

UNIVERZITET EDUKONS
Fakultet zaštite životne sredine
Sremska Kamenica

**Utvrđivanje porijekla karstne vodene izdani
izvorišta „Mareza“ primjenom stabilnih
izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ u vodama izvorišta,
rijeke Zete i atmosferskim padavinama**

Doktorska disertacija

Mentor:
Prof. dr Mira Pucarević, red. prof.

Kandidat:
Katarina Živković

Sremska Kamenica, 2020.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: DT	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TR	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dr): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Katarina Živković
Mentor (titular, ime, prezime, zvanje): MN	Prof. dr Mira Pucarević
Naslov rada: NR	Utvrdjivanje porijekla karstne vodene izdani izvorišta „Mareza“ primjenom stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ u vodama izvorišta, rijeke Zete i atmosferskim padavinama
Jezik publikacije: LP	srpski
Jezik izvoda/apstrakta: JI	srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Srbija
Godina: GO	2020.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	
Fizički opis rada: FO	Devet poglavlja, 130 strana, 21 tabela, 75 slika, 156 referenci
Naučna oblast: NO	Zaštita životne sredine
Naučna disciplina: ND	Zaštita životne sredine
Predmetne odrednice, ključne reči: PO	Stabilni izotopi, karstna izdan, površinske vode, hemija vode
UDK	
Čuva se u: ČU	Biblioteka Univerziteta Educons, Sremska Kamenica

Važna napomena: VN	
Izvod/Apstrakt: IZ	<p>Izvorište Mareza je najvažniji izvor vode za piće za vodosnabdijevanje grada Podgorice, glavnog grada Crne Gore, čija eksploatacija je počela prije 65 godina. Ovo istraživanje predstavlja prvu procjenu za određivanje slivnog područja Mareze. Analize stabilnih izotopa vode rađene su na Odsjeku za znanost o okolišu Instituta „Jožef Stefan“ u Ljubljani (Slovenija), korišćenjem masenog spektrometra izotopskih odnosa Finnigan MAT Delta plus. Hemija vode i izotopski sastav ($\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$) mjereni su u mjesečnim uzorcima padavina (kao ulaz), u cilju određivanja Lokalne linije meteorske vode (LMWL) područja istraživanja i ispitivanja ponašanja karstnog izvora Mareza (kao izlaza) i rijeke Zete. Takođe je istraživana moguća uticaj rijeke na izvorske vode Mareze. Sastav stabilnih izotopa je korišćen za analizu porijekla četiri izvora akvifera Mareze. Sezonske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti i promjene viška deuterijuma u padavinama objašnjavaju se miješanjem vazdušnih masa, tako da mediteranski uticaj preovlađuje u zimskom periodu, dok je u ljetnjem periodu područje istraživanja prilično pod uticajem vazdušne mase koja potiče iz Atlantskog okeana.</p> <p>Na osnovu hemijskih i izotopskih rezultata, četiri izvora vode (KO, KLj, KPV, KVO) pokazala su isto ponašanje i glavno područje prihranjivanja u planinskom području, sa vidljivo većom nadmorskom visinom od istraživanog područja, sa samo malim ili zanemarljivim doprinosom površinske vode (rijeke Zete). Rezultati pružaju dobru osnovu za buduća istraživanja i upravljanje vodama na tom području, kao i u sličnim hidrogeološkim sistemima.</p>
Datum prihvatanja od strane NN veća: DP	
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije (ime i prezime, titular, zvanje, naziv institucije, status): KO	

KEY DOCUMENT INFORMATION

Number *consecutive: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code (BA/BSc, MA/MSc, PhD): CC	PhD
Author: AU	Katarina Živković
Mentor (title, name, post): MN	Prof. dr. Mira Pucarević
Document title: TI	Determination the origin of karst aquifer "Mareza" using stable isotopes $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in springs water, Zeta river and atmospheric precipitation
Language of main text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	English/Serbian
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Serbia
Year of publication: PY	2020
Publisher: PU	
Place of publication: PP	
Physical description: PD	9 chapters, 130 pages, 21 tables, 75 figures, 156 references
Scientific field: SF	Environmental Science
Scientific discipline: SD	Environmental Science
Subject, Key words SKW	Stable isotopes, karst aquifer, surface water, precipitation, water chemistry
UC (universal class. code)	
Holding data: HD	Library of the University Educons, Sremska Kamenica
Note: N	

<p>Abstract: AB</p>	<p>The Mareza spring water is the most important drinking water resource for the water supply system of the City of Podgorica, the capital of Montenegro, which exploitation began 65 years ago. This study presents the first assessment for the determination of the Mareza catchment area. Stable isotope analyses of water were determined at the Department of Environmental Sciences of the Jožef Stefan Institute in Ljubljana (Slovenia), using the Finnigan MAT Delta plus isotope ratio mass spectrometer. Water chemistry and stable isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) of monthly precipitation samples (as inputs) are measured, in order to determine the Local Meteoric Water Line (LMWL) for the study area, and to analyze the behavior of the karst spring Mareza (as output) and the Zeta River water. The possible impact of the river on the Mareza springs was also investigated. Stable isotope compositions were used to analyze the origin of the four springs of the Mareza aquifer. Seasonal variations of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values and deuterium excess (d excess) changes in precipitation are explained by the mixing of air masses, such that a Mediterranean source prevails in the winter period, while in the summer period, the area is rather under the influence of air mass originating from the Atlantic Ocean. According to chemical and isotope results four springs water (KO, KLj, KPV, KVO) showed the same behavior and the main recharge area in a mountainous area with a conspicuously higher altitude than the investigated area, with only a minor or negligible contribution from the surface water (Zeta River). The results provide a good basis for future investigations and water management in the area, as well as in similar hydrogeological systems.</p>
<p>Accepted by Sc. Board on: AS</p>	
<p>Defended/Viva voce Ph D exam. on: DE</p>	
<p>PhD Examination Panel: DB</p>	

ZAHVALNICA

HVALA!!!

- ❖ *Mojoj mentorki prof dr Miri Pucarević na ukazanom povjerenju i potpunoj slobodi tokom istraživačkog rada. Veoma cijenim vrijeme koje je izdvojila za mene, strpljenje, razumijevanje, konstruktivne sugestije i svu pruženu pomoć i podršku*
- ❖ *Prof dr Sonji Lojen, Institut "Jožef Stefan" u Ljubljani, gdje su vršena sva mjerenja stabilnih izotopa. Bilo mi je izuzetno zadovoljstvo da sarađujem sa ovim vrhunskim stručnjakom i steknem nova saznanja. Uvijek je bila tu da me razumije, podrži, usmjeri kako da se izborim sa svim nepoznicama tokom istraživanja i pusti da sama donosim zaključke. Pravim riječima je znala da me podigne kada sam znala da se zapitam " Da li ja to sve mogu". Rad sa njom bila je posebna privilegija.*
- ❖ *Preduzeću u kojem sam zaposlena, "Vodovod i kanalizacija" Podgorica, naročito direktorima Vladanu Vučeliću i Filipu Makridu, koji su vjerovali u značaj mog istraživačkog rada i bez razmišljanja pružali moralnu i finansijsku pomoć istraživanja.*
- ❖ *Svim mojim prijateljima i kolegama koji su vjerovali u mene, imali razumijevanja za moje brojne obaveze i česte potrebe da pričam o nauci, ne razmišljajući da ih možda opterećujem. Hvala što nijednog trenutka niste posumnjali da li ja to mogu.*
- ❖ *Mojim najmilijima, tati Petru, mami Dobrili i bratu Mitru na beskrajnoj ljubavi, nježnosti, razumijevanju, podršci, što su uvijek vjerovali u mene i omogućili da budem ovdje gdje jesam i baš ovakva kakva jesam. Neću reći koliko vas volim jer vi to znate. Bez vas ne bih uspjela.*
- ❖ *Na kraju i na početku, mojim ćerkama Kristini i Sari koje su najviše osjećale moju odsutnost duhom i tijelom tokom izrade disertacije. Vi ste izvor moje snage za sve korake u životu i smisao mog postojanja. Volim vas beskrajno!*

SADRŽAJ

SPISAK TABELA.....	8
SPISAK SLIKA.....	9
1. UVOD.....	12
1.1. Cilj istraživanja	13
1.2. Generalne karakteristike karsta, hidrologija karsta.....	14
1.3. Izotopi životne sredine, stabilni izotopi u vodi	17
1.3.1. Stabilni izotopi u vodi.....	18
1.3.2. Osnove i značaj izotopske hidrologije	19
1.3.3. Precipitacija padavina, uticaj na izotopski sastav vode	20
1.3.4. Globalna linija meteorske vode (GMWL)	22
2. PREGLED LITERATURE.....	24
3. PORIJEKLO VODE VODOIZVORIŠTA "MAREZE" NA OSNOVU DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	26
3.1. Problemi trenutnog stanja.....	29
4. RADNE HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA	29
5. MATERIJAL I METOD RADA	30
5.1. Područje istraživanja	30
5.2. Geološke, geomorfološke, hidrološke i hidrogeološke karakteristike područja istraživanja	32
5.3. Klimatske karakteristike područja istraživanja	33
5.4. Mreža mjernih mjesta izvorskih voda, rijeke Zete i kolektora padavina	34
6. ANALITIČKE METODE.....	35
6.1. Teorijske osnove mjerenja IRMS.....	35
6.2. Određivanje izotopskog odnosa stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$	37
6.3. Karakteristike IRMS	37
6.3. Referentni materijali.....	41
6.4. Međunarodni referentni standardi – primarni referentni standardi	43
6.5. Referentni materijali i laboratorijski referentni materijali	45
6.6. Kalibracija i izračunavanja δ vrijednosti uzorka	48
6.7. Procedure uzorkovanja, čuvanja i mjerenja uzoraka za analizu.....	48
6.8. Uzorkovanje padavina.....	49
6.9. Druge analitičke metode primijenjene u istraživanju.....	51
6.10. Obrada rezultata mjerenja i korišćene statističke metode	53
7. REZULTATI MJERENJA I DISKUSIJA	55
7.1. Meteorološke prilike u periodu istraživanja.....	55
7.2. Izotopski sastav padavina.....	56
7.3. Rezultati izotopskog sastava izvorske vode Mareze i vode rijeke Zete.....	63
7.3.1. Analiza izotopskog sastava izvorskih voda vodoizvorišta Mareza.....	65
7.3.2. Analiza izotopskog sastava rijeke Zete.....	71
7.3.3. Uporedne analize izotopskog sastava izvorske vode i rijeke Zete.....	75
7.4. Rezultati fizičko-hemijskog ispitivanja.....	79
7.4.1. Analiza rezultata izvorske vode Mareze	79
7.5. Uporedne analize fizičko-hemijskih karakteristika vode rijeke Zete sa izvorskim vodama Mareze	90
7.5.1. Elementi u tragovima.....	98
7.6. Piperov dijagram	98

8.	ZAKLJUČAK	100
9.	LITERATURA	105
	DODATAK 1	120
	Međunarodni referentni standardi VSMOW2 i SLAP2	120
	Referentni materijal USGS 45.....	121
	Referentni materijal USGS 46.....	122
	Referentni materijal USGS 47.....	123
	DODATAK 2	124
	Tabela 18. Tehnike konzerviranja uzoraka za fizičko-hemijska ispitivanja	124
	Tabela 19. Primijenjene metode fizičko-hemijskih ispitivanja.....	125
	Tabela 20. Rezultati izotopskih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i viška deuterijuma (d) u uzorcima izvorskih voda Mareze i rijeke Zete	125
	Tabela 21. Rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja izvorskih voda i rijeke Zete.....	126

SPISAK TABELA

Redni broj	NAZIV	Strana
1	Geografska širina, dužina i visina kolektora padavina (SZ i VM) i metroloških stanica Podgorica i Danilovgrad	34
2	Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ sa pripadajućom kombinovanom mjernom nesigurnošću međunarodnog referentnog materijala VSMOW2 i SLAP 2	45
3	Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ Referentnih standardnih materijala prema VSMOW-SLAP	45
4	Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ Laboratorijskih referentnih materijala – VSMOW-SLAP	46
5	Dodijeljene LIMS oznake za analizu	47
6	Sekvenca za mjerenja serije uzoraka vode i padavina (mart 2018. godine)	47
7	Tumačenje apsolutnog koeficijenta korelacije	54
8	Izmjerene vrijednosti pH i električne provodljivosti na mjesečnim uzorcima padavina	57
9	Izotopski sastav $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ mjesečnih padavina za period mart 2017 – februar 2018. godine, na dvije stanice: Slap Zete (SZ) i vodoizvorište „Mareza“ (VM)	58
10	Vrijednosti viška deuterijuma (d), izraženo u ‰, na SZ i VM	62
11	Srednje, minimalne, maksimalne i medijana vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorskih voda i rijeke Zete	64
12	Parametri linearne regresijske analize između $\delta^{18}\text{O}$ za KVO i kaptaža KO, KPV i KLj	71
13	Parametri linearne regresijske analize između $\delta^2\text{H}$ za KVO i kaptaža KO, KPV i KLj	71
14	Parametri linearne regresijske analize između $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti za KVO u odnosu na SZ i ZR	78
15	Srednje, minimalne, maksimalne i medijana vrijednosti fizičko-hemijskih parametara kvaliteta izvorskih voda Mareze	79-80
16	Raspon vrijednosti mutnoće izvorske vode i izlučenih dnevnih padavina (u periodu povećanih vrijednosti) na području Podgorice	87
17	Uporedni rezultati srednjih, minimalnih, maksimalnih i medijana vrijednosti izvorske vode Mareze i rijeke Zete	90
18	Tehnike konzerviranja uzoraka za fizičko-hemijska ispitivanja	124
19	Primijenjene metode fizičko-hemijskih ispitivanja	125
20	Rezultati izotopskih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i viška deuterijuma (d) u uzorcima izvorskih voda Mareze i rijeke Zete	125
21	Rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja izvorskih voda i rijeke Zete	126-130

SPISAK SLIKA

Redni broj	NAZIV SLIKE	Strana
1.	Šematski prikaz modela crne kutije	16
2.	Šematski prikaz isparavanja i kondenzacije vode u vezi sa frakcionacijom (Brand i Coplen, 2012)	20
3.	Granice Dinarida i unutrašnja podjela u tri paralelna pojasa, preuzeto sa https://www.dinarskogorje.com/planine.html	30
4.	Područje istraživanja sa prikazima mjernih mjesta uzorkovanja padavina (SZ, VM), izvorskih voda (KVO, KPV, KO, KLj) i rijeke Zete (SZ, ZR)	31
5.	Šematski prikaz IRMS	36
6.	Princip rada magnetnog polja masenog spektrometra	36
7.	Laboratorija za masenu spektrometriju, Odsjek za znanost o okolišu, Institut „Jožef Stefan“	38
8.	Ekvibracijska jedinica sa ekvibracijskim posudama prije uranjanja u vodeno kupatilo	39
9.	Šematski prikaz ekvibracijske posude uronjene u vodeno kupatilo (lijevo, preuzeto od Mance, 2014) i u toku rada (desno)	39
10.	Prikaz rada jedinice dvostrukog ulaza	40
11.	Međunarodni referentni standardi VSMOW2 i SLAP2	42
12.	Referentni materijali USGS (45, 46, 47)	42
13.	Laboratorijski referentni materijali (LRM)	42
14.	Terenski termometar (lijevo), terenski oksimetar (desno)	49
15.	Kolektor padavina na Slapu rijeke Zete (SZ)	50
16.	Kolektor padavina na vodoizvorištu Mareza (VM)	50
17.	Jonski hromatograf, DIONEX ICS 5000, ViK Podgorica	52
18.	ICP-OES Thermo Scientific, iCAP 6000, ViK Podgorica	52
19.	Laboratorijski pH metar i konduktometar	53
20.	Laboratorijski turbidimetar	53
21.	Mjesečna količina padavina i srednja mjesečna temperatura vazduha na metrološkoj stanici Podgorica	55
22.	Srednja godišnja količina padavina i temperature vazduha u periodu istraživanja, za dugoročni period (2007–2017)	56
23.	Vremenske serije $\delta^{18}\text{O}$ mjesečnih uzoraka padavina	59
24.	Vremenske serije $\delta^2\text{H}$ mjesečnih uzoraka padavina	59
25.	$\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram mjesečnih uzoraka padavina sa istaknutim Lokalnim linijama meteorske vode za mjerne stanice SZ i VM, zajedno sa globalnom linijom meteorske vode (GMWL)	60
26.	$\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram padavina sa istaknutom Lokalnom linijom meteorske vode (LMWL) i Globalnom linijom meteorske vode (GMWL)	60
27.	Vremenska serija vrijednosti viška deuterijuma (d) na stanicama VM i SZ	62
28.	Vremenske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorske vode kaptaze „Oko“	65
29.	Vremenske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorske vode kaptaze „Velje oko“	65
30.	Vremenske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorske vode kaptaze „Pod“	65

	vrбом“	
31.	Vremenske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorske vode kaptaže „Ljeskovac“	66
32.	Vremenska varijacija $\delta^{18}\text{O}$ u izvorskim vodama KO, KPV, KLj i KVO	67
33.	Vremenska varijacija $\delta^2\text{H}$ u izvorskim vodama KO, KPV, KLj i KVO	67
34.	Korelacijski dijagram $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ izvorskih voda sa prikazanim regresionim jednačinama za KO, KLj, KPV i KVO	67
35.	$\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram za uzorke izvorskih voda Mareze sa istaknutom Lokalnom linijom izvorske vode (LSWL), GMWL (Maloszewski i sar., 2002) i EMMWL (Gat, 1970)	68
36.	Vremenski nizovi d vrijednosti izvorskih voda KO, KLj, KPV i KVO	69
37.	Prikaz $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorskih voda sakupljenih u sušnom (maj–oktobar) i kišnom (ostatak perioda istraživanja) periodu, sa GMWL, EMMWL, LMWL	69
38.	Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode KVO i ostalih kaptaža (KO, KPV i KLj)	70
39.	Korelacijski dijagrami $\delta^2\text{H}$ vrijednosti uzoraka vode KVO i ostalih kaptaža (KO, KPV i KLj)	71
40.	Vremenska varijacija $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ u vodi rijeke Zete na SZ i ZR	72
41.	Korelacijski dijagrami $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ vrijednosti za mjerna mjesta SZ i ZR sa prikazanim linearnim regresionim jednačinama	73
42.	Vremenska serija d vrijednosti na SZ i ZR	74
43.	Box plot viška deuterijuma na SZ i ZR	74
44.	$\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram za uzorke voda rijeke Zete sa istaknutom lokalnom linijom izvorske vode (LSRWL), Globalnom linijom meteorske vode (GMWL), Lokalnom linijom meteorske vode (LMWL) i Linijom meteorske vode za istočni mediteran (EMMWL)	74
45.	Vremenske serije srednjih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ izvorske vode Mareze i vode rijeke Zete na SZ i ZR	75
46.	Vremenske serije srednjih vrijednosti $\delta^2\text{H}$ izvorske vode Mareze i vode rijeke Zete na SZ i ZR	76
47.	Vremenski nizovi vrijednosti viška deuterijuma izvorske vode Mareze i rijeke Zete na SZ i ZR	77
48.	Prikaz $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorskih voda i rijeke Zete sa istaknutim LSRWL, LSWL, GMWL, LMWL i EMMWL	77
49.	Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ KVO i ZR	78
50.	Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ KVO I SZ	78
51.	Vremenske serije temperature izvorskih voda	81
52.	Vremenske serije pH vrijednosti izvorskih voda	81
53.	Vremenske serije el. provodljivosti u izvorskim vodama	82
54.	Vremenske serije sadržaja HCO_3 u izvorskim vodama	82
55.	Odnos hidrogenkarbonata i električne provodljivosti u periodu istraživanja	83

56.	Vremenske serije sulfata u izvorskim vodama	84
57.	Molarni odnos SO ₄ /Cl vs vrijeme u izvorskim vodama	84
58.	Vremenske serije Ca ²⁺ u izvorskim vodama	85
59.	Korelacijski odnos Ca ²⁺ -HCO ₃ ⁻ u izvorskim vodama	85
60.	Vremenske serije sadržaja Mg ²⁺ u izvorskim vodama	86
61.	Korelacijski odnos Mg ²⁺ -HCO ₃ ⁻ u izvorskim vodama	86
62.	Vremenske serije temperature izvorske vode i rijeke Zete	91
63.	Vremenske serije pH vrijednosti izvorske vode i rijeke Zete	91
64.	Vremenske serije električne provodljivosti izvorskih voda i rijeke Zete	92
65.	Vremenske serije HCO ₃ ⁻ izvorskih voda i rijeke Zete	92
66.	Vremenske serije kalcijuma u izvorskim vodama i rijeci Zeti	93
67.	Vremenske serije magnezijuma u izvorskim vodama i rijeci Zeti	93
68.	Relacija između HCO ₃ ⁻ i Ca ²⁺ (plavo – izvorske vode, crno – rijeka Zeta)	94
69.	Relacija između HCO ₃ ⁻ i Mg ²⁺ (plavo – izvorske vode, crno – rijeka Zeta)	94
70.	Vremenska serija molarnog odnosa rastvorenog Mg/Ca u izvorskoj i riječnoj vodi	95
71.	Prikaz rastvorenog magnezijuma u odnosu na kalcijum	95
72.	Vremenske serije indeksa zasićenosti za kalcit, u izvorskoj i riječnoj vodi, izračunati korišćenjem PHREEQC programa	96
73.	Vremenske serije sadržaja sulfata u izvorskim vodama i rijeci Zeti	97
74.	Molarni odnos SO ₄ /Cl u izvorskim vodama i rijeci Zeti	97
75.	Piperov dijagram izvorskih voda Mareze i voda rijeke Zete	99

1. UVOD

Upravljanje vodnim resursima predstavlja najvažniji svjetski izazov, prije svega zbog vitalnog značaja vode za održavanje života svih živih organizama, ekosistema i planete u cjelini. Ona je osnov života i sredina u kojoj počinje život. Dostupnost i kvalitet vode, prvenstveno one koja se koristi za vodosnabdijevanje, nalazi se pod stalnim pritiskom porasta potražnje, klimatskih promjena i procesa zagađenja izvorskih voda, pri čemu su dva najznačajnija uzroka promjena aktivnosti čovjeka i klimatske promjene.

Karstni tereni prekrivaju gotovo 12% svjetskog kopna (Stevanović, 2018), a preko dvije trećine teritorije Crne Gore pripada karstu Jugoistočnih Dinarida, gdje se kao osnovni izvori vodosnabdijevanja koriste karstne izdani. Karstne izdani (akviferi) su područja veoma osjetljiva na zagađenja i uticaj atmosferskih padavina, gdje, usljed obilnih padavina ili naglog topljenja snijega, dolazi do naglog porasta protoka vode na izvoru, što za posljedicu može imati pogoršanje kvaliteta vode.

Razumijevanje ponašanja karstnih izdani, kao i procesa prihranjivanja i isticanja vode u njima, od primarnog su značaja za efikasno planiranje i upravljanje vodnim resursom.

Fizičko-hemijski parametri kvaliteta voda ne daju potpune informacije o transportu voda kroz karstni sistem i osjetljivosti izdani na zagađenja, dok izotopske i geoheimijske varijacije u podzemnim vodama karstnih sistema pružaju informacije o interakcijama podzemnih voda sa stijenskim masama i procesima miješanja različitih podzemnih voda.

Karakterizaciju podzemnih voda karsta moguće je izvršiti prirodnim obilježivačima, kakvi su stabilni izotopi, hidroheimijskim sastavom i vještačkim obilježivačima, odnosno bojenjem fluoresceinom. Bojenje vještačkim obilježivačima, čiji je natrijum-fluorescein najveći predstavnik, ima svoje nedostatke i ograničenja u istraživanjima karstnih područja. Nasuprot njima, stabilni izotopi predstavljaju najmoćniji alat u procesima razumijevanja hidroloških sistema, a posebno su korisni za razumijevanje karstnih sistema. Stabilni izotopi ^2H i ^{18}O javljaju se prirodno, kao dio molekula vode, i koriste se kao obilježivači prilikom proučavanja sliva (Clark i Fritz, 1997), pružanju informacija pri određivanju starosti vode, miješanju različitih voda (Boven, 1986), detekciji izvora zagađenja različitih rastvorenih supstanci (Litke, 1994-

95; Kendall i McDonnell, 1998), te pri određivanju brzine protoka i smjera (Sing Kumar, 2005). Poređenjem sadržaja stabilnih izotopa kiseonika i vodonika u atmosferskim padavinama, podzemnim i površinskim vodama, dobijaju se veoma korisne informacije za razumijevanje mehanizma prihranjivanja voda, čime se obezbjeđuje efikasno upravljanje vodenim resursima.

1.1. Cilj istraživanja

Izvorište „Mareza“ je jedno od najvećih izvorišta u Crnoj Gori, a koristi se za vodosnabdijevanje 60% stanovništva grada Podgorice.

Cilj istraživanja, čiji su rezultati predstavljeni u ovoj disertaciji, jeste da se kroz sinergiju fizičko-hemijskog i izotopskog sastava izvorskih voda Mareze, rijeke Zete i izotopskog sastava padavina na području istraživanja dobiju preliminarni podaci o porijeklu izvorskih voda i uticaju rijeke Zete na isto izvorište.

Prethodnim istraživanjima voda Mareze identifikovan je pravac kretanja vode od sjevera ka jugu, ali područje prihranjivanja još uvijek nije utvrđeno. Opšte je poznat značaj zaštite voda, sa posebnim akcentom na karstna područja, koja su veoma osjetljiva na zagađenja. Samim tim, zaštita i upravljanje karstnim akviferima zahtijevaju pouzdanu procjenu oblasti prihranjivanja, a rezultati ovakvog istraživanja predstavljaju dobru osnovu za buduća istraživanja i upravljanje vodama, kako na karstnim tako i na sličnim hidrogeološkim sistemima.

U periodu jedne hidrološke godine sprovedena su ispitivanja:

- fizičko-hemijskih parametara izvorskih voda i rijeke Zete: temperature, pH vrijednosti, električne provodljivosti, sadržaja osnovnih anjona (nitrata, nitrita, sulfata, hlorida, hidrogenkarbonata, fluorida), katjona (kalcijuma, magnezijuma, natrijuma, kalijuma, amonijaka), teških metala;
- sadržaja stabilnih izotopa kiseonika i vodonika izvorskih voda na vodoizvorištu „Mareza“, rijeke Zete i mjesečnih padavina;
- pH i električne provodljivosti u uzorcima padavina.

Za potrebe izrade disertacije prikupljeno je sljedeće:

- 74 uzorka izvorskih voda, uzorkovanih iz četiri izvora na vodoizvorištu „Mareza“ („Velje oko“, „Pod vrbom“, „Oko“ i „Ljeskovac“),
- 37 uzoraka rijeke Zete, uzorkovanih na dvije lokacije (Slap Zete i naselje Rogami),
- 21 uzorak mjesečnih padavina, sakupljen na dvije lokacije: Slap Zete i vodoizvorište „Mareza“.

Prezentovani rezultati istraživanja predstavljaju prvu procjenu za utvrđivanje slivnog područja izvorišta, koja treba da bude potvrđena kroz neka dalja istraživanja.

Rezultati koji su prikazani u ovoj disertaciji predstavljaju doprinos koji se ogleda, prije svega, u novom pristupu definisanju karstnog slivnog područja vodoizvorišta „Mareza“, a samim tim i u novom pristupu određivanju zona zaštite izvorišta u karstu, za koje ne postoje dostupni podaci za teritoriju Crne Gore.

