrološki utjecaj pada terena. Rezultati analize se prikazuju u obliku karte ranjivosti.

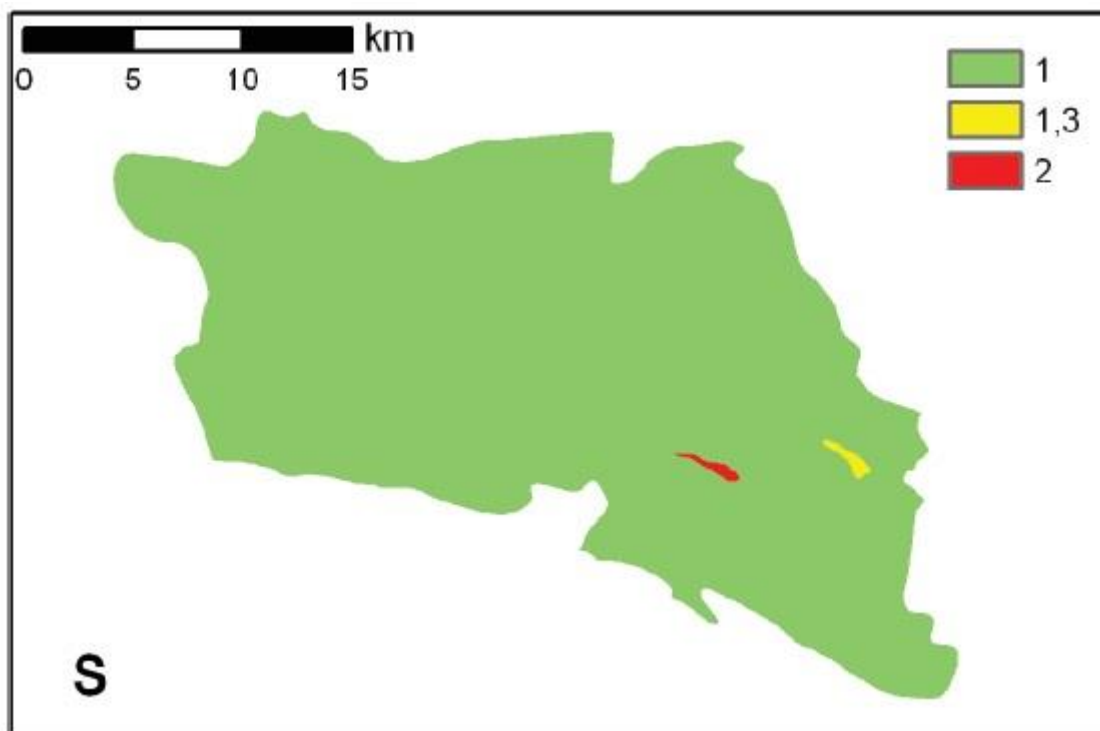


Slika 6. Hidrološka karta ispitivanog područja [2]

Svi parametri dobivaju vrijednost od 1 do 10 pri čemu veća vrijednost označava veću ranjivost vodonosnika. Za predodžbu parametara koristio se GIS program (ESRI ArcGIS).

Parametri [¹]:

- parametar S: dubina podzemne vode - što je voda koja se koristi u vodoopskrbi dublje to je manja vjerojatnost da će onečišćenja stići do nje. Podzemne vode su duž sliva na dubini većoj od 100 m, osim na dijelu Dugopolje (40 m) i Bisko polje (70 m). Sukladno tome dodijeljeni su mali parametri od 1, 1.3 (Dugopolje) i 2 (Bisko polje)

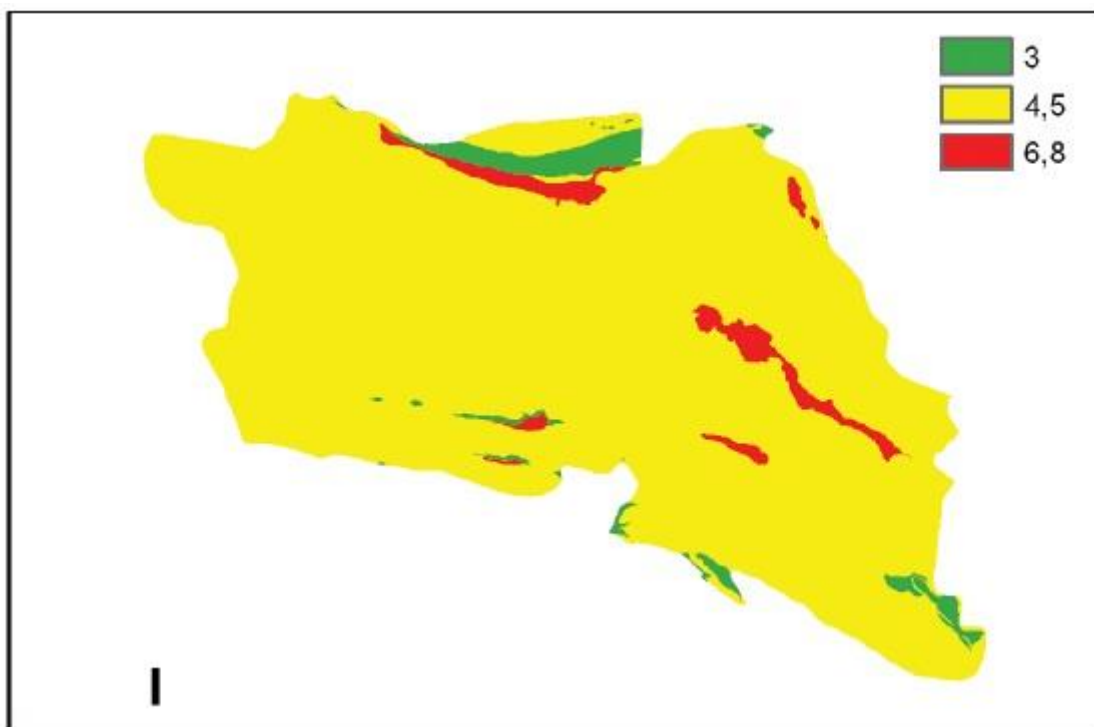


- parametar I: utjecaj efektivne infiltracije - on ovisi o količini oborina, evapotranspiraciji te površinskim uvjetima (pokrov - indeks infiltracije), a iskazuje se formulom $I = (P - Et) \cdot \chi$ [1].

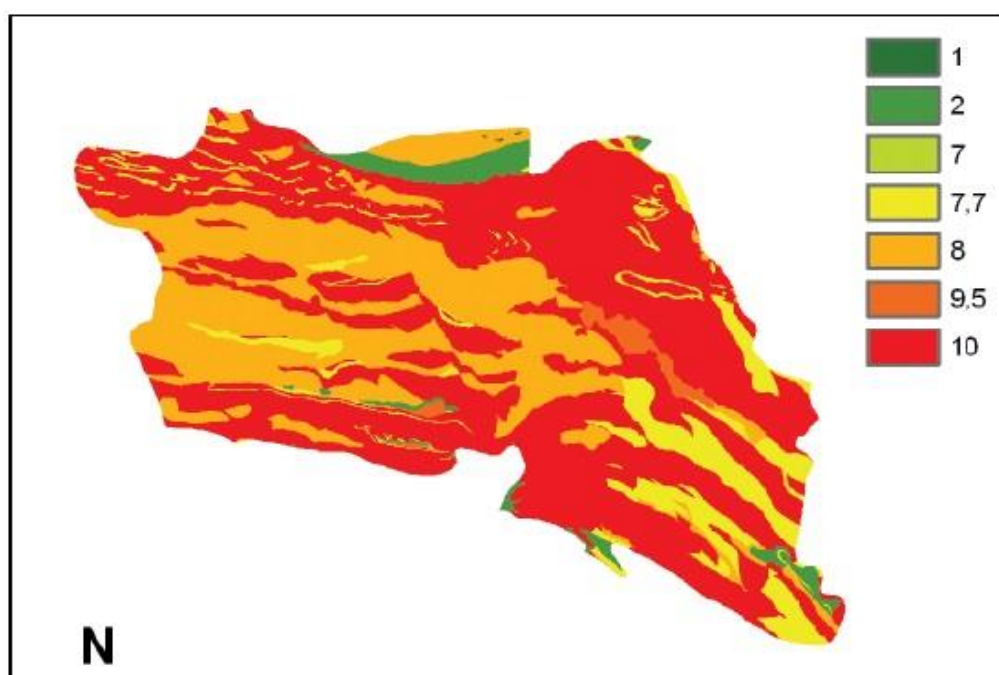
Gdje su:

- P - količina oborina
- Et - evapotranspiracija
- χ - indeks infiltracije

Ovisno o rezultatima i dijagramima, dodijeljene su vrijednosti od 4.5 za propusne karbonatne stijene, 3 za slabo propusne stijene i 6.8 za kvartarni sedimentni pokrivač



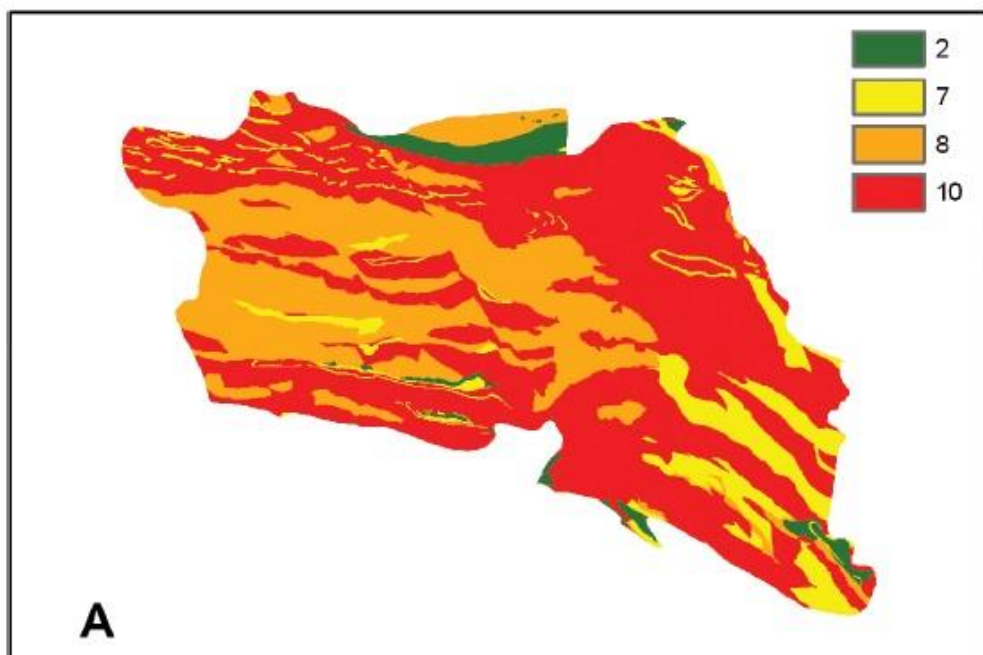
- parametar N: stupanj razrjeđenja (zadržavanja) onečišćenja u nesaturiranoj zoni
 - govori koliko onečišćenja se zadrži u nesaturiranoj zoni. Parametar se kreće od 10 za vrlo propusne stijene do 1 za slabo propusne karbonate sa dijelovima stijena vulkanskog podrijetla



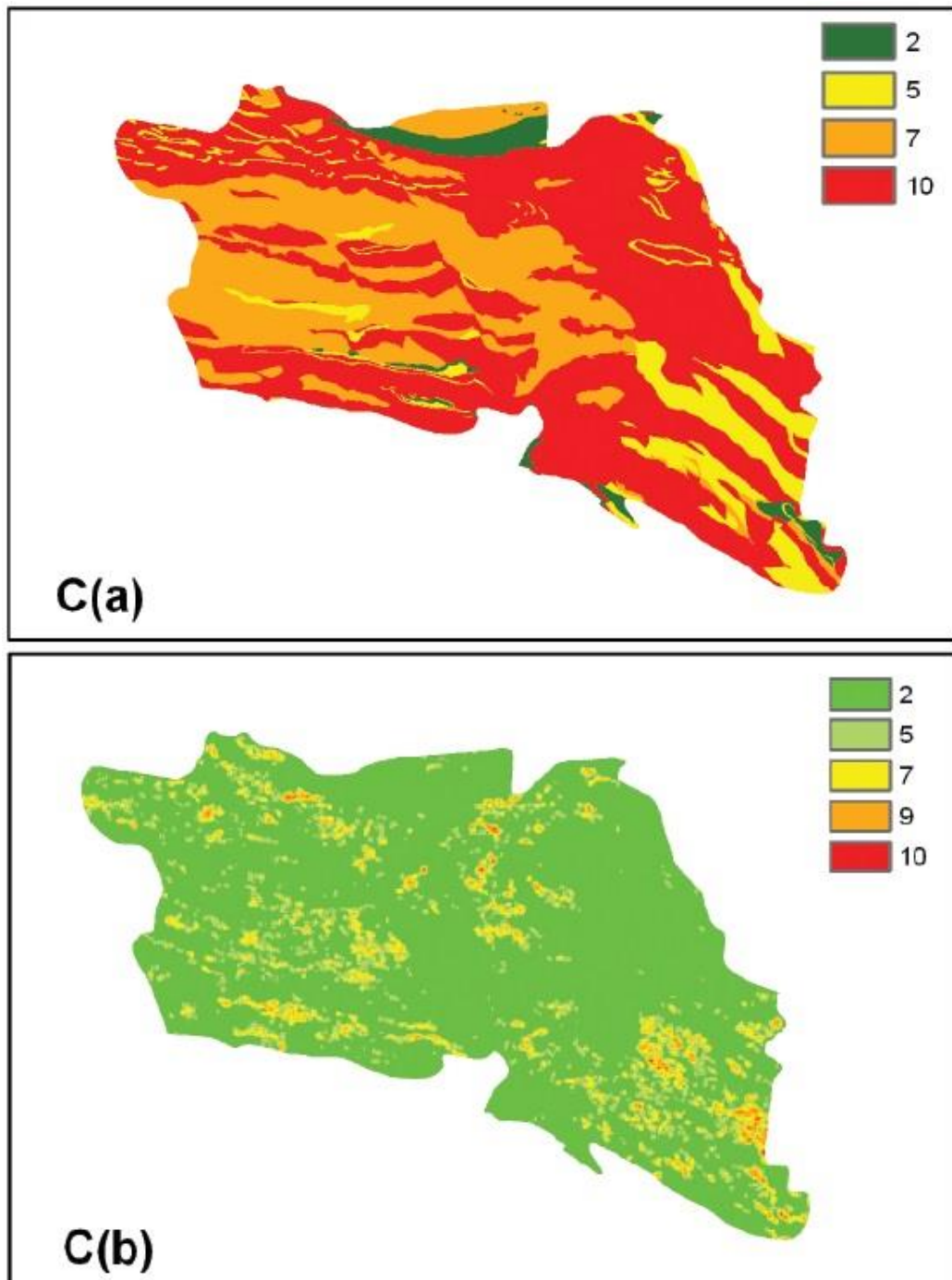
- parametar T: stupanj razrjeđenja (zadržavanja) onečišćivača u pokrovnom sloju - ovisi o samom sloju tla koji pokriva krško tlo i njegovim karakteristikama. Ovdje je dodijeljen parametar 1.5 za krška polja i 10 za područje bez ikakvog pokrivača



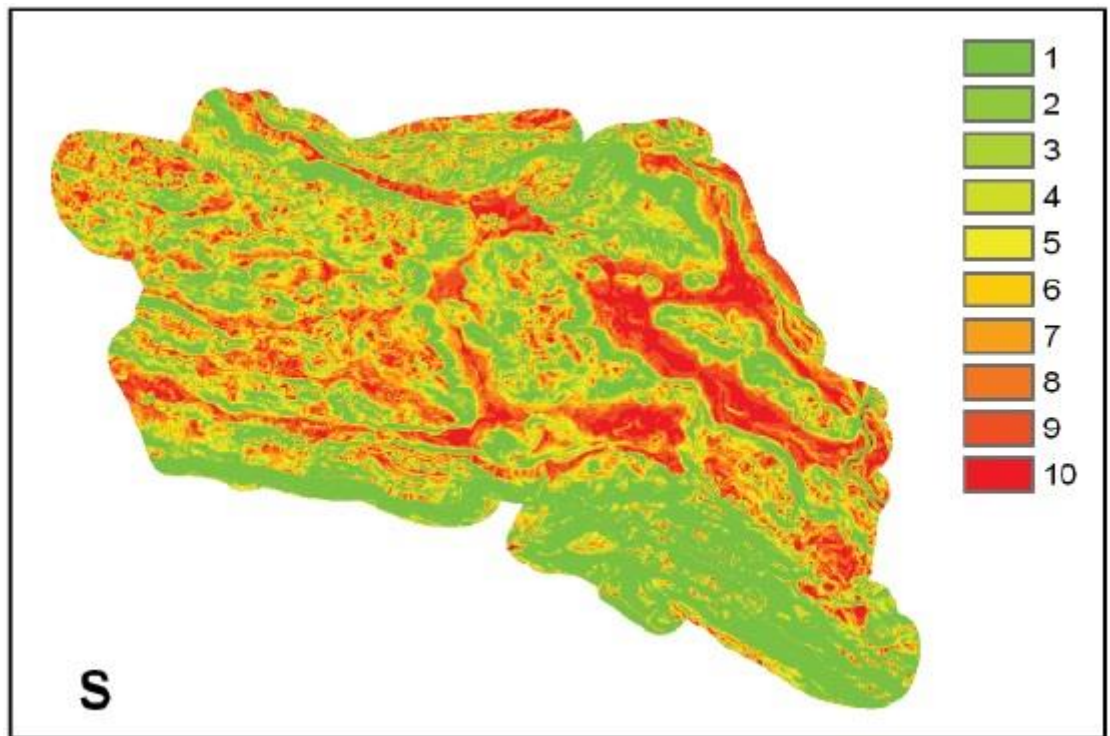
- parametar A: hidrogeološka svojstva vodonosnika - tu spadaju molekularna i kinematička disperzija, razrjeđenje, sorpcija te kemijska reakcija između temeljnog tla i onečišćivača. Ovaj parametar se ovdje dodijelio u ovisnosti o propusnosti same stijene