1.2. Generalne karakteristike karsta, hidrologija karsta

Definisanje slivnog područja izvorišta vode u karstu jedan je od najvećih problema u hidrologiji i hidrogeologiji. Karstne izdani zahtijevaju specifične istraživačke tehnike zbog njihove hidrogeološke različitosti u odnosu na druge sredine. Problem sastava u karstnim stijenama i na njima, te problem kompleksnosti u hidrogeološkim istraživanjima, najbolje oslikava formulacija „Očekuj neočekivano!“ (Ford & Williams, 2007). „Na terenima izgrađenim od rastvorljivih stijena, više nego na svim ostalim terenima, neočekivano može uvijek biti očekivano“ (Atkinson, 1986; Bonacci i Andrić, 2015). Ova zapažanja igraju posebnu ulogu u definisanju karstnog slivnog područja i njegovih granica. Karstne izdani predstavljaju vrlo kompleksne sisteme, koje je teško, a ponekad i nemoguće definisati. Visoka heterogenost karstnih izdani je razlog velikih poteškoća, često i nemogućnosti predviđanja smjerova i vremena putovanja podzemne vode u njima, a sa njom i transporta zagađenja (Bonacci i sar., 2008).

Termin karst obuhvata niz specifičnih geoloških, hidrogeoloških i geomorfoloških pojmova vezanih za terene izgrađene od krečnjaka i dolomita, koji se

odlikuju specifičnim reljefom, sa brojnim površinskim i podzemnim karstnim oblicima (Radulović, 2000).

Karst kao teren generalno je sastavljen od karbonatnih stijena (krečnjaka i dolomita), u kojima je topografija pretežno formirana od rastvorljivih stijena, koje karakterišu ponori, ponornice, zatvorene i otvorene površinske depresije, podzemni drenažni sistemi i pećine (Field, 2002).

Karbonatne stijene su mnogo brže rastvorljive od ostalih vrsta stijena i u njima se nalazi velika količina voda, koje se u velikoj mjeri koriste za vodosnabdijevanje.

Na karstnim terenima oticanje izdanskih voda najčešće se vrši u vidu koncentrisanog mlaza, ili se na manjem prostoru javlja više izvora, koji čine razbijeno izvorište.

Hemijskim i mehaničkim procesima na karstnim terenima koji su izgrađeni od krečnjaka i dolomita dolazi do procesa karstifikacije, odnosno rastvaranja karbonata u vodi. Proces karstifikacije je kontrolisan različitim faktorima, kao što su: mehanička struktura, hemijski sastav stijena, tekstura zemljišta, pukotine, klima, temperatura i padavine (White, 1988; Ford i Williams, 2007). Pored karstifikacije, unutar karstne izdani može doći i do pojava urušavanja stijena ili ispunjavanja pećina i širokih kanala sedimentima (Mance, 2014).

Tok podzemnih voda u karstu, generalno gledano, neprekidan je (Bonacci i Roje-Bonacci, 2000; Bonacci i sar., 2008). Međutim, brojni podzemni karstni oblici (pećine, jame, pukotine, provodnici), a naročito pojava nepropusnih slojeva stijena ili tla, snažno utiču na kontinuitet ponašanja karstnih izdani, pa se često dešava da se čini da on ne funkcioniše kao kontinuum unutar sliva (Bonacci i sar., 2008). U gornjim slojevima razvijenog karsta, tok vode je turbulentan, sličan toku vode u sistemu vodosnabdijevanja. U donjim slojevima karsta, gdje dominiraju manje pukotine i rascjepi, voda teče difuznim tokom, kao u poroznim sredinama. Bazni tok predstavlja tečenje vode u podzemlje sporom perkolacijom, npr. sporim curenjem kroz manje pukotine, dok brzi tok snabdijeva podzemlje brzom perkolacijom i poniranjem vode kroz dobro razvijeni sistem depresija, jama, vrtača i drugih formacija (Željковиć, 2015). Cirkulacija vode preko karsta i kroz njega može se objasniti samo upotrebom velikog broja mjernih mjesta i kontinuiranim praćenjem i mjerenjem različitih parametara (Bonacci i Andrić, 2015).

Kao sredstvo za simulaciju odnosa padavina i transporta u karstnim sistemima mogu se primijeniti tri tipa modela: teoretski (fizički), konceptualni i *black-box*, odnosno parametarski modeli (Denić-Jukić i Jukić, 2003; Fleury i sar., 2007; Le Moine i sar., 2008; Hartmann i sar., 2014). Teoretski modeli zahtijevaju ekstenzivna hidrološka, geološka i hidrogeološka ispitivanja, zbog čega su više primjenjivani konceptualni i *black-box* modeli.

Jedan od numeričkih modela je model crne kutije (*black-box*), koji ne zahtijeva informacije i poznavanje unutarašnje građe karstnog sistema, već je baziran na pronalaženju matematičkih relacija u procesu uspostavljanja ulaznih i izlaznih podataka sistema.



Slika 1. Šematski prikaz modela crne kutije

U modele crne kutije mogu se uvrstiti analize vremenskih serija (Mangin, 1984; Padilla i Pulido-Bosch, 1995) i upotreba linearnih i nelinearnih funkcija (Jukić i Denić-Jukić, 2006; Pinault i sar., 2001).

Heterogenost karstne izdani otežava određivanje porijekla vode. Hidrološke karakteristike karsta su brza infiltracija padavina, mala sposobnost akumulacije u zoni sitne pukotinske poroznosti, kao i velika provodljivost i stvaranje povremenih površinskih i podzemnih akumulacija u zonama krupnih pukotina. U zavisnosti od pojave i veličine akumulacionih prostora dolazi do većeg ili manjeg zadržavanja vode u slivu.

Zbog svoje strukture, karstne izdani su veoma osjetljive na zagađenja i atmosferske padavine. U slučaju obilnih padavina, dolazi do naglog porasta protoka vode na izvoru, što može uticati na kvalitet vode.

1.3. Izotopi životne sredine, stabilni izotopi u vodi

Pojam izotopi prvi put je upotrijebio Frederick Soddy, kada je pokazao da pojedini elementi postoje u dva ili više oblika, sa različitim atomskim masama i istim hemijskim svojstvima. Od 118 elemenata periodnog sistema, samo 94 nastaju prirodno. Pored 254 poznata stabilna izotopa poznato je više od 3.000 radioizotopa, od kojih je samo oko 84 viđeno u prirodi.

Stabilni i nestabilni (radioaktivni) izotopi prirodnog porijekla primjenjuju se u ekologiji, geologiji i hidrologiji za:

- 1) proučavanje ciklusa ugljenika u sistemu voda–sediment;
- 2) utvrđivanje izvora zagađenja okoline;
- 3) utvrđivanje biološkog ciklusa nutrijenata unutar ekosistema;
- 4) objašnjenje hidroloških mehanizama;
- 6) određivanje vodnih resursa;
- 7) proučavanje uticaja atmosfere na vodotoke;
- 8) datiranje sedimenata i leda (Barešić, 2009).

Stabilni izotopi su neradioaktivni oblici atoma. Ne emituju zračenje, ali njihove jedinstvene osobine omogućavaju primjenu u različitim oblastima, kao npr. u oblasti upravljanja vodama, studijama životne sredine, studijama procjene hrane i forenzici.

Radioaktivni izotopi su nestabilne forme elemenata koji emituju zračenje za transformaciju u stabilnije forme. Svoju široku primjenu našli su u medicini, industriji, biološkim naukama i monitoringu životne sredine. U medicinske svrhe koriste se u dijagnostici i liječenju bolesti (npr. za testiranje aktivnosti štitne žlijezde), u poljoprivredi za praćenje usvajanja fosfora u biljkama uz pomoć kalcijum-fosfata koji sadrži radioaktivni izotop fosfora, u prehrambenoj industriji za uništavanje mikroorganizama u različitim prehrambenim proizvodima.

Obilježavanje podzemnih voda pomoću izotopa životne sredine pruža jedinstvene i dodatne informacije o porijeklu i kretanju podzemnih voda i u njima rastvorenih sastojaka. Takođe, primjenom izotopa životne sredine moguća je kvantitativna procjena miješanja i drugih fizičkih procesa.

1.3.1. Stabilni izotopi u vodi

U procesu kruženja vode u prirodi izotopski sastav vode se neprestano mijenja. Prirodni izotopski obilježivači vodonika, kiseonika, ugljenika, azota i sumpora (H, O, C, N, S) značajno su zastupljeni u životnoj sredini i predstavljaju osnovne elemente geološkog, hidrološkog i biološkog sistema. Izotopski sastav vode je modifikovan atmosferskim procesima, a time će i prihranjivanje vode u životnoj sredini imati karakteristično izotopsko obilježje, koje služi kao prirodni obilježivač porijekla podzemnih voda, kretanja (puteva) i vremenske skale u procesima životne sredine (Clark i Fritz, 1997; Babinka, 2007).

U procesu utvrđivanja izotopskog sastava vode prvenstveno se vrši određivanje izotopskog odnosa stabilnih izotopa kiseonika, vodonika i ugljenika. Stabilni izotopi ^2H i ^{18}O javljaju se prirodno, kao dio molekula vode, i koriste se kao obilježivači za pružanje informacija o fizičkim, kinetičkim i hemijskim procesima koji utiču na molekul vode pri njenom transportu kroz različite faze hidrološkog ciklusa (Bowen, 1986; Kendall i McDonnell, 1998; Singh i Kumar, 2005).

Stabilni izotopi O i H su odlični prirodni obilježivači porijekla vode, zbog prostorne i vremenske varijabilnosti izotopskog odnosa kiseonika i vodonika u padavinama (McGuire i McDonnell, 2007). Izotopski sastav padavina je pod uticajem mnogih faktora, kao što su sezonske varijacije klimatskih uslova, u zavisnosti od godišnjeg doba (temperature i vlažnosti), geografske širine i nadmorske visine (Rozanski i sar., 1993; Clark i Fritz, 1997).

Stabilni izotopi O i H u velikoj mjeri su doprinijeli razumijevanju hidroloških procesa (Gat, Gonfiantini, 1981; Gat, 1996), naročito procesa prihranjivanja podzemnih voda (Greene, 1997; Kohfahl i sar., 2008; Vandenschrick i sar., 2002), miješanja podzemnih voda (Long i Putnam, 2004; Maloszewski i sar., 2002; Perrin i sar., 2003; Schwarz i sar., 2009), interakcije podzemnih i površinskih voda (Katz i sar., 1997; Barbieri, i sar., 2005; Andreo i sar., 2004; Einsiedl, Maloszewski, Stichler, 2009).

Kiseonik se javlja u obliku tri stabilna izotopa ^{16}O , ^{17}O i ^{18}O , pri čemu je za tumačenje izotopskog sadržaja izvorskih, podzemnih, površinskih voda i padavina pažnja usmjerena na odnos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

Vodonikova dva stabilna izotopa ^1H i ^2H u prirodi različito su zastupljena: ^1H čini 99,985% ukupnog stabilnog vodonika, dok preostalih 0,015% čini ^2H (Mook, 2001). Tricijum (^3H), izotop vodonika sa masom 3, nestabilan je i β raspadom se raspada na ^3He , sa vremenom poluraspada 12,32 godine.

1.3.2. Osnove i značaj izotopske hidrologije

Na osnovu rezultata praćenja različitih izotopa u rijekama, jezerima, podzemnim vodama i padavinama moguće je dobiti odgovore vezane za interakciju između površinskih i podzemnih voda, geografskog porijekla i prihranjivanja podzemnih voda. Izotopi životne sredine, koji se primjenjuju kroz metrološke procese, mogu se koristiti za praćenje i identifikaciju različitih vazdušnih i vodenih masa, doprinoseći precipitaciji u slivu, dok se stabilni izotopski sastav vode mijenja samo kroz proces miješanja i dobro poznate procese frakcionacije, koji se dešavaju u toku isparavanja i kondenzacije. Danas su podzemne vode osnovni izvor snabdijevanja vodom za piće stanovništva širom svijeta. Prihranjivanje podzemnih voda je važan element u procjeni resursa podzemnih voda, naročito u sušnim oblastima i oblastima sa malom količinom padavina. Razumijevanje relativnog značaja procesa prihranjivanja, oblasti prihranjivanja i protoka podzemnih voda presudno je za precizan prikaz sistema podzemnih voda (Ali H. Chowdhury i sar., 2008).

Stabilni izotopi kiseonika i vodonika veoma su korisni kada se vrše istraživanja vode koja se koristi za vodosnabdijevanje zbog nepotrebnog dodavanja vještačkih obilježivača koji bi se na kraju našli u izvorskoj vodi.

Rezultati mjerenja stabilnih izotopa izražavaju se pomoću δ vrijednosti, koja je definisana kao razlika odnosa zastupljenosti težeg i lakšeg stabilnog izotopa u uzorku (R_{uzorak}) i tog odnosa u primarnom standardu (R_{standard}), normalizovana sa odnosom u primarnom standardu (R_{standard}):

$\delta (\text{‰}) = [(R_{\text{uzorak}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000 \dots\dots\dots$	Jednačina 1
---	-------------

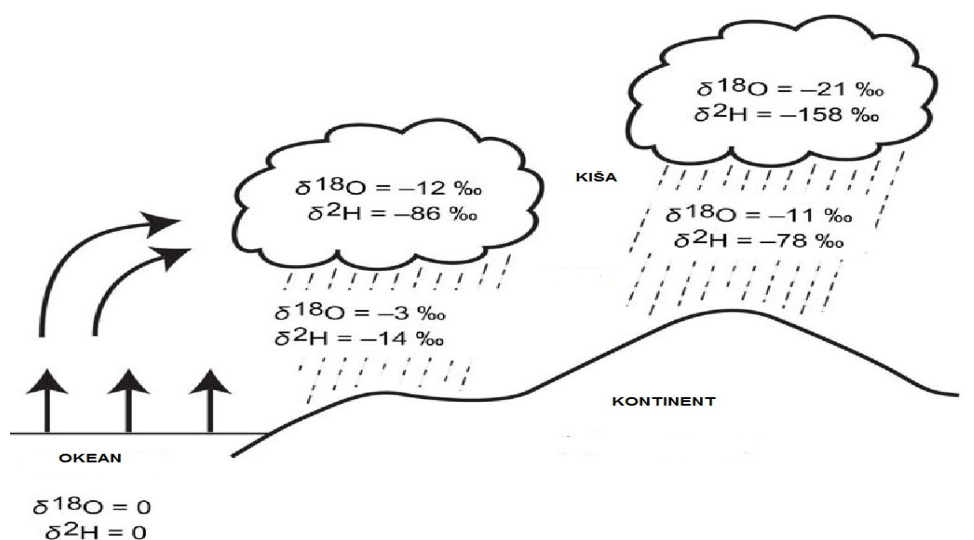
Odnos izotopa se predstavlja kao količnik odnosa težeg izotopa elementa u odnosu na lakši izotop elementa (npr. $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$). δ vrijednosti vodonika ($\delta^2\text{H}$) i kiseonika ($\delta^{18}\text{O}$) u

vodi izražavaju su prema Međunarodnom standardu VSMOW2, a vrijednosti mogu biti pozitivne ili negativne. Pozitivnu vrijednost imaju uzorci sa većom zastupljenošću težeg izotopa u poređenju sa standardom (uzorak je obogaćen težim izotopom, uzorak je „teži“). Negativna vrijednost ukazuje na to da je u uzorku manja zastupljenost težeg izotopa u odnosu na standard (uzorak je osiromašen težim izotopom, uzorak je „lakši“). Uzorak će imati $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti jednake 0‰ ako mu je izotopski sastav jednak izotopskom sastavu standarda.

1.3.3. Precipitacija padavina, uticaj na izotopski sastav vode

Glavne promjene izotopskog sastava prirodnih voda javljaju se u atmosferskom dijelu ciklusa kruženja vode i u površinskim vodama koje su izložene atmosferskom uticaju (Gat i Gonfiantini, 1981). Poput mnogih atmosferskih svojstava, izotopski sastav atmosferske vodene pare i padavina dosta je raznovrstan. Površinska vodena tijela odgovorna su za izotopski sastav atmosferskih padavina zbog razmjene molekula sa vlagom iz atmosfere.

Na izotopski sastav padavina utiču svi procesi koji se događaju na putu od nastanka padavine do samog postupka uzorkovanja.



Slika 2. Šematski prikaz isparavanja i kondenzacije vode u vezi sa frakcionacijom (Brand i Coplen, 2012)

U padavinama, vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ zavise od: nadmorske visine, geografske širine, udaljenosti od mora, godišnjeg doba, količine padavina i isparavanja. Udio lakših

izotopa u padavinama raste sa porastom nadmorske visine, geografske širine, sa udaljenošću od mora i količinom padavina (više padavina donosi više lakših izotopa). Što se tiče sezonske zavisnosti i isparavanja, ljetnje padavine su obogaćene težim izotopima, u odnosu na lakše, dok sa porastom isparavanja raste udio težih izotopa u padavinama.

Odnos stabilnih izotopa vodene pare u vazдушnim masama reflektuje porijeklo vazдушnih masa, a odnos u padavinama koje evoluiraju iz vazдушnih masa reflektuje porijeklo vazдушnih masa i uslove pod kojima dolazi do procesa kondenzacije.

Padavine koje padaju iznad okeana imaju karakteristike tzv. prvog kondenzata i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti između 0‰ i 5‰, sa vrlo malim sezonskim promjenama i gotovo nikakvom korelacijom sa temperaturom (Dansgard, 1964; Rozanski i sar, 1993). S tim u vezi, vodena para iznad okeana osiromašena je teškim izotopima u odnosu na vodeno tijelo koje isparava, pa će prilikom kondenzacije od oblaka do padavina doći do koncentrisanja težih izotopa u tečnoj fazi (padavinama), koja će tom prilikom postati obogaćena teškim izotopima, u odnosu na preostalu vodenu paru (Clark i Fritz, 1997; Mook, 2001). To za posljedicu ima različit izotopski sastav padavina u vremenskoj i prostornoj raspodjeli (Slika 2), pri čemu će svaka sljedeća padavina biti negativnija od prethodne. Ovo se naziva kontinentalni efekat i pokazuje velike varijacije, u zavisnosti od područja i sezone. U ljetnjim mjesecima, pri malim količinama padavina i visokim temperaturama, sezonski uticaj ima jednu četvrtinu iznosa uticaja u zimskim mjesecima, a takvo ponašanje prepisuje se reevaporaciji ljetnjih kiša (Eichler, 1964; Hunjak, 2015). Uticaj temperature zavisi od uslova nastajanja lokalnih padavina, dok je sezonski uticaj vezan za promjenu temperature sa promjenom godišnjih doba.

Uticaj nadmorske visine je povezan sa promjenom temperature, odnosno sa procesom kondenzacije, koja se dešava kada sa porastom nadmorske visine opada temperatura. Posmatrano na globalnom nivou, na konačni sastav izotopa, uticaj nadmorske visine je manji od uticaja geografske širine (Siegenthaler i Oeschger, 1980).

Uticaj količine i intenziteta padavina najviše se vidi u tropskim područjima u periodima jakih kiša, kada je moguće iz sata u sat pratiti smanjivanje vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ (Gedzelman i sar., 2003).

1.3.4. Globalna linija meteorske vode (GMWL)

U cilju vršenja karakterizacije izotopskih razlika padavina, na globalnom i regionalnom nivou, zajednički su radili Globalna mreža izotopskog sastava padavina (*Global Network for Isotopes in Precipitation – GNIP*), razvijena u okviru Međunarodne agencije za atomsku energiju (*International Atomic Energy Agency – IAEA*), i Svjetska metrološka organizacija (*World Meteorological Organization – WMO*). U cilju izotopskog monitoringa padavina vršene su analize mjesečnih uzoraka padavina. Na početku svog rada (1961) mreža je počela sa 151 stanicom padavina, a ubrzo je dostigla maksimum od oko 220 stanica (1963–1964). Kroz istoriju postojanja, GNIP je brojala preko 1000 stanica za posmatranje (IAEA/WMO).

Craig (1961) je analizirao oko 400 uzoraka vode rijeka, jezera, kiše i snijega sa različitih geografskih lokacija. Otkrio je da svi podaci, osim onih iz jezera, leže duž linije koja je definisana jednačinom:

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10 \dots\dots\dots \text{Jednačina 2}$$

Jednačina 2 postaje poznata kao Globalna linija meteorske vode (engl. *Global Meteoric Water Line*, GMWL), koja prati izotopski sastav prirodnih voda porijeklom iz atmosferskih padavina i bez uticaja površinskog isparavanja (Gourcy i sar., 2005), te predstavlja srednju vrijednost velikog broja Lokalnih linija meteorske vode (LMWL). Lokalna linija meteorske vode (engl. *Local Meteoric Water Line*, LMWL) predstavlja se regresionom jednačinom između $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka padavina na određenom području i razlikuje se od GMWL u vrijednostima nagiba i odsječka na y-osi. Različita geografska područja imaju različite vrijednosti nagiba i odsječka na y-osi, što zavisi od mnogih klimatskih uslova posmatranog područja. Razlike LMWL u odnosu na GMWL posljedica su varijacija klimatskih uslova (npr. temperature i relativne vlažnosti vazduha) i razlika u geografskim parametrima (različite nadmorske visine i geografske širine) područja s kojeg potiče padavina (Rozanski i sar., 1993; Mook, 2001).

U jednačini GMWL odsječak na y-osi ima vrijednost 10 i naziva se višak deuterijuma (*d excess*). Višak deuterijuma je u slaboj korelaciji sa geografskom širinom, ali prvenstveno zavisi od srednje relativne vlažnosti vazdušnih masa formiranih iznad površina okeana (Merlivat i Jouzel, 1979).

Višak deuterijuma (d) u izotopsku hidrologiju uveo je Dansgaard (1964), a određen je jednačinom:

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O} \dots \dots \dots \text{Jednačina 3}$$

Dansgaard (1964) je otkrio da izotopski sastav padavina kontinentalnih stanica sjeverne hemisfere prate Craig-ovu GMWL, ali da postoje značajna odstupanja podataka za padavine ostalih kontinenata i ostrvskih stanica. Ova odstupanja mogu se pripisati različitim metrološkim uslovima i procesima odgovornim za precipitaciju (Gourcy i sar., 2005).

Vrijednosti viška deuterijuma kreću se u opsegu od 0 do 20‰, ali mogu regionalno varirati tokom varijacija vlažnosti, brzine vjetrova i temperature površine mora za vrijeme primarnog isparavanja (Clark and Fritz, 1997).

Područje Mediterana je klasičan primjer rezervoara koji proizvodi vodenu paru sa visokom vrijednošću viška deuterijuma. Na osnovu izotopskog sastava padavina sa područja Mediterana definisane su linije meteorske vode za istočni Mediteran (engl. *Eastern Mediterranean meteoric water line*, EMMWL) (Gat i Carmi, 1970) i zapadni Mediteran (engl. *Western Mediterranean Meteoric Water Line*, WMMWL) (Celle-jeanton i sar., 2001).

$$\text{EMMWL: } \delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 22\text{‰} \dots \dots \dots \text{Jednačina 4}$$

$$\text{WMMWL: } \delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 13,7\text{‰} \dots \dots \dots \text{Jednačina 5}$$

Višak deuterijuma na području Mediterana mijenja se od 22‰ na istoku do 14‰ na zapadu, što je posljedica povećanja uticaja atlantskih vazdušnih masa na zapadnom području Mediterana (Mance, 2014). Vrijednosti viška deuterijuma manje od 10‰ ukazuju na proces sekundarnog isparavanja (na primjer isparavanje prilikom padanja kiše u toploj i suvoj atmosferi) (Araguas-Araguas i sar., 2000). Vrijednosti viška deuterijuma oko 10‰ karakteristične su za padavine koje potiču sa Atlantskog okeana.

Lokalna linija izvorske vode (LSWL – *Local Spring Water Line*) i Lokalna linija površinske vode (LSRWL – *Local surface water line*) predstavljaju se regresionom jednačinom između $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ izvorske i površinske vode, respektivno, uzorkovanim na određenom području istraživanja.

2. PREGLED LITERATURE

Karstne izdani su vrlo kompleksni sistemi, zbog čega predstavljaju stalni izazov za različite nauke (hidrologiju, hidrogeologiju, hidrohemiju, fiziku, biologiju, ekologiju i dr.).

Zbog svoje kompleksnosti, određivanje granica slivnog područja, kao i samog slivnog područja izvora u karstu, zahtijeva multidisciplinarni pristup, a time i usku saradnju istraživača iz različitih oblasti i upotrebu kombinovanih metoda istraživanja. Bakalowicz (2005) i Hartmann i sar. (2014) kao osnovne metode u istraživanju karstne izdani navode hidrodinamičke, hidrohemijske i izotopske metode.

U toku procesa tečenja podzemnih voda karstnih sistema dolazi do varijacija hidrohemijskog i izotopskog sastava, koje su uslovljene interakcijama vode sa stijenama karstnih terena, kao i procesom miješanjem voda. Zahvaljujući upotrebi različitih metoda istraživanja, od kojih su neke posebno prilagođene karakteristikama karsta, razumijevanje tih procesa stalno se unapređuje (White, 1988; Ford i Williams, 2007; Bakalowicz 2005; Goldscheider i Drew, 2007. i dr.).

Hidrohemijski sastav podzemnih voda pruža informacije o minerološkom sastavu stijena karstne izdani: npr. vode koje prolaze kroz izdan izgrađenu od krečnjaka i dolomita bogate su kalcijumom, magnezijumom i bikarbonatima; sadržaj magnezijuma je dobar indikator vremena zadržavanja vode u podzemnim terenima; odnos Mg/Ca je koristan indikator vremena zadržavanja vode (Plummer, 1977; Plummer i sar., 1978; Edmunds & Smedley, 2000; Fairchild i sar., 2000; López-Chicano i sar., 2001; Batiot i sar., 2003a; McMahon i sar., 2004; Moral i sar., 2008).

Hemija voda u karstu, kao i vremenske i prostorne varijacije koncentracija osnovnih jona, veoma su važni za razumijevanje hemijskih i fizičkih procesa koji su pod uticajem geoloških promjena, klime i antropogenih aktivnosti (Gibbs, 1970). Mnogi autori su istraživali odnos hidrohemijskih procesa i fizičkih karakteristika karstnih terena

(Bakalowicz, 1994; Vaute i sar., 1997; Petelet i sar., 1998; Perrin i sar., 2003a; Perrin i sar., 2003b; Barbieri i sar., 2005). Uočene vremenske varijacije u hemiji podzemnih voda obično u vezi sa fizičkim karakteristikama karstne izdani i karbonatne propustljivosti.

Istim temama bavili su se autori: Coplen i sar., 2000; Leibundgut i sar., 2009; Moeck i sar., 2017 navodeći da zaštita i održivo upravljanje podzemnim vodama u karstnim područjima zahtijeva ispitivanje procjene prihranjivanja, bazirano na adekvatnom razdvajanju područja prihranjivanja i pravilnoj upotrebi različitih prirodnih ili vještačkih geohemijskih i izotopskih obilježivača.

Istraživanja stabilnih izotopa u karstnim područjima vrše se decenijama, sa ciljem razumijevanja procesa prihranjivanja (Greene, 1997; Kohfahl i sar., 2008; Vandenschrick i sar., 2002), miješanja vode u rezervoarima vode (Long i Putnam, 2004; Maloszewski i sar., 2002; Perrin i sar., 2003a; Schwarz i sar., 2009), interakcije između podzemnih i površinskih voda (Katz i sar., 1997), procjene srednje visine prihranjivanja (Barbieri i sar., 2005; Charideh i Rahman, 2007; Mandić i sar., 2008) i određivanja porijekla vode u karstu (Andreo i sar., 2004; Einsiedl i sar., 2009).

Istraživanja izotopskog odnosa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ u atmosferskim padavinama, podzemnim, izvorskim i površinskim vodama sprovode se decenijama u zemljama u regionu, o čemu postoje mnogobrojni publikovani radovi. Ukoliko se osvrnemo samo na sprovedena istraživanja stabilnih izotopa padavina, podzemnih i površinskih voda na području Dinarida, onda najznačajnije mjesto zauzimaju istraživanja na području Hrvatske i Slovenije, koja su i najmnogobrojnija. Prva mjerenja stabilnih izotopa kiseonika i vodonika u padavinama u Zagrebu obavljena su 1976. godine, dok su mjerenja u Ljubljani otpočela 1981. godine. O višedecenijskim mjerenjima izotopskog sastava padavina, podzemnih voda i površinskih voda na području Slovenije i Hrvatske, izvještavali su: Krajcar i sar., 1998; Urbanc i Jamnik, 1999; Vreča i sar., 2006; Vreča, Brenčič i Leis, 2007; Babinka i sar., 2007; Ogrinc i sar., 2008; Vreča i sar., 2008; Hunjak, Lutz i Roller-Lutz, 2013; Mance i sar., 2014; Trček i Leis, 2017; Mance, Lenac i Rubinić, 2017; Urbanc i Jamnik, 1998; Trček i Leis, 2017; Vreča, 2015; Doctor, Lojen i Hrovat, 2000.

O sadržaju stabilnih izotopa kiseonika i vodonika u atmosferskim padavinama, podzemnim, izvorskim i površinskim vodama u regionu izvještavali su mnogi autori:

Longinelli i Selmo, 2003; Golobočanin i sar., 2007; Longinelli i sar., 2008; Giustini i sar., 2016; Calligaris i sar., 2018; Akiti i sar., 1989; Eftimi, 2009; Eftimi, Skende i Zoto, 2002; Šipka i sar., 1999; Barbieri i sar., 2005; Bono i sar., 2005; Carucci, Petitta, i Aravena, 2012; D'Amelio, Flora i Longinelli, 1994; Miljević i sar., 2008; Suwarman i sar., 2013; Dotsika, Lykoudis i Poutoukis, 2010; Sappa, Vitale i Ferranti, 2018; Zhao i sar., 2018.

U višedecenijskim istraživanjima stabilnih izotopa u padavinama, površinskim, podzemnim i izvorskim vodama, koja su sprovedena na području Italije, publikovano je preko 200 radova.

Veoma važna referenca, kada je riječ o izotopskom sastavu padavina, jeste Globalna mreža izotopa iz padavina (eng. *Global Network of Isotopes in Precipitation*, GNIP), razvijena u okviru Međunarodne agencije za atomsku energiju, u saradnji sa Svjetskom metrološkom organizacijom (*World Meteorological Organization*, WMO). GNIP baza podataka prikuplja podatke iz cijelog svijeta, zemalja koje su uključene u GNIP. S obzirom na to da se podaci prikupljaju počev od 1961. godine, ona danas predstavlja bazu sa veoma velikim brojem podataka i dostupna je svima.

3. PORIJEKLO VODE VODOIZVORIŠTA „MAREZA“ NA OSNOVU DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Znatan dio površine Crne Gore pripada prostoru Dinarida, sa brojnim ponorima, škrapama i vrtačama, i veoma često vrlo dubokim bazama karstifikacije. Dinaridi su izuzetno heterogena sredina, koja se može objasniti samo upotrebom velikog broja mjernih mjesta, kontinuiranog monitoringa i mjerenjem različitih parametara.

Na osnovu geološke građe terena, hidrogeoloških funkcija stijena i rezultata ispitivanja podzemnih voda, obilježavanjem nekim od obilježivača dolazi se do određenih zaključaka o pravcu i brzini kretanja podzemnih voda. Kao obilježivač može poslužiti bilo koji materijal ili svojstvo vode pomoću kojeg se mogu dobiti informacije o pravcu kretanja vode i materijala. U te svrhe koriste se prirodni i vještački obilježivači. Od prirodnih obilježivača u upotrebi su oni koji se već nalaze u vodi (stabilni izotopi), antropogena zagađenja (so za posipanje cesta) i fizičke karakteristike

vode (temperatura, elektroprovodljivost) (Goldscheider & Drew, 2007; Leibundgut i sar., 2009; Frangen, 2013).

Od vještačkih obilježivača najviše je u upotrebi natrijum-fluorescein (uranin), koji rastvaranjem u vodi ima najveći intenzitet fluorescencije od svih fluorescentnih boja. Nedostatak ovog vještačkog obilježivača jeste što se može koristiti samo za istraživanje kratkih i širokih podzemnih kanala, koji omogućavaju brzu infiltraciju padavina do izvora, dok stabilni izotopi vodonika i kiseonika daju uvid u funkcionisanje različitih karstnih podsistema (Dincer, 1985).

Dosadašnjim kompleksnim istraživanjima nisu prikupljeni sigurni podaci na osnovu kojih se može tvrditi o položaju i veličini terena koji je oblast prihranjivanja vodama izvorišta „Mareza“. Postoji nekoliko hipoteza o porijeklu izvorske vode vodoizvorišta „Mareza“. Prema jednoj od njih, vode potiču od rijeke Zete, koja protiče sjeveroistočno od Mareze. Prema drugoj hipotezi, vode potiču od rijeke Morače, koja protiče istočno od Mareze, dok je prema trećoj oblast prihranjivanja Mareze u planinskom, nenaseljenom prostoru, sjeveroistočno od Mareze (masiv kamenite planine Prekornice). Takođe, dosadašnjim istraživanjima nije utvrđeno da li se radi o jedinstvenoj izdani Mareze, koja egzistira kao jedinstvena tokom cijele godine, o izdani koja je u toku godine izdijeljena ili je možda riječ o više izdani koje ne komuniciraju međusobno.

Najveći broj prethodnih istraživanja baziran je na obilježavanju podzemnih voda upotrebom natrijum-fluoresceina na karstnim terenima sliva Skadarskog jezera. Ova istraživanja, u cilju utvrđivanja smjerova i brzine kretanja podzemnih voda, kao i sliva vodoizvorišta „Mareza“, su mnogobrojna. I pored niza izvedenih bojenja, još uvijek su hipotetične granice između pojedinih slivnih područja u karstu Crne Gore.

U svojim radovima Radulović (1989) i Radulović i Perović (2003) prikazuju polazne lokacije istraživanja, kao i rezultate procesa obilježavanja podzemnih voda natrijum-fluoresceinom:

- Istraživanjem u vodonosniku Daljam – Velje brdo utvrđeno je da prostori oko Grba i Daljma, koji se nalaze iznad vodoizvorišta „Mareza“, ne pripadaju zoni hranjenja izvorišta;
- Na Svinjogojskom ponoru u Zorskom lugu (Bjelopavlička ravnica), odmah iznad Mareze, izvršena su istraživanja 1971. godine. Pojava obilježivača utvrđena je na izvoru

„Kraljičino oko“, nedaleko od Mareze. Istraživanja su iste godine ponovljena nekoliko puta, sa različitim količinama obilježivača, pri čemu se obilježivač uvijek pojavljivao na istom izvoru („Kraljičino oko“);

- U pijeometrijskoj bušotini iznad Daljma, Velje brdo, zapadno od utvrđenih podzemnih tokova Zorski lug – Kraljičino oko, 1972. godine, izvršeno je upumpavanje vode sa obilježivačem, pri čemu se obilježena voda pojavila na „Kraljičinom oku“. Time je potvrđeno da zone Daljma i Zorskog luga ne pripadaju zoni hranjenja vodoizvorišta „Mareza“;
- Obilježavanjem u bunaru kod Svinjogojske stanice u Zorskom lugu, izvedenim 1974. godine, utvrđena je pojava vode u blizini vodoizvorišta „Mareza“ („Kraljičino oko“), ali ne i na samom izvorištu;
- Nizu istraživanja može se pridodati i obilježavanje voda na Velikom ponoru Bjelopavličke Ponikvice, ali se obilježivač nije pojavio na Marezi, čime se i ovo područje isključuje kao prostor hranjenja vodoizvorišta „Mareza“;
- Prostor planine Garač ne pripada slivu vodoizvorišta „Mareza“ jer je nivo isticanja podzemnih voda u Oraškoj jami, ispod Garča, niži od nivoa isticanja vode na Marezi.

Kada je riječ o upotrebi prirodnih obilježivača, primarno mjesto zauzimaju stabilni izotopi kiseonika i vodonika. U literaturi ne postoje podaci izotopskog sastava atmosferskih padavina na području Crne Gore, dok je istraživanje izotopskog sastava izvorskih, površinskih i podzemnih voda na karstnom području Crne Gore opisano u radu Horaček i sar., 2019. Istraživanje je sprovedeno u novembru 2011. godine, na 16 izabраниh lokacija u blizini grada Podgorice, glavnog grada Crne Gore, i bazirano je na podacima: dva uzorka na vodoizvorištu „Mareza“ (jedan izvor i uzorak sabirnog voda sa dotokom vode iz ≈ 20 izvora na vodoizvorištu „Mareza“), tri uzorka na vodoizvorištu „Bolje sestre“, dva uzorka bunara u blizini Podgorice (selo Grbavci), četiri uzorka izvorske voda (izvori Obošničko, Glava Zete, Zavrh i Vranjske njive), četiri uzorka riječne vode (Morače (dva uzorka), Cijevne i Zete), kao i jedno vještačko jezero (Slano), na kome se nalazi hidroelektrana. Mjerenje su vršena na austrijskom Institutu za tehnologiju (AIT), u Tulnu, a $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti jednog izvora na vodoizvorištu „Mareza“ iznosila su: $-7,95\%$ za $\delta^{18}\text{O}$ i $-46,5\%$ za $\delta^2\text{H}$. U uzorku rijeke Zete izotopski sastav je iznosio: $-7,67\%$ za $\delta^{18}\text{O}$ i $-45,3\%$ za $\delta^2\text{H}$. Oba uzorka su uzorkovana dana 3.

11. 2011. godine. Autori smatraju da se na osnovu sprovedenih analiza isključuje mogućnost da je voda izvora Mareze u ispitivanom periodu poticala iz rijeke Zete (Horaček i sar., 2019).

U literaturi postoje mnogobrojni radovi bazirani na fizičko-hemijskim i hidrogeološkim istraživanjima rijeke Zete i izvorskih voda vodoizvorišta „Mareza“: Filipović, 1975; Vulović i sar., 2005; Dević i sar., 2012; Krivokapić i sar., 2013; Vujošević, 2013; Dević i Filipović, 2013; Blagojević i sar., 2014; Sekulić i Radulović, 2016.

3.1. Problemi trenutnog stanja

Imajući u vidu da se izvorište koristi za vodosnabdijevanje 60% stanovništva Podgorice, određivanje slivnog područja je od izuzetnog značaja za bezbjedno upravljanje ovim vodnim resursom, koje podrazumijeva zaštitu vode od potencijalnih zagađivača. Od početka iskorišćavanja izvorišta „Mareza“ do danas, kvalitet vode je izuzetan, sa povremenim problemima pojave mikrobiološkog opterećenja. Problem se prevazilazi strogim nadzorom kontinuiranog procesa automatskog hlorisanja vode prije distribucije potrošačima. Takođe, u periodu obilnih padavina dolazi do povećanja mutnoće vode.

Ovi problemi su karakteristični i česta pojava kod izvorskih voda karstnih terena. Međutim, zbog nepoznavanja slivnog područja i cirkulacije vode koja na svom putu mijenja hidrohemijske karakteristike, nemoguće je sa sigurnošću objasniti ove pojave, a u isto vrijeme definisati druge eventualne rizike koje je potrebno držati pod kontrolom.

4. RADNE HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

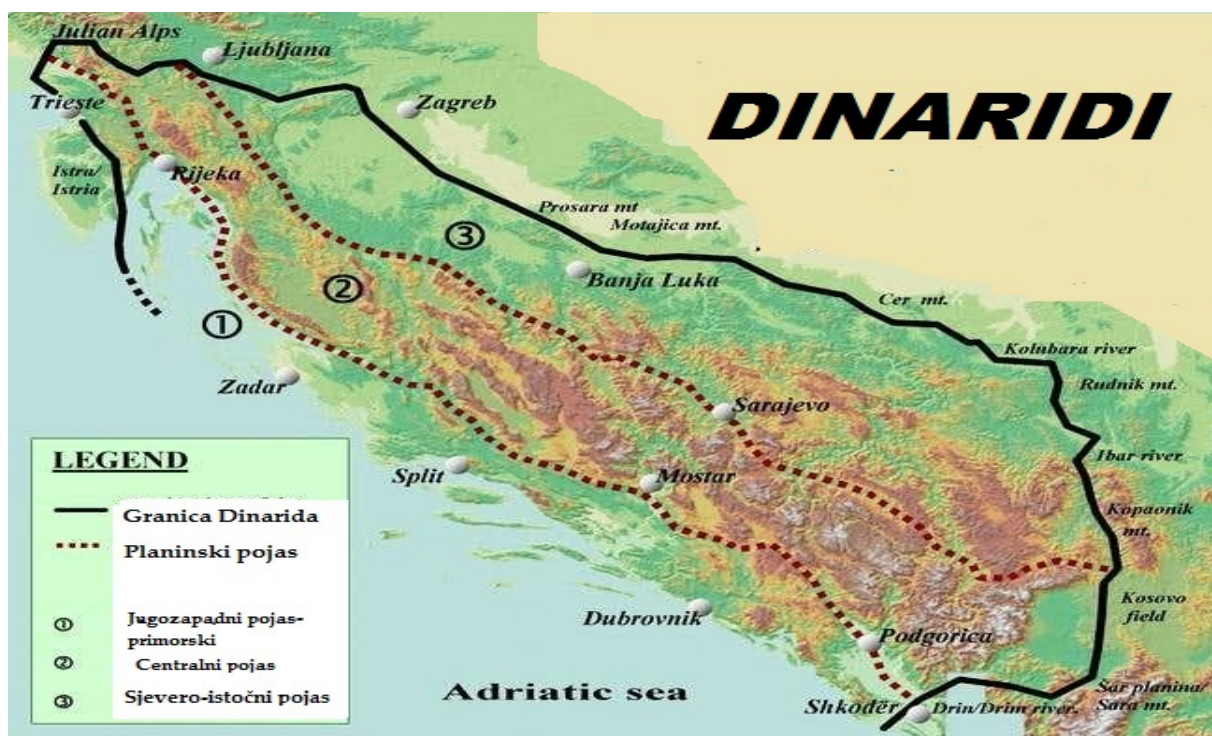
Hipoteze na kojima se temeljilo istraživanje glase:

1. Analizom izotopskog sastava $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ moguće je utvrditi da li su četiri izvora na vodoizvorištu „Mareza“ istog porijekla;
2. Izotopske analize stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ u vodama izvorišta, rijeci Zeti i atmosferskim padavinama, zajedno sa hemijskih analizama, pokazuju prihranjivanje karstnog vodonosnika Mareze vodom rijeke Zete.

5. MATERIJAL I METOD RADA

5.1. Područje istraživanja

Karst Crne Gore pripada jugoistočnim Dinaridima. Dinaridi predstavljaju izduženi orogeni pojas, koji je paralelan sa Jadranskim morem, a proteže se od Italije na sjeverozapadu (oblast Carso u okolini Trsta), kroz Sloveniju, Hrvatsku, Bosnu i Hercegovinu, Crnu Goru, do Albanije na jugoistoku, spajajući se karbonatnim lancem u Srbiji i Makedoniji (Slika 3). Karakterišu ga velika karstna polja i doline stvorene stalnim tokovima ili rijekama ponornicama.



Slika 3. Granice Dinarida i unutrašnja podjela u tri paralelna pojasa; preuzeto sa <https://www.dinarskogorje.com/planine.html>

Dominantno učešće u građi terena Crne Gore imaju karbonatne stijene, predstavljene krečnjacima, dolomitičnim krečnjacima i dolomitima, koje izgrađuju preko 60% njene teritorije. U ovim stijenama došao je do punog izražaja proces karstifikacije, što se manifestuje kroz brojne površinske i podzemne karstne oblike,

složene i specifične hidrogeološke odnose i pojave, posebno u karstnim poljima i primorskom karstu (Vlada CG, 2015).

Područje istraživanja obuhvata dvije oblasti u centralnom dijelu Crne Gore, koje pripadaju basenu Skadarskog jezera: vodoizvorište „Mareza“ i veći dio donjeg toka rijeke Zete, od Slapa na rijeci Zeti, nizvodno kroz Bjelopavličku ravnicu, do naselja Rogami, neposredno prije ulivanja u rijeku Moraču (Slika 4).



Slika 4. Područje istraživanja sa prikazima mjernih mjesta uzorkovanja padavina (SZ, VM), izvorskih voda (KVO, KPV, KO, KLj) i rijeke Zete (SZ, ZR)

Bjelopavlička ravnica je jedini saobraćajni koridor između dva najveća grada u Crnoj Gori: Podgorice i Nikšića. Vodoizvorište „Mareza“ i rijeku Zeta razdvaja Velje brdo, koje je sastavljeno od propusnog krečnjaka.

Vodoizvorište „Mareza“ se nalazi na 50 km razdaljine od Jadranskog mora, 20 km od Skadarskog jezera i 8 km od Podgorice. Asfaltni put ga povezuje sa Podgoricom

prema jugoistoku, a magistralni put Nikšić–Podgorica prema zapadu. Izvorište se sastoji iz više izvora (oko 30), od kojih su tri kaptirana („Velje oko“, „Oko“ i „Pod vrбом“) i koriste se za vodosnabdijevanje 60% stanovništva grada Podgorice, dok je na jednom nekaptiranom izvoru („Ljeskovac“) planirana izgradnja fabrike za proizvodnju flaširane vode. Izvorište se nalazi u blizini grada Podgorice, ali zemljište uglavnom pripada opštini Danilovgrad. Njegova eksploatacija je počela prije 65 godina. Kote isticanja voda se kreću od 26 mnm, gdje je izgrađena glavna kaptaza za zahvatanje vode – kaptaza „Velje oko“, do 32,68 mnm (nekaptirani izvor „Ljeskovac“). Istočno od izvorišta nalazi se naselje Novo Selo, dok se sjeverozapadno nalazi selo Daljam. Sjeveroistočno od izvorišta teče rijeka Zeta, a sa istočne strane teče rijeka Morača.

Rijeka Zeta nastaje od voda koje poniru u Nikšićkom polju i izbijaju u blizini Slapa Zete, odakle teče do mjesta ulivanja u rijeku Moraču, koja se uliva u Skadarsko jezero. Ukupna dužina rijeke iznosi 85 km i ima dva toka: gornji i donji. U rijeku Zetu se stalno ili povremeno ulivaju manji i povremeni vodotoci i izvori. Površina sliva rijeke Zete u profilu Danilovgrada iznosi 1215,8 km², a ukupan sliv rijeke Zete ima površinu od 1670 km². Dolina donje Zete je odvojena na sjeveru od Nikšićkog polja planinom Budoš, na zapadu planinom Garač, na jugoistoku kod ušća prelazi u Skadarsko-podgoričku ravnicu, a sa istočne i sjeveroistočne strane granica je planina Prekornica. Na krajnjem jugoistoku nalazi se Velje brdo, koje razdvaja rijeku Zetu od izvorišta „Mareza“.

5.2. Geološke, geomorfološke, hidrološke i hidrogeološke karakteristike područja istraživanja

Teren i okolinu izvorišta „Mareza“ u osnovi izgrađuju gornjokredni i kvartarni sedimenti. Gornjokredne sedimente, koji izgrađuju sjeverno i sjevernoistočno zaleđe Mareze, predstavljaju krečnjaci i dolomitini krečnjaci. Prisustvo krečnjačkih dolomita i čistih dolomita je rijetko.

Kvartarni sedimenti (stijene), zastupljeni između Lužnice i Daljma i u dolinskom dnu rijeke Zete, izgrađuju pretežno pijeskovi, supijeskovi i sugline, a u dolinskom dnu rijeke Zete i čiste gline (Radulović i Perović, 2003). Kvartar južno od Mareze sličan je onima u dolini rijeke Zete. Tereni oko izvorišta su tipično karstni, a karakterišu ih škrape,

muzge, jame i pećine. Po obodu tih krečnjačkih terena javljaju se ponori, sa povremenim gutanjem voda, stalna i povremena karstna vrela. Tereni izgrađeni od karbonatnih, veoma poroznih i vodopropusnih stijena izvorišta „Mareza“ pripadaju tipičnim hidrogeološkim kolektorima i rezervoarima slobodnih podzemnih voda, u kojima je prisutna prostorna i vodom bogata karstna izdan (Radulović i Perović, 2003). Generalni smjer kretanja toka Mareze je od sjevera prema jugu (Radulović i Perović, 2003), dok je tok rijeke Zete sjeverozapad–jugoistok. Donji tok rijeke Zete duži je i bogatiji vodom od gornjeg toka, sa prosječnom širinom korita 45–50 m i najvećom širinom od 90 m na području Slapa. Prema podacima HMZCG, vodostaji i protoci donjeg toka rijeke Zete kreću se u opsegu 60–1296 cm i 4,68–577 m³/s, respektivno. Donji tok rijeke Zete na svom putu do ulivanja u rijeku Moraču prima nekoliko stalnih i privremenih pritoka, od kojih je najznačajnija Sušica.

5.3. Klimatske karakteristike područja istraživanja

Na području Podgorice vlada izmijenjena sredozemna klima sa toplim i suvim ljetima i hladnim zimama. Srednja godišnja količina padavina iznosi 1544 mm, srednja dnevna temperatura 16,4°C, maksimalna 40,7°C, a minimalna je -4,6°C. Prosječan broj kišnih dana je 118, a jak vjetar duva otprilike tokom 60 dana. Podgorica je karakteristična po izrazito vrelim ljetima tokom jula i avgusta, kada temperature vazduha prelaze 40°C. Ljetnjih dana, u kojima temperatura vazduha dostiže ili prelazi granicu od 25°C, ima oko 135. Najviša zabilježena temperatura iznosila je 45,8°C, izmjerena u avgustu 2007. godine. Snijeg je veoma rijedak u Podgorici.

U području rijeke Zete dominantan je uticaj blago modifikovane mediteranske klime, sa dugim, vrelim i suvim ljetima, dok su zime relativno blage i kišovite. Temperatura je tokom januara niža od primorskih mjesta na približno istoj geografskoj širini, dok su temperature u toku ljeta veće. U dolini rijeke Zete prodire uticaj Jadranskog mora sa srednjom godišnjom temperaturom vazduha koja se kreće oko 15°C. Najviše temperature su od juna do avgusta, a najniže od decembra do februara. Prosječna godišnja količina padavina kreće se oko 2.000 mm. Sniježni pokrivač je mali, sa prosjekom oko 10 cm godišnje, dok je maksimalni izmjereni pokrivač iznosio 53 cm. Najveće količine padavina izlučuju se u novembru i decembru, kada se i javljaju najveći

vodostaji, koji plave i ugrožavaju područje oko rijeke. Za poplave je najvažniji podatak učestalost padavina i količina koja se izluči u kratkom vremenskom periodu.

5.4. Mreža mjernih mjesta izvorskih voda, rijeke Zete i kolektora padavina

U toku jednogodišnjeg istraživanja, kroz 22 serije uzorkovanja, prikupljena su 74 uzorka izvorske vode, 37 uzoraka riječne i 21 uzorak mjesečnih padavina.

Padavine su sakupljane kao kumulativne mjesečne padavine, na dvije lokacije: SZ (Slap Zete) i VM (vodoizvorište „Mareza“) (Slika 4). Metrološke stanice Danilovgrad i Podgorica, Zavoda za hidrometeorologiju i seizmologiju Crne Gore (ZHMS), čiji su podaci korišćeni za pregled klimatskih uslova u toku istraživanja, nalaze se na bliskim koordinatama sa koordinatama mjernih mjesta kolektora padavina (SZ, VM) (Tabela 1).

Tabela 1. Geografska širina, dužina i visina kolektora padavina (SZ i VM) i metroloških stanica Podgorica i Danilovgrad

Lokacija	Geografska širina (N) (°)	Geografska dužina (E) (°)	Nadmorska visina (mm)
SZ	42,36	19,04	38
VM	42,45	19,20	32
Metrološka stanica Danilovgrad	42,55	19,1	53
Metrološka stanica Podgorica	42,43	19,28	49

Uzorkovanje vode za fizičko-hemijske i izotopske analize vršena su na: 4 (četiri) lokacije na vodoizvorištu „Mareza“ (kaptaže – KPV, KVO, KO, KLj); 2 (dvije) lokacije na rijeci Zeti (SZ – Slap Zete, ZR – mjerno mjesto u naselju Rogami); dvije lokacije kolektora padavina (SZ – Slap Zete, VM – vodoizvorište „Mareza“) (Slika 4). Uzorci izvorskih voda iz kaptaza uzorkovani su minimum jednom mjesečno, kao i uzorci rijeke Zete. Mjerno mjesto ZR nalazi se približno 20 km nizvodno od mjernog mjesta SZ.

Na početku istraživanja (februar 2017), za fizičko-hemijske i izotopske analize vode, uzorkovana su i 4 (četiri) uzorka vode iz bunara koji se nalaze u dolini rijeke Zete.

Uzorci bunarske vode su analizirani, ali rezultati su odbačeni, kao i dalje uzorkovanje na tim mjernim mjestima. Riječ je o bunarima koji dugi niz godina nisu bili u upotrebi, a nalaze se na dubinama približnim nivou vode rijeke Zete. Voda je imala karakteristike stajace vode i kao takva nije imala učinak na dalja istraživanja.

6. ANALITIČKE METODE

Na uzorcima vode korišćene su sljedeće metode ispitivanja:

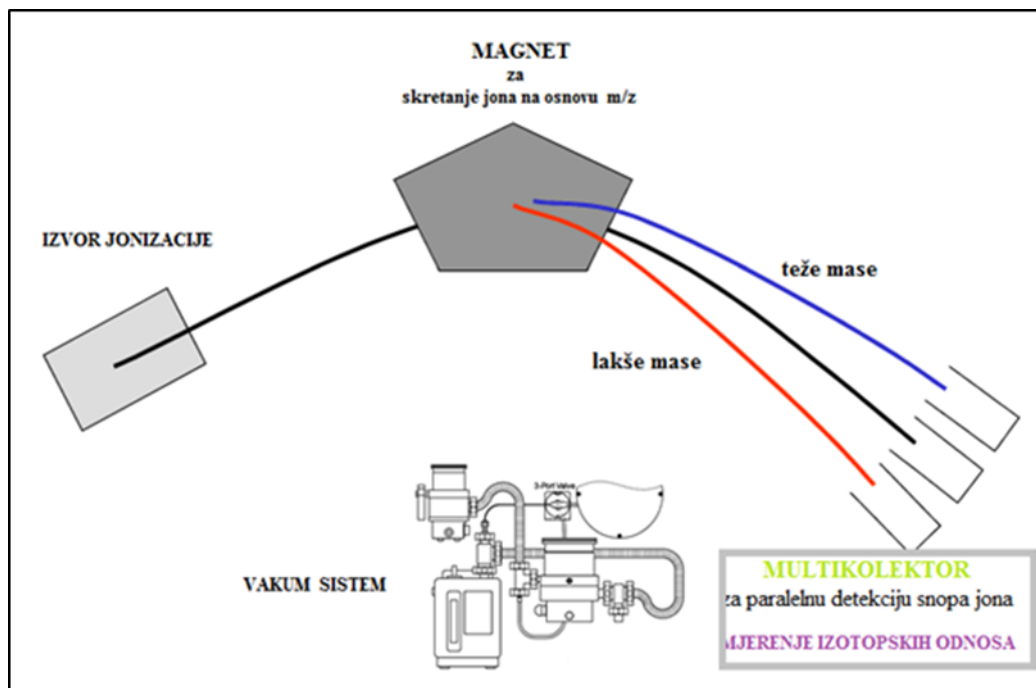
- Masena izotopska spektrometrija u cilju određivanja izotopskog odnosa stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$,
- Jonska hromatografija za određivanje anjona u uzorcima vode,
- ICP-OES – indukovano kuplovana plazma – optičko emisiona spektrometrija za određivanje tragova metala u uzorcima vode,
- Elektrohemijske metode.

6.1. Teorijske osnove mjerenja IRMS

IRMS (engl. *isotope ratio mass spectrometer*) instrumentima se određuju odnosi težeg i lakšeg izotopa u gasovima: odnos $^2\text{H}/^1\text{H}$ se određuje za gas H_2 , a odnos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ određuje za CO_2 .