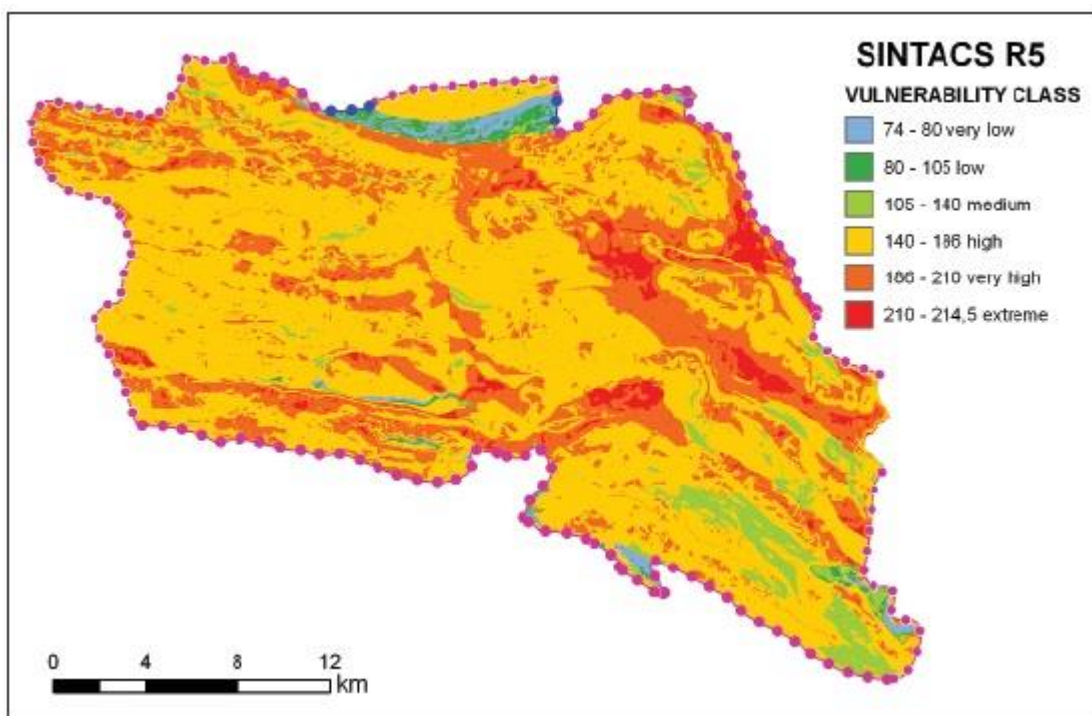
- parametar C: raspon hidrauličke vodljivosti vodonosnika - ovisi o koeficijentu hidrauličke vodljivosti, odnosno količini vode koja protječe kroz jediničnu površinu po jedinici vremena. Ovdje je parametar određen pomoću dvije karte (dva važna podatka). Za prvu sliku se uzima propusnost tla (veća propusnost - veći koeficijent), a za drugu gustoća ponikvi (veća koncentracija - veći parametar). Konačan parametar se dobio njihovim preklapanjem, gdje se za konačan parametar uzimala veća opasnost



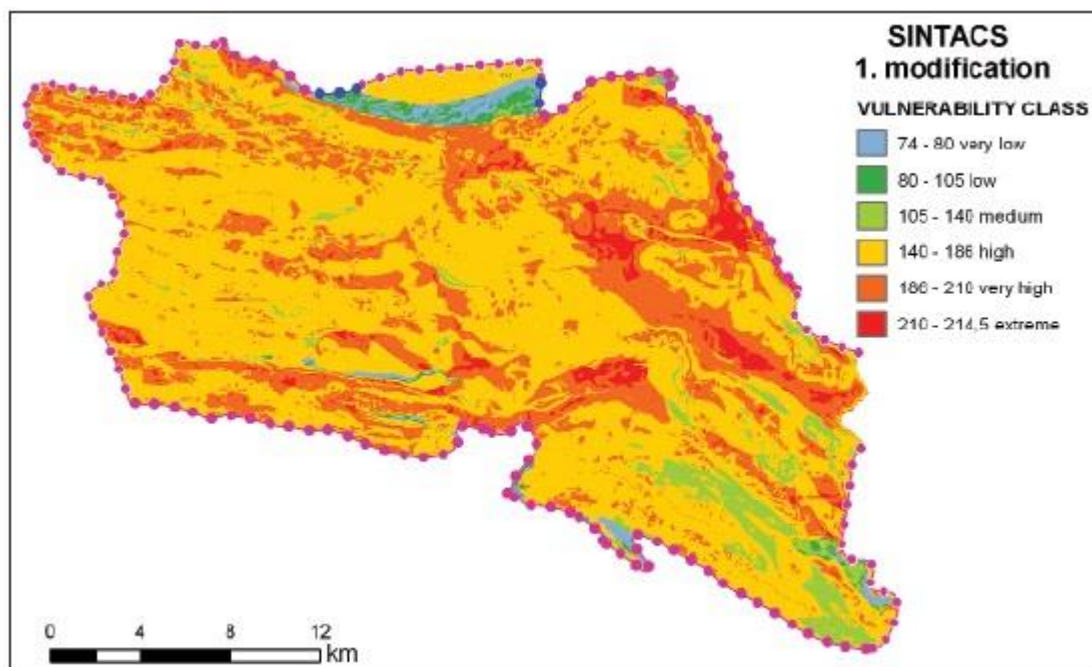
- parametar S: hidrološki utjecaj nagiba terena - on je u uskoj povezanosti s erozijom tla, a time i stupnjem infiltracije onečišćivača u tlo - veći broj dobiva tlo manjeg nagiba jer je mogućnost raspršivanja onečišćivača manja pa on više prodire u tlo



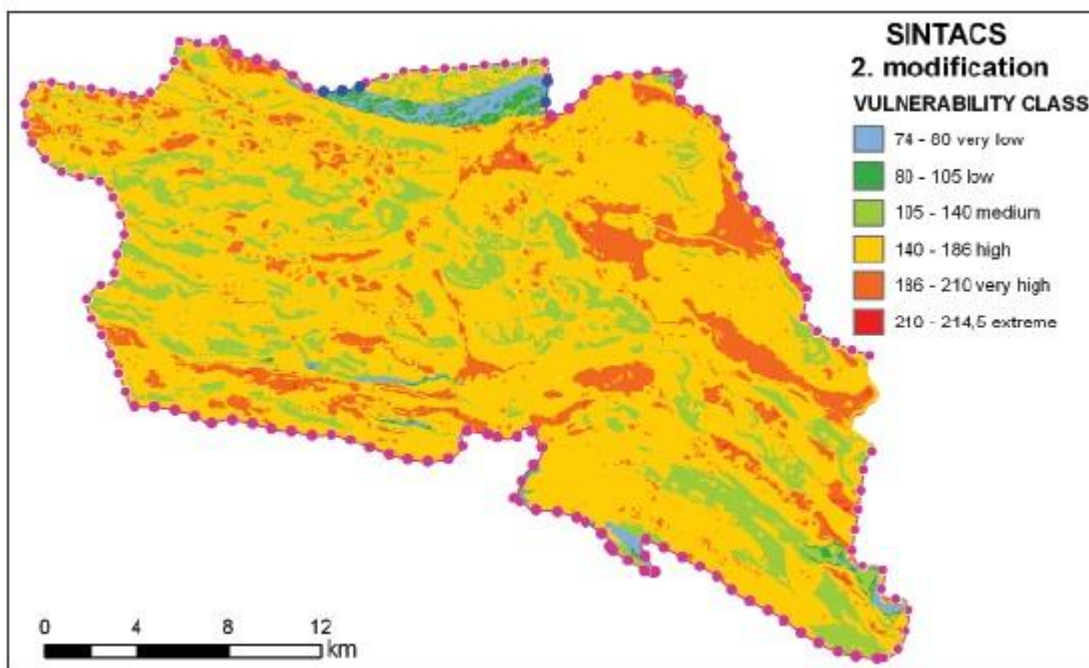
Kod proračuna su se koristili težinski faktori karakteristični za krška područja i to za S (2), I(5), N(1), T(3), A(5), C(5), S(5). Korištenjem težinskih parametara i parametara dobivenih SINTACS metodom napravljena je karta unutarnje (eng. intrinsic) ranjivosti:



Slika 7. Karta ranjivosti temeljena na standardnim SINTACS parametrima i težinskim parametrima [¹]



Slika 8. Karta ranjivosti temeljena na SINTACS parametrima i težinskim parametrima (uzimao se veći C) [¹]



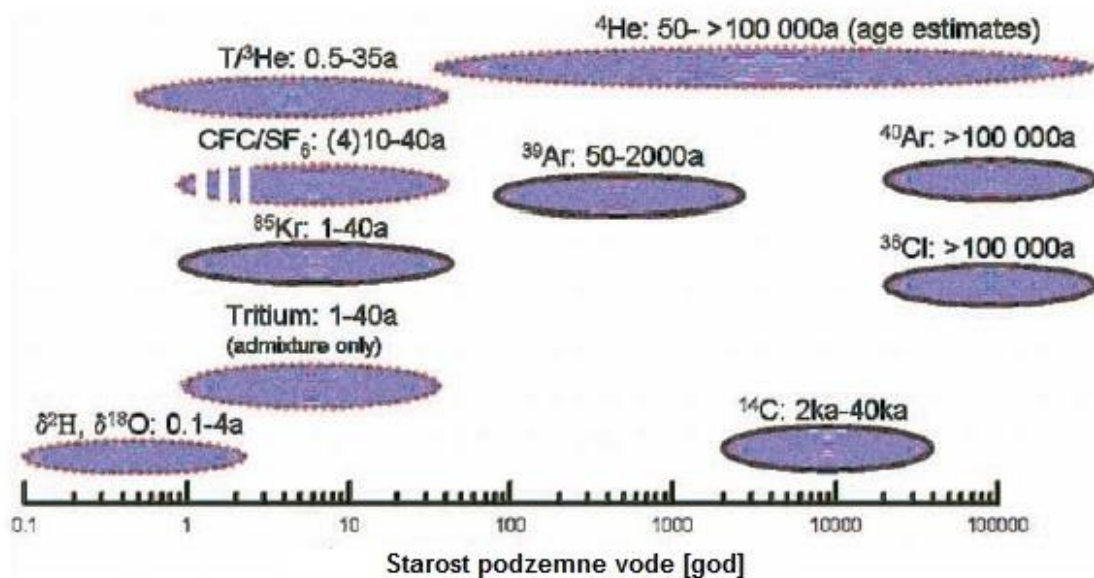
Slika 9. Karta ranjivosti temeljena na SINTACS parametrima i težinskim parametrima (C je uzet kao srednja vrijednost dobivenih parametara) [1]

SINTACS metoda je pomoću GIS-a pokazala područja koja su jako ranjiva na onečišćenja i ona koja nisu. Ova metoda je pogodna za sve tipove vodonosnika, ali je potrebno napraviti istraživanja prilagođena pojedinom tipu vodonosnika. Ove karte su jako dobar pokazatelj koje zone zaštite trebaju biti na pojedinom području, odnosno dozvole i mjere zaštite za svaku djelatnost na danom području.

4. Određivanje starosti vode

Da bi se mogao donijeti plan upravljanja vodnim resursima potreban je multidisciplinarni pristup proučavanju sustava kojim je potrebno upravljati. Poznavanje distribucije prirodnih izotopa u kombinaciji s konvencionalnim hidrološkim i geokemijskim metodama daje detaljniji uvid u dinamiku podzemnih tokova, povezanost površinskih i podzemnih voda, srednje vrijeme zadržavanja podzemne vode, periode punjenja ili kapacitet skladištenja vodonosnika. Voda se infiltrira kroz postojeće povezane pukotine, povećavajući ih, te tako stvara kompleksnu vodljivu mrežu. Zbog tankog pokrovnog sloja (gdje postoji) dolazi do jako male (ili gotovo nikakve) filtracije i predpročišćavanja vode, što čini krške vodonosnike područjima velikog rizika od direktnog onečišćenja površinskim vodama.

Mjerenjem prirodnih traseri može se odrediti starost podzemne vode i to ovisno o tome koji traser se promatra.



Slika 10. Približan interval procjene starosti vode određenim traserom [3]

Vode starosti do 50 godina mogu se ispitati mjerenjem:

- stabilnog izotopa deuterija ($\delta^2\text{H}$, D) i kisika-18 ($\delta^{18}\text{O}$)
- klorfluorkarbonata (CFCs) i sumpor-heksafluorida (SF_6)
- tricija (${}^3\text{H}$, T)
- tricij/helija-3 (${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$) i helija-4 (${}^4\text{He}$)

Potrebno je razlikovati izraze starost vode i srednje vrijeme zadržavanja vode u tlu (engl. *Mean Residence Time*, u nastavku MRT). Starost vode se odnosi na proteklo vrijeme od trenutka kada je voda došla do vodonosnika pa do trenutka izlaska na izvoru, pri čemu su vodna tijela dobro definirana i ne dolazi do miješanja voda u tlu ili je ono zanemarivo. Pogodni parametri za ovaj proračun su $CFCs, SF_6$ i $^3H/^3He$. Ovakvo stanje je jako rijetko u prirodi pa se za proračun starosti vode uglavnom koristi srednje vrijeme zadržavanja vode u tlu. Ono se koristi kada dolazi do miješanja voda između vodnih tijela, ali to miješanje je dobro definirano, odnosno može se opisati matematički. Taj matematički opis koji koristi MRT kao glavni parametar se zove *Lumped parametar model* (u nastavku LPM).

4.1 Lumped parametar model (LPM)

Kod određivanja srednjeg vremena zadržavanja vode pomoću lumped parametar modela voda se gleda kao cjelina, a tok vode kroz sustav kao konstantan i stabilan. Protok vode između vodnih cjelina određene starosti moguće je matematički opisati integralom:

$$C_{out}(t) = \int_{-\infty}^t C_{in}(t') \cdot g(t - t') \cdot e^{-\lambda(t-t')} dt' \quad (1)$$

gdje su:

- $C_{out}(t)$ - izlazna koncentracija mjerenog trasera na mjestu uzorkovanja
- $C_{in}(t')$ - ulazna koncentracija mjerenog trasera
- t' - vrijeme ulaska
- $g(t - t')$ - težinska funkcija koja opisuje relativnu distribuciju vode određene starosti $(t - t')$ u uzetom uzorku
- $e^{-\lambda(t-t')}$ - izraz koji opisuje radioaktivni raspad

Negativna donja granica integrala upućuje na to da je za ulazni parametar trasera potrebno uzeti podatke od trenutka pojave tog trasera. Podaci korištenja LPM-a ovise o težinskoj funkciji, odnosno rezultat primjene LPM-a je težinska funkcija koja daje podatke o vremenu putovanja vode, odnosno ona opisuje vremenski distribuciju pojavljivanja trasera na mjestu uzorkovanja.

Postoje više težinskih funkcija koji opisuju distribuciju trasera u vodonosniku: model klipnog toka (engl. *piston flow model*, u nastavku PM), eksponencijalni model (engl. *exponential model*, u nastavku EM), disperzivni model (engl. *dispersion model*, u nastavku DM), linearni model (engl. *linear model*, u nastavku LM), i dr.

4.1.1 Model klipnog toka (PM)

Model klipnog toka pretpostavlja da ne dolazi do nikakvog miješanja vode u vodonosniku i hidrodinamička disperzija i difuzija su zanemarive. Odnosno sva voda koja je ušla u vodonosnik u bilo kojem vremenu teče prema mjestu zahvata bez miješanja. Nadalje, pretpostavlja se da je voda koja se uzorkuje, voda jedne starosti. Modelira se Diracovom delta distribucijom:

$$g(t - t') = \delta(t' - t_c)$$

gdje je:

- $\delta(t)$ - Diracova distribucija
- t_c - srednje vrijeme zadržavanja vode u tlu

Uvrštavajući u integral (1) dobije se:

$$C(t) = C_{in}(t - t_t) \cdot e^{-\lambda \cdot t_t}$$

gdje je:

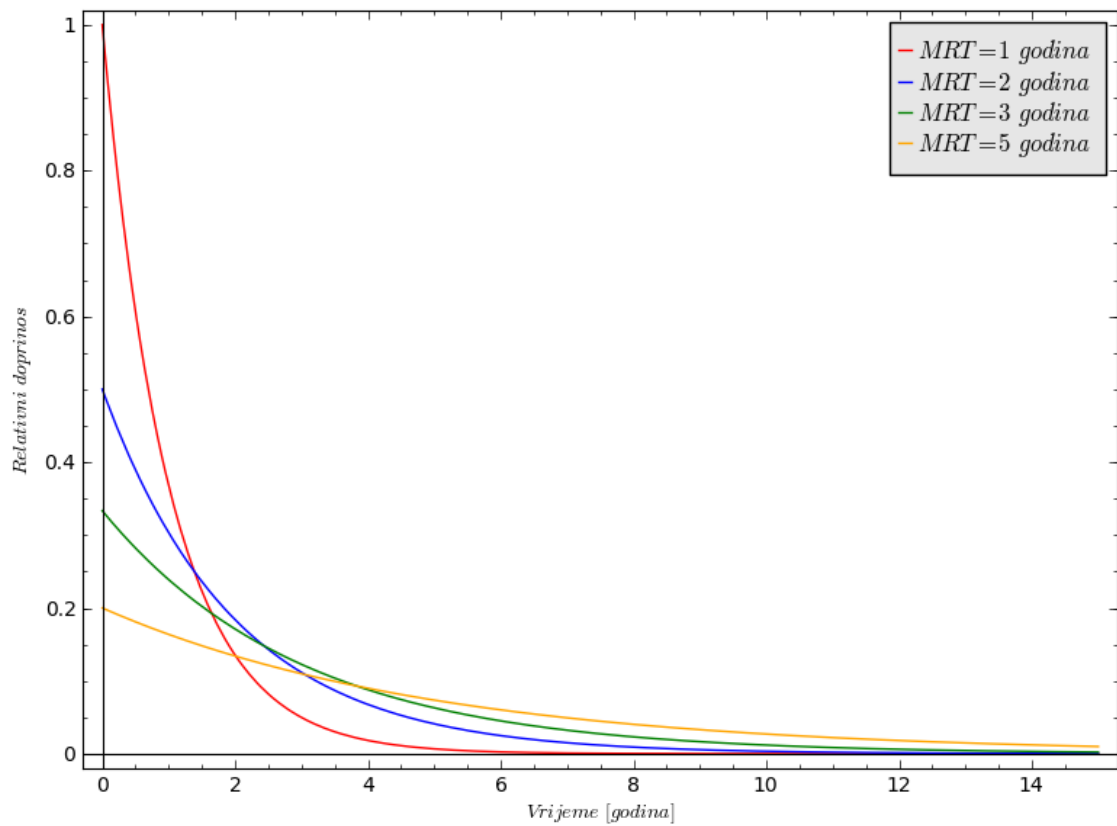
- t_t vrijeme ulaza trasera u sustav

4.1.2 Eksponecijalni model (EM)

Eksponecijalni model uzima u obzir miješanja vode različitih starosti, pri čemu se za najmlađu vodu uzima starost 0. Kao uvjet za ovaj model mora postojati voda koja ima starost 0. Težinska funkcija je definirana:

$$g(t - t') = t_p^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{t'}{t_p}\right)$$

gdje je: t_p - srednje vrijeme zadržavanja, tj. MRT.



Slika 11. Ovisnost težinske funkcije EM modela o MRT-u

4.1.3 Linearni model (LM)

Linearni model (eng. the linear model) pretpostavlja da sve linije toka imaju istu brzinu ali se vrijeme putovanja vode linearno povećava. Kod toka ne dolazi do miješanja vode. Težinska funkcija je definirana:

$$g(t) = \frac{1}{2 \cdot t_t} \quad \text{za } t' \leq 2 \cdot t_t$$

$$g(t) = 0 \quad \text{za } t' \geq 2 \cdot t_t$$

gdje je:

- t_t - srednje vrijeme putovanja trasera kroz sustav
- t' - srednje vrijeme putovanja vode

4.1.4 Disperzivni model (DM)

Disperzivni model (eng. the dispersion model) se najčešće koristi u krškim istraživanjima. Ideja modela je da se put koji opisuje piston flow model „zamrlja“ oko pravca kojim bi inače tekla voda. Kod ovoga modela nije bitno da li je do miješanja vode došlo tijekom transporta, tijekom uzorkovanja ili prolaska kroz područja sa različitim intenzitetima prihranjivanja vodonosnika. Ovdje se koristi dodatni parametar tkz. *Pécletov broj*. On opisuje relativnu važnost adjektivnog i disperzivnog toka unutar sustava kao cjeline. Definiran je:

$$Pe = l \cdot \frac{v}{d}$$

gdje su:

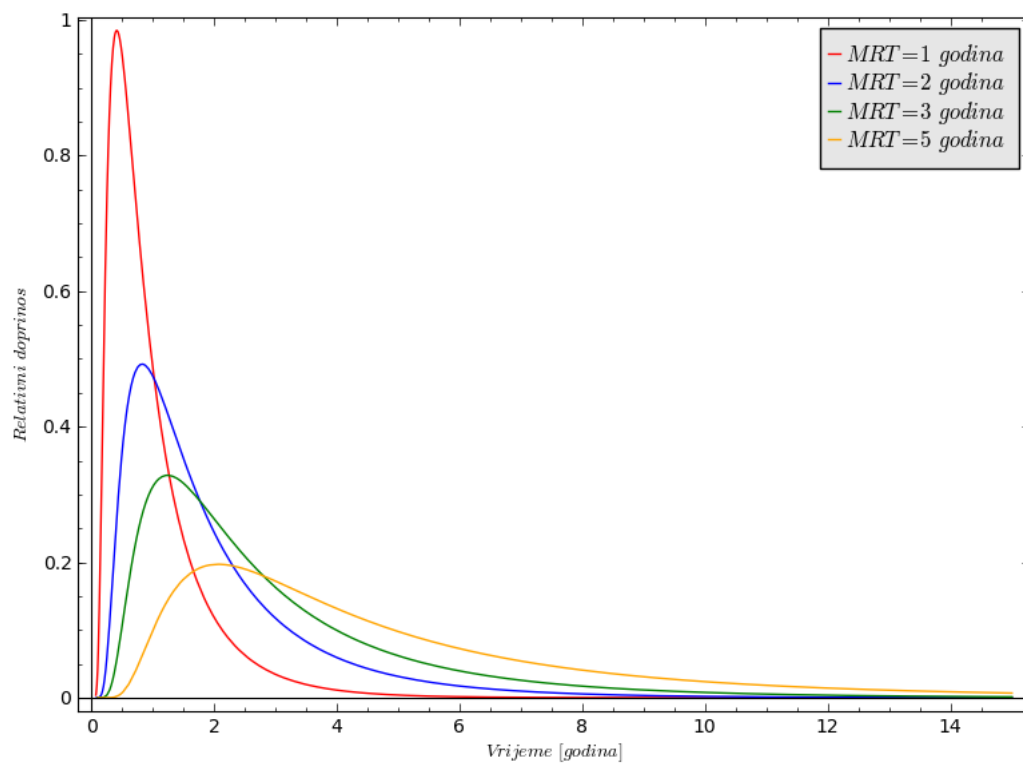
- Pe - Pécletov broj
- l - karakteristična duljina sustava
- v - adjektivna brzina
- d - disperzija

Težinska funkcija je definirana^[9]:

$$g(t - t') = \frac{1}{t' \cdot \sqrt{4 \cdot \pi \cdot \frac{1}{Pe} \cdot \frac{t'}{t_p}}} \cdot \exp \left[\frac{-\left(1 - \frac{t'}{t_p}\right)^2}{4 \cdot \frac{1}{Pe} \cdot \frac{t'}{t_p}} \right]$$

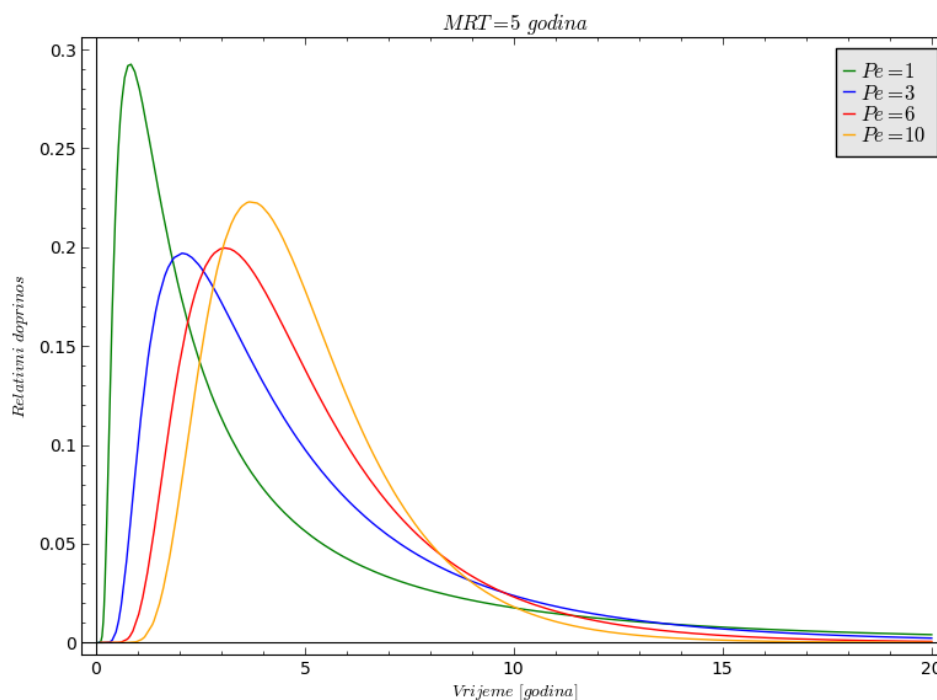
gdje je:

- t_p - MRT vode u raspucanom poroznom krškom vodonosniku
- Pe – Pécletov broj



Slika 12. Težinska funkcija DM modela za različite vrijednosti MRT

Iz grafa je vidljivo da se doprinosi na konačni izotopni omjer uzorkovane vode povećava s povećavanjem zadržavanja vode u tlu.



Slika 13. Težinska funkcija DM modela za različite Pécletov brojeve i MRT=5

4.1.5 Dvokomponentni model (PMDM, PMEM)

Dvokomponentni model opisuje miješanje između voda različitih MRT-a. U većini slučajeva će on i biti odabran jer je krški teren u Hrvatskoj razvijen i s puno krških fenomena pa je miješanje voda različitih starosti neizbježno. No dvokomponentnom modelu se prilazi tek kada se naprave sve simulacije s jedno komponentnim modelima, a s niti jednim modelom ne možemo zadovoljavajuće opisati srednje vrijeme zadržavanja vode u tlu.

Za vrlo velike Pécletove brojeve DM matematički aproksimira PM, dok za male brojeve aproksimira EM.

Kod proračuna je važno odabrati pravi model jer različiti modeli daju različite MRT za iste ulazne podatke.

LPM uzima da je tečenje vode jedna cjelina. Konceptualan model krškog vodonosnika tvore dva paralelna sustava tečenja: tečenje u raspucano-poroznom dijelu vodonosnika i tečenje u sustavu kanala. Ukupni protok vode na izvoru jednak je zbroju

protoka vode koji teče kroz raspucano-porozni dio vodonosnika i protoka vode koja uđe u sustav kanala.

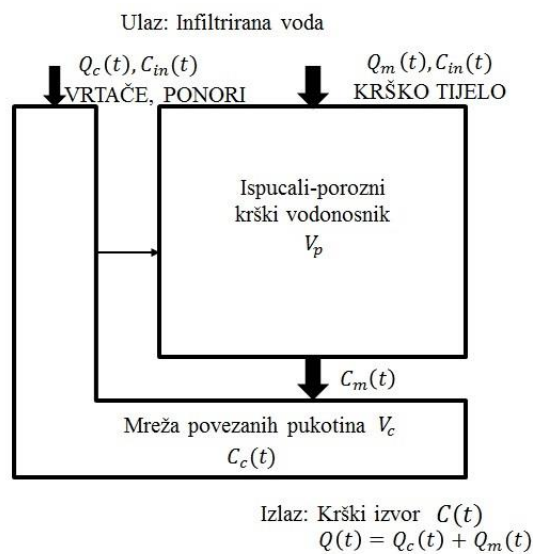
$$Q(t) = Q_p(t) + Q_c(t)$$

gdje je:

- $Q_p(t)$ - volumni protok vode kroz raspucano-porozni vodonosnik
- $Q_c(t)$ - voda koja uđe u sustav kanala

Voda koja ulazi u sustav ima određenu količinu prirodnog trasera koji se promatra $C_{in}(t)$. Koncentracija trasera na izvoru rezultat je težinskog miješanja vode oba toka.

$$Q(t) \cdot C_{out}(t) = Q_p(t) \cdot C_p(t) + Q_c(t) \cdot C_c(t)$$



Slika 14. Shematski prikaz dvokanalnog tečenja vode u krškim vodonosnicima [3]

MRT se može proračunati ili sa jednokomponentnim modelom (EM,DM) ili sa dvokomponentnim modelom (PMDM, PMEM). Vrijednost trasera se može matematički opisati za svaki izvor različitim LPA-om i MRT-om. Lakšoj odluci koji model najbolje opisuje mjereni sustav donosi usporedba s nosivim traserom (traserom koji se ne taloži i ne reagira sa stijenom, nego se prenosi direktno do mjesta uzorkovanja). MRT potreban za proračun može se proračunati iz vremena toka vode od mjesta prihranjivanja do mjesta uzorkovanja. Kod EM treba dodati dodatnih 0,3 godine za koliko se pretpostavlja da treba vodi da prođe kroz nesaturiranu zonu vodonosnika.

4.2 Okolišni izotopni traseri

Traseri (izotopi) koji se koriste za proučavanje starosti vode mogu biti prirodnog podrijetla ili antropogenog. Prirodni traseri su vodik, kisik, ugljik, sumpor, dušik, dok su antropogeni nastali ispuštanjem u atmosferu kao što su tricij (^3H), cezij (^{134}Cs , ^{137}Cs), klor-fluor-ugljkovodici (CFCs) i mnogi drugi koji su se prestali koristiti kada su se dokazale negativne posljedice njihovog korištenja. U ovome radu promatrali smo stabilne izotope kisika (^{18}O) i vodika (^2H).

4.2.1 Stabilni izotopi ^2H i ^{18}O

Promatranjem stabilnih izotopa deuterija (^2H , D) i kisika-18 (^{18}O) može se odrediti područje prihranjivanja, podzemni tokovi, srednje vrijeme zadržavanja vode, količinsko miješanje vode u sustavu, te razni fizički parametri kao što je evapotranspiracija. Količina teških izotopa deuterija i kisika-18 daje nam sliku o meteorološkim prilikama kada je došlo do napajanja, a samim time i količinu vodu koja je dolazila u vodonosnik. Stabilni izotopi se prikazuju kao omjer naspram najčešćih izotopa istog elementa. Prikazuju se kao δ vrijednosti u tisućitom dijelu (promil, ‰):

$$\delta (\text{‰ VSMOW}) = \left(\frac{R_x}{R_s} - 1 \right) \cdot 1000$$

gdje je:

- VSMOW - ime korištenog standarda (Vienna Standard Mean Ocean Water)
- R - omjer teškog naspram lakog izotopa ($^2\text{H}/^1\text{H}$ ili $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) u spojevima uzorka R_x i standarda R_s

Negativne vrijednosti nam govore da su se teški izotopi potrošili, dok pozitivni govore da ih je u uzorku više u odnosu na standard. Frakcije izotopa ovise o termodinamičkim reakcijama u kojima se one nađu. Tako u kiši ima više teških izotopa u tekućem stanju, nego kod one koja je u plinovitom. To je ujedno i razlog zašto se voda obogaćuje teškim izotopima vodika i kisika prilikom isparavanja. Povećavanjem temperature povećava se broj teških izotopa zbog smanjenja količine vode. Omjer deuterija i kisika-18 se u prirodi može prikazati približnom relacijom:

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

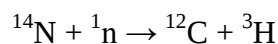
gdje je:

- 8 nagib pravca koji najbolje opisuje višak deuterija
- d - na globalnoj razini on je 10, no njega treba prilagoditi klimi gdje se računa, te on jako ovisi o udaljenosti mjesta od mora

Količina stabilnih izotopa varira ovisno o godišnjem dobu pa se ta činjenica koristi za određivanje srednjeg vremena zadržavanja vode u vodonosniku.

4.2.2 Tricij 3H

MRT se može ispitati i pomoću radioaktivnog izotopa tricija. Njegovo vrijeme poluraspada je 12.32 godine i on nastaje prirodnim putem u gornjem dijelu atmosfere gdje dolazi do bombardiranja dušika od strane kozmičkog zračenja:



Aktivnost tricija se prikazuje u jedinicama tricija, a jedna tricij jedinica je jedan atom tricija na 10^{18} atoma vodika. U SI sustavu jedna tricij jedinica je 0,118 [Bq/l]. Da bi se tricij mogao koristiti u raznim proračunima, morala se postaviti točka od koje kreće izračun, a to je 1963. godina kada je bio vrhunac tricija u atmosferi kao posljedica nuklearnih pokusa. Postoji pet metoda procjena starosti vode pomoću tricija, a sve se temelje na tome da se zna količina ulaska tricija u sustav i piston flow (ne dolazi do miješanja vode).

Matematički izraz za prvu metodu je:

$$^3H_t = ^3H_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

gdje je:

- 3H_0 - početna aktivnost tricija
- 3H_t - ostatna aktivnost tricija u uzorku nakon vremena t od početnog ulaza
- $e^{-\lambda t}$ - izraz za radioaktivni raspad

Sređivanjem izraza, gdje je $\lambda \ln 2$ podijeljen sa $t/2$, dobije se:

$$t = -17.77 \cdot \ln \frac{^3H_t}{^3H_0}$$

Druga metoda se temelji na promatranju višegodišnjeg ulazak tricija u sustav, a kod proračuna se uzima u obzir godišnji ulazak tricija u sustav i tricij koji se u međuvremenu raspao.

Treća metoda se temelji na bilježenju promjena u vremenu. Uzimaju se uzorci nekoliko godina te se na temelju toga odrede višegodišnje promjene i sezonske promjene aktivnosti tricija. Podaci se uzimaju mjesečno i u roku od minimalno dvije godine.

Četvrta metoda se temelji na interpretaciji uzetih uzoraka i to u smislu da vode starije od 1952. godine imaju aktivnost tricija manju od 0.8 TU, dok aktivnost tricija veća od 50 TU govori da se taj sustav napajao vodom isključivo u 60-tim godinama.

Peta metoda se temelji na vrhuncu aktivnost tricija 1963. godina, a ona se može koristiti u slučaju kada ne dolazi do miješanja voda, i kada nova voda prolazi kroz debeli sloj nesaturirane zone.