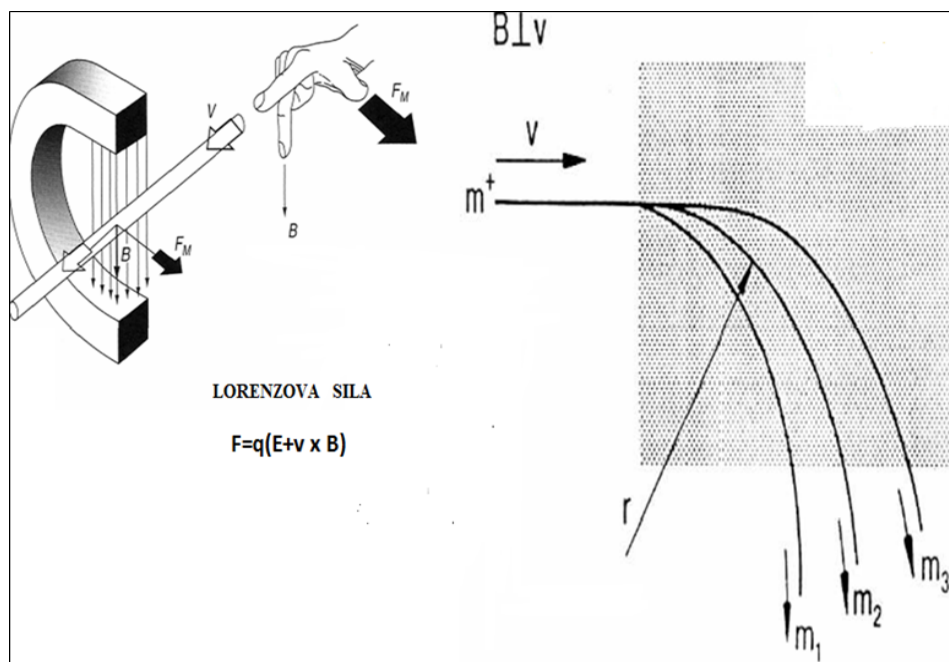
Osnovni djelovi IRMS (Slika 5) su:

- izvor jonizacije,
- magnetni analizator i
- detektorski sistem za mjerenje izotopskih odnosa.



Slika 5. Šematski prikaz IRMS

Gas ulazi u jonizacionu komoru, gdje se jonizira pomoću brzih elektrona (Slika 5). Pozitivni joni se izdvajaju, ubrzavaju visokim naponom i ulaze u magnetno polje, koje je normalno na pravac putanje. U magnetnom polju (Slika 6), usljed djelovanja Lorenzove sile (Jednačina 6), put jona postaje kružni, radijus kružne putanje zavisi od mase i naelektrisanja, a teži joni imaju veći radijus.



Slika 6. Princip rada magnetnog polja masenog spektrometra

Lorentzova sila:

$$F = qU \times B \dots\dots\dots \text{Jednačina 6}$$

Magnetna sila je konstantna, djeluje normalno na brzinu čestice i prouzrokuje kružno kretanje, pa djeluje kao centripetalna sila (Jednačina 7):

$$F = mv^2 / r = BqU \dots\dots\dots \text{Jednačina 7}$$

Kada imamo pozitivno naelektrisan jon q^+ , mase m , koji se giba u ravni brzinom U , u magnetnom polju normalnom na tu ravan, rezultatna sila je normalna na magnetno polje B i U , te uzrokuje kružnu putanju jona radijusa r . Na ovaj način dobijamo razdvajanje po odnosu mase i naelektrisanja.

Na kraju kružnih putanja postavljeni su Faradayevi kolektori, u kojima joni oslobađaju svoje električno naelektrisanje, pa se takva električna struja može mjeriti vrlo precizno. Iz odnosa struja u kolektorima određuje se odnos stabilnih izotopa mjerenog uzorka (Hunjak, 2015).

Istovremeno mjerenje jonskih struja jedan je od načina osiguranja visoke preciznosti, jer se istovremenim mjerenjem poništavaju fluktuacije jonskih struja uzrokovane promjenama temperature, nestabilnostima elektronskog snopa itd. (Brand, 2004).

6.2. Određivanje izotopskog odnosa stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$

Odnos izotopa se predstavlja kao količnik odnosa težeg izotopa elementa u odnosu na lakši izotop elementa (npr. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), a izračunavanje δ vrijednost vrši se prema Jednačini 1 (vidi poglavlje 1.3.2.).

6.3. Karakteristike IRMS

Mjerenje $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u uzorcima vode i padavina vršeno je u laboratoriji za masenu spektrometriju, na Odsjeku za znanost o okolišu (Department of Environmental Sciences), Instituta „Jožef Stefan“. Laboratorija je opremljena masenim spektrometrom izotopskih odnosa, Finnigan MAT Delta plus IRMS (engl. *isotope ratio*

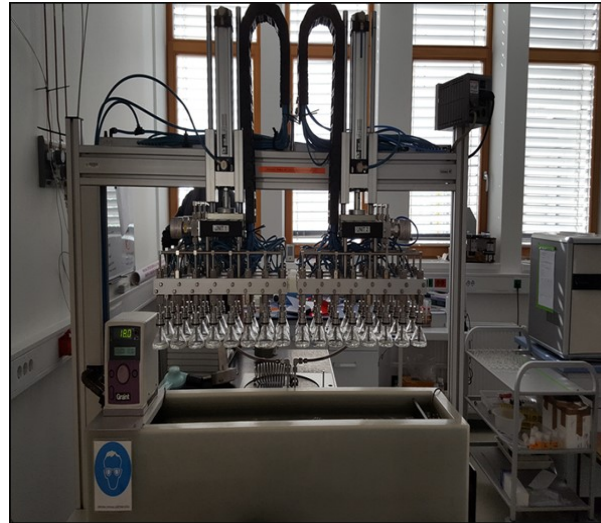
mass spectrometer), povezanim sa dvije periferne jedinice: uravnoteženja (eng. *HDOeq 48 equilibration unit*) i dvostrukog ulaza (eng. *Dual Inlet*). IRMS je povezan sa programskom opremom ISODAT™ NT2.0 za određivanje izotopskog sastava vodonika $\delta^2\text{H}$ i kiseonika $\delta^{18}\text{O}$ u uzorcima izvorske i površinske vode u padavinama.



Slika 7. Laboratorija za masenu spektrometriju, Odsjek za znanost o okolišu, Institut „Jožef Stefan“

Izotopski odnos $^2\text{H}/^1\text{H}$ se određuje za H_2 gas, dok se izotopski odnos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ određuje za CO_2 sa modifikovanom metodom ekvibracije po Epsteinu i Mayedi (1953) za kiseonik i Horita i sar. (1989) za vodonik.

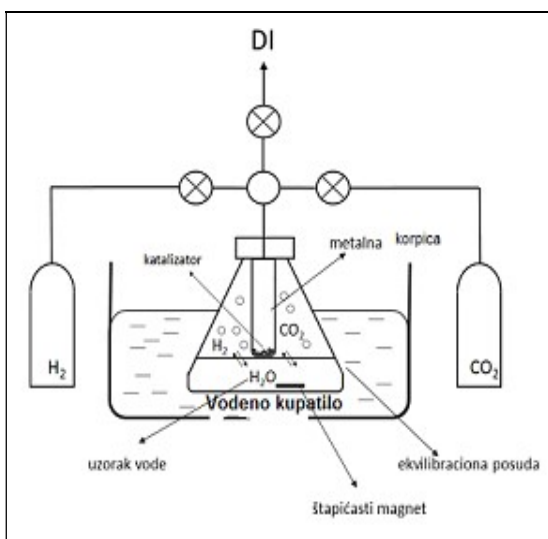
Postupak pripreme vode za mjerenje započinje pipetiranjem 3 ml vode u staklenu ekvibracijsku posudu, u koju se zatim umeću štapićasti magnet i Pt katalizator. Štapićasti magnet se u toku uravnoteženja sistema CO_2 -voda okreće i na taj način ubrzava izmjenu izotopa kiseonika između tečnosti i gasa. Pt katalizator služi za ubrzanje procesa uravnoteženja sistema H_2 -voda.



Slika 8. Ekvilibracijska jedinica sa ekvilibracijskim posudama prije uranjanja u vodeno kupatilo

Bez prisustva katalizatora i miješanja vode pomoću štapićastog magneta proces uravnoteženja bio bi vrlo dugotrajan (Horita i Kendall, 2004).

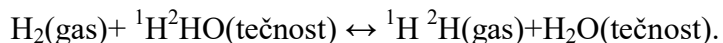
Staklene ekvilibracijske posude, njih ukupno 48, pričvršćuju se na otvore na ekvilibratorskoj jedinici, a zatim uranjaju u vodeno kupatilo, u kojem ostaju do završetka mjerenja. Budući da izotopsko frakcionisanje zavisi od temperature, potrebno je da temperatura sistema bude vrlo stabilna, što se osigurava održavanjem konstantne temperature vode u kupatilu od $(18 \pm 0,05)^\circ\text{C}$.



Slika 9. Šematski prikaz ekvilibracijske posude uronjene u vodeno kupatilo (lijevo, preuzeto od Mance, 2014) i u toku rada (desno)

Iz svih 48 ekvilibracijskih posuda istovremeno se ispumpava vazduh, nakon čega se u njih uduvava gas H_2 .

Uravnoteženje sistema između gasa i vode ($H_2 - H_2O$) odvija se kroz reakciju:

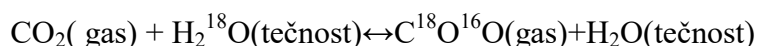


Proces uravnoteženja iznosi 7200s (2 časa), nakon čega se gas upušta u varijabilnu zapreminu jedinice dvostrukog ulaza, predviđenu za uzorke.

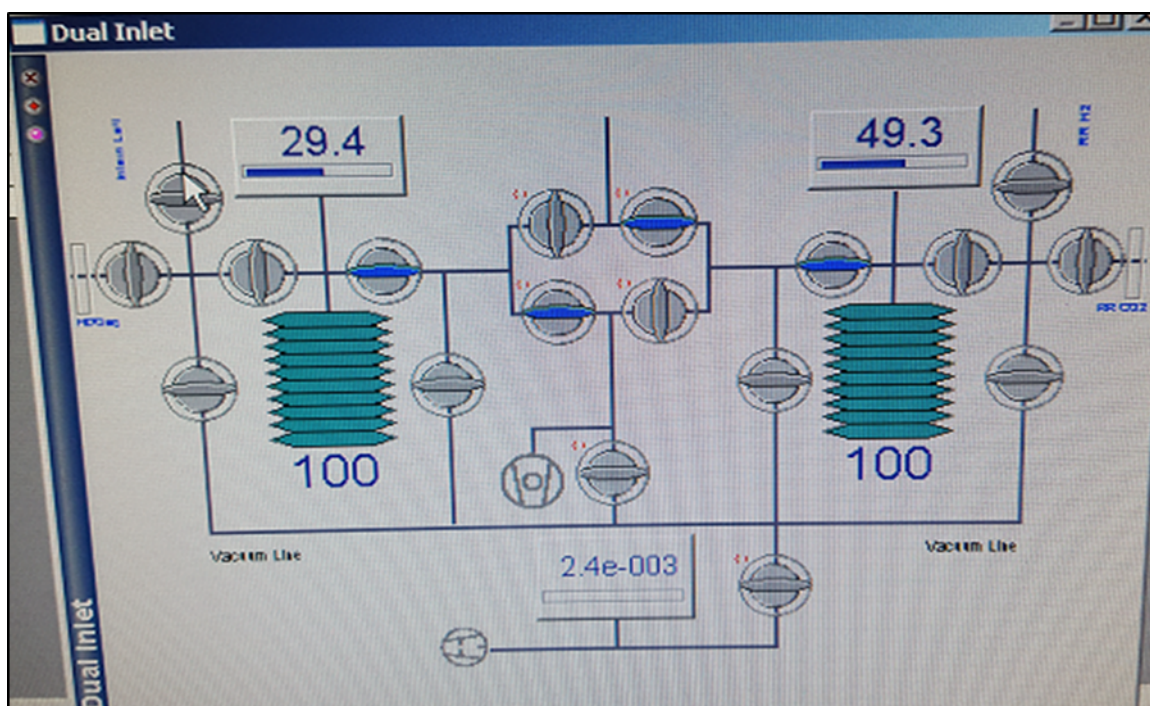
Gas na putu od ekvibratorske jedinice do jedinice dvostrukog ulaza prolazi kroz cijev uronjenu u etanol i biva ohlađen do $-55^\circ C$. Na ovaj način se vrši eliminacija vode iz gasa, čime se osigurava da u jedinicu dvostrukog ulaza ulazi čisti gas.

Nakon mjerenja vodonika slijedi ispumpavanje preostalog gasa iz ekvilibracijskih posuda i uduvavanje gasa CO_2 .

Uravnoteženje sistema između gasa i vode ($CO_2 - H_2O$) opisano je reakcijom:



Nakon isteka vremena uravnoteženja, koje iznosi 21600s (6 časova), gas se upušta u varijabilnu zapreminsku jedinicu dvostrukog ulaza.



Slika 10. Prikaz rada jedinice dvostrukog ulaza

Jedinica dvostrukog ulaza omogućuje uvođenje gasa u jonski izvor, u kojoj se nalaze skladišta za gas dobijen metodom uravnoteženja i drugi za standardni gas (Slika 9, lijevo). Upotrebom jedinice dvostrukog ulaza omogućuje se naizmjenično mjerenje gasa nepoznatog izotopskog sastava i standardnog gasa. Prispojni ventil naizmjenično pušta gasove u jonski izvor masenog spektrometra. Skladišta za gasove imaju promjenljivu zapreminu, koja se za vrijeme mjerenja podešava tako da se osiguraju jednaki intenziteti signala, bez obzira na to iz kojeg skladišta gas dolazi.

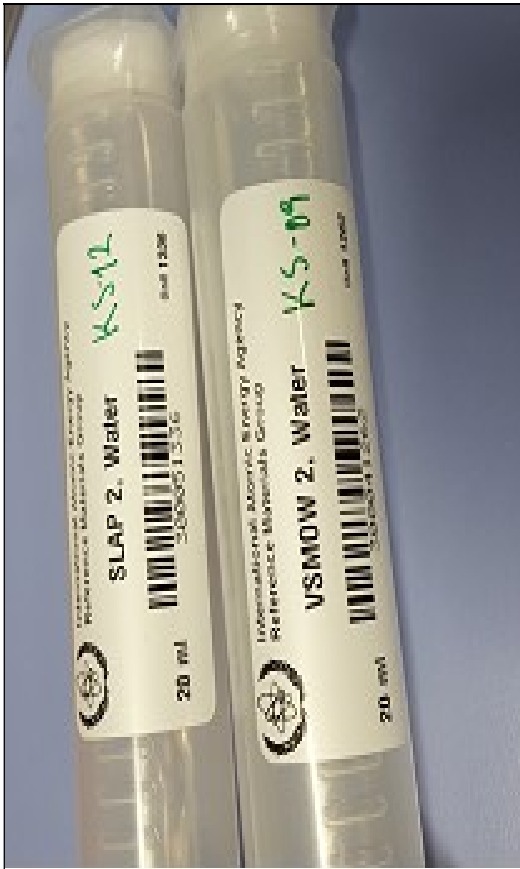
Mjerenje izotopskog odnosa u gasu za analizu u odnosu na izotopski odnos u standardnom gasu minimizira uticaj mogućih nestabilnosti instrumenta (nelinearnosti, uticaj promjena temperature na električne komponente, promjene jačine magnetnog polja i sl.) na rezultate mjerenja, čime se osigurava visoka preciznost (Brand, 2004).

Poželjno je da gas dobijen metodom uravnoteženja i standardni gas imaju uporediv izotopski sastav (Prosser, 1993). Standardni gasovi upotrijebljeni za uravnoženje su H₂ (IAEA) i CO₂ (Messer 4.5).

6.3. Referentni materijali

U analizama izotopskih odnosa $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ uzoraka vode na vodoizvoru „Mareza“, rijeke Zete i na padavinama korišćeni su sljedeći referentni materijali:

- međunarodni referentni standardi VSMOW2 i SLAP2 – primarni standardi za kalibraciju laboratorijskih referentnih materijala (IAEA, vidi dodatak 1),
- za nezavisan nadzor, odnosno sprovođenje kontrole kvaliteta, korišćeni su referentni materijali umjereni prema VSMOW – SLAP skali: USGS 45; USGS 46 i USGS 47 definisanog izotopskog sastava (IAEA, vidi dodatak 1),
- laboratorijski referentni materijali (LRM): W-3869, W-3870 (W-45) i W-3871 umjereni prema međunarodnoj VSMOW – SLAP skali



Slika 11. Međunarodni referentni standardi VSMOW2 i SLAP2



Slika 12. Referentni materijali USGS (45,46,47)



Slika 13. Laboratorijski referentni materijali (LRM)

6.4. Međunarodni referentni standardi – primarni referentni standardi

Univerzalno usvojen kao referentni standard za varijacije stabilnih izotopa kiseonika i vodonika u prirodnim vodama bio je tkz. SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), koji je na osnovu samostalnog mjerenja po Epstein i Mayeda (1953) i Horibe i Kobayakawa (1960) procijenio Craig (1961). Izbor "mean" referentnog standarda okean čini se očiglednim za uzorke prirodnih voda, s obzirom na to da okean sadrži 98% vode koja je na površini Zemlje i ima prilično jedinstven stabilni izotopski sastav, pa stoga predstavlja logičko polazište za opisivanje procesa kruženja vode u prirodi. Međutim, ozbiljan nedostatak SMOW bio je taj što SMOW ne postoji više kao realan uzorak vode, pa se nije mogao koristiti za direktna kalibracijska mjerenja u laboratoriji. Craig je procijenio izotopski odnos SMOW kao:

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (1993.4 \pm 2.5)10^{-6} \text{ i}$$
$$\text{D}/\text{H} = (158 \pm 2)10^{-6}.$$

Priprema velikih količina uzorka vode, sa izotopskim sastavom što je moguće bliže sastavu SMOW, 1966. godine je povjerena prof. H. Craig-u, od strane Međunarodne agencije za nuklearnu energiju (IAEA). Ovaj uzorak vode je dobijen miješanjem destilovane vode okeana prikupljene sa Pacifika, jula 1967, sa malim količinama drugih voda, u cilju prilagođavanja izotopskog odnosa na željenu vrijednost. Taj uzorak vode je nazvan VIENNA–SMOW (skraćeno VSMOW). Sada je u cilju interkalibracije dostupan u IAEA u Beču.

Prema Craigovim mjerenjima, referentni standard VSMOW ima isti sadržaj ^{18}O kao i SMOW, ali je sadržaj deuterijuma manji za 0,2‰. Greške koje je naveo Craig iznose 0,02‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i 0,2‰ za δD (Gat i Gonfiantini, 1981).

Drugi standard koji se ranije koristio za interkalibraciju je SLAP (*Standard Light Antarctic Precipitation*), dobijen topljenjem leda sakupljenog 1967. godine na Plateau stanici, na Antartiku. Sadržaj ^{18}O i ^2H u ovom standardu je veoma nizak, uglavnom najnižih, ekstremno niskih vrijednosti za prirodne vode.

VSMOW je po definiciji nulta tačka za δ -skalu vodonika i kiseonika u vodi. Uvođenjem SLAP-a, kao drugog međunarodnog standarda, δ -skalom je obuhvaćen veliki raspon vrijednosti izotopskih odnosa (δ), što omogućuje poređenje podataka dobijenih u

laboratorijima, bez obzira na porijeklo uzoraka i na metode korišćene u njihovoj pripremi i analizi (Horita i Kendall, 2004; Mance, 2014).

Sve do 2007. godine VSMOW i SLAP su se koristili kao primarni standardi, kada su se nakon iscrpljenja njihovih zaliha počele koristiti njihove zamjene VSMOW2 i SLAP2.

VSMOW2 i SLAP2 su proizvedeni tako da imaju što bliže δ vrijednosti VSMOW-u odnosno SLAP-u.

VSMOW2 je 1999. godine pripremljen u laboratoriji IAEA, od tri odabrana uzorka sirovih voda, sakupljenih na sljedećim lokacijama: jezero Braćano, u blizini Rima (Italija), Galilejsko jezero (Izrael) i bunar u blizini Kaira (Egipat). Uzorci sirove vode odabrani su tako da budu dovoljno blizu po izotopskom sastavu VSMOW i pomiješani u odgovarajućim proporcijama da se dobije izotopski sastav smješe što bliže moguće VSMOW.

Izotopski sastavi sirove vode pažljivo su kalibrisani u pet odabranih laboratorija: IAEA Isotope Hydrology Laboratory, Beč, Austrija; USGS Reston Stable Isotope Laboratory, Reston, Virdžinija, USA; Center for Isotope Research, Groningen, Netherlands; GFZ Isotope Hydrology Laboratory, Neuherberg (sada Helmholtz Institute for Environmental Research Leipzig – Halle GmbH), Njemačka, i University of East Anglia Isotope Hydrology Laboratory, UK.

Na osnovu izračunatog izotopskog sastava, finalno gravimetrijsko miješanje tri uzorka izvedeno je na IAEA, u posebno konstruisanim velikim kontejnerima za proizvodnju 300 litara VSMOW2. Poslije nekoliko sati miješanja vrši se punjenje staklenih ampula u količini od 20 ml, koje se distribuiraju laboratorijama kao primarni referentni standardi.

SLAP2 je pripremljen u IAEA laboratoriji 2006. godine, od četiri odabrana uzorka snijega/leda sa Antarktika. Nakon kalibracije četiri uzorka u laboratoriji IAEA u Beču vrši se miješanje 280 l standarda SLAP2 u kontejnerima od 300 l. Poslije miješanja, vrši se punjenje staklenih ampula u količini od 20 ml, koje se distribuiraju laboratorijama kao primarni referentni standardi.

Tabela 2. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ sa pripadajućom kombinovanom mjernom nesigurnošću međunarodnog referentnog materijala VSMOW2 i SLAP 2

IAEA naziv	Referentna vrijednost $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ ‰	Kombinovana standardna nesigurnost $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ ‰	Referentna vrijednost $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ ‰	Kombinovana standardna nesigurnost $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$ ‰
VSMOW2	0	0,3	0	0,02
SLAP2	-427,5	0,3	-55,5	0,02

6.5. Referentni materijali i laboratorijski referentni materijali

U toku mjerenja izotopskog odnosa javlja se mogućnost frakcionisanja, odnosno promjene izotopskog sastava. Uticaji frakcionisanja poništavaju se primjenom principa identičnog tretmana uzoraka nepoznatog izotopskog sastava i standarda čiji je izotopski sastav poznat (IT princip – Werner i Brand, 2001).

Za sprovođenje IT principa koriste se referentni standardni materijali i laboratorijski standardi definisanog sastava stabilnih izotopa kiseonika i vodonika, izraženi kao δ vrijednosti prema VSMOW–SLAP skali.

U istraživanju su korišćeni referentni standardni materijali USGS 45 – *Biscayne Aquifer Drinking Water*, USGS 46 – *Ice core water*, USGS47 – *Lake Louise Drinking Water*, sa $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ (Tabela 3, vidi Dodatak 1).

Tabela 3. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ Referentnih standardnih materijala prema VSMOW–SLAP

OZNAKA LRM	$\delta^2\text{H}$ VSMOW-SLAP	$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW-SLAP
USGS 45	$-10.3 \pm 0.2\text{‰}$	$-2.238 \pm 0.006\text{‰}$
USGS46	$-235.8 \pm 0.4\text{‰}$	$-29.80 \pm 0.02\text{‰}$
USGS47	$-150.2 \pm 0.3\text{‰}$	$-19.80 \pm 0.01\text{‰}$

Za primjenu principa identičnog tretmana upotrebljavaju se i laboratorijski referentni materijali (LRM). Pripremanje i mjerenje LRM i uzoraka vrši se na isti način,

pod istim uslovima odvijanja reakcije. Na taj način, frakcionisanje uzoraka je uporedivo sa frakcionisanjem LRM. Na osnovu δ vrijednosti LRM, koji su izračunati mjerenjem prema standardnom gasu i poznatih kalibrisanih δ vrijednosti izraženih prema VSMOW–SLAP, dobija se kalibracioni pravac, prema kojem se izračunavaju δ vrijednosti uzoraka prema VSMOW–SLAP (Tabela 4).

Tabela 4. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ Laboratorijskih referentnih materijala – VSMOW–SLAP

OZNAKA LRM	$\delta^2\text{H}$ VSMOW–SLAP	$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW–SLAP
W-3869	$2,5 \pm 0,7\text{‰}$	$-0,36 \pm 0,04\text{‰}$
W-3870 (W-45)	$-9,12 \pm 0,04\text{‰}$	$-60,6 \pm 0,7\text{‰}$
W-3871	$-148,1 \pm 0,7\text{‰}$	$-19,73 \pm 0,02\text{‰}$

Laboratorijski referentni materijali (LRM) su uzorci vode koji su pripremljeni u laboratoriji i koriste se za redovnu kalibraciju IRMS. LRM su homogenog izotopskog sastava koji se ne mijenja u vremenu. Sa njima se obezbjeđuje sledljivost rezultata i upotrebljavaju se svakodnevno. Odabir LRM prilikom analize je takav da pokriva područje uzoraka za analizu.

U laboratoriji Instituta „Jožef Stefan“ u svakodnevnoj upotrebi su tri LRM, koja su proizvedena od:

- morske vode sa Strunjana, koja je nakon uzorkovanja destilovana: W-3869,
- destilovane vodovodne vode, koja je uzorkovana u Rektorskom centru: W-3870 (W-45), a koristi se kao kontrolni uzorak,
- uzoraka snijega sa Kranjske gore, koji je otopljen, zatim profiltriran: W-3871.

Za čuvanje laboratorijskih referentnih materijala koriste se burad od nerđajućeg čelika, zapremine 25 l, pod pritiskom azota, u skladu sa preporukama IAEA. Na taj način se sprečava isparavanje vode iz buradi, odnosno izmjena izotopskog sastava vode. Za rutinske analize, kako bi se spriječila kontaminacija, jednom nedjeljno, LRM se puni u staklene boce zapremine 100 ml. Svakodnevno, prije početka analize, iz staklenih boca se uzima neophodna količina LRM za analizu. Provjera LRM vrši se jednom godišnje.

U laboratoriji se upotrebljava program LIMS (eng. *Laboratory Information Management System for Light Stable Isotopes, US Geological Survey, Reston VA, USA*) čime se uzorcima dopisuju LIMS oznake za analizu vode (Tabela 5).

Tabela 5. Dodijeljene LIMS oznake za analizu

Uzorak	LIMS oznaka uzorka	LIMS oznaka LRM
Morska voda sa Strunjana	W-44	W-3869
Destilovana voda iz vodovoda (Reaktorski centar)	W-45	W-3870
Snijeg sa Kranjske gore	W-46	W-3871

Prilikom pripreme sekvence za analizu, na svakih šest uzoraka postavljaju se po dva referentna materijala. Izgled jedne sekvence za analizu serije uzoraka vode i padavina, izvršene u martu 2018. godine, prikazan je u Tabeli 6.

Tabela 6. Sekvenca za mjerenja serije uzoraka vode i padavina (mart 2018. godine)

	Linija 1	LIMS oznaka	Identifikacija uzorka	Linija 2	LIMS Oznaka	Identifikacija uzorka
1	1-1	W-3869		4-1	W-3869	
2	1-2	W-3871		4-2	W-3871	
3	1-3	W-11947	i18-391	4-3	W-11947	i18-391
4	1-4	W-11948	i18-392	4-4	W-11948	i18-392
5	1-5	W-11949	i18-393	4-5	W-11949	i18-393
6	1-6	W-11950	i18-394	4-6	W-11950	i18-394
7	1-7	W-11951	i18-395	4-7	W-11951	i18-395
8	1-8	W-11952	i18-396	4-8	W-11952	i18-396
9	2-1	W-3869		5-1	W-3869	
10	2-2	W-45		5-2	W-45	
11	2-3	W-11953	i18-397	5-3	W-11953	i18-397
12	2-4	W-11954	i18-398	5-4	W-11954	i18-398
13	2-5	W-11955	i18-399	5-5	W-11955	i18-399
14	2-6	W-11956	i18-400	5-6	W-11956	i18-400
15	2-7	W-11957	i18-401	5-7	W-11957	i18-401
16	2-8	W-11958	i18-402	5-8	W-11958	i18-402
17	3-1	W-3871		6-1	W-3871	
18	3-2	W-49	USGS-45	6-2	W-51	USGS-47
19	3-3	W-11959	i18-403	6-3	W-11959	i18-403
20	3-4	W-11960	i18-404	6-4	W-11960	i18-404
21	3-5	W-110961	i18-405	6-5	W-110961	i18-405
22	3-6	W-11943		6-6	W-11943	
23	3-7	W-3871		6-7	W-3871	
24	3-8	W-3869		6-8	W-3869	

6.6. Kalibracija i izračunavanja δ vrijednosti uzorka

Mjerenjem izotopskog sastava uzoraka pomoću IRMS dobijaju se neobrađene δ vrijednosti izmjerene prema standardnom gasu.

Na osnovu rezultata mjerenja prvo se vrši izračunavanje srednje vrijednosti i standardne devijacije četiri mjerenja H i O primarnog standarda i LRM. Po završetku mjerenja izvodi se normalizacija, uz pomoć dva izmjerena i definisana kalibracijska standarda, prema formuli:

$$\delta\text{LRM} = \delta\text{RM1}_{\text{def}} + [(\delta\text{LRM}_{\text{izm}} - \delta\text{RM1}_{\text{izm}}) \times ((\delta\text{RM1}_{\text{def}} - \delta\text{RM2}_{\text{def}}) / (\delta\text{RM1}_{\text{izm}} - \delta\text{RM2}_{\text{izm}}))]$$

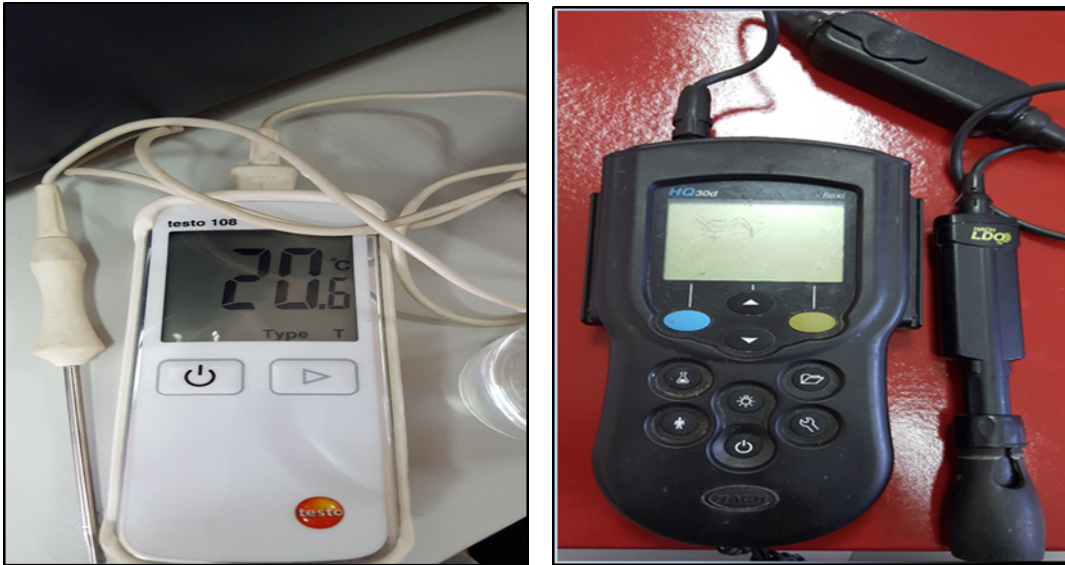
gdje je: LRM – uzorak laboratorijskog referentnog materijala kojem želimo odrediti izotopski sastav; RM1 je VSMOW2; RM2 je SLAP2; *def* je definisana vrijednost; *izm* je izmjerena vrijednost. Izmjerene δ vrijednosti izražavaju se prema VSMOW skali, upoređujući sa kalibrisanim izmjerenim vrijednostima (u dvije tačke) prema W3869 i W3871, upotrebom LIMS softvera.

6.7. Procedure uzorkovanja, čuvanja i mjerenja uzoraka za analizu

Uzorkovanje vode za analizu stabilnih izotopa vršeno je u skladu sa procedurama uzorkovanja u izotopskoj hidrologiji (IAEA, *Sampling procedure for isotopes hydrology*).

Uzorci vode za analizu odnosa stabilnih izotopa kiseonika i vodonika sakupljani su u HDPE (*high-density polyethylene*) bočicama sa duplim čepom, zapremine 50 ml. Prilikom svakog uzorkovanja vodilo se računa da bočica za uzorak bude potpuno potopljena u vodi i da prvi čep bude čvrsto zatvoren ispod nivoa vode, sa ciljem minimiziranja prisustva vazduha u uzorku. Filtriranje uzoraka vode nije vršeno.

Na mjestu uzorkovanja vršeno je mjerenje nekoliko fizičkih parametara: temperatura vode i vazduha, pH vrijednost i sadržaj kiseonika. Mjerenje temperature vršeno je digitalnim etaloniranim termometrom TESTO 108 (Slika 14, lijevo) prema metodi EPA 170.1. Mjerenje kiseonika vršeno je na HACH oksimetru (HQ 3d, Slika 14, desno) prema metodi ISO 5814:2013.



Slika 14. Terenski termometar (lijevo), terenski oksimetar (desno)

Uzorci vode za analizu stabilnih izotopa čuvani su u ormarima, na sobnoj temperaturi, do trenutka analize.

Uzorci vode za određivanje fizičko-hemijskih parametara sakupljeni su u ambalažu koja je definisana standardima ISO 5667-3 Uzimanje uzoraka, Zaštita uzoraka i rukovanje uzorcima vode. Poslije uzorkovanja, uzorci vode za analizu fizičko-hemijskih parametara transportovani su u frižideru sa rashladnom komorom, na temperaturi 4°C. Po prijemu u laboratoriju, uzorci za hemijska ispitivanja, do trenutka analize, čuvani su pod tačno definisanim uslovima, u zavisnosti od zahtijevanih parametara ispitivanja koji su definisani standardom ISO 5667-3:2013 Tehnike konzerviranja uzoraka za fizičko-hemijska ispitivanja (vidi Tabelu 18, Dodatak 2).

6.8. Uzorkovanje padavina

U cilju dobijanja pouzdanih podataka odnosa stabilnih izotopa u atmosferskim padavinama uzorkovanje je vršeno u skladu sa preporukama IAEA – Međunarodna agencija za nuklearnu energiju (eng. *International Atomic Energy Agency*).

Na području istraživanja postavljene su dvije stanice kolektora padavina: na Slapu rijeke Zete i na vodoizvorištu Mareza (Slika 15, 16). Mjesta za sakupljanje padavina izabrana su kako bi se omogućila stalna kontrola uzorka, zaštićena od vremenskih nepogoda i vandalizma.

Prikupljanje uzoraka padavina vršeno je na mjesečnom nivou. Na istim stanicama vršeno je i uzorkovanje vode.

Atmosferske padavine sakupljane su HDPE (*high density polyethylene*) kanisterima, preporučenim od strane IAEA, ispitanim na čvrstinu i konzistenciju za izotopska mjerenja poslije čuvanja od nekoliko mjeseci. Kanisteri za padavine su zapremine pet litara, pri čemu je na otvoru bio postavljen lijevak sa mrežicom za sprečavanje ulaska insekata iz okoline.

Kanisteri za prikupljanje uzoraka kiše postavljeni su na metalnoj konstrukciji, na jedan metar visine od zemlje. U kanisterima se nalazilo oko 100 ml parafinskog ulja za sprečavanje isparavanja uzorka.



Slika 15. Kolektor padavina na Slapu rijeke Zete (SZ)



Slika 16. Kolektor padavina na vodoizvorištu Mareza (VM)

Poslije skidanja mjesečnih padavina, vršeno je odvajanje vode od sloja parafinskog ulja, u lijevcima za odvajanje. Nakon odvajanja, uzorci su skladišteni na isti način kao i uzorci vode, u 50 ml HDPE bočicama sa dvostrukim čepom.

Na svakom mjesečnom uzorku padavina izvršeno je mjerenje pH i električne provodljivosti.

U periodu jedne hidrološke godine ukupno je prikupljeno 11 mjesečnih uzoraka atmosferskih padavina na Slapu rijeke Zete i 10 mjesečnih uzoraka padavina na

vodoizvoru „Mareza“. U martu 2018, na obje mjerne stanice izvršena je analiza na nedjeljnom uzorku padavina.

Analiza uzoraka padavina nije bila moguća zbog izostanka ili nedovoljne količine padavina za analizu u oktobru 2017. godine (na obje mjerne stanice) i junu 2017. godine (na vodoizvoru „Mareza“).

Do momenta analize $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ uzorci padavina su skladišteni u ormarima, zajedno sa uzorcima vode, na sobnoj temperaturi.

6.9. Druge analitičke metode primijenjene u istraživanju

Po prijemu u laboratoriju sa uzorcima vode se postupalo u skladu sa standardom ISO 5667-3 Kvalitet vode, Uzorkovanje vode, Zaštita uzoraka i rukovanje uzorcima vode. U istraživanju su primjenjivane standardne fizičko-hemijske metode ispitivanja kvaliteta vode:

- Jonske hromatografije za određivanje sadržaja hlorida, fluorida, fosfata, nitrata, nitrita i sulfata,
- Atomske emisije spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) za određivanje metala: kalcijuma, magnezijuma, natrijuma, kalijuma, silicijuma, gvožđa, mangana, kobalta, arsena, nikla, cinka,
- Spektrofotometrijske metode za određivanje amonijaka,
- Elektrohemijske za mjerenje pH, električne provodljivosti,
- Turbidimetrija za mjerenje mutnoće vode.

Fizičko-hemijska ispitivanja kvaliteta vode vršena su u laboratoriji „Vodovod i kanalizacija“ DOO Podgorica, akreditovanoj prema standardu ISO 17025. Metode koje su se koristile u istraživanju su standardne metode ispitivanja vode – APHA (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*), EPA metode (*Environmental Protection Agency*) i ISO metode (vidi Tabelu 19, Dodatak 2).

Sadržaji anjona: fluorida, hlorida, nitrata, nitrita, sulfata i fosfata određivani su metodom jonske hromatografije sa konduktometrijskim detektorom, DIONEX ICS 5000, prema metodi EPA 300.1. Aparat je povezan sa softverom za upravljanje i obradom podataka Cromeleon 6.8 (Slika 17).



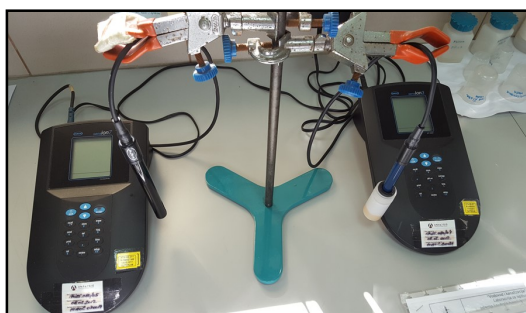
Slika 17. Jonski hromatograf, DIONEX ICS 5000, ViK Podgorica

Određivanje sadržaja metala vršeno je na atomskom emisionom spektrometru sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES) *Thermo Scientific*, iCAP 6000, prema metodi EPA 200.7 (Slika 18). Aparat je povezan na iTEVA program, koji je moćan i prilagodljiv program zasnovan na *Windows* okruženju. Služi za prijem, obradu i prikaz podataka i rezultata dobijenih iCAP spektrometrom.



Slika 18. ICP-OES *Thermo Scientific*, iCAP 6000, ViK Podgorica

Mjerenje pH vrijednosti, električne provodljivosti i mutnoće u laboratoriji vršeno je na pH metru, konduktometru i turbidimetru (Slike 19, 20). Mjerenja su vršena u skladu sa standardnim ISO metodama (vidi Tabelu 19, Dodatak 2). U istraživanju su, za potrebe sprovođenja kontrole kvaliteta ispitivanja (ispitivanje drugom metodom) vršena uporedna ispitivanja sadržaja nitrata, fosfata, sulfata i nitrita na UV/VIS spektrofotometru HACH LANGE DR 5000, na kojem su vršena i određivanja sadržaja amonijaka u svim uzorcima vode.



Slika 19. Laboratorijski pH metar
i konduktometar



Slika 20. Laboratorijski turbidimetar

6.10. Obrada rezultata mjerenja i korišćene statističke metode

Prikupljanje i statistička obrada eksperimentalnih podataka vršeni su u *Microsoft Excel* 2016 programu i sortirani su za dalju obradu.

Obrada podataka dobijenih rezultata mjerenja stabilnih izotopa vršena je upotrebom LIMS-a (*Laboratory Information Management System*). LIMS je program za evaluaciju i prihranu mjerenih uzoraka lakih stabilnih izotopa, baziran na *Microsoft Access-u*, razvijen u okviru geološkog instituta Sjedinjenih Američkih Država. Za određivanje povezanosti između vrijednosti varijabli korišćeni su linearna regresijska analiza, vremenski nizovi, korelacijski dijagrami i koeficijent korelacije.

Za opisivanje varijacija između rezultata ispitivanja korišćena je deskriptivna statistika sa mjerama: minimalna i maksimalna vrijednost, aritmetička sredina, medijana vrijednosti, raspon (opseg) vrijednosti, odstupanje, kao i grafičko i tabelarno prikazivanje osnovnih statističkih vrijednosti.

Za grafičko prikazivanje koncentracije jonskih vrsta u vodama rijeke Zete i izvorske vode Mareze korišćen je Piperov dijagram, koji je sastavljen od tri dijela: donji lijevi dijagram predstavlja katjone, donji desni predstavlja anjone, a između njih se nalazi dijagram koji predstavlja kombinaciju oba dijagrama. Ovaj dijagram je najprikladniji način za prikazivanje rezultata više analiza na istom grafiku, što može otkriti grupisanje određenih uzoraka vode i ukazati na njihovo porijeklo. Za izradu Piperovih dijagrama korišćen je softver *Groundwater chart* Američkog geološkog zavoda (*U.S. Geological Survey – USGS*), koji se može pronaći na službenim internet stranicama USGS-a (http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/GW_Chart/GW_Chart.html)

U tumačenju rezultata izotopskog sastava voda, u svrhu određivanja povezanosti između promjenljivih vrijednosti, korišćeni su linearna regresijska analiza, korelacijski dijagrami, koeficijent korelacije. Koeficijent korelacije r je vrijednost koja ukazuje na stepen korelacije između promjenljivih, pri čemu je korelacija podudarnost u varijacijama. Prema Coltonu (1974), tumačenje apsolutnog koeficijenta korelacije prikazano je u Tabeli 7 (Ažman i sar., 2006).

Tabela 7. Tumačenje apsolutnog koeficijenta korelacije

Koeficijent korelacije (r)	Povezanost između promjenljivih
0–0,25	nema
0,25–0,5	slaba
0,5–0,75	umjerena do dobra
0,75–1	dobra do izvrsna

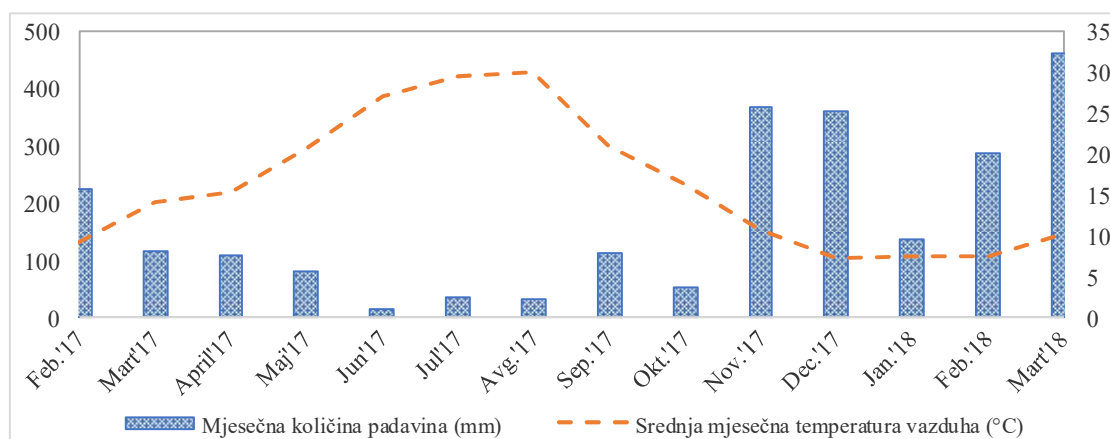
U obradi podataka korišćen je i kompjuterski program PHREEQC (verzija 3), razvijen od strane Američkog geološkog zavoda (USGS, <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>), koji služi za simulaciju hemijskih reakcija i transportnih procesa u prirodnoj ili zagađenoj vodi, u laboratorijskim eksperimentima ili u industrijskim procesima. Program je zasnovan na širokom spektru ravnotežnih reakcija između vode i minerala, jonskih izmjenjivača, površinskih kompleksa, čvrstih rastvora i gasova.

7. REZULTATI MJERENJA I DISKUSIJA

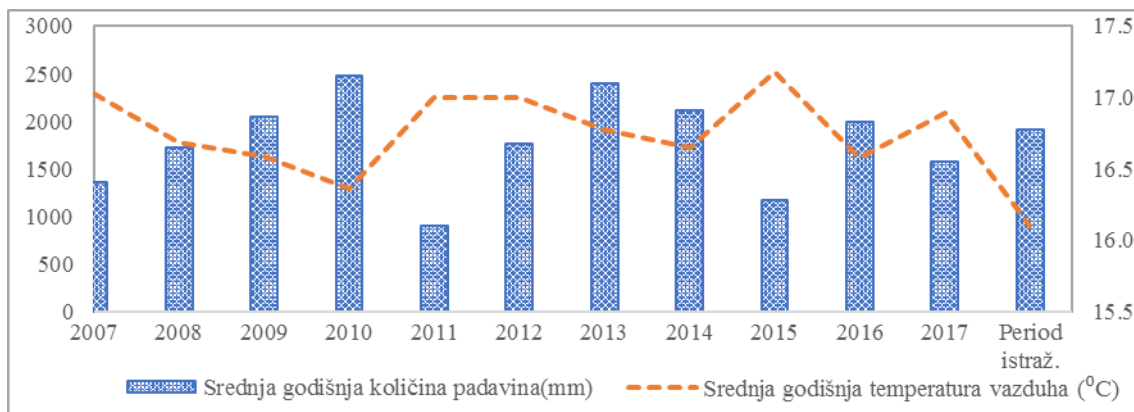
7.1. Meteorološke prilike u periodu istraživanja

Za interpretaciju vremenskih nizova izotopskog sastava izvorskih voda Mareze, rijeke Zete i atmosferskih padavina neophodno je poznavati meteorološke prilike na području istraživanja. U radu su korišćeni podaci Hidrometeorološkog zavoda Crne Gore, na meteorološkim stanicama Danilovgrad i Podgorica. Ove dvije stanice su jedine stanice na području istraživanja, pri čemu je stanica Danilovgrad veoma blizu Slapa Zete, dok je metrološka stanica Podgorica na 5 km udaljenosti od vodoizvorišta „Mareza“ (vidi Tabelu 1, Poglavlje 5.4).

Prema metrološkim podacima Instituta za hidrometeorologiju i seizmologiju Crne Gore (IHMS), srednje mjesečne temperature vazduha u periodu uzorkovanja (od februara 2017. do marta 2018. godine), u Podgorici, kretale su se između 7,3°C u decembru i 30°C u julu i avgustu (Slika 21). Podaci za Danilovgrad nisu kompletni, zbog prekida u mjerenjima HMZCG u periodu jun–oktobar 2017. Najniža dnevna temperatura vazduha zabilježena je u decembru (-3,3°C), a najviša u julu i avgustu (do 43°C). Prosječna godišnja temperatura (16,1°C) bila je nešto niža u odnosu na dugoročni period (2007–2018), kada je iznosila 16,8°C (Slika 22).



Slika 21. Mjesečna količina padavina i srednja mjesečna temperatura vazduha na metrološkoj stanici Podgorica



Slika 22. Srednja godišnja količina padavina i temperature vazduha u periodu istraživanja, za dugoročni period (2007–2017)

U periodu uzorkovanja u Podgorici, najveća ukupna mjesečna količina padavina zabilježena je u toku zimskog perioda, i iznosila je 460 mm (Slika 21). Ekstremni kišni periodi zabilježeni su u novembru 2017. godine (13. novembra – 114,5 mm i 30. novembra – 75,3 mm) i 3. februara 2018. godine (88 mm), što je prouzrokovalo povećane zamućenosti izvorske vode Mareze i rijeke Zete. Slična situacija zabilježena je i na području grada Danilovgrada. Najmanja količina padavina zabilježena je u toku ljetnjeg perioda (jun, jul i avgust (Slika 21)). U području istraživanja, za period istraživanja, ukupna godišnja količina padavina iznosila je 2153 mm za Danilovgrad i 1905 mm za Podgoricu. Ukoliko uporedimo podatke srednjih godišnjih količina padavina u posmatranom području u periodu istraživanja (1905 mm) sa podacima za dugoročni period (2007–2017) na istom području (1773 mm), uočićemo neznatna odstupanja (Slika 22).

7.2. Izotopski sastav padavina

Mjesečno prikupljanje padavina na području istraživanja vršeno je na dvije lokacije: Slap rijeke Zete i vodoizvorište „Mareza“. Na ove dvije lokacije vršeno je i uzorkovanje vode za analizu.

U periodu istraživanja prikupljeno je 11 mjesečnih uzoraka padavina na mjernoj stanici Slap Zete (SZ) i 10 uzoraka na vodoizvorištu „Mareza“ (VM). Usljed meteoroloških

prilika, u oktobru 2017. godine, na oba mjesta kolektora padavina, nisu prikupljene dovoljne količine padavina za analizu. Na vodoizvorištu „Mareza“, u junu 2017. godine, u kolektoru padavina sakupljene su male količine padavina, iz kojih ekstrakcija od sloja parafina nije bila izvodljiva. Dalja ispitivanja ovog uzorka padavina bila su neizvodljiva.

Na svakom mjesečnom uzorku padavina, prilikom skidanja kolektora padavina, vršena su mjerenja pH vrijednosti i električne provodljivosti (Tabela 8).

Tabela 8. Izmjerene vrijednosti pH i električne provodljivosti na mjesečnim uzorcima padavina

	Slap Zete		Vodoizvorište „Mareza“	
	pH	El. provodljivost	pH	El. provodljivost
Mart 2017	7,43	176,7	6,64	28,6
April 2017	7,03	43,6	7,03	29,3
Maj 2017	5,57	31,8	5,63	32,0
Jun 2017	4,84	2,27		
Jul 2017	5,58	38,0	5,6	89,0
Avgust 2017	6,0	19,0	6,0	17,0
Septembar 2017	7,91	17,09	7,06	24,0
Oktobar 2017				
Novembar 2017	6,14	15,5	6,13	26,6
Decembar 2017	5,69	39,7	5,62	26,7
Januar 2018	6,4	16,6	6,3	24,0
Februar 2018	6,8	22,8	6,91	29,2

pH vrijednost padavina kreće se u rasponu 4,84–7,91 na Slapu Zete i 5,62–7,06 na vodoizvorištu „Mareza“, što govori da su na području istraživanja padale alkalne kiše (pH>5,6), izuzev u junu 2017, kada je zabilježena minimalna pH vrijednost od 4,84 jedinice. Električna provodljivost na Slapu Zete i vodoizvorištu „Mareza“ kreće se u opsegu 2,27–176,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 17–89 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respektivno (Tabela 8). Varijacije električne provodljivosti su neznatne, izuzev u uzorku padavina sakupljenom u toku marta 2017, na Slapu rijeke Zete (176,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Na svim prikupljenim uzorcima atmosferskih padavina izvršena je analiza izotopskog sastava $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ (Tabela 9). U području istraživanja sniježne padavine su veoma rijetke, tako da se, u periodu istraživanja, uzorci padavina odnose samo na uzorke kiše.

Tabela 9. Izotopski sastav $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ mjesečnih padavina za period mart 2017 – februar 2018. godine na dvije stanice: Slap Zete (SZ) i vodoizvorište „Mareza“ (VM)

	SZ		VM	
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
mart '17	-4.37	-29.3	-6.14	-37.0
april '17	-5.50	-32	-4.82	-25.6
maj '17	-6.13	-44.8	-6.00	-43.1
jun '17	-3.82	-21.6	bez padavina	bez padavina
jul '17	-5.02	-31.1	-2.13	-10.8
avgust '17	-3.80	-21.5	-4.40	-25.1
septembar '17	-4.96	-29.1	-4.46	-26.8
oktobar '17	bez padavina	bez padavina	bez padavina	bez padavina
novembar '17	-5.63	-29	-5.25	-24.0
decembar '17	-6.71	-36.6	-6.81	-37.7
januar '18	-4.52	-20.6	-4.44	-19.2
februar '18	-8.89	-56.9	-9.09	-57.9

Izotopski sastav padavina u području istraživanja kreće se u opsegu od -9,09‰ do -2,13‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i od -57,9‰ do -10,8‰ za $\delta^2\text{H}$. Vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ padavina pokazuju sezonske varijacije tipične za kontinentalne stanice sjeverne hemisfere, sa negativnijim vrijednostima u zimskom periodu i znatno manje negativnijim u toku ljetnjeg perioda (Araguás–Araguás, 2000).

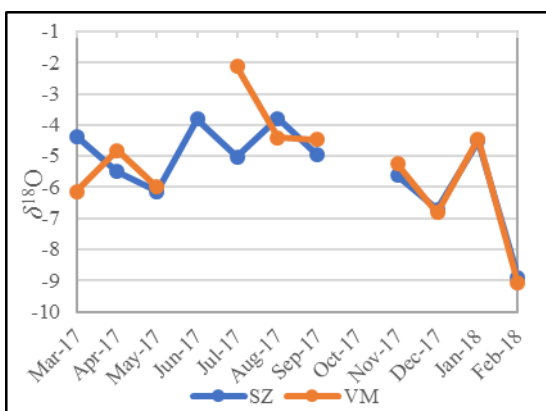
Izotopski sastav atmosferskih padavina na Slapu rijeke Zete (SZ), u periodu istraživanja, kreće se u opsegu od -8,89‰ do -3,8‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i od -56,9‰ do -20,6‰ za $\delta^2\text{H}$, dok se na vodoizvorištu „Mareza“ (VM) kreće od -9,09‰ do -2,13‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i od -57,9‰ do -10,8‰ za $\delta^2\text{H}$.

Za mjesečne uzorke padavina, najveće vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$, u periodu istraživanja, izmjerene su u julu 2017. godine, na mjernoj stanici VM (-2,13 i -10,8‰, respektivno) i na mjernoj stanici SZ u junu 2017. godine (-3,82 i -21,6‰, respektivno), kada je na VM izostala neophodna količina padavina za analizu. Najmanje vrijednosti, izmjerene u februaru 2018. godine, iznosile su: -8,89‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i -56,9‰ za $\delta^2\text{H}$ na SZ; -9,09‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i -57,9‰ za $\delta^2\text{H}$ na VM. U februaru 2018. godine temperature vazduha spuštale su se ispod 0°C, a u isto vrijeme zabilježene su i velike količine padavina (srednja

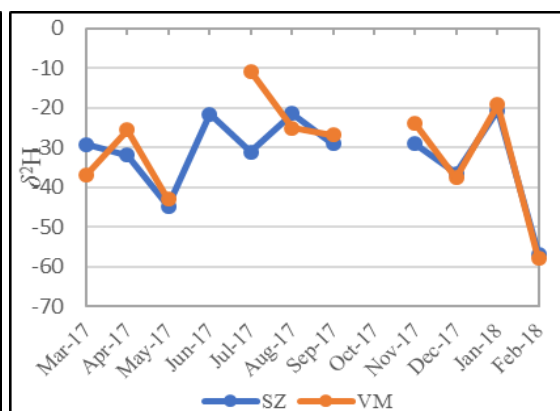
vrijednost temperature vazduha na području Podgorice iznosila je 7,4°C, dok je ukupna količina izlučenih padavina iznosila 284 l/m²). Kako su ovo bile prve analize izotopskog sastava padavina u Crnoj Gori, poređenje sa prethodnim godinama nije bilo moguće.