4.2.3. Plemeniti plinovi (*Ne, He*)

Plemeniti plinovi dolaze u podzemnu vodu iz 3 glavna izvora:

- otapanjem iz atmosferskog zraka
- otapanjem dodatnih mjehurića zraka u podzemnoj vodi koju su ostali zarobljeni prilikom infiltracije
- te oni nastali radioaktivnim raspadanjem i oni nastali iz različitih dijelova, po geokemijskih sastava, Zemlje (prodor stijene iz plašta u koru)

Niže temperature i manja nadmorska visina pogoduju većem otapanju neona i helija. Ova metoda određivanja je zahtjevnija jer se moraju znati količine helija, ^3He , koji dolazi u podzemnu vodu otapanjem iz zraka, infiltracijom viška mjehurića, radioaktivnim raspadom ili potaknutom radioaktivnom reakcijom, koliko je helija $^3\text{He}_{trit}$ ostalo u vodi (sadrže ga mlade vode do 50 godina starosti), te teragenic helija koji je došao u vode iz Zemljinog plašta. Konačno se ukupna količina helija odredi:

$$^3\text{He}_{meas} = ^3\text{He}_{trit} + ^3\text{He}_{eq} + ^3\text{He}_{ex} + ^3\text{He}_{terr} + ^3\text{He}_{rad}$$

Helij $^3\text{He}_{trit}$ je nastao iz tricija ^3H koji je radioaktivnim raspadom u tlu uzrokovao nastajanje helija $^3\text{He}_{trit}$. Dakle što je voda starija to ima više helija $^3\text{He}_{trit}$. No ta metoda je dobra za vode do 40 godina starosti, te se računa po izrazu:

$$t = \lambda^{-1} \cdot \ln \left(\frac{{}^3\text{He}_{\text{trit}}}{{}^3\text{H}} + 1 \right)$$

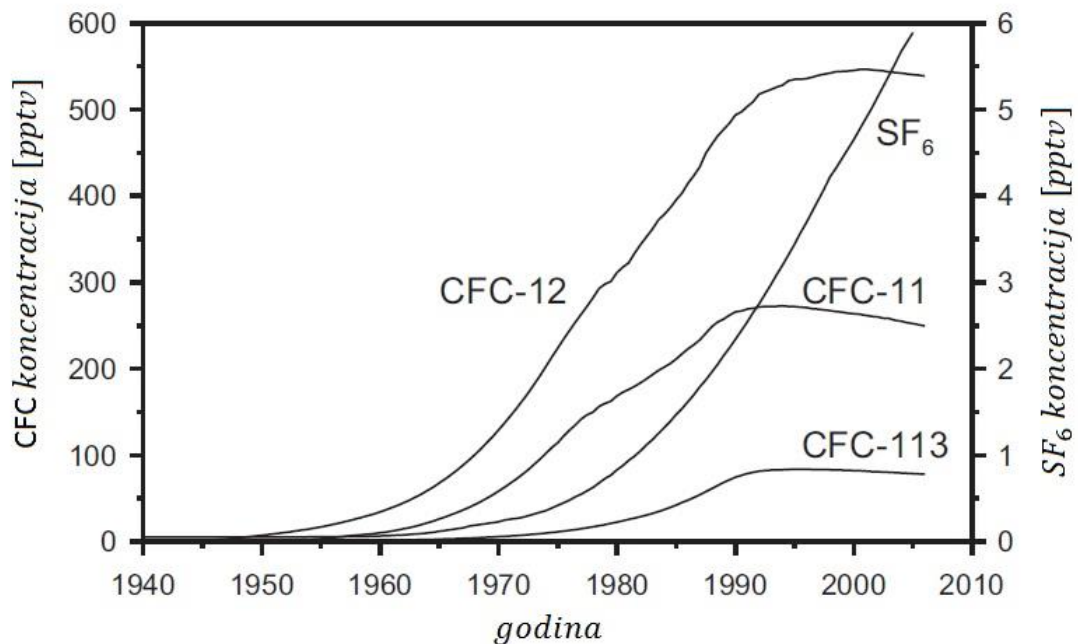
gdje su:

- t – procijenjena starost vode
- ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$ – tritogenic helij nastao raspadom tricija

Kod proučavanja sustava treba uzeti u obzir i ostale plemenite plinove kao što su argon, kripton i xenon jer njihova topivost više ovisi o temperaturi.

4.2.4 Klor-fluor-karbonati (CFC_s) i sumpor-hexafluorid (SF_6)

CFC_s i SF_6 su antropogeni spojevi za koje je poznata funkcija globalnog ulaska u atmosferu. CFC_s su stabilni, sintetički halogeni alkani od kojih su najpoznatiji triklorfluorometan $\text{CFC} - 11$ (CCl_3F), diklordifluorometan $\text{CFC} - 12$ (CCl_2F_2) i triklorfluoretan $\text{CFC} - 113$ ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$). Ti spojevi su stabilni i ne reagiraju s okolnim elementima, pa je jedini poznati način njihovog raspadanja fotokatalitički procesi u stratosferi. SF_6 je još stabilniji spoj koji ima vrijeme raspada veće od 3000 godina.



Slika 15. Koncentracije CFC-a i SF_6 tijekom godina

Ovom metodom se mogu odrediti vode starosti do 50 godina. Starost vode se odredi tako da se na temelju izmjerenih koncentracija kod uzorkovanja, proračuna kolika bi bila koncentracija spojeva u zraku na određenom području kada su oni ušli u vodu. Ova metoda je pogodna s primjenom na Piston Flow modelu, pa se može primijeniti kod voda koje imaju kanalni karakter tečenja.

5. Modeliranje stabilnih izotopa

5.1. Izmjereni podaci za stabilne izotope u oborinama i na izvorima

Kod provođenja proračuna koristili su se sljedeći podaci:

- mjerenja stabilnih izotopa u oborinama $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ na Dugopolju od ožujka 2007. do ožujka 2009. godine
- mjerenja stabilnih izotopa u oborinama $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ na Rašeljci od svibnja 2007. do kolovoza 2009. godine
- mjerenja stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ na izvoru Jadro od ožujka 2007. do lipnja 2009. godine
- mjerenja stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ na izvoru Žrnovnica od ožujka 2007. do travnja 2009. godine



Slika 16. Promatrano područje područja mjerenja ulaznih podataka Dugopolje i Rašeljke, te izlazni podataka na izvoru rijeke Jadra i Žrnovnice [7]

Stabilni izotopi su mjereni tehnikom masene spektrometrije u Institutu za upravljanje vodnim zalihama Joanneum istraživačkog instituta u Grazu u Austriji. Mjerena reproducibilnost je bila bolja od $\pm 0.1 \text{ ‰}$ za $\delta^{18}\text{O}$ i $\pm 1 \text{ ‰}$ za $\delta^2\text{H}$ (Kapelj S., Kapelj J., Švonja M, 2011, str. 96).

Tabela 1. Mjerenja stabilnih izotopa ^{18}O i ^2H u oborinama na području Dugopolje i Rašeljka

Mjesec/Godina	Dugopolje		Rašeljka	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
3/2007	-7,57	-47,10		
4/2007	-3,54	-26,87		
5/2007	-5,98	-35,35	-5,91	-41,81
6/2007	-4,30	-30,04	-6,87	-45,78
7/2007	-2,20	-12,67	-3,83	-23,17
8/2007	-3,15	-15,86	-5,96	-39,15
9/2007	-5,87	-34,45	-6,85	-39,96
10/2007	-8,90	-56,58	-9,08	-59,76
11/2007	-7,12	-40,99	-8,13	-43,17
12/2007	-7,85	-51,40	-11,07	-71,98
1/2008	-6,10	-39,09	-8,69	-54,85
2/2008	-3,77	-17,10	-2,96	-31,7
3/2008	-6,66	-42,80	-3,02	-38,2
4/2008	-6,71	-46,10	-3,19	-35,00
5/2008	-2,93	-20,70	-0,92	-19,60
6/2008	-4,80	-28,40	-5,28	-38,10
7/2008	-2,77	-17,20	-1,24	-13,90
8/2008	-4,12		-2,3	-18,6
9/2008	-7,95	-47,40	-5,38	-41
10/2008	-5,10	-26,30	-4,63	-25,5
11/2008	-7,20	-39,20	-7,16	-47,7
12/2008	-8,58	-53,40	-4,82	-34,6
1/2009	-9,72	-68,70	-8,21	-66,1
2/2009	-8,11	-56,90	-5,83	-46,3
3/2009	-7,44	-44,50	-7,09	-48,7
4/2009			-6,14	-34,7
5/2009			-5,11	-38,7
6/2009			-7,7	-49
7/2009			-5,35	-39,1
8/2009			-2,1	-15

Tabela 2. Mjerenja stabilnih izotopa ^{18}O i ^2H na izvorima Jadro i Žrnovnica

Mjesec/Godina	Jadro		Žrnovnica	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
3/2007	-7,38	-45,74	-7,16	-44,84
4/2007				
5/2007	-7,44	-45,62	-7,25	-45,20
6/2007	-7,54	-49,27	-7,61	-45,90
7/2007	-7,56	-48,44	-7,70	-46,47
8/2007	-7,54	-47,50	-7,64	-47,48
9/2007	-7,53	-46,70	-7,62	-48,87
10/2007	-7,70	-48,60	-7,52	-48,28
11/2007	-7,36	-46,88	-7,37	-44,69
12/2007	-7,30	-45,75	-7,38	-44,19
1/2008	-7,29	-45,38	-7,37	-44,21
2/2008	-7,47	-47,38	-7,44	-47,05
3/2008	-7,18	-44,43	-7,30	-42,59
4/2008	-7,14	-42,56	-6,99	-40,54
5/2008	-7,52	-46,09	-7,47	-46,68
6/2008	-7,6	-46,7	-7,6	-46,2
7/2008	-7,66	-47,5	-7,66	-46,60
8/2008	-7,5	-47,9	-7,69	-47,1
9/2008	-7,46	-48,1	-7,71	-49,70
10/2008	-7,21	-44,3	-7,45	-45,8
11/2008	-7,01	-42,5	-6,7	-40
12/2008	-7,34	-43,9	-7,58	-46,44
1/2009				
2/2009	-7,66	-45,6	-7,73	-45,9
3/2009	-7,54	-43,8	-7,61	-50,2
4/2009	-7,59	-47,4	-7,69	-46,1
5/2009				
6/2009	-7,33	-44,5		

Nedostajući ulazni podatak za ^2H za 8. mjesec 2008. godine, te tri izlazna podatka za Jadro i Žrnovnicu određeni su linearnom interpolacijom (vidjeti Dodatak).

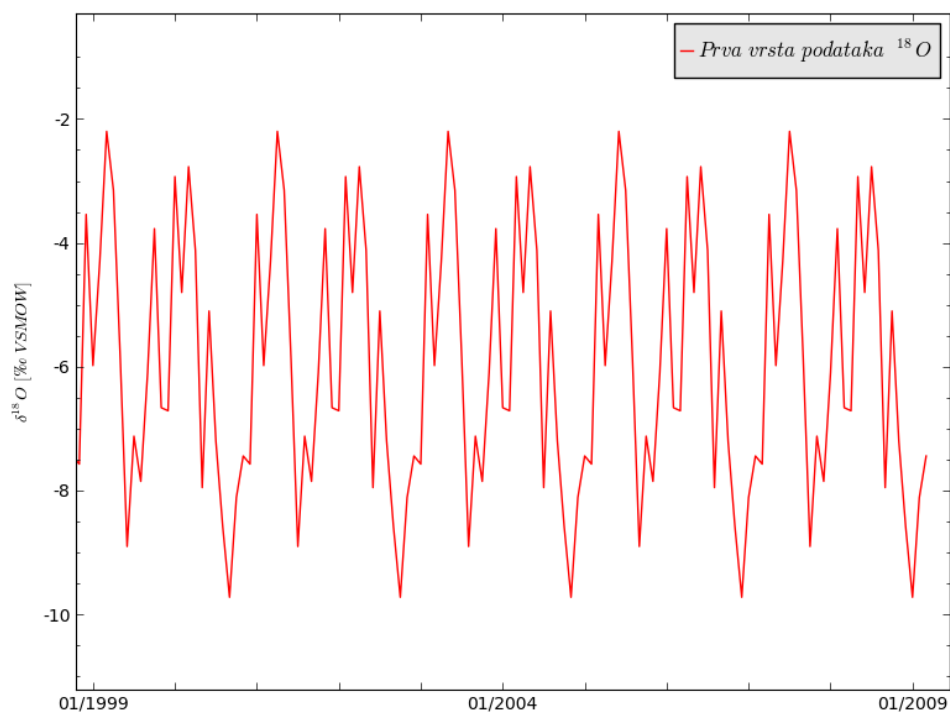
5.2. Ulazni podaci za modeliranje

Za modeliranje s određenim MRT razdoblje ulaznih podataka koji znatno doprinose izotopnom omjeru uzorkovane vode višestruko je veće od MRT, što jasno prikazuju grafički prikazi težinskih funkcija za eksponencijalni i disperzivni model na slikama 11. i 12. u poglavlju 4.1. S obzirom da je ulazni period dostupnih podataka za stabilne izotope u oborinama prekratak, ulazni podaci će se za potrebe ovog rada dopuniti. Kreirat će se tri vrste ulaznih podataka za Dugopolje.

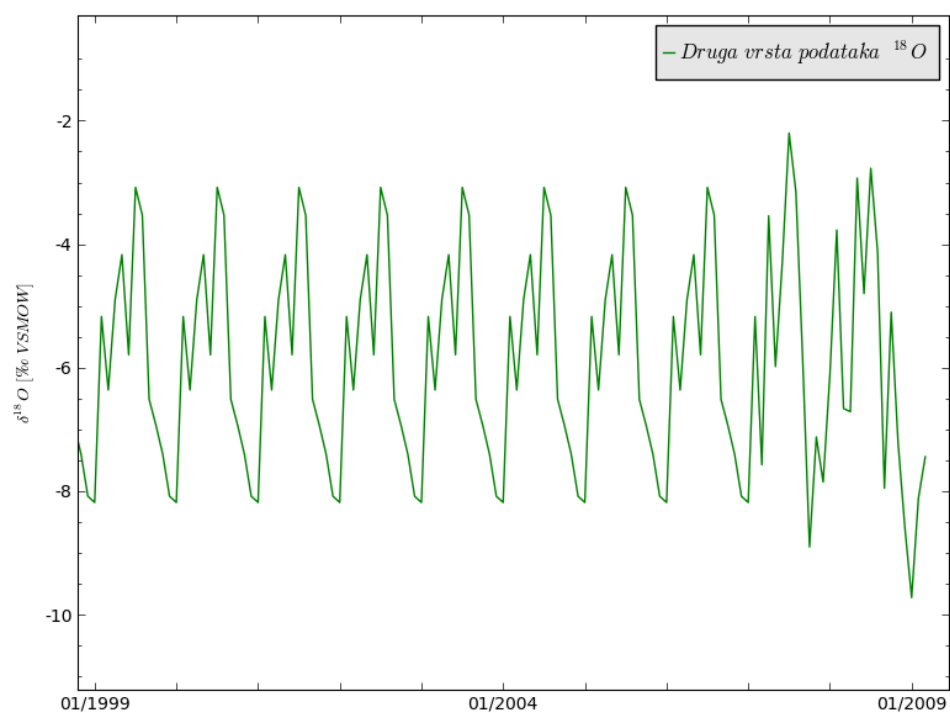
Prva vrsta kreirana je tako da su podaci koji su dostupni periodički kopirani unazad sve do prvog mjeseca 1950. godine. Taj početni $t = 0$ zapravo je proizvoljan, ali podaci za oko 60 godina unatrag omogućavaju eksperimentiranje s velikim vrijednostima MRT, čak i do $MRT = 20$ godina. Druga vrsta podataka se kreirana je tako da je prvo odredi mjesečna aritmetička sredina dostupnih ulaznih podataka za oborine i nakon toga je niz od 12 mjeseci ponovljen unatrag do 01/1950. Treća, stohastička vrsta podataka kreirana je pomoću mjesečne aritmetičke sredine i standardne devijacije iz druge vrste. Na aritmetičku sredinu su dodane fluktuacije koje odgovaraju Gaussovoj raspodjeli čija je širina određena standardnom devijacijom dostupnih, tj. izmjerenih ulaznih podataka. (vidjeti Dodatak). Na taj način kreirana su tri niza podataka treće vrste.

Naravno, niti jedan taj niz umjetno kreiranih podataka ne odgovara stvarnim vrijednostima koje bi bile izmjerene da su se sistematično uzorkovale oborine od početka 1950. godine. Međutim, ukoliko rezultati modeliranja s tih pet različitih nizova ulaznih podataka budu davali uglavnom slične i kompatibilne rezultate, razumno je pretpostaviti da bi i stvarni ulazni podaci rezultirali tim istim rezultatima.

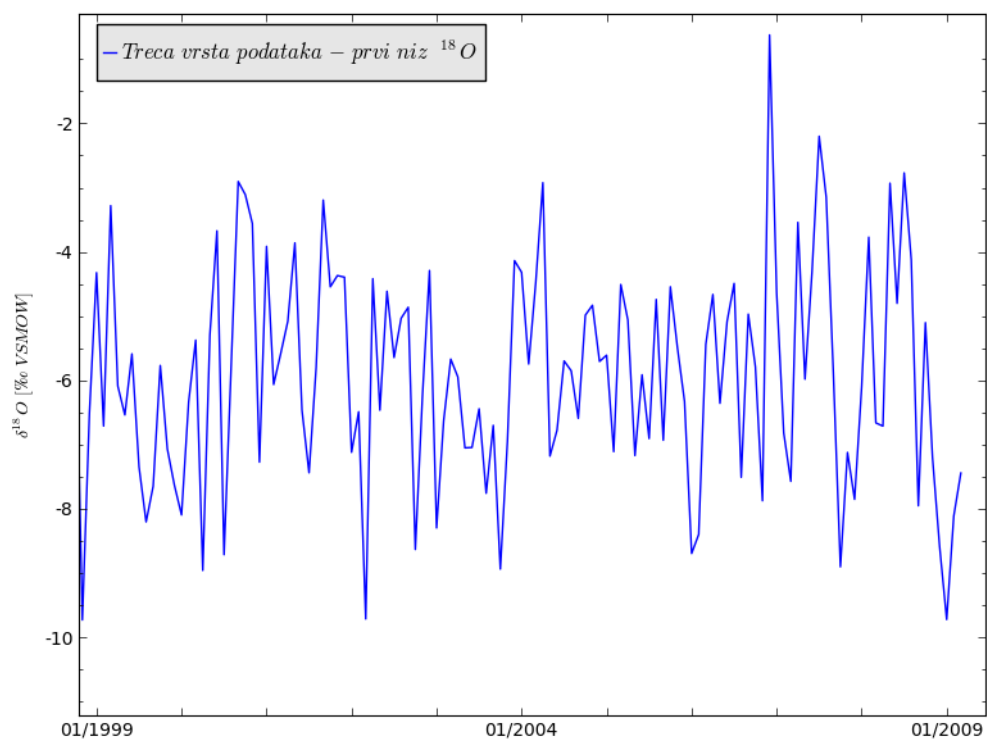
Za sam proračun korišten je program Sage^[5]. Sage je besplatan open source program baziran na programskom jeziku Python. Program je prvotno zamišljen kao pomoć kod matematičkih proračuna, ali je postupno razvijan, te je postao skup gotovo 100 programskih paketa zapakiran u jedinstveno sučelje, pri čemu su programski paketi također povezani programskim jezikom Python.



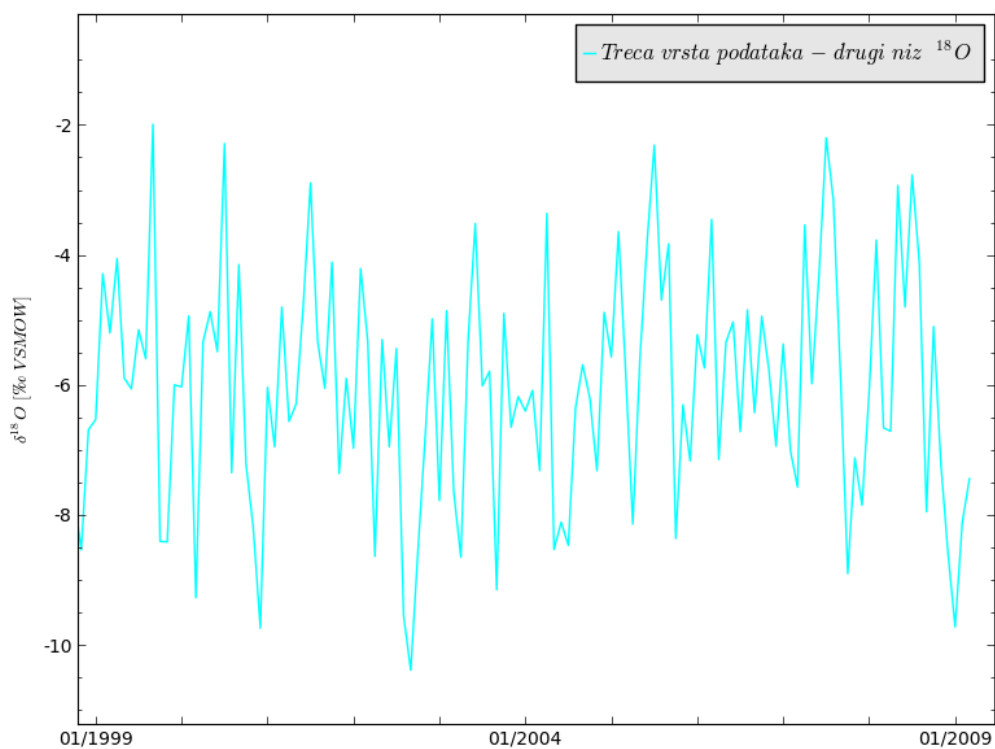
Slika 17. Prva vrsta kreiranih podataka – na grafu se vidi dvogodišnji uzorak stvarno izmjerenih vrijednosti koji se periodički ponavlja



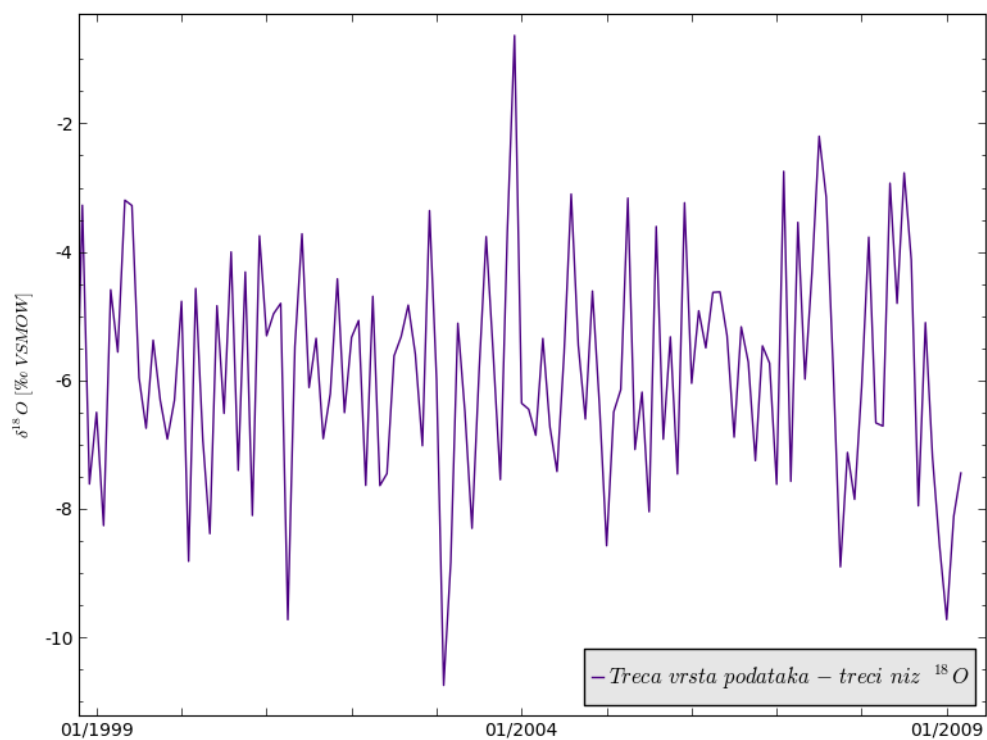
Slika 18. Druga vrsta kreiranih podataka – na grafu se vidi periodičko ponavljanje godišnjeg uzorka srednjih vrijednosti koje se nastavljaju unatrag na stvarno izmjerene vrijednosti



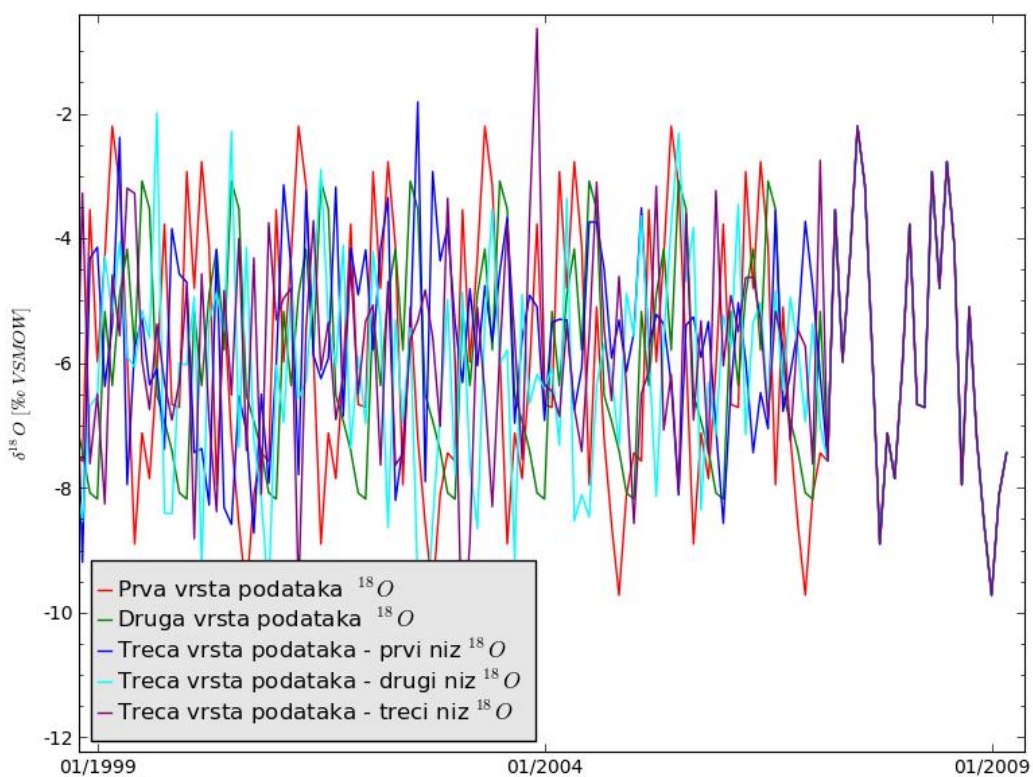
Slika 19. Treća vrsta kreiranih podataka - prvi niz. Na grafu se vidi dvogodišnji niz stvarno izmjerenih podataka i slučajno generirani podaci koji se unatrag nastavljaju na njih



Slika 20. Treća vrsta kreiranih podatak - drugi niz



Slika 21. Treća vrsta kreiranih podataka - treći niz



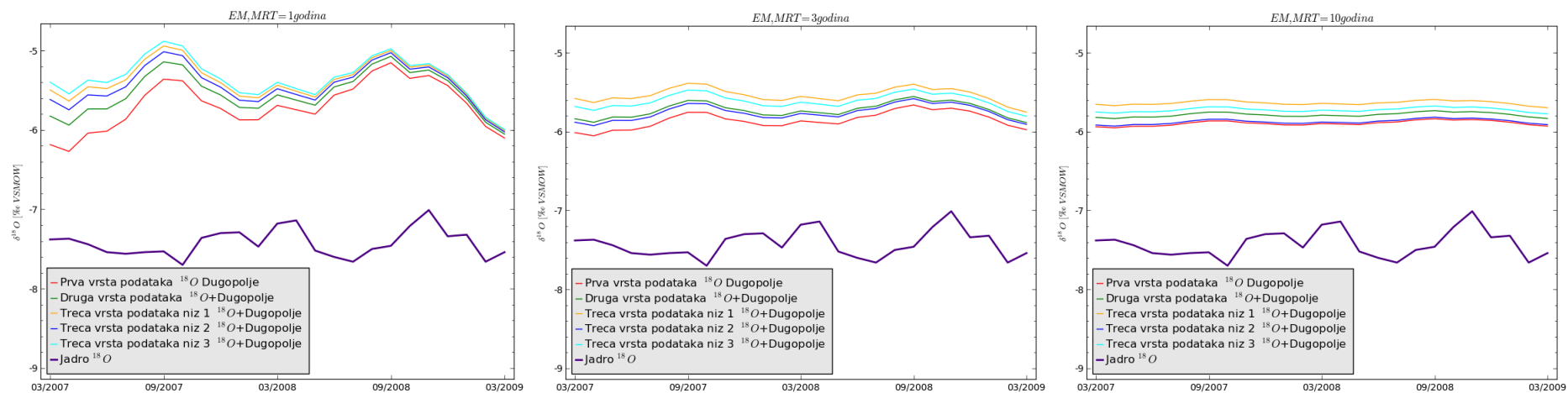
Slika 22. Zajednički prikaz svih pet ulaznih nizova - očigledno se oni vrlo značajno razlikuju i pravi, stvarni niz bi bio umješšan negdje između njih.

Nakon 03/2007. koriste se u svim nizovima stvarno izmjereni podaci pa se u tom razdoblju svi nizovi preklapaju.

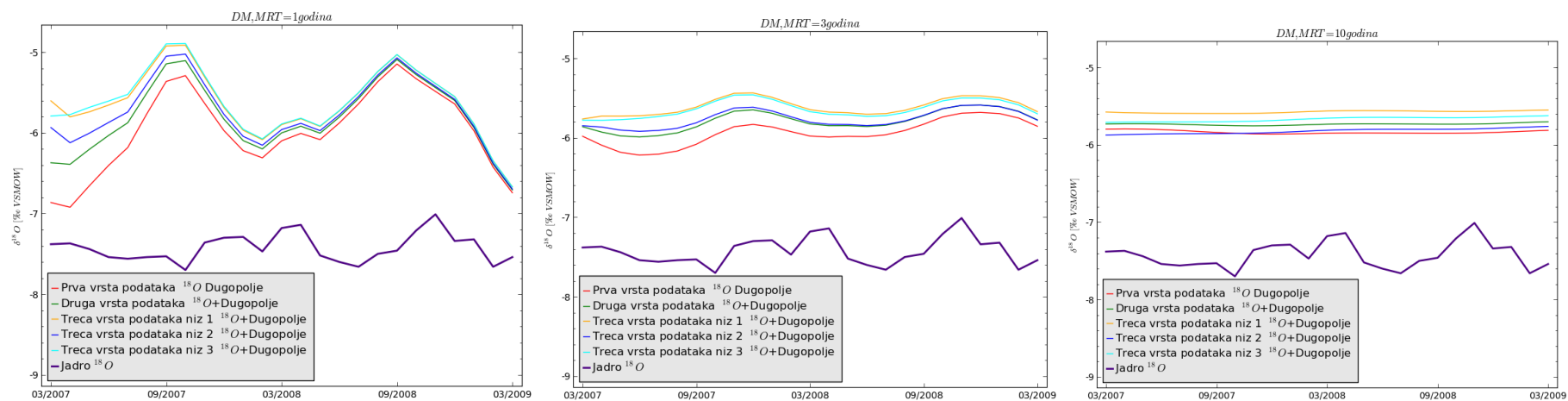
5.3. Postupak

Sam postupak se svodi na to da se uzmu ulazni podaci oborina kod kojih su izmjerene količine prisutnih izotopa te se s odgovarajućim modelom za izabrani MRT izračuna niz izlaznih podataka. Nakon toga se dobivene krivulje uspoređuju s pravim, izmjerenim izlaznim podacima, tj. uzorcima koji su uzeti na izvorima. Uspoređujući modelirane podatke i uzorkovane podatke s terena, procjenjuje se vrijeme zadržavanja vode u tlu na osnovu podudaranja modeliranih i uzorkovanih podataka.

Modeliranjem za različita vremena zadržavanja vode u tlu (MRT) od, na primjer, 1,3 i 10 godina, te korištenjem različitih modela (u ovom slučaju EM i DM), dobiju se sljedeći rezultati:



Slika 23. EM ulaznih podataka za različite MRT

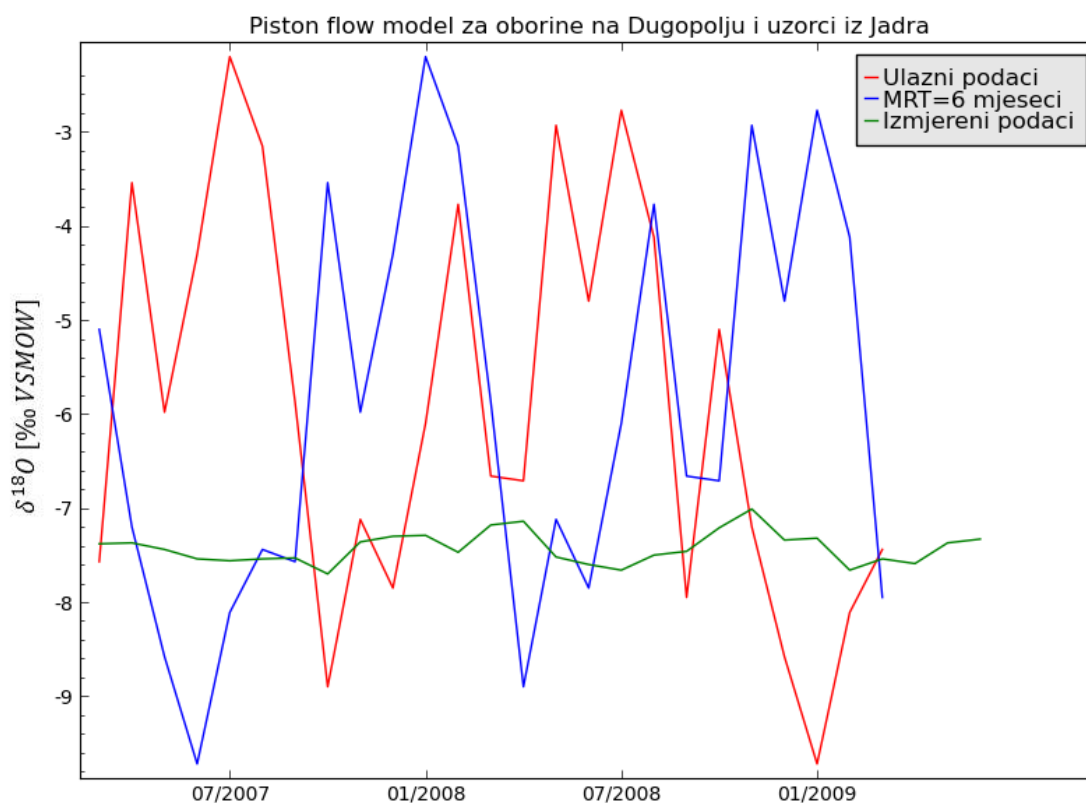


Slika 24. DM ulaznih podataka za različite MRT

Kao što je iz rezultata vidljivo, povećavanjem MRT-a, odnosno dužim zadržavanjem vode u tlu, razlike u amplitudama se smanjuju što upućuje da se s vremenom vode u tlu dobro izmiješaju, pa same oscilacije pojedinog izotopa koji ulaze u sustav nisu od tolikog značenja. Ono što je posebno zanimljivo je da su krivulje dobivene za pet bitno različitih nizova ulaznih podataka (vidjeti sliku 22.) vrlo slične, pogotovo kad su u pitanju njihov oblik i amplituda.