Period istraživanja od jedne godine suviše je kratak za određivanje linija meteorske vode, bilo da se radi o padavinama, izvorskim ili površinskim vodama. Kratkoročno posmatranje izotopskog sastava voda povlači za sobom izvjestan procenat nesigurnosti, koji može izazvati greške pri proračunu linija meteorskih voda i navesti na pogrešne zaključke. Za određivanje linija meteorskih voda (padavina, izvorskih i površinskih voda) neophodno je sprovesti istraživanje u trajanju od najmanje tri do pet godina. Iz naprijed navedenog razloga odnos $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ poslužio je za određivanje kratkoročnog trenda Lokalne linije meteorske vode (LMWL), Lokalne linije izvorske vode (LSWL) i Lokalne linije površinske vode (LSRWL), koje se mogu razlikovati od linija meteorskih voda, za istraživanje koje bi se sprovodilo u dužem (tri do pet godina) periodu posmatranja.

Sezonske promjene temperature i količine padavina utiču na izotopski sastav padavina, što se odražava na vremensku seriju $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ (slike 23, 24).

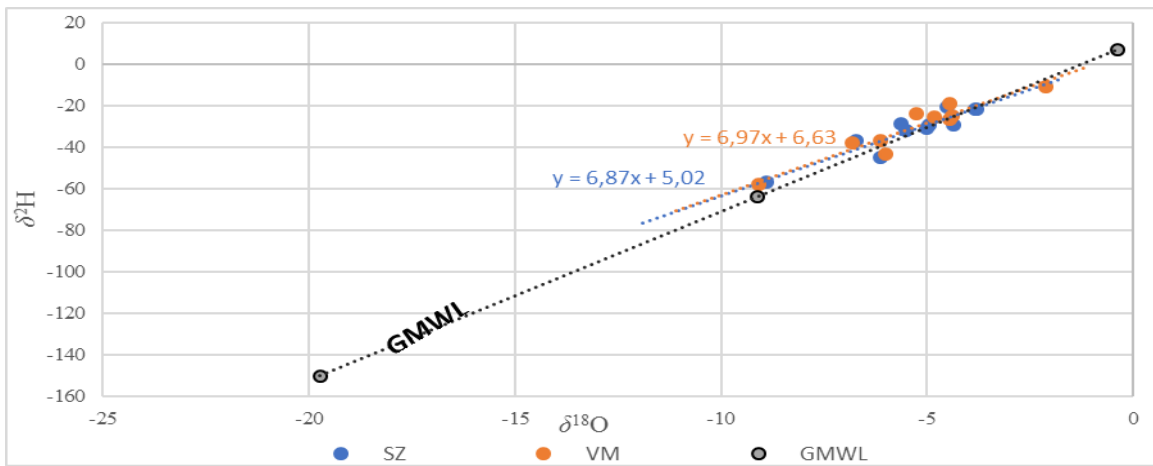


Slika 23. Vremenske serije $\delta^{18}\text{O}$ mjesečnih uzoraka padavina



Slika 24. Vremenske serije $\delta^2\text{H}$ mjesečnih uzoraka padavina

Na osnovu rezultata izotopskog sastava u mjesečnim padavinama, sakupljenim na obje mjerne stanice kolektora padavina (SZ i VM), izvršeno je određivanje Lokalnih linija meteorske vode SZ i VM, pojedinačno (Slika 25).



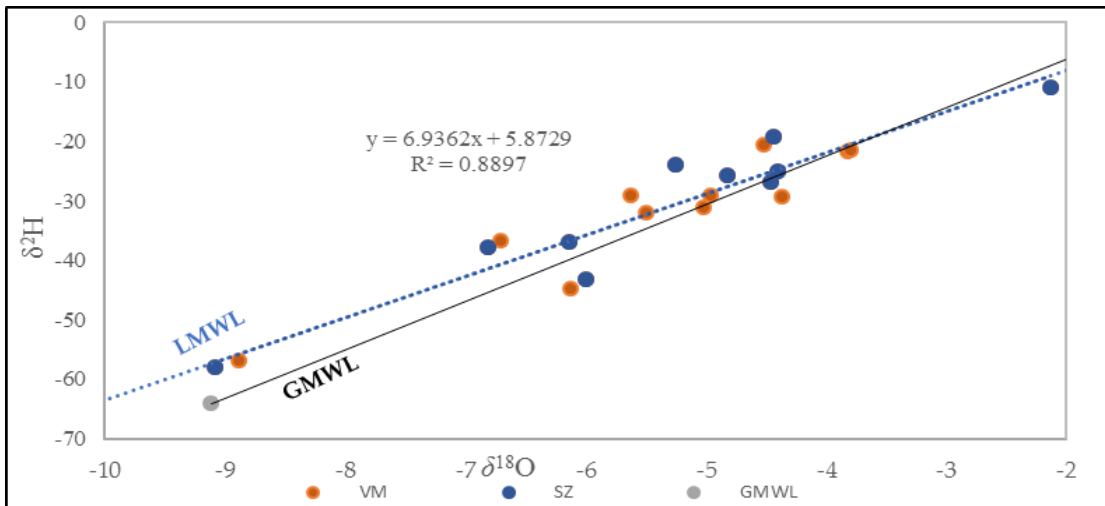
Slika 25. $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram mjesečnih uzoraka padavina sa istaknutim Lokalnim linijama meteorske vode za mjerne stanice SZ i VM, zajedno sa globalnom linijom meteorske vode (GMWL)

Lokalne linije meteorske vode (LMWL) za SZ i VM izračunate su na osnovu dobijenih podataka izotopskih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ mjesečnih padavina i imaju oblik:

Slap Zete (SZ): $\delta^2\text{H} = 6,9 \cdot \delta^{18}\text{O} + 5,0$
 Vodoizvorište „Mareza“ (VM): $\delta^2\text{H} = 7,0 \cdot \delta^{18}\text{O} + 6,6$

Regresiona jednačina Lokalne linije meteorske vode (LMWL) (Slika 26) za posmatrano područje ima oblik:

$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 6,94 \cdot \delta^{18}\text{O} + 5,9 (\text{‰})$ ($R^2 = 0,89$ i $n=21$)



Slika 26. $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram padavina sa istaknutom Lokalnom linijom meteorske vode (LMWL) i Globalnom linijom meteorske vode (GMWL)

Koeficijent smjera i odsječak na ordinatnoj osi LMWL područja istraživanja je manji od vrijednosti kod GMWL, što upućuje na gubitak vlage isparavanjem (Mook, 2000). Takvo ponašanje je očekivano s obzirom na to da se područje istraživanja odlikuje visokim temperaturama i malim količinama padavina, naročito u ljetnjim mjesecima. Gubitak vlage isparavanjem dešava se usljed vrlo malih količina padavina ili tokom veoma vrućih ljeta, ili iz oba razloga istovremeno, što bi bio slučaj sekundarne evaporacije i frakcionisanja ispod baze oblaka (Peng i sar., 2007). Primarna evaporacija je ona koja je potrebna za nastanak oblaka, a sekundarna evaporacija se dešava ispod baze oblaka, dok kiša još nije pala na tlo (Hunjak, 2015).

Međutim, iako LMWL može da posluži u neke korisne opisne svrhe, objašnjenja su ograničena (Gat, 2005). Razlog su lokalni uticaji: izvori vlage, procesi obogaćivanja padavina od njihovog nastanka do pada na tlo, procesi formiranja snijega, itd.; može da prati različita pravila frakcionisanja i na taj način prouzrokuje odstupanje mjesečnih podataka za LMWL, koju karakteriše mijenjanje jačine padavina iz vazdušnih masa definisanog izotopskog sastava. Kombinacija takvih efekata obično prouzrokuje koeficijent pravca koji je < 8 , a koji nije pokazatelj realne istorije kišnih događaja.

Zbog toga su vrijednosti viška deuterijuma bolji indikator.

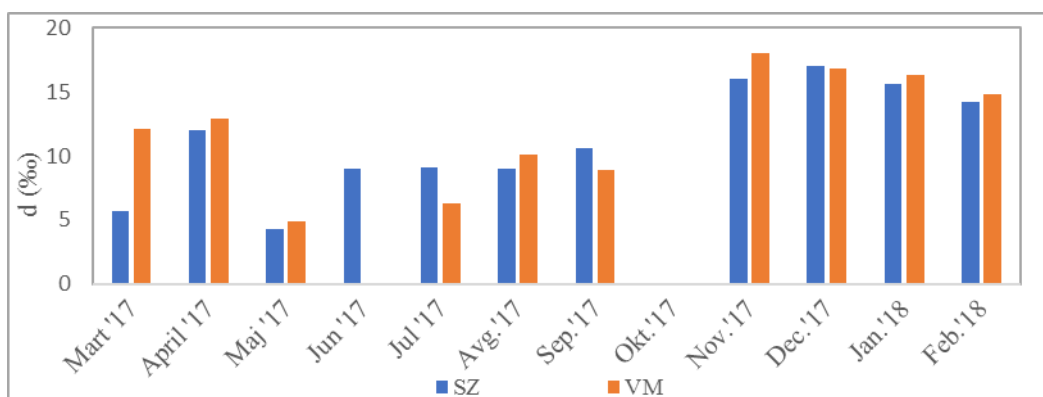
Vrijednost viška deuterijuma u atmosferskim padavinama koristi se za određivanje geografskog porijekla padavina zbog osjetljivosti na metrološke uslove: relativnu vlažnost i temperaturu vazduha, brzinu vjetra i temperaturu površine mora (Merlivat i Jouzel, 1979; Lewis i sar., 2013; Benetti i sar., 2014; Pfahl i Sodemann, 2014).

Vrijednosti viška deuterijuma mjesečnih padavina pokazuju sezonske oscilacije, s većim vrijednostima u hladnijem dijelu godine (novembar–maj) u odnosu na vrijednosti u toplijem dijelu (maj–novembar). Ovakvo ponašanje vrijednosti viška deuterijuma u padavinama karakteristično je za sjevernu hemisferu (Araguas–Araguas i sar., 2000). Naime, u periodu od maja do novembra 2017. godine vrijednosti viška deuterijuma na obje mjerne stanice pokazuju niže ili bliske vrijednosti 10‰ (Tabela 10, Slika 27), tipično za vazdušne mase sa Atlantika. Vrijednosti viška deuterija koje potiču sa Atlantskog okeana imaju niže vrijednosti ($< 10‰$) (Cruz–San Julian i sar., 1992; Gat i Carmi, 1987; Gat i sar., 2003). U zimskom periodu godine (novembar–maj), ove vrijednosti su veće od 10‰ (12–18‰), karakteristično za vazdušne mase mediteranskog

porijekla, koje generalno rastu u pravcu zapad–istok od 14 do 22‰ (IAEA, 2005). Izuzetak je uzorak padavina sakupljen u martu 2017. godine, na mjernom mjestu SZ, sa drastičnim odstupanjem od ovih vrijednosti (5,66‰) u donosu na VM (12,12‰). Mediteran je klasičan primjer „rezervoara“ proizvodnje pare, kojeg karakterišu visoke vrijednosti viška deuterijuma, zahvaljujući specifičnim uslovima formiranja pare preko ovog „rezervoara“ (Gat i Carmi, 1970).

Tabela 10. Vrijednosti viška deuterijuma (d), izraženo u ‰, na SZ i VM

Mjesec	SZ d (‰)	VM d (‰)
mart '17	5,66	12,12
april '17	12,00	12,96
maj '17	4,24	4,90
jun '17	8,96	-
jul '17	9,06	6,24
avgust '17	8,90	10,10
septembar '17	10,58	8,88
oktobar '17	-	-
novembar '17	16,04	18,00
decembar '17	17,08	16,78
januar '18	15,56	16,32
februar '18	14,22	14,82



Slika 27. Vremenska serija vrijednosti viška deuterijuma (d) na stanicama VM i SZ

Oscilacije vrijednosti viška deuterijuma na području istraživanja, u toku hidrološke godine, mogu se objasniti uticajem vazdušnih masa mediteranskog porijekla u zimskom periodu (novembar–maj), dok se u ljetnjem periodu godine (mart–jul 2017) nalazi pod uticajem vazdušnih masa sa Atlantskog okeana.

U svrhu poređenja LMWL područja istraživanja, uzeta je najbliža stanica Globalne mreže izotopa u padavinama (eng. *Global Network of Isotopes in Precipitation*, GNIP), stanica Dubrovnik, koja je udaljena 98 km vazdušne linije od područja istraživanja. Jednačina LMWL za stanicu Dubrovnik (za period posmatranja septembar 2000. godine – decembar 2003. godine), ima oblik: $\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 6,46 \cdot \delta^{18}\text{O} + 3,95$ (IAEA/GNIP; Vreća i sar., 2006), što je veoma blisko trendu LMWL područja istraživanja ($\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 6,94 \cdot \delta^{18}\text{O} + 5,9$).

7.3. Rezultati izotopskog sastava izvorske vode Mareze i vode rijeke Zete

Ispitivanje izotopskog sastava izvorske vode na vodoizvorištu „Mareza“ vršeno je na četiri lokaliteta: tri kaptirana izvora („Velje oko“, „Oko“ i „Pod vrbom“) i jednog otvorenog, nekaptiranog izvora („Ljeskovac“). Ispitivanje vode rijeke Zete vršeno je na dva lokaliteta: Slap Zete i naselje Rogami, nizvodno od Slapa Zete, neposredno prije njenog ulivanja u rijeku Moraču.

Uzorcima su dodijeljene šifre:

- KVO – kaptaza „Velje oko“
- KPV – kaptaza „Pod vrbom“
- KO – kaptaza „Oko“
- KLj – kaptaza „Ljeskovac“
- SZ – Slap rijeke Zete
- ZR – rijeka Zeta u naselju Rogami.

U Tabeli 20 (Dodatak 2) prikazani su rezultati dobijenih izotopskih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i viška deuterijuma izvorskih voda i voda rijeke Zete u periodu istraživanja. Vrijednosti viška deuterijuma, koje je uveo Dansgaard (1964), određene su prema jednačini:

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O} (\text{‰}).$$

Na osnovu rezultata ispitivanja (Dodatak 2, Tabela 20) izračunate su srednje, minimalne, maksimalne i medijana vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ (Tabela 11).

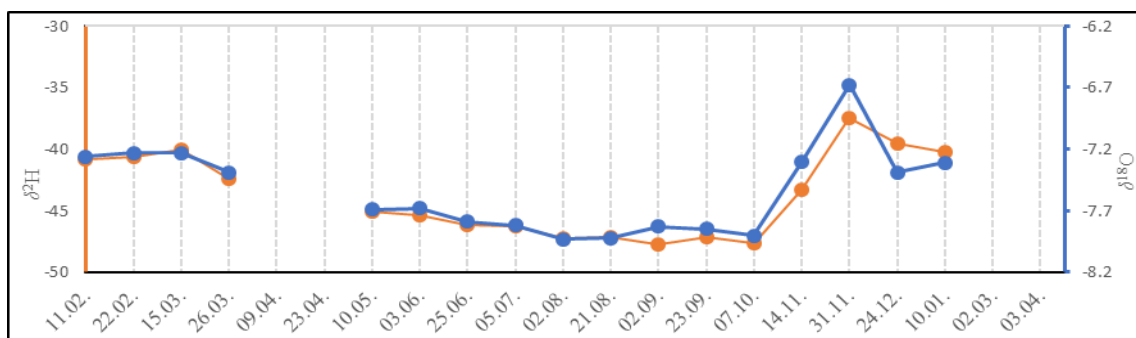
Tabela 11. Srednje, minimalne, maksimalne i medijana vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorskih voda i rijeke Zete

Lokalitet	Vrijednosti	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
KO	Srednja vrijednost	-7,54	-43,76
	Min	-7,93	-47,7
	Max	-6,68	-37,5
	Medijana	-7,68	-45,1
KLj	Srednja vrijednost	-7,54	-43,61
	Min	-7,91	-47,4
	Max	-6,64	-36,9
	Medijana	-7,70	-45,1
KPV	Srednja vrijednost	-7,49	-43,14
	Min	-7,95	-47,5
	Max	-6,65	-36,3
	Medijana	-7,55	-44,3
KVO	Srednja vrijednost	-7,47	-43,00
	Min	-7,92	-47,6
	Max	-6,67	-36
	Medijana	-7,56	-44,1
SZ	Srednja vrijednost	-7,57	-45,77
	Min	-8,06	-49,2
	Max	-6,36	-34,5
	Medijana	-7,68	-47,1
ZR	Srednja vrijednost	-7,31	-43,08
	Min	-7,76	-46,9
	Max	-6,67	-36,7
	Medijana	-7,43	-43,75

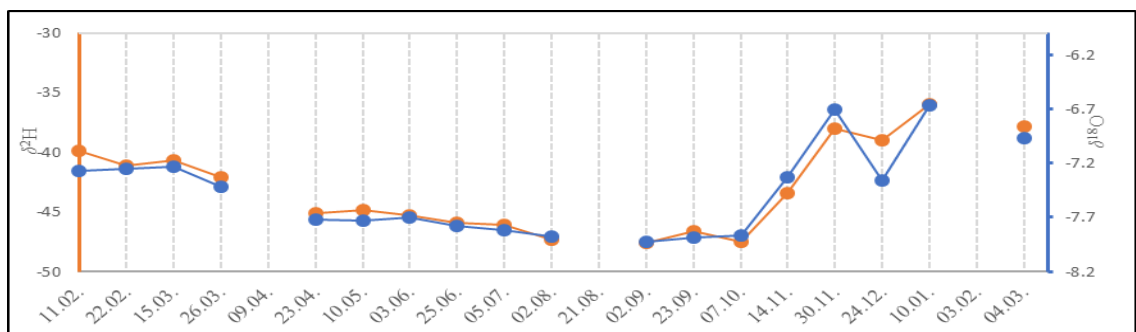
7.3.1. Analiza izotopskog sastava izvorskih voda vodoizvorišta „Mareza“

U periodu istraživanja, kroz 22 serije uzorkovanja, izvršena je izotopska analiza 74 uzorka izvorske vode, uzorkovana iz četiri kaptaže na vodoizvorištu „Mareza“. Uzorkovanje izvorskih voda vršeno je minimum jednom mjesečno.

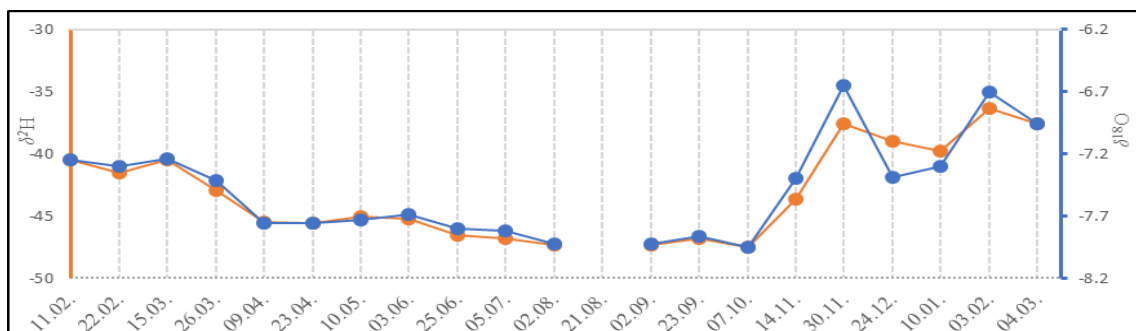
Vremenski nizovi (Slike 28, 29, 30, 31) predstavljaju rezultate $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti izvorskih voda (KO, KLj, KVO i KPV) vodoizvorišta „Mareza“ u periodu istraživanja. Na istima se može uočiti da nedostaju podaci izotopskog sastava izvorskih voda pojedinih serija uzorkovanja, usljed nepristupačnosti terena u nepovoljnim metrološkim uslovima (obilnih padavina) ili odbacivanja uzoraka zbog sumnje u validnost rezultata (prisustvo vazduha u uzorcima).



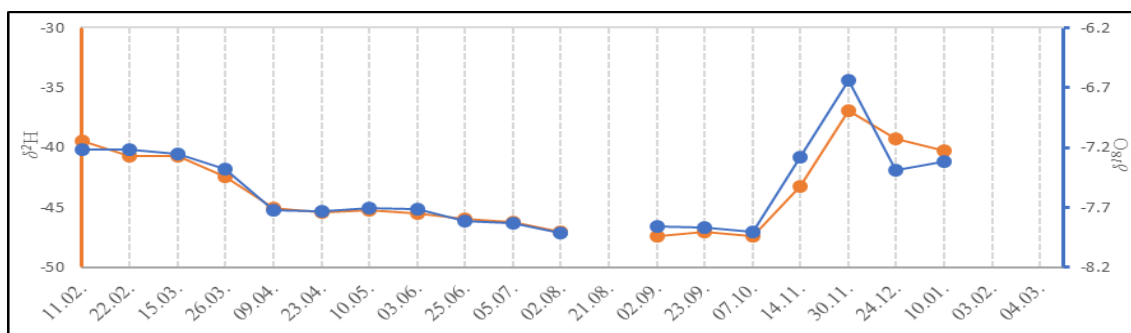
Slika 28. Vremenske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorske vode kaptaže „Oko“



Slika 29. Vremenske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorske vode kaptaže „Velje oko“



Slika 30. Vremenske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorske vode kaptaže „Pod vrбом“



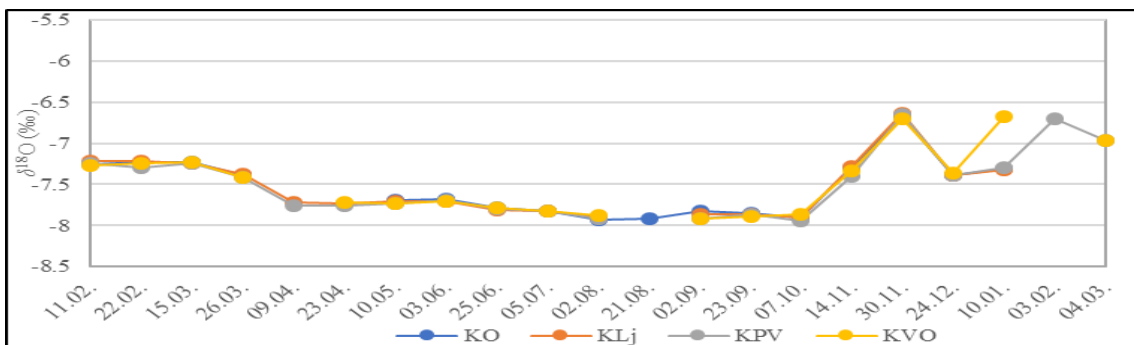
Slika 31. Vremenske varijacije $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorske vode kaptaže „Ljeskovac“

Vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ izvorskih voda kaptaža kreću se u rasponu: od -7,95 do -6,65‰ za KO; od -7,92 do -6,67‰ za Klj; od -7,91 do -6,64‰ za KPV i od -7,93 do -6,68‰ za KVO. Amplitude $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorskih voda su u opsegu 1,25–1,3‰ (Slika 32, Tabela 11).

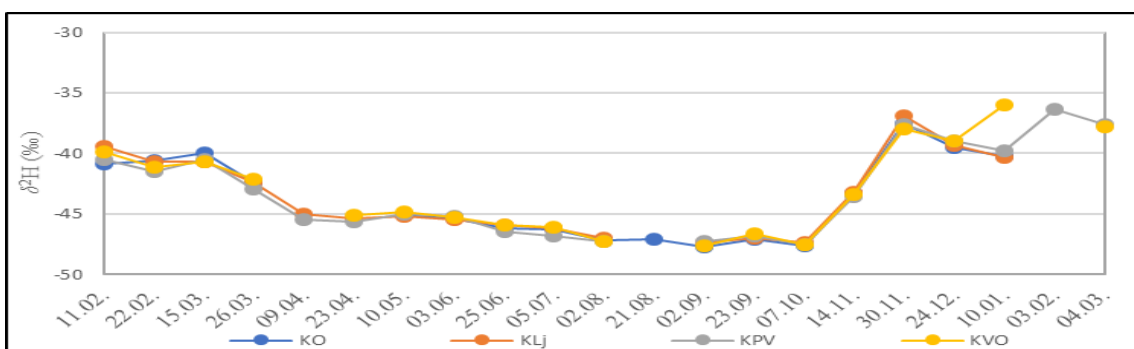
Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ izvorskih voda kaptaža kreću se u rasponu: od -47,70 do -37,50‰ za KO; od -47,4 do -36,9‰ za Klj; od -47,5 do -36,3‰ za KPV i od -47,92 do -36,0‰ za KVO (Slike 28, 29, 30, 21, 32). Amplitude $\delta^2\text{H}$ vrijednosti su u opsegu 10,2–11,6‰ (Slika 33, Tabela 11).

Opseg izotopskih vrijednosti izvorskih voda mnogo je manji od opsega vrijednosti u padavinama (vidi Tabelu 10), što ukazuje na dobro miješanje infiltrirane vode (padavina) u akviferu.

Najniže vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ izvorskih voda zabilježene su u avgustu 2017. godine (-7,95‰), dok su najveće vrijednosti (do -6,64‰) zabilježene u novembru 2017, te februaru i martu 2018. godine. Uzorci vode kaptaža sa najvećim vrijednostima $\delta^{18}\text{O}$ uzorkovani su u periodu obilnih padavina, što je prouzrokovalo povećanje mutnoće izvorske vode vodoizvorišta Mreza. Na istim uzorcima vode vrijednosti $\delta^2\text{H}$ dostizale su maksimum od -36,0‰ (Slika 33). Medijane vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ izvorskih voda kreću se u rasponu od -7,70‰ do -7,55‰ (Tabela 11).



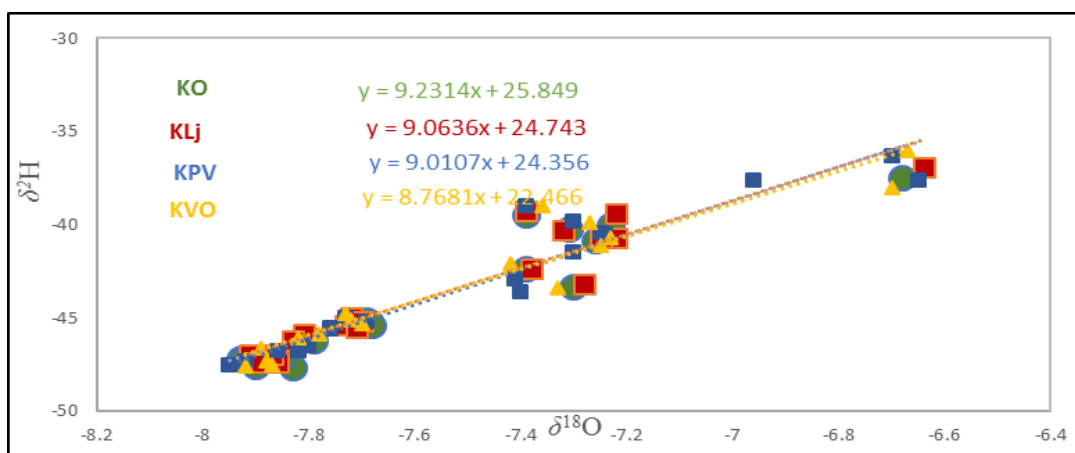
Slika 32. Vremenska varijacija $\delta^{18}\text{O}$ u izvorskim vodama KO, KPV, KLj i KVO



Slika 33. Vremenska varijacija $\delta^2\text{H}$ u izvorskim vodama KO, KPV, KLj i KVO

Na osnovu dobijenih izotopskih podataka (Dodatak 2, Tabela 20, slike 32, 33) uočavamo da ne postoje odstupanja izotopskih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ između izvorskih voda različitih kaptaža na vodoizvoru Mareza, posmatrajući svaku seriju uzorkovanja pojedinačno.