5.4. Model klipnog toka (PM)

Model klipnog toka opisuje kanalsko tečenje pri čemu nema miješanja vode, odnosno, koja kvaliteta vode uđe u sustav, takva će i nakon nekog vremena i izaći na izvoru. To je vidljivo kada se grafički prikažu rezultati proračuna:

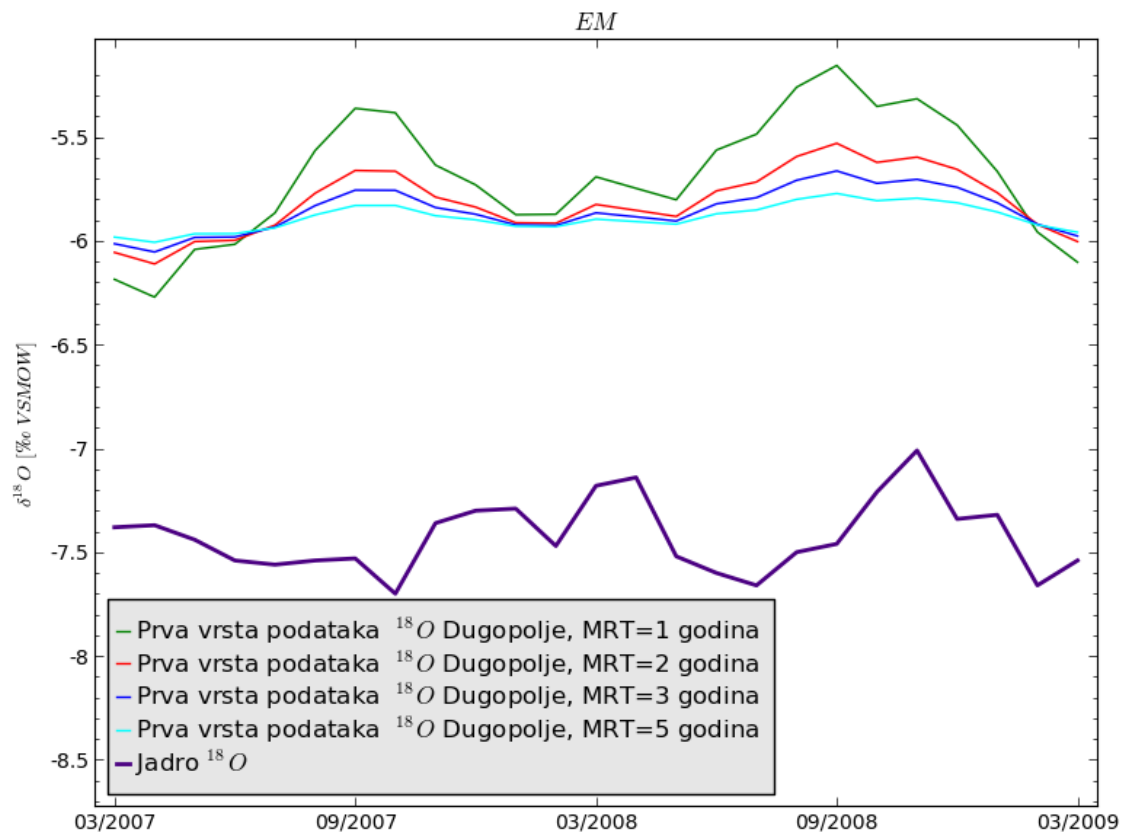


Slika 25. Model klipnog toka za MRT = 6 mjeseci

Za MRT=6 mjeseci, nije došlo do nikakvog miješanja vode. To se vidi po vrhovima izmjerenih podataka. Sam izgled krivulje se nije promijenio nego se "pomaknuo" u desno upravo za 6 mjeseci. Zbog toga taj model nije dobar za bilo kakav zaključak, jer kretanje vode nije isključivo kanalsko.

5.5. Eksponencijalni model (EM)

Slijedi usporedba rezultata dobivenih modeliranjem pomoću eksponencijalnog modela za MRT 1, 2, 3 i 5 godina s izmjerenim podacima na izvoru Jadro:



Slika 26. EM model za MRT=1 i MRT=2

Iako su oblik i amplitude modeliranih krivulja približno slične stvarno izmjerenim vrijednostima, modelirane krivulje znatno su pozitivnije od stvarnih podataka. Za to postoji više razloga, no glavni je razlog da kod modeliranja nisu uzete u obzir količine oborina za pojedine mjesece. Kod većih količina oborina u zimskim mjesecima u sustav je ušlo više izotopa s negativnijim vrijednostima nego što je kod manjih količina oborina tijekom ljetnih mjeseci ušlo onih s pozitivnijim vrijednostima. To kod modeliranja nije uzeto u obzir, tj. u modelu ulazni podaci za svaki mjesec imaju istu relativnu težinu. U principu, model bi se mogao usavršiti korištenjem težinskih faktora za pojedine mjesece koji bi bili proporcionalni količini oborina, no podaci o količinama oborina bili su dostupni za samo prvih 10 ulaznih podataka, što nije dovoljno za pouzdano modeliranje. Ipak, na osnovu tih podataka za deset mjeseci 2007.

godine može se ilustrirati što znači uvođenje težinskog faktora proporcionalnog količini oborina za srednju vrijednost ^{18}O :

Tabela 3. Ovisnost količine stabilnih izotopa o količini padalina

	^{18}O oborine Dugopolje (a)	Srednje mjesečne oborine [mm] (b)	$a \cdot b$
ožujak	-7,57	229,2	-1735,044
travanj	-3,54	21,9	-77,526
svibanj	-5,98	124,5	-744,51
lipanj	-4,30	22,2	-95,46
srpanj	-2,20	13,5	-29,7
kolovoz	-3,15	18,7	-58,905
rujan	-5,87	64,1	-376,267
listopad	-8,90	70,1	-623,89
studeni	-7,12	116	-825,92
prosinac	-7,85	90,7	-711,995
Σ		770,9	-5279,217
Srednja vrijednost	-5,65		-6,84

Jednostavnim izračunom srednje vrijednosti dobiva se -5.65, no jasno je da je kod miješanja nužno uzeti i količinu oborina, što zbog veće količine oborina u zimskim mjesecima daje znatno manju stvarnu srednju vrijednost. Dakle, kada bi se padaline za tih deset mjeseci doista pomiješale, stvarna vrijednost bi bila -6.84, što je već znatno bliže stvarno izmjeranim vrijednostima na izvorima Jadro i Žrnovnica (srednje vrijednosti -7.43, odnosno -7,46).

Kada se umjesto apsolutnih vrijednosti uspoređuju oscilacije u mjesečnim vrijednostima vidljivo je da za MRT veći od 2 godine linija postaje preglatka, a to znači da po ovome modelu voda ima kraće vrijeme zadržavanja od dvije godine.

Za slučaj eksponencijalnog miješanja MRT se može odrediti formulom koju su 1983. predložili Maloszewski et al.^[4]:

$$MRT = \frac{\sqrt{a^2 - 1}}{2 \cdot \pi}$$

gdje je a omjer amplituda ulaznih podataka u oborinama i onih u uzorcima. Kao mjera amplitude koristila se standardna devijacija σ .

Tabela 4. Standardne devijacije

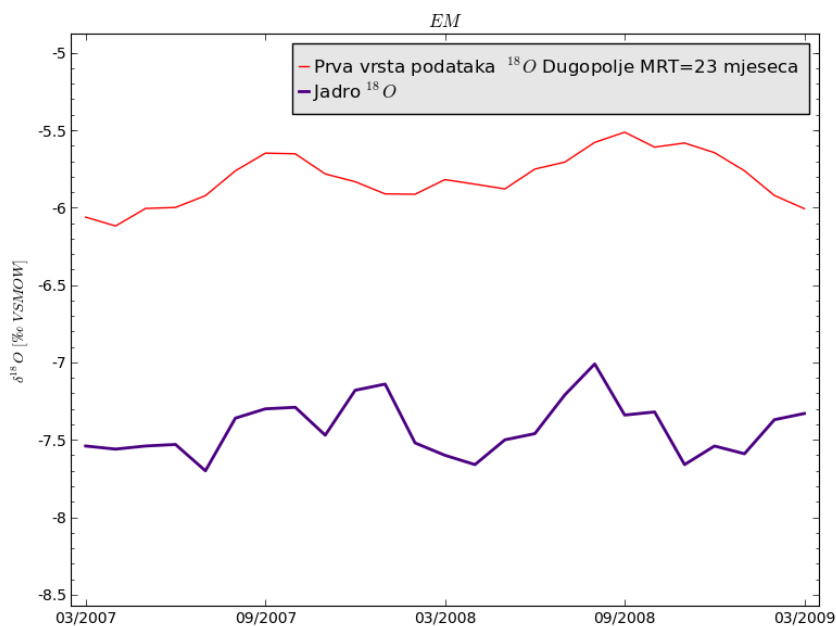
Područje	Standardna devijacija	
	^{18}O	^2H
Dugopolje	2,11	14,62
Rašeljke	2,44	13,94
Jadro	0,17	1,8
Žrnovnica	0,25	2,32

Proračunom se za Dugopolje-Jadro dobije:

$$MRT(^{18}\text{O})_{D-J} = 1.9 \text{ g}$$

tj. srednje vrijeme zadržavanje podzemne vode od 23 mjeseca.

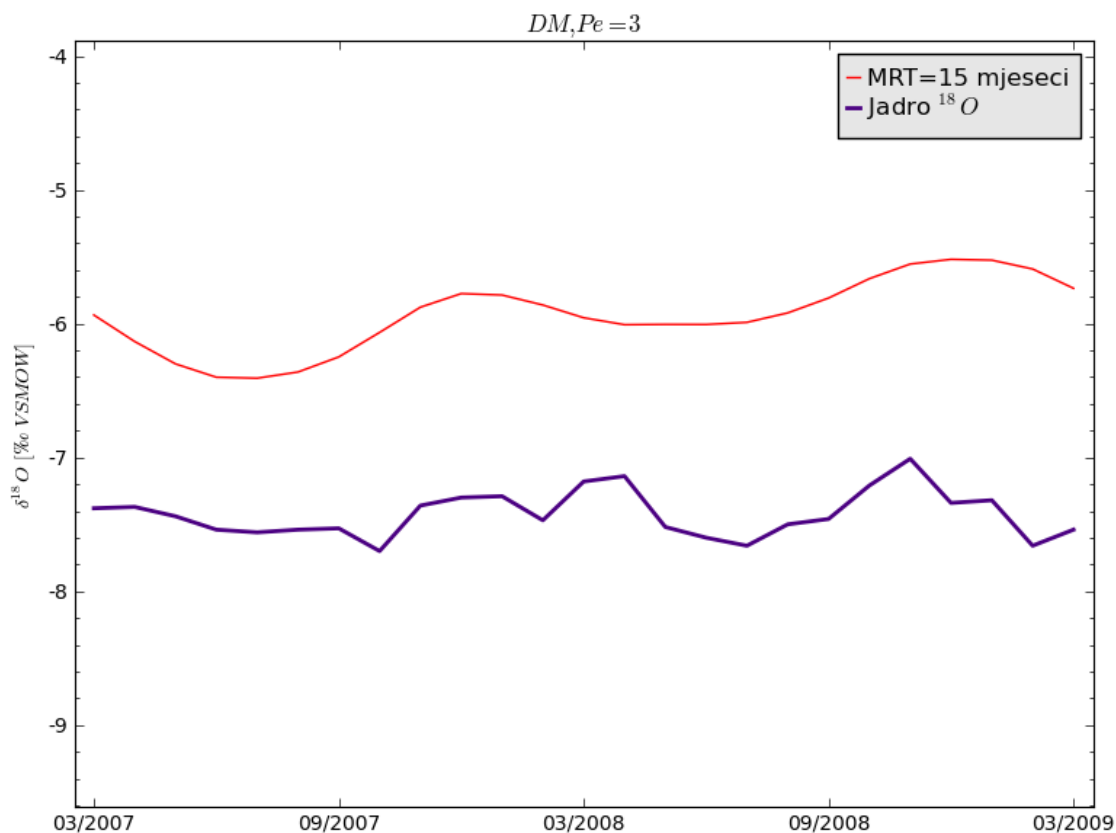
Za $MRT=23$ mjeseca krivulja poprima određene karakteristike oblika izlaznih podataka (slika 27.), ali se ne poklapa u potpunosti što upućuje da je tečenje vode u sustavu moguće samo približno opisati eksponencijalnim modelom.



Slika 27. EM model za $MRT=23$ mjeseca

5.6. Disperzivni model (DM)

Provođenjem simulacije za DM dobije se:



Za DM model najbolje odgovara MRT=15 mjeseci za Pecletov broj 3.

Pécletov broj ^[8]

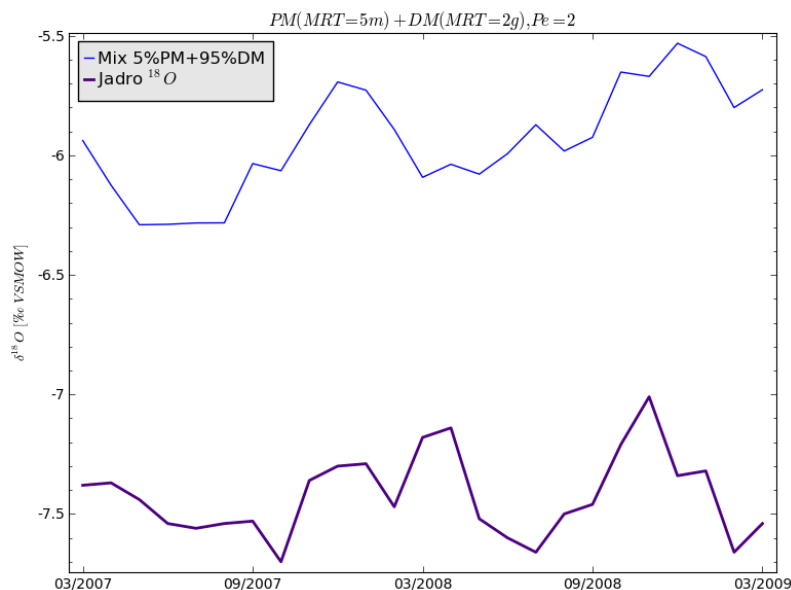
Pecletov broj je mjera za relativni doprinos mehaničke disperzije i difuzije ka pronosu otopine. On određuje omjer transporta tvari advekcijom prema transportu tvari disperzijom ili difuzijom. Pecletov broj manji od 0,4 upućuje na difuzivan tok, brojevi od 0,4 do 6 govore da su difuzija i advekcija otprilike jednaki, a brojevi veći od 6 govore da je se tok odvija advekcijom. U većini slučajeva Pecletov broj će za krš biti veći od 6, a često može biti nekoliko puta veći od njega.

U poglavlju 4.1 na grafovima težinskih funkcija prikazano je da na *Peclet*-ov broj prvenstveno utječe distribucija vremena putovanja vode, a na nju utječe disperzija^[9]. Što je disperzija veća, to je distribucija vremena veća i asimetrična (slika 13.). Kod odabira od kojeg *Peclet*-ovog broja započeti simulaciju, za početni *Peclet*-ov broj odabran je broj 3. Broj 3 je uzet na temelju proračuna koji je provela Babinka za područje Plitvičkih jezera, koja su također prvenstveno krške građe. Babinka je za

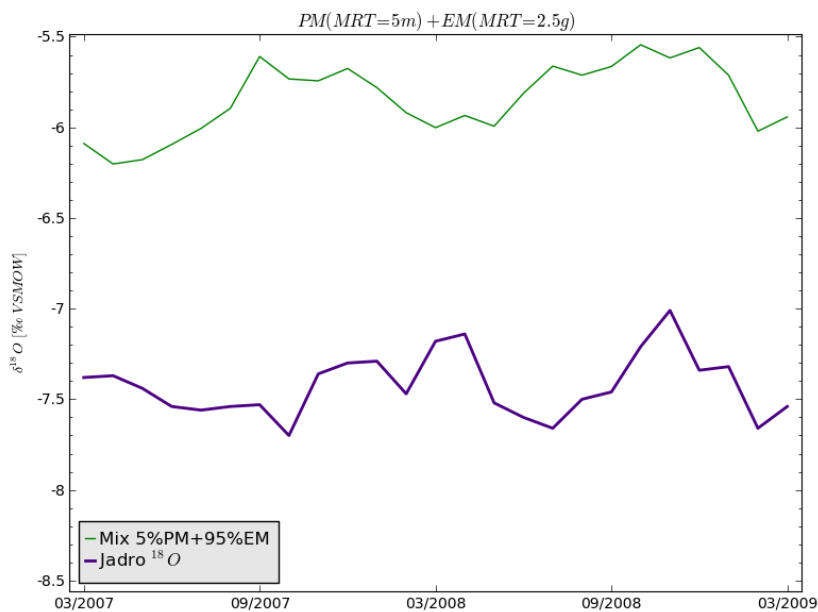
reprezentativan Pe uzela 3 jer je onda dobila najbolje poklapanje simuliranih podataka s izmjerenim. Simulacijom za Pe 3,6 i 10 najbolje podudaranje se dobije za Pe=3 (vidi dodatak za Pe=6 i Pe=10).

5.7. Dvokomponentni model (PMDM, PMEM)

Kod dvokomponentnog modela za modeliranje koriste se dva modela, pri čemu se miješaju vode različitih MRT-a.

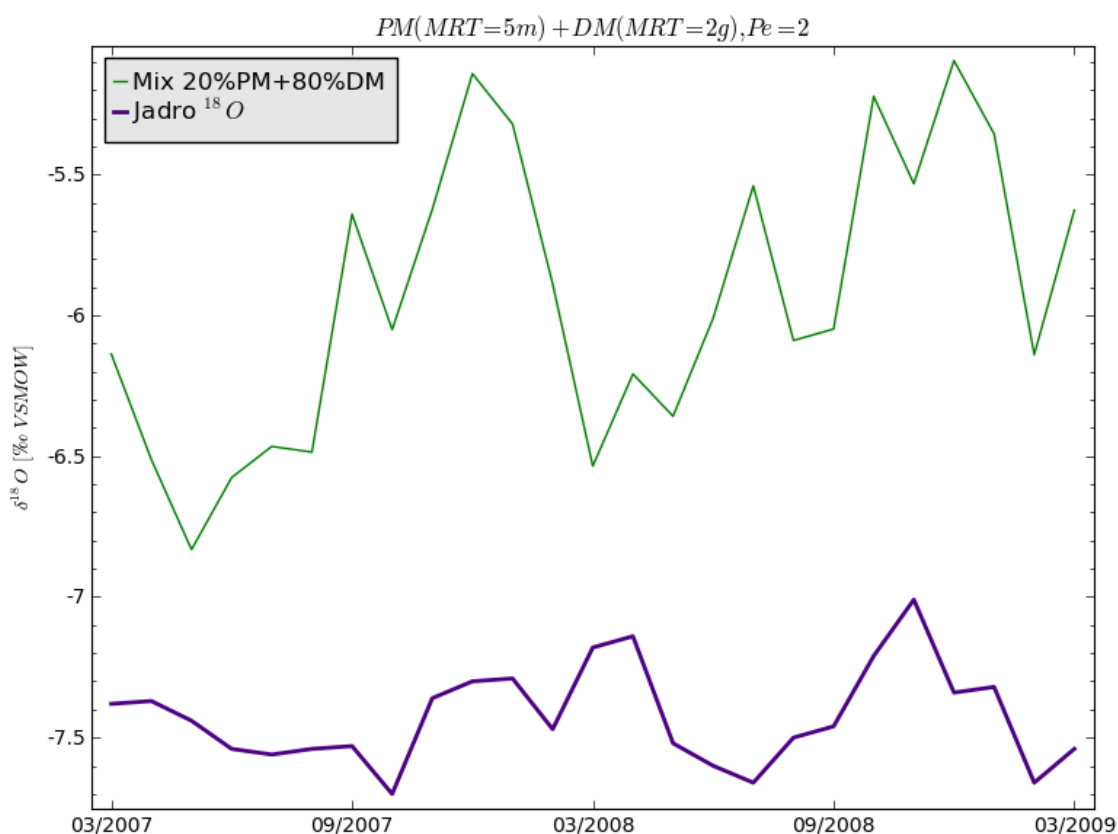


Slika 28. Simulacija dvokomponentnog modela PMDM



Slika 29. Simulacija dvokomponentnog modela PMEM

Izmjerenim podacima na izvoru Jadro najbolje odgovaraju modeli PMDM 5% PM starosti vode 3 mjeseca kombinirana s 95% DM vodom starosti 2 godine za $Pe=1$, te PMEM 5% PM modela starosti vode 6 mjeseci s 95% EM modelom starosti vode 2.5 godine. Veći postotak doprinosa od PM modela bi ujedno značio da je veći dio protoka vode kanalnog karaktera, a samim time i vrijeme zadržavanja vode u tlu manje. U našem slučaju to nije točno, jer ukoliko se poveća doprinos kanalnog tečenja oscilacija postaju prevelike i ne odgovaraju oscilacijama izmjerenih podataka na samom izvoru (slika 30.).



Slika 30. Slika pokazuje da povećanje kanalnog tečenja (PM model) ujedno povećava oscilacije simuliranih podataka. To bi upućivalo da nije došlo do miješanja voda (ili vrlo malo) pa bi i vrijeme zadržavanja vode u tlu bilo kraće. Te oscilacije ne odgovaraju oscilacijama izmjerenih izlaznih podataka pa zaključujemo da je mali dio vode u slivu kanalnog karaktera

S obzirom na dostupne podatke za deuterij obrada podataka za deuterij ne donosi nikakve nove spoznaje o samome slivu. Simulirani podaci su također pozitivnijih vrijednosti nego stvarni izmjereni izlazni podaci, te za njih vrijedi isto kao i za izotop kisika (vidi dodatak).

6. Zaključak

Razlike u MRT-u se javljaju kod modela prvenstveno iz razloga što integral unosa podataka uzima pretpostavku da je priljev određenog parametra konstantan, dok to u prirodi nije slučaj. To je ujedno i glavna slabost određivanja MRT u kršu promatranjem svakog trasera pojedinačno. Da bi se moglo odrediti najvjerojatnije vrijeme zadržavanja vode, potrebno je ispitati sve trasere te promatrati podudaranja izlaznih podataka s dobivenim simulacijama. Za proučavanja voda krškog podrijetla u Hrvatskoj nema druge alternative modeliranju lumped parametrom unatoč potrebnim mjerenjima više parametara. Ako su dostupni podaci za sve relevantne trasere na mjesečnoj bazi model postaje vrlo uspješan (Babinka S. 2007. 96-97^[3]). Podudaranje izlaznih podataka nije uvijek sa svim simuliranim prvenstveno zbog toga jer je sustav kretanja vode u kršu vrlo dinamičan pa se u njemu miješaju vode različitih starosti. Za reprezentativnu starost se uzima MRT za koji dolazi do najviše poklapanja.

Provođenjem simulacija za model klipnog toka i prikazivanjem dobivenih rezultata grafički, vidi se da je ulazna krivulja izmjerenih podataka, nakon određenog vremenskog intervala samo pomaknuta prema izvoru. To je potvrdilo i sam model da u modelu klipnog toka ne dolazi do miješanja vode, nego voda u svom početnom izotopnom sastavu, teče prema izvoru. Ujedno ovime se pokazalo ono što se znalo, da je sustav krških vodonosnika iznimno kompliciran te se ne može opisati kao tečenje vode od mjesta prihranjivanja do izvora. Nakon toga se provela simulacija za eksponencijalni i disperzivni model. Provedba simulacija se vršila za razna srednja vremena zadržavanja vode u tlu (MRT), te su se dobiveni podaci uspoređivali s izmjerenim izlaznim podacima. Na temelju oscilacija između amplituda izlaznih podataka i samom obliku grafičkog prikaza simuliranih podataka, određuje se za koji se MRT dobije najbolje podudaranja s izmjerenim izlaznim podacima te se taj MRT uzima kao reprezentativan. Kod provjere simuliranih i izlaznih izmjerenih podataka može se javiti ne poklapanja s nekim podacima. Tome je uzrok ili neka anomalija koja ne odgovara tipičnom uzorku klime na tom području (npr. može se dogoditi da je jedne godine palo više kiše od prosjeka što bi onda za posljedicu imalo i veću količinu stabilnih izotopa, ili je temperatura bila viša od prosjeka ili dolazi do miješanja voda različitih starosti i njihovog otpuštanja ili oboje. Zbog toga je dobro imati izmjerene podatke za čim veći niz godina.

Nakon što se odredi reprezentativna starost, starost ostalih komponenta koje nedostaju odredi se provođenjem simulacija za druge MRT-e te se traže simulacije za koje će doći do najboljeg poklapanja simuliranih podataka s onima koji nedostaju. Kada se pronađu takvi podaci, oni su onda reprezentativni za taj sustav i predstavljaju miješanje voda tih dviju starosti. Za bolju procjenu srednjeg zadržavanja vode u tlu potrebno je uz duže razdoblje mjerenja podataka i mjerenja više parametara, podatke dodatno kalibrirati (odrediti godine većih/manjih količina padalina od prosjeka, pratiti periode otpuštanja antropogenih izotopa, prirodne katastrofe i drugo)^[3].

Kod većih slivova iznad 100 km^2 bolje je provesti ispitivanje s drugim izotopima kao što je tricij, te teških plemenitih plinova kao što su argon, kripton i ksenon.

Prilikom određivanja srednjeg vremena zadržavanja vode u tlu, ono se uvijek prvo pokuša odrediti iz jednostavnih modela te njihovo podudaranje s izlaznim podacima za različite MRT-e. Ako takva usporedba nije moguća s jednostavnim modelima, onda se kreće na kombinacije jednostavnih modela^[9].

Literatura:

1. Kapelj S., Loborec J., Kapelj J.; Assessment of aquifer intrinsic vulnerability by the SINTACS method, 2013. *Geologia Croatica* Vol. 10.4154/GC.2013.09 No. 66/2, 119-128 (01.02.2014.), <http://www.geologia-croatia.hr/ojs/index.php/GC/article/view/GC.2013.09>
2. Kapelj S., Kapelj J., Švonja M.; Hidrogeološka obilježja sliva Jadra i Žrnovnice, 2011. *Tusculum* Vol 5, 89-100, <http://hrcak.srce.hr/89546> (01.02.2014.)
3. Babinka S., Multi-tracer study of karst waters and lake sediments in Croatia and Bosnia-Herzegovina: Plitvice Lakes National park and Bihać area, 2007. doktorska disertacija na Sveučilište u Bonnu (Njemačka) <http://hss.ulb.uni-bonn.de/2007/1185/1185.pdf>
4. Maloszewski, P., Rauert, W., Stichler, W., & Herrmann, A., 1983. Application of flow models in an alpine catchment area using tritium and deuterium data, *Journal of Hydrology*, 66 (1-4), 319–330.
5. <http://www.sagemath.org/> (18.08.2014.)
6. http://en.wikipedia.org/wiki/Box%E2%80%93Muller_transform (20.08.2014.)
7. <https://www.google.hr/maps/@43.5861215,16.8033572,11z/data=!5m1!1e4> (22.08.2014.)
8. <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/qtracer/qtracerch03.pdf> (23.08.2014.)
9. A.Zuber, P.Małoszewski; M.E.Campana, G.A.Harrington, L.Tezcan, L. F. Konikow, 2000. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications* Vol. 6, 494-576, http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_publication.html (24.08.2014.)

Dodatak

Aritmetička sredina $\bar{x}$ je srednja vrijednost nekog skupa podataka i računa se po formuli:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i$$

Standardna devijacija σ – dobije se iz varijance koja izražava kvantitativno rasipavanje vrijednosti standardiziranog obilježja x oko aritmetičke sredine. Što je rasipavanje veće i varijanca je veća. Računa se po formuli:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot f_i$$

gdje su:

N -broj elemenata u uzorku

x_i - element i

$\bar{x}$ - aritmetička sredina promatranog skupa

f_i -apsolutna frekvencija pojedinog razreda

σ^2 - varijanca

Linearna interpolacija

Podaci za određeni mjesec koji nedostaju, određeni su omjerom ovisno o narednom i prethodnom mjesecu sljedeće ili prethodne godine.

Primjer određivanja podataka:

Neka su poznati podaci za mjesece $x_{i,j}, x_{i+1,j}, x_{i+2,j}$ neke godine y_j , te $x_{i,j\pm 1}, x_{i+2,j\pm 1}$ godine $y_{j\pm 1}$. Podatak za mjesec $x_{i+1,j\pm 1}$ godine $y_{j\pm 1}$ ne postoji, pa je on određen (samo za potrebe ovog diplomskog da se može provesti proračun) na sljedeći način:

Prvo se odredi omjer k iz podataka prve godine y_i :

$$k = \frac{x_{i+1,j} - x_{i+2,j}}{x_{i,j} - x_{i+2,j}}$$

Nakon toga se taj omjer koristi za određivanje nedostajućeg podatka $x_{i+1,j\pm 1}$ godine $y_{i\pm 1}$

$$x_{i+1,j\pm 1} = k \cdot x_{i,j\pm 1} + (1 - k) \cdot x_{i+2,j\pm 1}$$

Box-Muller-ova funkcija

Sam odabir slučajne varijable definiran je s dvije formule koje se međusobno izmjenjuju i ovise o slučajno generiranom broju:

$$z_1 = \sqrt{-2 \cdot \ln(U_1)} \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot U_2)$$

$$z_2 = \sqrt{-2 \cdot \ln(U_1)} \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot U_2)$$

gdje su U_1 i U_2 slučajno generirani realni brojevi iz intervala $[0,1]$. Programski kod te funkcije u *Sage*-u je:

```
pro=var('pro')
pro=0
def gaus(sig2):
    global pro,rand1,rand2
    if (pro==1):
        pro=0
        return float((sqrt(sig2*rand1))*sin(rand2))
    else:
        pro=1
        rand1=random()
        if (rand1<(10^-100)):
            rand1=10^-100
            rand1=(-2)*(ln(rand1))
            rand2=random()*2*pi
            return float((sqrt(sig2*rand1))*cos(rand2))
        else:
            rand1=(-2)*(log(rand1))
            rand2=random()*2*pi
            return float((sqrt(sig2*rand1))*cos(rand2))
```

Slika 31. Programski kod u Sage za Box-Mullerov odabir slučajnog broja u ovisnosti o varijanci

Sage kod za Lumped parametar model (LMP)

```
..
#Funkcija koja računa proteklo vrijeme u mjesecima
def tmj(dat1,dat2):
    if (dat1[1]>12 or dat2[1]>12):
        print "Greška kod unosa podataka. Godina ne može imati više od 12 mjeseci!"
    elif (dat2[0]-dat1[0])<0:
        print "Unesen je krivi datum. Prvi godina je veća od druge!"
    elif (dat2[0]-dat1[0])==0 and (dat2[1]-dat1[1])<0:
        print "Unesen je krivi datum. Prvi mjesec je veći od drugoga!"
    else:
        g,m=var('g,m')
        g=dat2[0]-dat1[0]
        m=dat2[1]-dat1[1]
        return g*12+m+1
..
```

Slika 32. Funkcija koja računa proteklo vrijeme između godina

```
#Piston flow model
#
def PM(dat,ts,T):
    return(dat[ts-T])
def PMi(dat,pd,ps,pe,T):
    tstart,tend,tm=var('tstart,tend,tm')
    tstart=tmj(pd,ps)
    tend=tmj(pe,pe)
    print tstart, "-" ,tend
    pr=list()
    pr=[PM(dat,tm,T) for tm in (tstart-1..tend-1)]
    return pr
```

Slika 33. Sage kod modela klipnog toka (PM)

```

#Eksponencijalni model
#
def EM(dat,ts,T,p):
    lambda_,c,d,t,w,r,i=var('lambda_,c,d,t,w,r,i')
    lambda_=log(2.)/(12.32*12)
    c=[dat[i] for i in (1..ts-p)]
    d=[exp(-lambda_*(ts-t)) for t in (1..ts-p)]
    w=[(exp(-(ts-t)/T))/T for t in (1..ts-p)]
    r=[c[i]*w[i] for i in range(len(c))]
    du=var('du')
    du=len(r)-1
    suma=var('suma')
    suma=sum(r[i] for i in (1..du))
    return(float(suma))
def EMI(dat,pg,ps,pe,T,p):
    tstart,tend,tm=var('tstart,tend,em')
    tstart=tmj(pg,ps)
    tend=tmj(pe,pe)
    print tstart
    print tend
    pr=list()
    pr=[EM(dat,tm,T,p) for tm in (tstart-1..tend-1)]
    #print pr
    return pr

```

Slika 34. Sage kod za eksponencijalni model

```

#Disperzivni model
#
def Dmp(dat,pg,dg,T,Pe):
    lambda_,ts,c,d,t,w,r,i=var('lambda_,ts,c,d,t,w,r,i')
    lambda_=log(2.)/(12.32*12)
    ts=tmj(pg,dg)
    print ts
    c=[dat[i] for i in (1..ts-1)]
    d=[exp(-lambda_*(ts-t)) for t in (1..ts-1)]
    w=[(exp(-(1-(ts-t))/T)^2/((4*((Pe)^(-1))*(ts-t))/T)))/((ts-t)*\
sqrt((4*pi*((Pe)^(-1))*(ts-t))/T)) for t in (1..ts-1)]
    r=[c[i]*w[i] for i in range(len(c))]
    return list_plot(r)
def DM(dat,ts,T,Pe):
    lambda_,c,d,t,w,r,i=var('lambda_,c,d,t,w,r,i')
    lambda_=log(2.)/(12.32*12)
    c=[dat[i] for i in (1..ts-1)]
    d=[exp(-lambda_*(ts-t)) for t in (1..ts-1)]
    w=[(exp(-(1-(ts-t))/T)^2/((4*((Pe)^(-1))*(ts-t))/T)))/((ts-t)*\
sqrt((4*pi*((Pe)^(-1))*(ts-t))/T)) for t in (1..ts-1)]
    r=[c[i]*w[i] for i in range(len(c))]
    du=var('du')
    du=len(r)-1
    suma=var('suma')
    suma=sum(r[i] for i in (1..du))
    return(float(suma))
def Dmi(dat,pg,ps,pe,T,Pe):
    tstart,tend,tm,pr=var('tstart,tend,tm,pr')
    tstart=tmj(pg,ps)
    tend=tmj(pg,pe)
    print tstart
    print tend
    pr=list()
    pr=[DM(dat,tm,T,Pe) for tm in (tstart-1..tend-1)]
    #print pr
    return pr

```

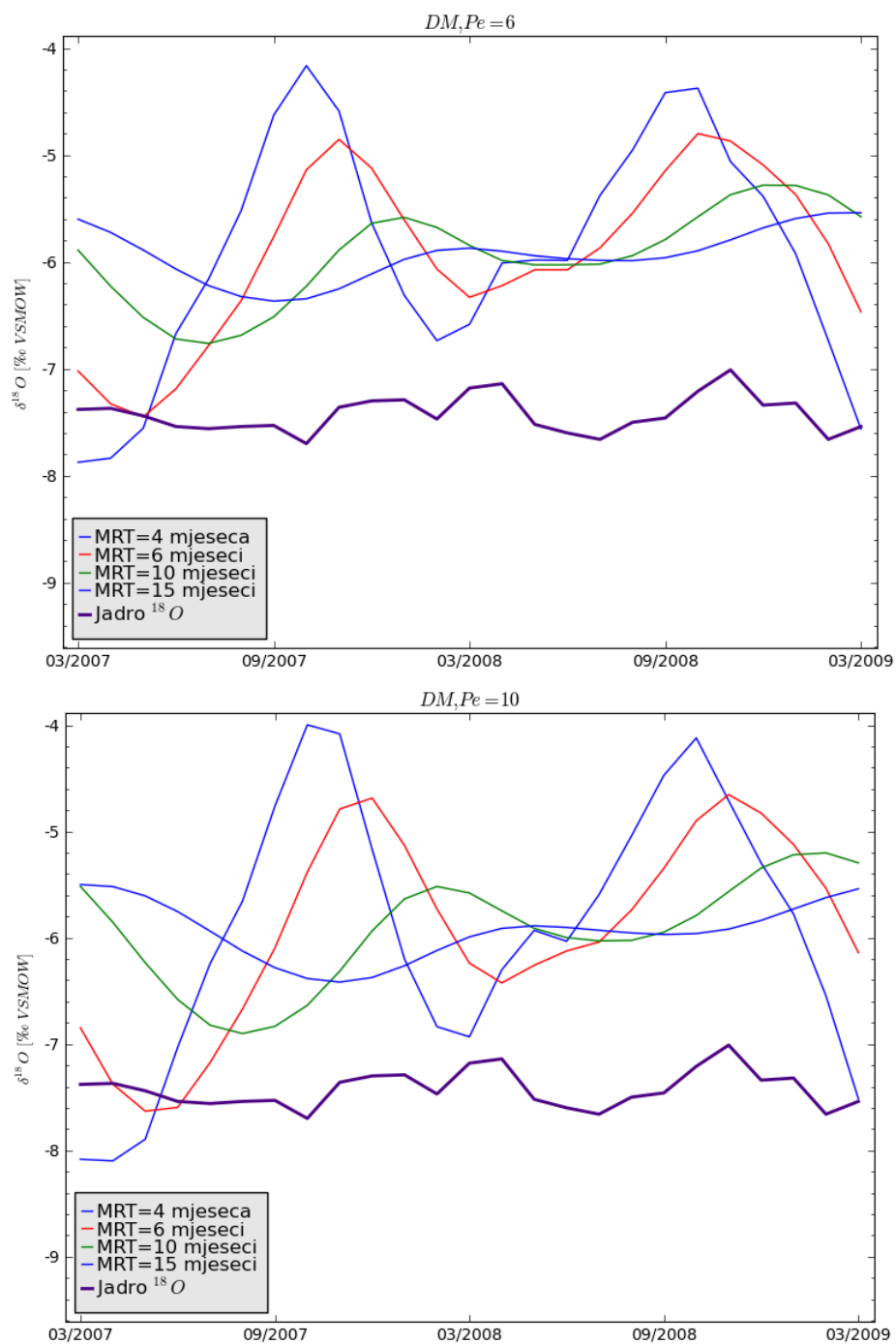
Slika 35. Sage kod za disperzivan model

```

#Funkcija miješanja - dvokomponentni model
#
def mixPMDM(udio,dat,pg,ps,pe,t,T,Pe):
    tstart,tend,tm=var('tstart,tend,tm')
    tstart=tmj(pg,ps)
    tend=tmj(pg,pe)
    pr=list()
    pr=[udio*PM(dat,tm,t)+(1-udio)*DM(dat,tm,T,Pe) for tm in (tstart-1..tend-1)]
    return pr
#
def mixPMEM(udio,dat,pg,ps,pe,t,T,p):
    tstart,tend,tm=var('tstart,tend,tm')
    tstart=tmj(pg,ps)
    tend=tmj(pg,pe)
    pr=list()
    pr=[udio*PM(dat,tm,t)+(1-udio)*EM(dat,tm,T,p) for tm in (tstart-1..tend-1)]
    return pr

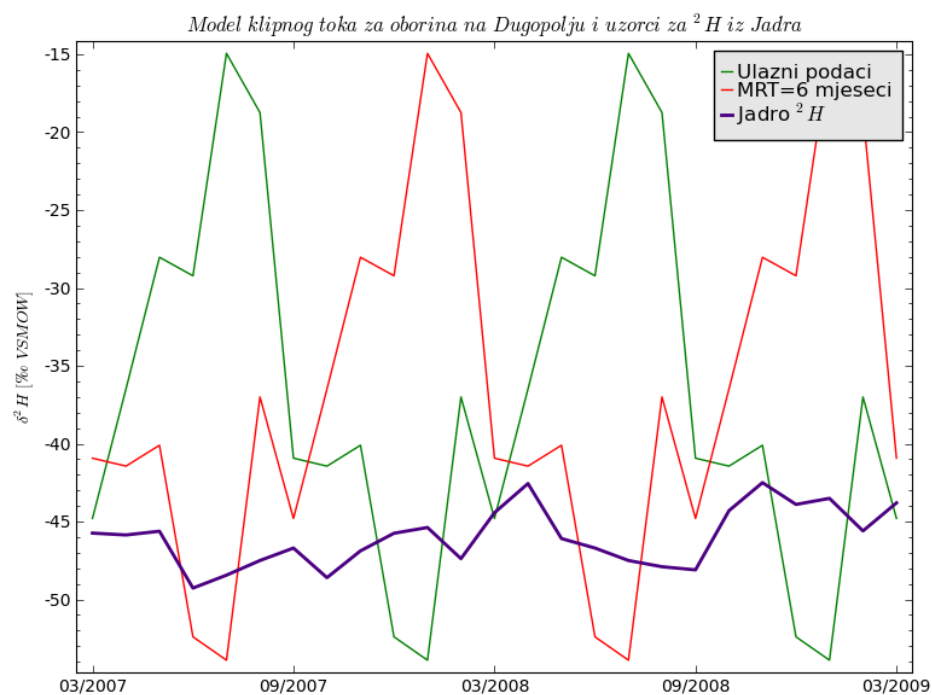
```