Izotopske vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorskih voda predstavljene su na korelacijskom dijagramu $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ (Slika 34). Na slici su istaknute četiri jednačine trenda Lokalnih linija izvorskih voda (LSWL – *Local Spring Water Line*), za svaku kaptažu pojedinačno (KO, KLj, KPV, KVO).



Slika 34. Korelacijski dijagram $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ izvorskih voda sa prikazanim regresionim jednačinama za KO, KLj, KPV i KVO

Linearne regresione jednačine, za svaku kaptazu pojedinačno, imaju sljedeći oblik:

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 9,0 \cdot \delta^{18}\text{O} + 24,35 (\text{‰}) - \text{kaptaza „Oko“}$$

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 9,23 \cdot \delta^{18}\text{O} + 25,85 (\text{‰}) - \text{kaptaza „Ljeskovac“}$$

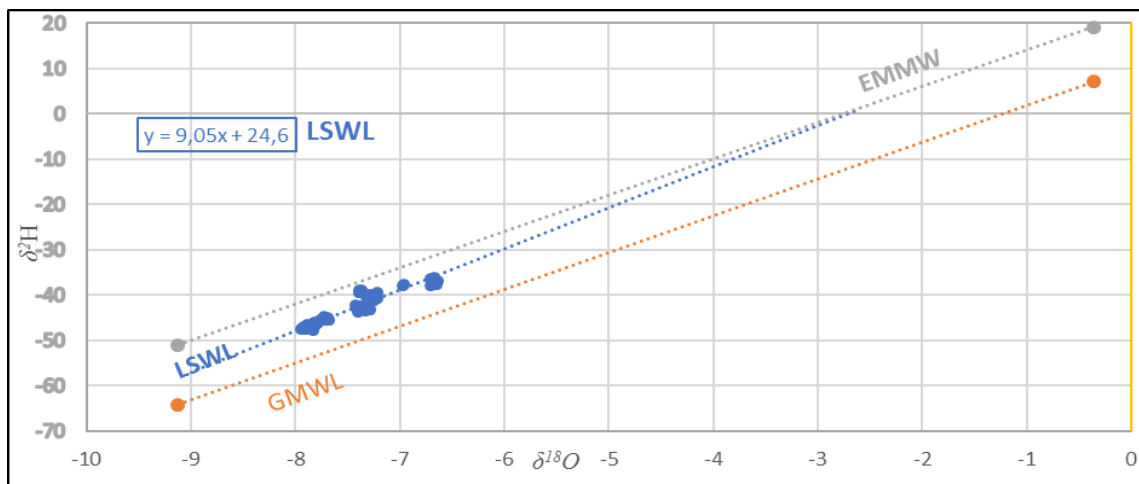
$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 9,06 \cdot \delta^{18}\text{O} + 24,74 (\text{‰}) - \text{kaptaza „Pod vrbom“}$$

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 8,76 \cdot \delta^{18}\text{O} + 22,46 (\text{‰}) - \text{kaptaza „Velje oko“}$$

Sve četiri regresione jednačine imaju veći koeficijent smjera i mnogo veći odsječak na ordinatnoj osi u odnosu na LMWL ($\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 6,94 \cdot \delta^{18}\text{O} + 5,9$), što ukazuje na prihranjivanje izvorskih voda padavinama mediteranskog porijekla, očigledno daleko od području istraživanja.

Izotopske vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorskih voda leže između Globalne linije meteorske vode i Linije meteorske vode za Istočni Mediteran (eng. *Eastern Mediterranean Water Line*, EMMWL) (Slika 35). Linearna regresiona jednačina LSWL ima formu:

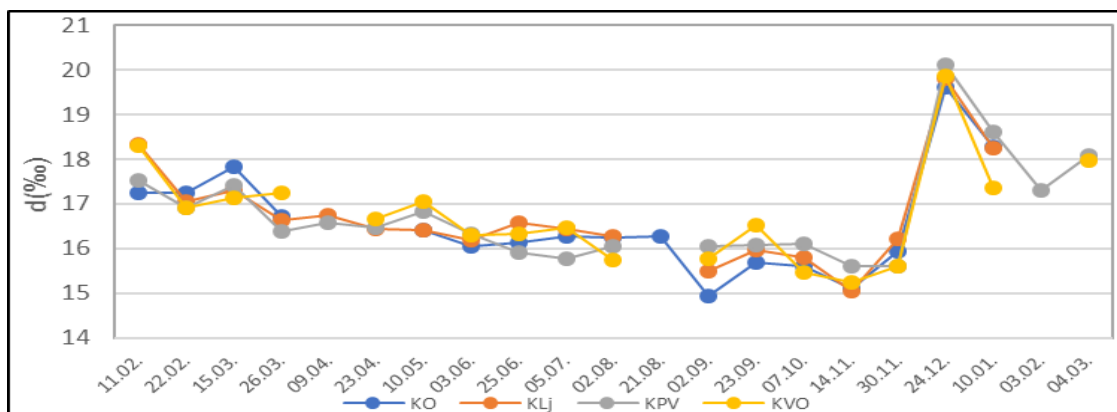
$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 9,05 \cdot \delta^{18}\text{O} + 24,6$$



Slika 35. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram za uzorke izvorskih voda Mareze sa istaknutom Lokalnom linijom izvorske vode (LSWL), GMWL (Maloszewski i sar., 2002) i EMMWL (Gat, 1970)

Izotopske vrijednosti izvorskih voda smještene su između GMWL i EMMWL (Slika 35), pa se polazi od pretpostavke da atmosferske padavine koje prihranjuju izvorske vode potiču od mediteranskih i atlantskih vazdušnih masa. Međutim, posmatrajući vrijednosti viška deuterijuma izvorskih voda, koje su veće od 15‰,

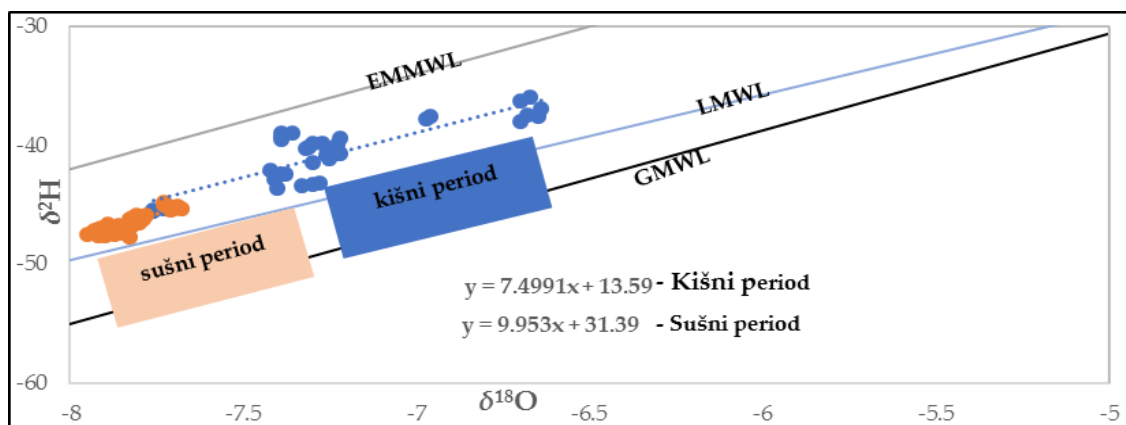
možemo zaključiti da one odgovaraju vrijednosti viška deuterijuma za padavine mediteranskog porijekla. Vrijednosti viška deuterijuma kaptaža na vodoizvoru „Mareza“ kreću se u opsegu od 14,94 do 20,12‰, srednje vrijednosti u opsegu 16,56-16,78‰. Najniža vrijednost 14,94‰ zabilježena je na kaptaži „Oko“ (serija uzorkovanja od 2. 9. 2017), dok su na ostalim kaptažama iste serije uzorkovanja minimalne vrijednosti viška deuterijuma veće od 15‰ (Tabela 20, Dodatak 2, Slika 36).



Slika 36. Vremenski nizovi d vrijednosti izvorskih voda KO, KLj, KPV i KVO

U seriji uzorkovanja od 24. 12. 2017. vrijednosti viška deuterijuma dostigle su maksimalne vrijednosti na svim kaptažama: KO-19,62‰ ; Klj-19,82‰; KPV-20,12‰ i KVO-19,88‰.

Poređenjem vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ izvorskih voda u sušnom periodu istraživanja (maj–oktobar), odnosno perioda bez padavina ili sa veoma malom količinom padavina, sa ostatkom perioda istraživanja (period sa većom ili manjom količinom padavina), uočavaju se značajne razlike u formama linearnih regresionih jednačina: $\delta^2\text{H} = 7,5 \cdot \delta^{18}\text{O} + 13,6$ (kišni period) i $\delta^2\text{H} = 9,9 \cdot \delta^{18}\text{O} + 31,3$ (sušni period) (Slika 37).



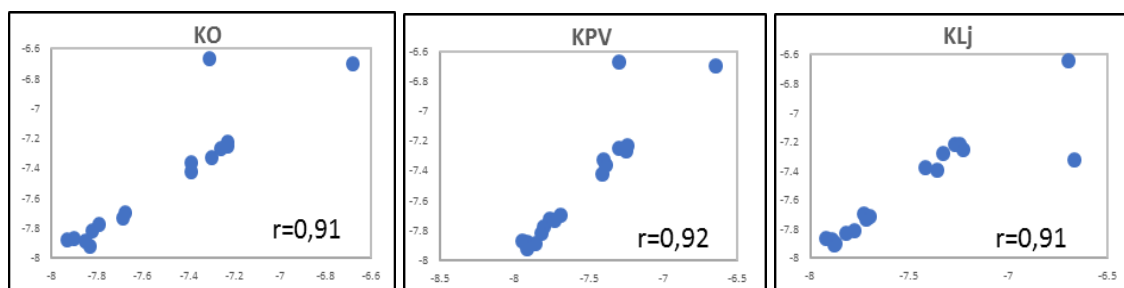
Slika 37. Prikaz $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorskih voda sakupljenih u sušnom (maj–oktobar) i kišnom (ostatak perioda istraživanja) periodu, sa GMWL, EMMWL, LMWL

Najniže vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ izvorske vode (do $-7,93\text{‰}$) zabilježene su u avgustu 2017. (Slika 23), najveće vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ (do $-6,7\text{‰}$) registrovane su u hladnom periodu godine sa obilnim padavinama (novembar–mart), dok su padavine pokazale najniže vrijednosti u februaru, a najveće u ljetnjem periodu (od juna do avgusta). Navedeno ukazuje na to da vrijeme zadržavanja podzemne vode iznosi oko četiri–šest mjeseci (Živković i sar., 2020).

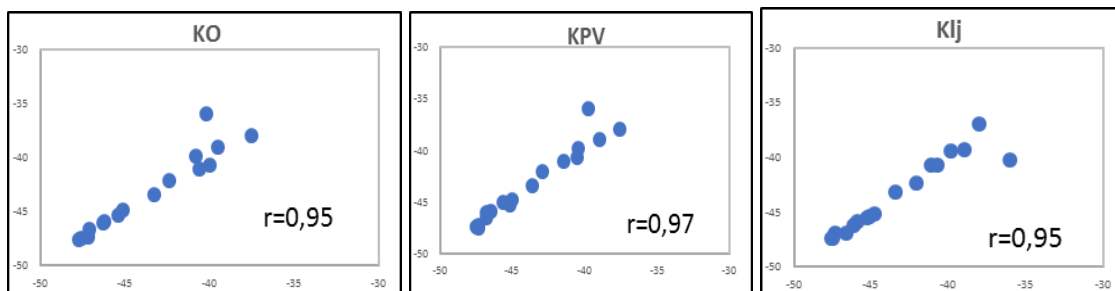
U uzorcima prikupljenim u kišnom periodu istraživanja (oktobar–mart 2018) uočene su pozitivnije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti od uzoraka prikupljenih u sušnom periodu istraživanja (april–oktobar 2017), a uzorci iz novembra 2017. i februara 2018. godine (14. 11. i 30. 11; 3. 2. 2018) imaju još pozitivnije vrijednosti (Slika 32); poklapaju se sa periodima obilnih padavina (kiša), što ukazuje na prisutnost novoinfiltrirane vode u podzemlju. Uzrok ovih varijacija izotopnog sastava izvorskih voda može biti rezultat brze infiltracije obilnih padavina u hladnoj sezoni.

Upoređujući δ vrijednosti izvorskih voda sa δ vrijednosti padavina uočavamo značajno negativnije vrijednosti izvorskih voda, što ukazuje na prihranjivanje izvorskih voda padavinama sa većih nadmorskih visina, koje se odlikuju negativnijim δ vrijednostima.

Kako je zatvorena kaptaza „Velje oko“ (KVO) najveća i najznačajnija kaptaza na vodoizvorištu „Mareza“, u koju dotiču i vode sa drugih zatvorenih kaptaza, korelacija između izvorskih voda vršena je posmatrajući korelacijske dijagrame $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorskih voda KO, KPV i KLj u odnosu na KVO (slike 38 i 39).



Slika 38. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode KVO i ostalih kaptaza (KO, KPV i KLj)



Slika 39. Korelacijski dijagrami $\delta^2\text{H}$ vrijednosti uzoraka vode KVO i ostalih kaptaža (KO, KPV i KLj)

Parametri linearne regresijske analize vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ između vode KVO i kaptaža KO, KPV i KLj prikazani su tabelarno (Tabela 12, 13).

Tabela 12. Parametri linearne regresijske analize između $\delta^{18}\text{O}$ za KVO i kaptaža KO, KPV i KLj

	Koeficijent smjera	Odsječak na ordinatnoj osi (‰)	r	p
KO	1,06	0,5	0,91	< 0,001
KPV	1,04	0,4	0,92	< 0,001
KLj	0,8	1,4	0,91	< 0,001

Tabela 13. Parametri linearne regresijske analize između $\delta^2\text{H}$ za KVO i kaptaža KO, KPV i KLj

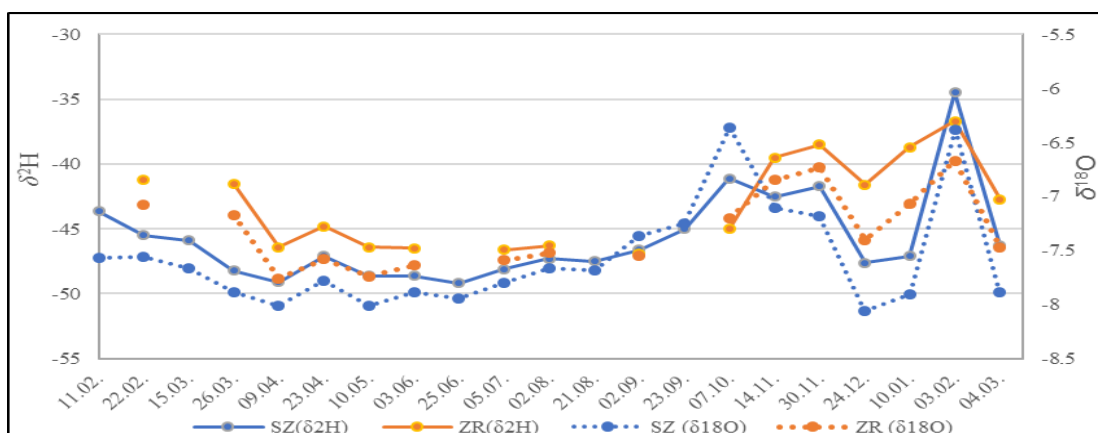
	Koeficijent smjera	Odsječak na ordinatnoj osi (‰)	r	p
KO	1,04	2,3	0,95	< 0,001
KPV	1,06	3,1	0,97	< 0,001
KLj	0,8	5,16	0,95	< 0,001

Analiza pokazuje da je korelacija $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti vode kaptaže KVO sa ostalim kaptažama na vodoizvoru „Mareza“ (KO, KPV, KLj) vrlo visoka. Koeficijent smjera se kreće oko 1, odsječak na ordinatnoj osi je mali, a koeficijent korelacije je veoma visok (0,91–0,97) (tabele 12, 13), što ukazuje na veliku vjerovatnoću da se radi o vodi istog porijekla, sa istog područja prihranjivanja.

7.3.2. Analiza izotopskog sastava rijeke Zete

Izotopski sastav $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ voda rijeke Zete kretao se u opsegu od -8,06‰ do -6,36‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i od -49,2‰ do -34,5‰ za $\delta^2\text{H}$ (Tabela 11, Slika 40).

Vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ rijeke Zete kreću se u rasponu od -8,06 do -6,36‰ za SZ i od -7,92‰ do -6,67‰ za ZR. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ voda rijeke Zete kreću se u rasponu od -49,2‰ do -34,50‰ za SZ i od -46,9‰ do -36,7‰ za ZR (Slika 40). Razlike $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti voda rijeke Zete (SZ i ZR), za istu seriju uzorkovanja, kreću se u opsegu 0,14–0,72‰, dok za $\delta^2\text{H}$ iznose 0,3–6,7‰. Ova pojava značajnih razlika ne može se pripisati samo jednom periodu godine. Međutim, najmanje razlike $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti registrovane su početkom septembra i iznosile su 0,18 i 0,3‰, respektivno, dok su najveće razlike zabilježene 26. 3. 2017. i 10. 1. 2018. godine (0,84‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i 8,4‰ za $\delta^2\text{H}$). Amplitude $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti iznose 1,7‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i 14,7‰ za $\delta^2\text{H}$ (Tabela 11, Slika 40). Srednje vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ iznose -7,56‰ i -45,7‰ za SZ, dok za ZR iznose -7,31‰ i -43,1‰.

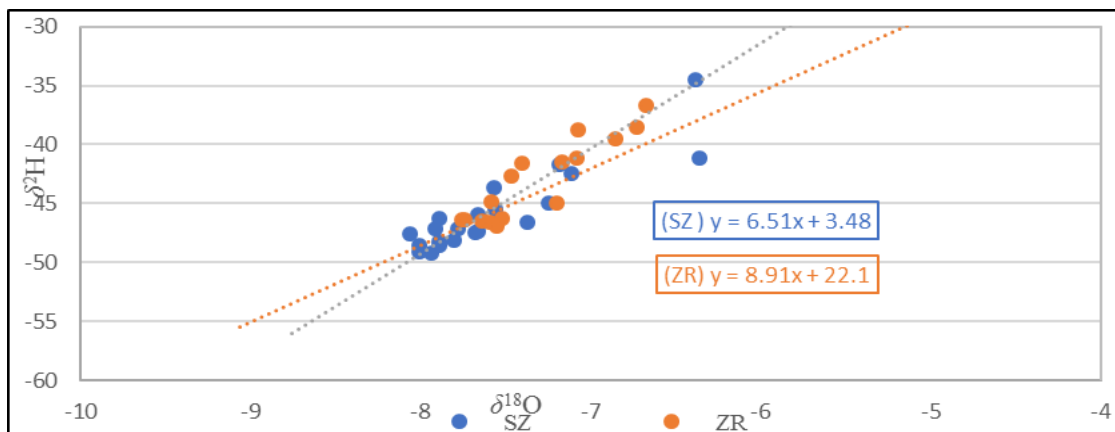


Slika 40. Vremenska varijacija $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ u vodi rijeke Zete na SZ i ZR

Konstantno veće izmjerene vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ na mjernom mjestu ZR u odnosu na mjerno mjesto SZ (20 km uzvodno od ZR) ukazuju na mogući uticaj isparavanja (Craig, 1961). Ova pretpostavka podržana je različitim vrijednostima koeficijenta smjera i odsjeka na ordinatnoj osi u izračunatim linernim regresionim jednačinama za oba mjerna mjesta:

$$\delta^2\text{H} = 6,51 \cdot \delta^{18}\text{O} + 3,48 \text{ za SZ i}$$

$$\delta^2\text{H} = 8,91 \cdot \delta^{18}\text{O} + 22,1 \text{ za ZR (Slika 41).}$$

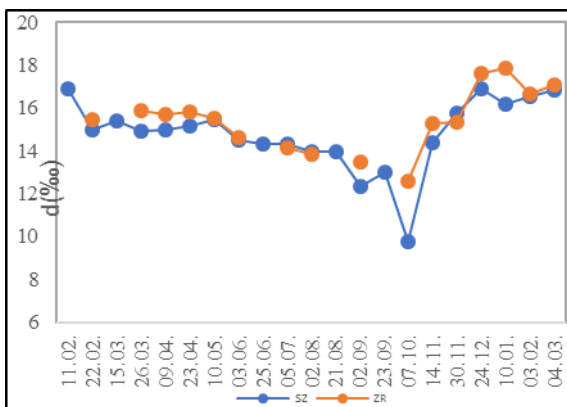


Slika 41. Korelacijski dijagrami $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti za mjerna mjesta SZ i ZR sa prikazanim linearnim regresionim jednačinama

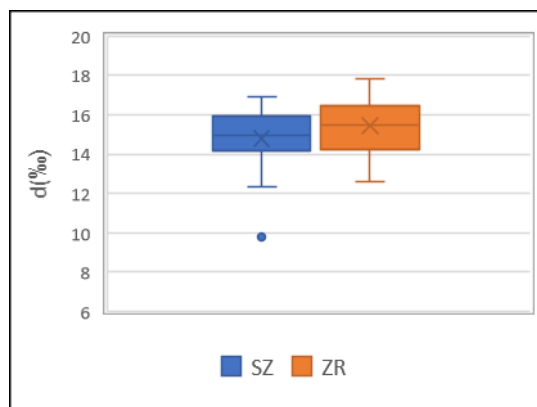
U kišnom dijelu godine, u rijeku Zetu, na njenom nizvodnom putu (od SZ ka ZR) uliva se nekoliko manjih, privremenih pritoka, čime se njihov uticaj na pojavu različitih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ između dva mjesta uzorkovanja ne može isključiti. Neki od vodotoka, s obzirom na klimatske karakteristike područja, presuše u ljetnjem periodu. Međutim, podaci o izotopskom sastavu ovih pritoka nisu dostupni.

Vrijednost odsječka na ordinatnoj osi, regresione jednačine ZR, ukazuje na uticaj mediteranskih vazdušnih masa, a njegova vrijednost je značajno veća u odnosu na odsječak kod mjernog mjesta SZ, gdje bi ova vrijednost ukazivala na uticaj vazdušnih masa sa Atlantskog okeana. Zbog ovakve situacije, objašnjenje je najbolje potražiti u posmatranju vrijednosti viška deuterijuma, koji se pokazao kao dijagnostički alat za mjerenje doprinosa isparavanja kroz atmosferu, a čije visoke vrijednosti ukazuju na veći doprinos isparavanja (Cappa i sar., 2003; Gat i Matsui, 1991).

Najniža vrijednost viška deuterijuma izmjerena je u oktobru, na mjernom mjestu SZ (9,78‰), dok je u istoj seriji uzorkovanja, na ZR izmjerena vrijednost iznosila 12,6‰. Najveće vrijednosti zabilježene su u zimskom periodu, odnosno periodu obilnijih padavina, kada su dostizale vrijednosti do 17‰ na SZ i 17,86‰ na ZR. Vrijednosti viška deuterijuma u najvećem dijelu godine kreću se u rasponu 14–16‰ (Slika 42), dok medijane vrijednosti na SZ i ZR iznose 14,8 i 15,4‰, respektivno (Slika 43), što odgovara vrijednosti viška deuterijuma za padavine mediteranskog porijekla.

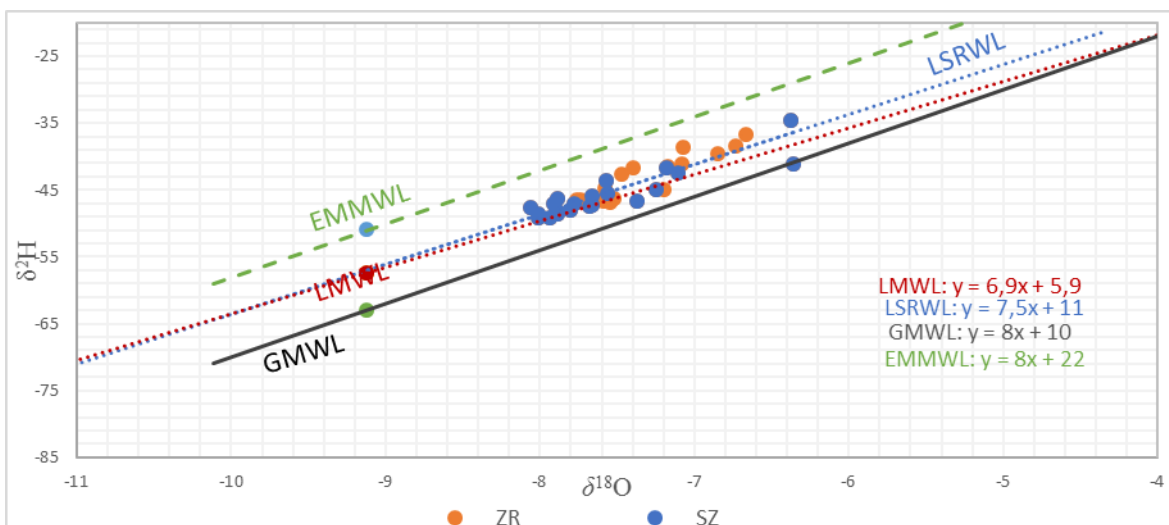


Slika 42. Vremenska serija d vrijednosti na SZ i ZR



Slika 43. Box plot viška deuterijuma na SZ i ZR

Izotopske vrijednosti rijeke Zete predstavljene su na korelacijskom dijagramu $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (Slika 44), sa istaknutom Lokalnom linijom površinske vode LSRWL (*local surface water line*) i GMWL, LMWL, EMMWL



Slika 44. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram za uzorke voda rijeke Zete sa istaknutom Lokalnom linijom izvorske vode (LSRWL), Globalnom linijom meteorske vode (GMWL), Lokalnom linijom meteorske vode (LMWL) i Linijom meteorske vode za Istočni Mediteran (EMMWL)

Linearna regresiona jednačina ima formu:

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 7,5 \cdot \delta^{18}\text{O} + 11$$

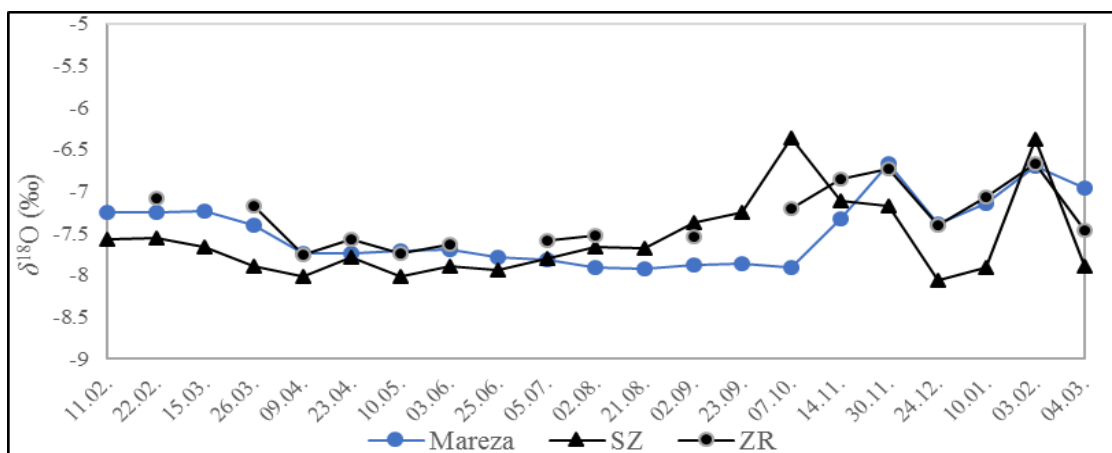
LSRWL je smještena iznad Globalne linije meteorske vode (GMWL) (Slika 44) i ima znatno veći koeficijent smjera (7,5‰) i značajno veći odsječak na ordinatnoj osi (11‰) u odnosu na LMWL ($\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 6,9 \cdot \delta^{18}\text{O} + 5,9$).