Slika 36. Sage kod za dvokomponentni model

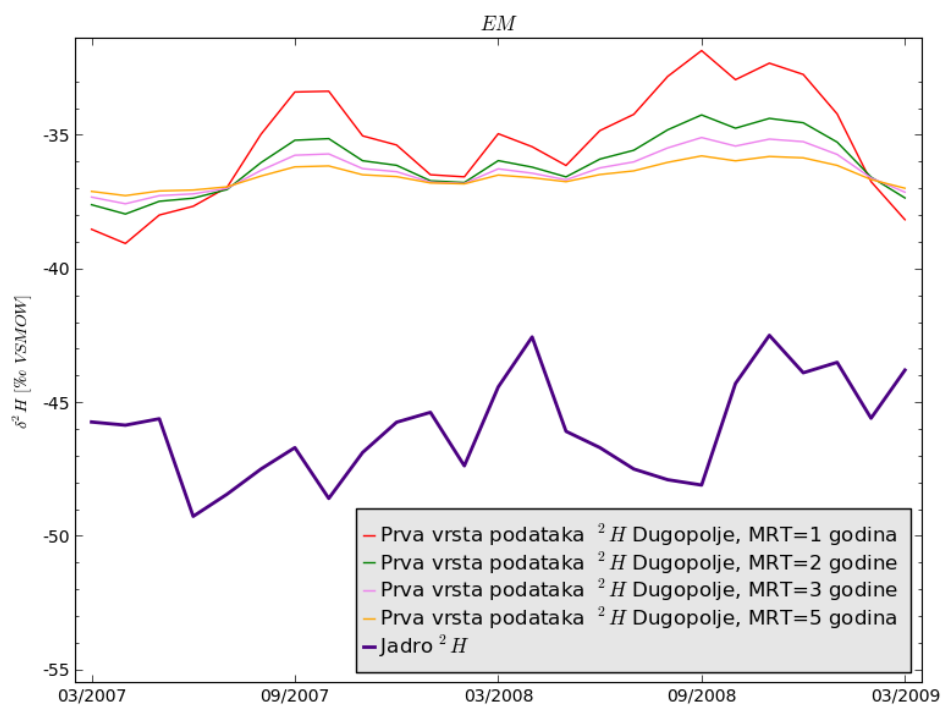


Slika 37. Slike prikazuju simulirane podatke za Pecletov broj 6 i 10

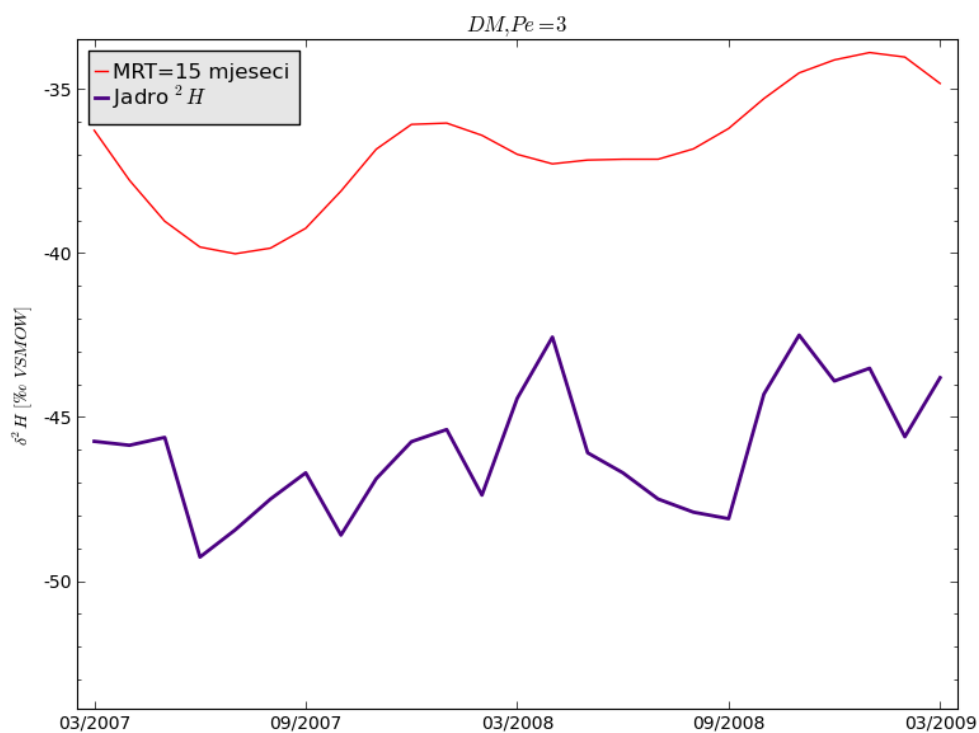
Grafovi simulacija podataka za Jadro za deuterij



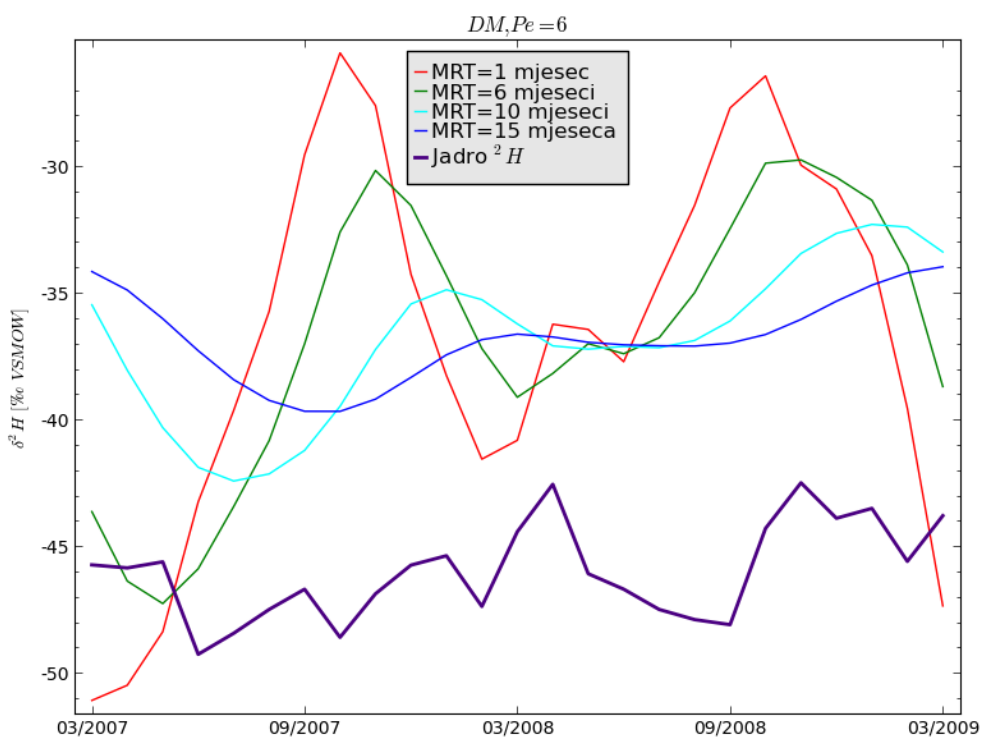
Slika 38. Simulacija modela klipnog toka za deuterij i usporedba s izmjerenim podacima na izvoru Jadro



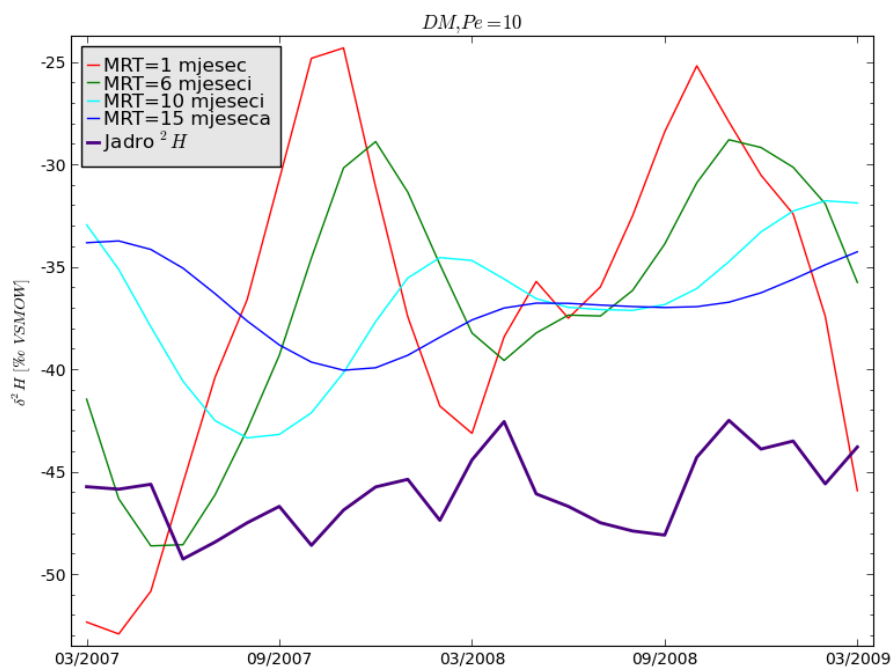
Slika 39. Simulacija eksponencijalnog modela za deuterij i usporedba s izmjerenim podacima na izvoru Jadro



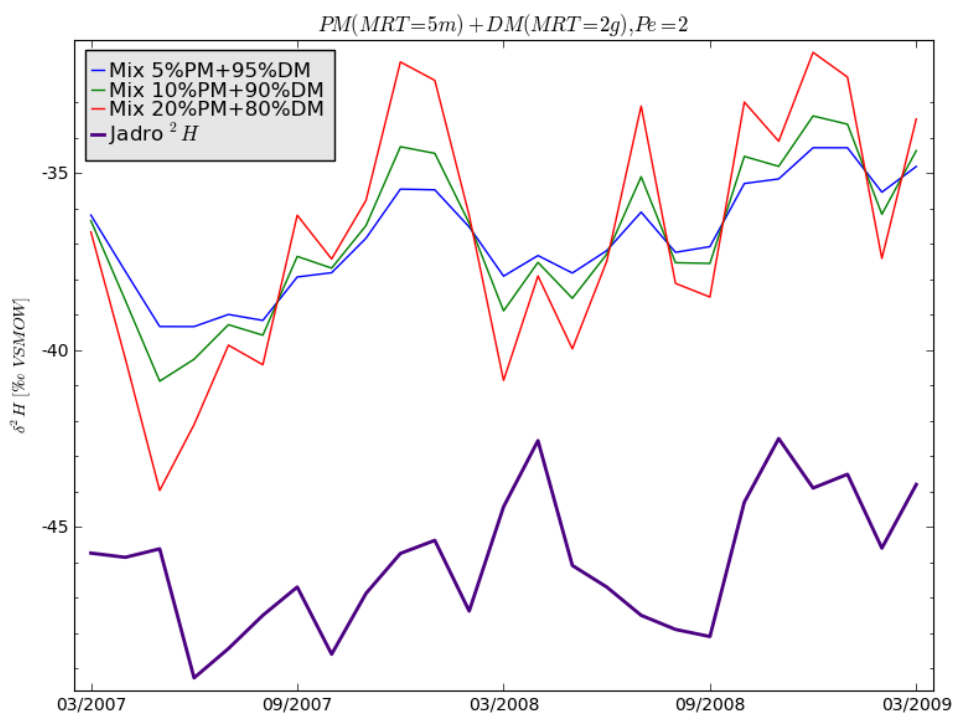
Slika 40. Simulacija disperzivnog modela za deuterij za $Pe=3$ i usporedba s izmjerenim podacima na izvoru Jadro



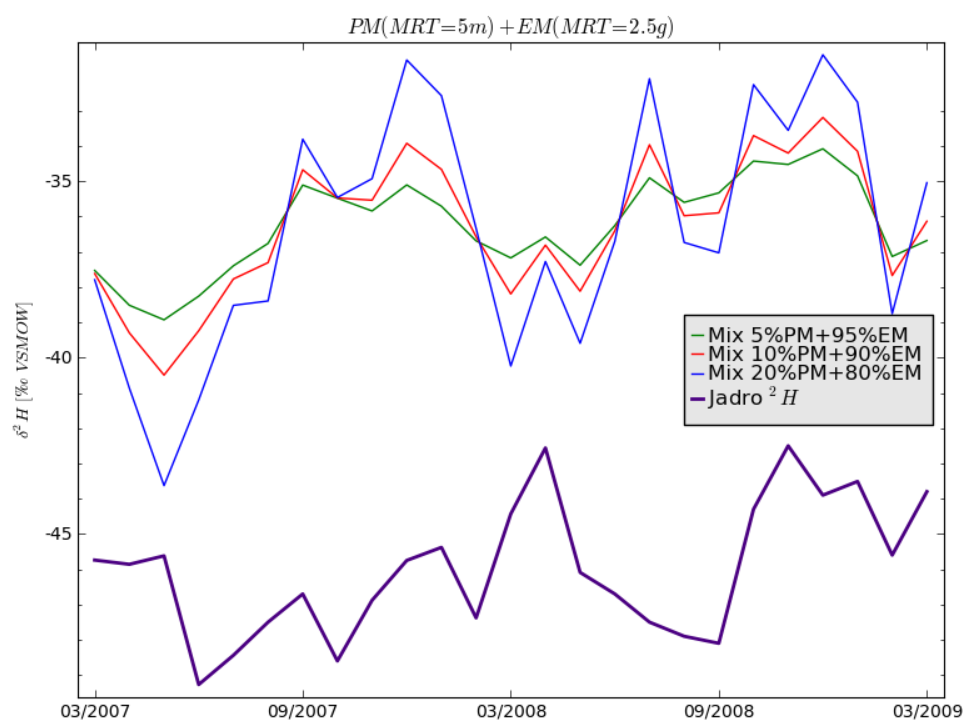
Slika 41. Simulacija disperzivnog modela za deuterij za $Pe=6$ i usporedba s izmjerenim podacima na izvoru Jadro



Slika 42. Simulacija disperzivnog modela za deuterij za $Pe=10$ i usporedba s izmjerenim podacima na izvoru Jadro



Slika 43. Simulacija dvokomponentnog modela PM+DM za deuterij i usporedba s izmjerenim podacima na izvoru Jadro



Slika 44. Simulacija dvokomponentnog modela PM+EM za deuterij i usporedba s izmjerenim podacima na izvoru Jadro

Sažetak

Tomica Poljak

„Određivanje srednjeg vremena zadržavanja podzemne vode u kršu
primjenom prirodnih izotopa – primjer sliva Jadro i Žrnovnica“

Glavni dio rada je koncipiran na sljedeći način. U prvom dijelu se opisuju slivovi rijeka Jadra i Žrnovnice. U drugome dijelu opisan je način na koji se može ispitati srednje vrijeme zadržavanja vode u tlu, sam model i načini promatranja, dok je u trećem dijelu proveden sam proračun, na temelju kojeg su provedeni zaključci o slivu i potrebni podaci koji nisu bili dostupni da bi se proračun mogao bolje prilagoditi izlaznim podacima.

Ključne riječi: opis slivova Jadra i Žrnovnica, traseri, Lumped parametar model