Najveći broj $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti leži između LMWL i EMMWL, što ukazuje na opadajući efekat isparavanja od EMMWL. Najveće odstupanje δ vrijednosti zabilježeno je za SZ (-6,36‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i -41,1‰ za $\delta^2\text{H}$), iz serije uzorkovanja od 7. 10. 2017, koja leži na GMWL. U istoj seriji uzorkovanja uzorak ZR leži na LMWL (-7,2‰ za $\delta^{18}\text{O}$, -45‰ za $\delta^2\text{H}$). Na LMWL leže dvije δ vrijednosti uzoraka SZ (dvije serije uzorkovanja iz septembra 2017).

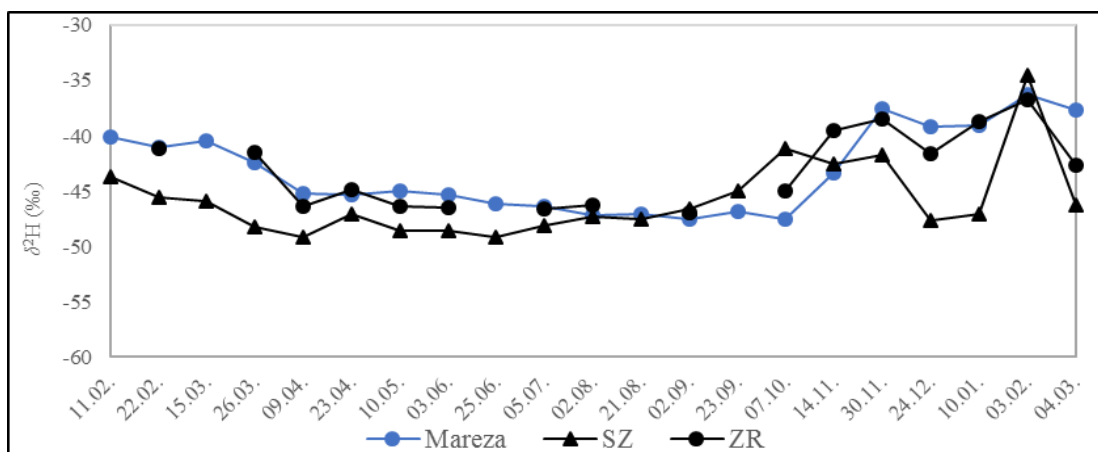
7.3.3. Uporedne analize izotopskog sastava izvorske vode i rijeke Zete

S obzirom na to da je konstatovano da se u periodu istraživanja javljaju razlike između dva mjerna mjesta na rijeci Zeti, u istoj seriji uzorkovanja neophodno je sagledati i uporediti izotopske vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ izvorskih voda Mareze sa vrijednostima na oba mjerna mjesta na rijeci Zeti (SZ i ZR) (Slika 45, 46).

Rezultati istraživanja izotopskog sastava izvorskih voda (KO, KLj, KPV i KVO) ukazuju na to da između njih ne postoje značajna odstupanja (vidi poglavlje 6.3.1), zbog čega će vrijednosti izvorskih voda Mareze biti predstavljene kao srednje δ vrijednosti uzoraka vode četiri kaptaze (KO, KLj, KPV i KVO).



Slika 45. Vremenske serije srednjih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ izvorske vode Mareze i vode rijeke Zete na SZ i ZR



Slika 46. Vremenske serije srednjih vrijednosti $\delta^2\text{H}$ izvorske vode Mareze i vode rijeke Zete na SZ i ZR

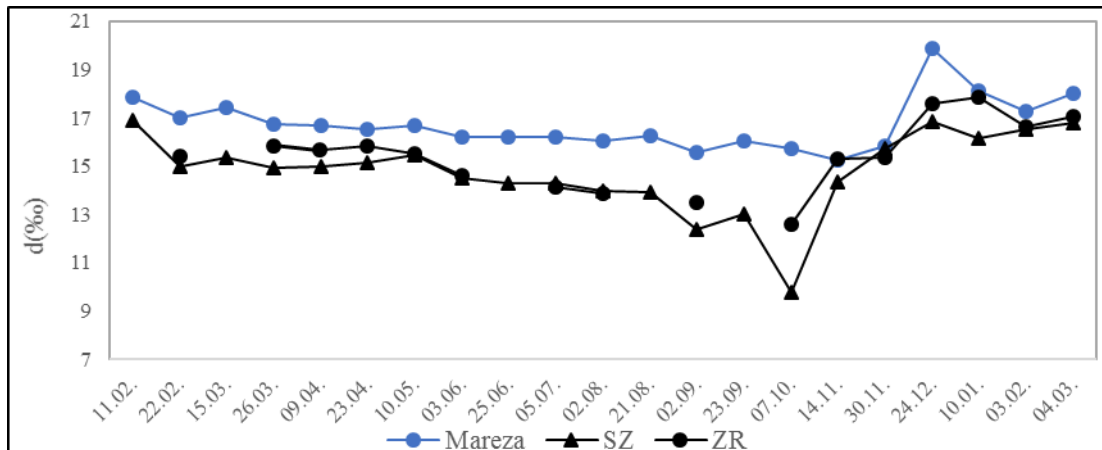
Odstupanja u izotopskom sastavu izvorskih voda Mareze u odnosu na rijeku Zetu veće su na mjernom mjestu SZ u odnosu na ZR (slike 45, 46). Odstupanja $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorskih voda Mareze u odnosu na SZ i ZR kreću se u rasponu 0,02–1,54‰ i 0,01–0,70‰, respektivno (Slika 45). Najveće odstupanje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorskih voda u odnosu na $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti SZ zabilježeno je 7. 10. 2017. godine (1,5‰), dok je u istoj seriji uzorkovanja odstupanje u odnosu na vrijednosti ZR iznosilo 0,7‰ (maksimalno odstupanje) (Slika 45). Značajnija odstupanja $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti SZ (>0,5‰) javljaju se u periodu od septembra 2017. do marta 2018, dok su u istom periodu odstupanja $\delta^{18}\text{O}$ za ZR u odnosu na $\delta^{18}\text{O}$ izvorskih voda Mareze bila <0,5‰. Srednje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Mareze, SZ i ZR iznose: -7,5; -7,6 i -7,3‰, respektivno.

Odstupanja $\delta^2\text{H}$ vrijednosti izvorskih voda Mareze u odnosu na SZ i ZR kreću se u rasponu 0,1–8,6‰ i 0,2–5‰, respektivno (Slika 46). Najveće odstupanje $\delta^2\text{H}$ vrijednosti izvorskih voda Mareze u odnosu na SZ i ZR iznose 5 i 8,6‰ (4. 3. 2018. godine). Srednje $\delta^2\text{H}$ vrijednosti Mareze, SZ i ZR iznose: -43,1; -45,7 i -43,1‰ respektivno.

U najvećem dijelu istraživanja imamo bolje slaganje $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti na mjernom mjestu ZR sa izvorskim vodama Mareze.

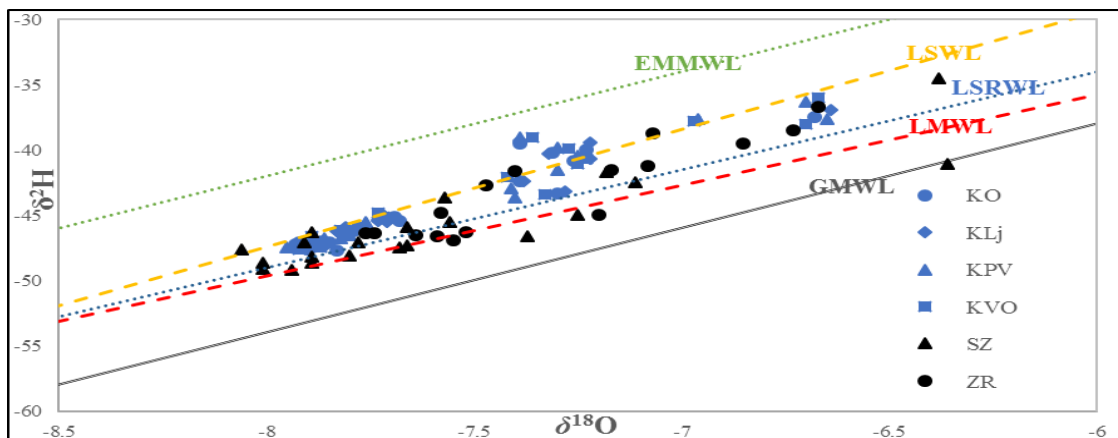
Maksimalna odstupanja vrijednosti viška deuterijuma izvorske vode Mareze u odnosu na rijeku Zetu, na mjernim mjestima SZ i ZR, registrovana su u oktobru. U toj seriji uzorkovanja, vrijednost viška deuterijuma izvorskih voda bila je veća za 6‰ u odnosu na SZ (kada je d vrijednost bila ekstremno manja nego u ostalom periodu istraživanja -9,78‰) i 3‰ u odnosu na ZR (Slika 47). Najbolja slaganja vrijednosti

viška deuterijuma registrovana su u periodu obilnih padavina na području istraživanja (novembar 2017. i februar 2018), kada su se odstupanja kretala u opsegu 0,1–0,9‰ (Slika 47), pri čemu su veća odstupanja registrovana u odnosu na SZ.



Slika 47. Vremenski nizovi vrijednosti viška deuterijuma izvorske vode Mareze i rijeke Zete na SZ i ZR

Predstavljanjem izotopskih vrijednosti izvorskih voda Mareze i rijeke Zete na korelacijskom dijagramu $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ (Slika 48) u odnosu na lokalnu liniju izvorske vode (LSWL), GMWL, LMWL i EMMWL dobijamo jasniju sliku o uticaju rijeke Zete na izvor Mareze, kao i oblast prihranjivanja voda (Slika 48).



Slika 48. Prikaz $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorskih voda i rijeke Zete sa istaknutim LSRWL, LSWL, GMWL, LMWL i EMMWL

Najveći broj uzorka odnosno δ vrijednosti uzoraka rijeke Zete i izvorskih voda Mareze smještene su između LMWL i EMMWL, što navodi na zaključak da porijeklo izvorskih voda treba tražiti u oblasti između lokalnih padavina i područja sa padavinama bližih

EMMWL. δ vrijednosti koje leže iznad LMWL indiciraju da prihranjivanje izvorskih voda potiče od voda sa većih nadmorskih visina, koje odlikuju drugačije strujanje vjetrova i različite temperature. Takođe, δ vrijednosti rijeke Zete leže iznad LMWL iz sličnog razloga – rijeka Zeta izvire na većoj nadmorskoj visini od područja ispitivanja. Na visini od 625 mm gubi se u ponoru, kako bi opet nakon 5 km podzemnog toka izbila na visini od 100 mm.

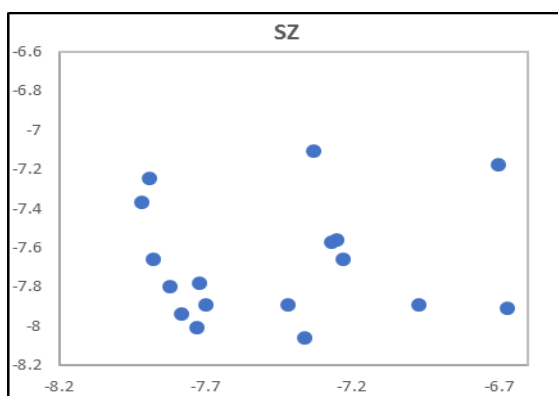
Manji broj δ vrijednosti izvorskih voda Mereze nalazi se iznad LSWL i odnosi se na uzorke izvorske vode zimskog perioda istraživanja, kada su vrijednosti $\delta^2\text{H} \geq -40\text{‰}$, odnosno imaju pozitivnije vrijednosti.

Analiza korelacije izvorske vode Mareze i rijeke Zete vršena je posmatrajući korelacijske dijagrame $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izvorske vode centralne i najveće kaptaze na vodoizvoristu Mareza (KVO) u odnosu na oba mjerna mjesta posmatranja na rijeci Zeti (SZ i ZR).

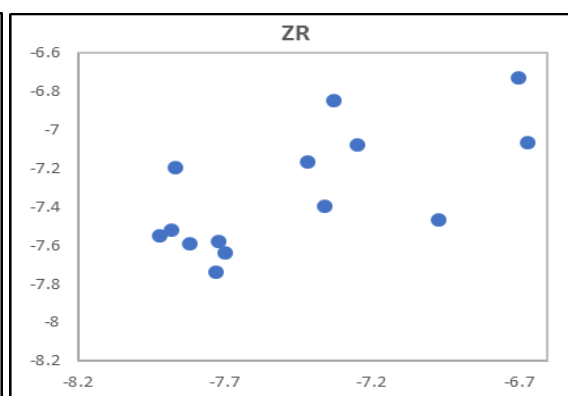
Analiza uzoraka izvorske vode KVO i SZ pokazala je da korelacija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode KVO i SZ nije statistički značajna (Tabela 14, Slika 49), dok je analiza uzoraka izvorske vode KVO i ZR pokazala da između $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti voda KVO i ZR postoji umjerena veza (Tabela 14, Slika 50).

Tabela 14. Parametri linearne regresijske analize između $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti za KVO u odnosu na SZ i ZR

	Koeficijent smjera	Odsječak na ordinatnoj osi (‰)	R	p
SZ	0,09	-42,1	0,14	0,59
ZR	0,49	-3,6	0,68	0,008



Slika 49. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ KVO i SZ



Slika 50. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ KVO i SZ

7.4. Rezultati fizičko-hemijskog ispitivanja

Kao i kod ispitivanja izotopskog sadržaja, ispitivanje fizičko-hemijskih parametara vršeno je na četiri lokaliteta izvorišta Mareze: tri kaptirana izvora (KVO, KPV, KO) i jednog otvorenog (nekaptiranog) izvora KLj i dva mjerna mjesta na rijeci Zeti: SZ i ZR.

7.4.1. Analiza rezultata izvorske vode Mareze

Na osnovu rezultata ispitivanja u periodu istraživanja (vidi Dodatak 2, Tabela 21) izračunate su srednje, minimalne, maksimalne i medijana vrijednosti karakterističnih parametara kvaliteta, uzoraka izvorskih voda Mareze (Tabela 15).

Tabela 15. Srednje, minimalne, maksimalne i medijana vrijednosti fizičko-hemijskih parametara kvaliteta izvorskih voda Mareze

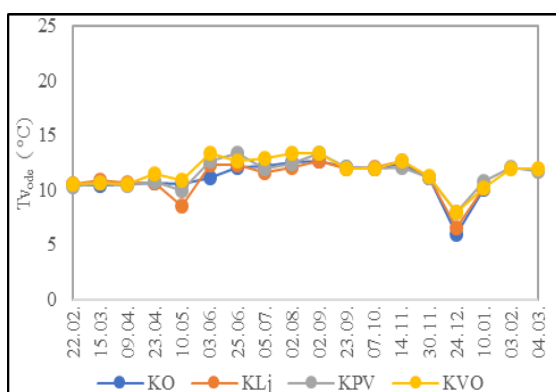
Parametar		KO	KLj	KPV	KVO
Temperatura vode (°C)	Srednja vrijednost	11,0	11	11,5	11,7
	Minimum	6,0	6,5	8	8
	Maksimum	12,6	12,7	13,3	13,3
	Medijana	11,1	11,4	11,8	12
pH	Srednja vrijednost	7,73	7,73	7,74	7,74
	Minimum	7,39	7,35	7,42	7,42
	Maksimum	7,87	7,9	7,88	7,88
	Medijana	7,77	7,76	7,76	7,79
Elektroprovodljivost (EC) (µS/cm)	Srednja vrijednost	271,3	270,1	272,8	273,7
	Minimum	236	226	221	227
	Maksimum	322	324	322	321
	Medijana	269	270,5	273	274,5
Hloridi (mg/l)	Srednja vrijednost	2,12	2,10	2,22	2,24
	Minimum	1,55	1,45	1,46	1,55
	Maksimum	3,05	3	4	3,78
	Medijana	2,05	2,05	2,165	2,105
Fluoridi (mg/l)	Srednja vrijednost	0,046	0,046	0,046	0,045
	Minimum	0,03	0,03	0,029	0,03
	Maksimum	0,062	0,06	0,068	0,067
	Medijana	0,05	0,048	0,046	0,046

Sulfati (mg/l)	Srednja vrijednost	4,54	4,54	4,46	4,47
	Minimum	2,57	2,73	2,53	2,57
	Maksimum	6,3	6,3	6,37	6,5
	Medijana	4,59	4,57	4,35	4,44
Hidrogenkarbonati (mg/l)	Srednja vrijednost	190	190	191	191
	Minimum	165	165	165	165
	Maksimum	219	219	219	219
	Medijana	189	189	195	195
Kalcijum (mg/l)	Srednja vrijednost	52,08	51,95	52,39	51,57
	Minimum	44,5	44,6	43,5	43,64
	Maksimum	66,29	66,81	65,52	64,08
	Medijana	51,51	51,07	52,34	51,5
Magnezijum (mg/l)	Srednja vrijednost	6,62	6,55	6,49	6,51
	Minimum	5,12	4,79	4,59	4,48
	Maksimum	7,84	8,05	7,95	7,99
	Medijana	6,7	6,64	6,615	6,52
Natrijum (mg/l)	Srednja vrijednost	1,62	1,62	1,62	1,64
	Minimum	1	1	1	1
	Maksimum	2,43	2,37	2,21	2,4
	Medijana	1,64	1,615	1,615	1,75
Tvrdoća vode mgCaCO ₃ /l	Srednja vrijednost	157	158	158	156
	Minimum	134	134	131	132
	Maksimum	192	194	189	187
	Medijana	158	157	158	157

Temperaturni podaci pokazuju relativno uniformne varijacije izvorske vode u rasponu 6–13,3°C (srednja vrijednost 11,3°C). Najveća varijacija temperature vode zabilježena je uzorkovanjem i analizom vode u decembru (24. 12. 2017), kada je temperatura vode, u odnosu na uzorkovanje vode od 30. 11. 2017, bila niža za 3–5°C. Najveći pad temperature zabilježen je kod KO i Klj, kada je temperatura vode iznosila 6 i 6,5°C, respektivno. U istom terminu uzorkovanja temperatura vode KVO i KPV iznosila je 8°C. Temperatura vode u periodu jun–septembar kretala se u rasponu 11,1–13,3°C sa maksimalnim temperaturama zabilježenim u avgustu (Slika 51). Razlike temperature vode uzoraka vode iz kaptaza, posmatrajući srednje, minimalne, maksimalne vrijednosti i medijane, iznosile su do maksimalnih 0,7; 2,0; 0,7 i 0,9°C, respektivno (Tabela 15).

Godišnje varijacije temperature vode (6-13,3°C) mnogo su niže u odnosu na prosječne godišnje temperature vazduha, koje su iznosile oko 16°C. Objašnjenje za ovakvo ponašanje može biti dvostruko i ukazivati na: duže zadržavanje značajnog dijela vodene mase u akviferu i dobru homogenizaciju vodene mase; infiltraciju vode sa udaljenih područja, koja se odlikuju nižim srednjim godišnjim temperaturama vazduha i nalaze se na većim nadmorskim visinama (Manning i Solomon, 2003).

U periodu istraživanja pH vrijednosti uzoraka vode iz četiri kaptaze na vodoizvorištu „Mareza“ pokazale su veoma male varijacije i kretale su se u okviru optimalnih vrijednosti od 7,35 do 7,96 (Slika 52). Minimalno registrovana vrijednost iznosila je 7,35 (KLj), dok je maksimalna vrijednost iznosila 7,96 (na istoj kaptazi KLj). Srednja pH vrijednost na kaptazama iznosila je 7,74. Sezonskih kolebanja pH vrijednosti u vodama na vodoizvorištu „Mareza“ nije bilo. Razlike u pH vrijednostima uzoraka vode iz kaptaza, posmatrajući srednje, minimalne, maksimalne vrijednosti i medijane, iznosile su do 0,01; 0,07; 0,03 i 0,03, respektivno (Tabela 15).



Slika 51. Vremenske serije temperature izvorskih voda

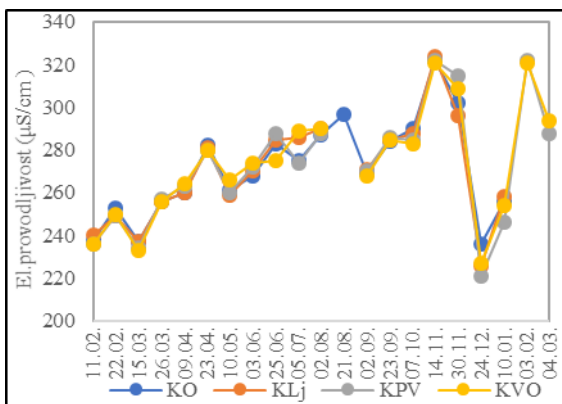


Slika 52. Vremenske serije pH vrijednosti izvorskih voda

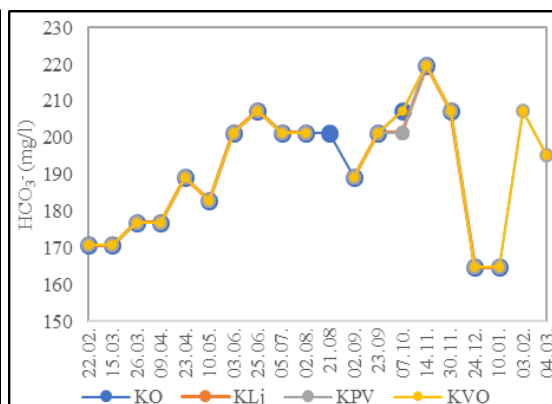
Električna provodljivost (EC) je funkcija temperature vode, vrste i koncentracije jona prisutnih u njoj. U periodu istraživanja električna provodljivost uzoraka izvorske vode kretala se unutar raspona 221–324 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (srednja vrijednost 271 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Slika 53). Vremenske serije električne provodljivosti (Slika 53) u izvorskim vodama pokazuju mnogo veće varijacije ovog parametra u odnosu na druge posmatrane parametre. Varijacije električne provodljivosti mogu pomoći u procjeni relativnog vremena zadržavanja vode koja cirkuliše (Jacobson i Langmuir, 1970) i odgovor izvora na kišni događaj. U periodu obilnih padavina (novembar 2017. i februar 2018, Slika 53), koje su prouzrokovale povećanje mutnoće izvorskih voda, registrovano je povećanje električne

provodljivosti do 20%. Ovo se može objasniti povećanjem pražnjenja podzemnih voda iz akvifera bogatog krečnjakom, s obzirom na to da je u istim uzorcima vode registrovana varijacija sadržaja kalcijuma i hidrogenkarbonata (značajno veće vrijednosti), dok su ostali parametri pokazivali uobičajene vrijednosti.

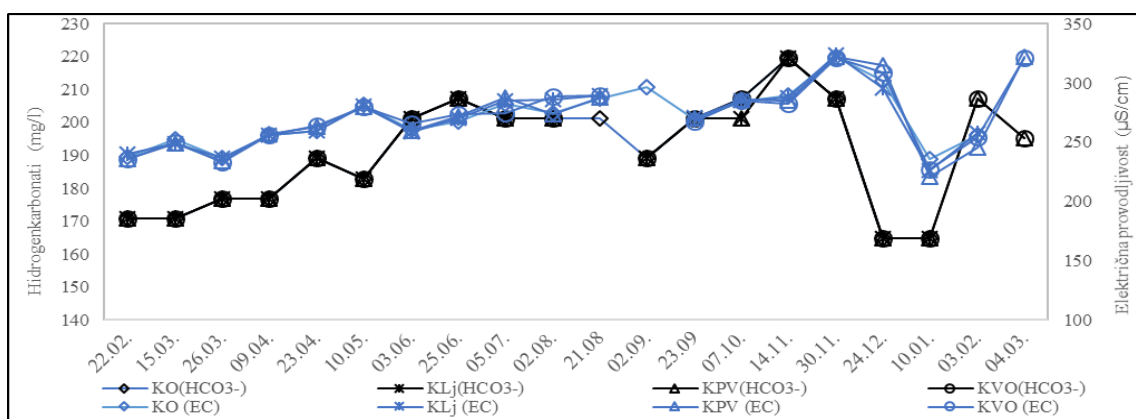
Vrijednosti hidrogenkarbonata izvedene su iz rultata alkalteta, s obzirom na to da su u pH području izvorskih voda Mareze (7,35–7,9) koncentracije svih ostalih jonskih vrsta koje sačinjavaju alkalitet vode zanemarljive (Davis i Dewiest, 1966). Vrijednosti hidrogenkarbonata, kao dominantnog anjona, kreću se u rasponu 165–219 mg/l (Slika 54), pri čemu ne postoje odstupanja između izvora. Minimalne vrijednosti (165 mg/l), sva četiri izvora istraživanja zabilježene su u decembru 2017. i januaru 2018. godine, kada je i sadržaj dominantnog katjona (kalcijuma) dostizao najniže vrijednosti. Maksimalne vrijednosti (207–219 mg/l) zabilježene su u novembru 2017. i u februaru 2018. godine, kada su obilne padavine prouzrokovale povećanje mutnoće vode. U tom periodu sadržaj dominantnog katjona (kalcijuma) dostizao je maksimalne vrijednosti. Varijacije hidrogenkarbonata u periodu istraživanja ukazuju na direktnu vezu ovog parametra sa električnom provodljivošću (Slika 55).



Slika 53. Vremenske serije el.prov. u izvorskim vodama



Slika 54. Vremenske serije sadržaja HCO₃ u izvorskim vodama

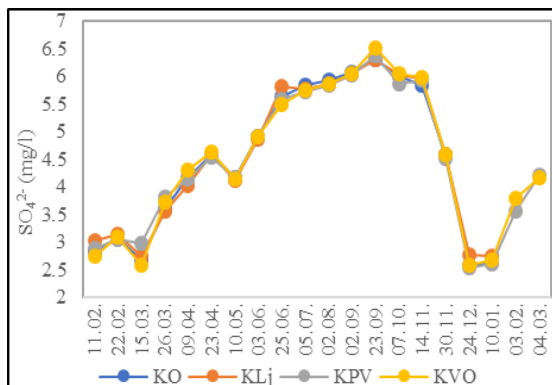


Slika 55. Odnos hidrogenkarbonata i električne provodljivosti u periodu istraživanja

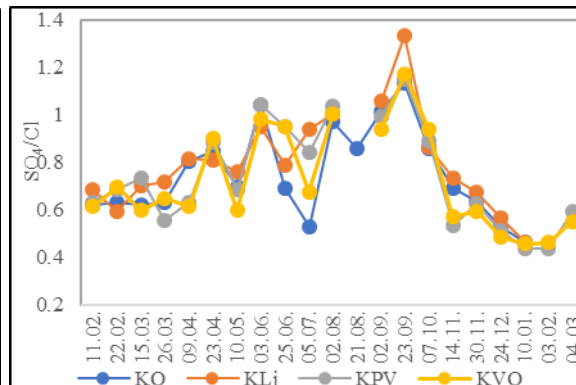
Tvrdoća izvorske vode generalno predstavlja u njoj rastvorenu količinu soli kalcijuma i magnezijuma, koji se u prirodnim vodama nalaze u ravnoteži sa bikarbonatima, sulfatima i hloridima. U izvorskim vodama, u periodu istraživanja, kretala se u rasponu 131–194mgCaCO₃/l. Za klasifikaciju režima protoka u karstnim terenima upotrebljava se pojam koeficijenta varijacije tvrdoće (eng. *Coefficient of variation of hardness*, CV). Prema autorima Hess i White (1988), kod provodnog tipa izvora, varira u opsegu 10–25%, dok je kod difuznog tipa izvora CV relativno konstantan i ispod 5%. Provodni tip izvora karakteriše brzo prihranjivanje i osjetljivost nakon intenzivnih padavina, dok difuzni tip karstnih izvora karakterišu male varijacije fizičko-hemijskih parametara. U izvorskim vodama Mareze CV vrijednosti se kreću oko 10%, što je na donjoj granici za provodni tip izvora, a što ukazuje na jak uticaj razbijenosti karstne izdani ili difuznog prihranjivanja (Toran i Roman, 2006).

Sadržaj sulfata u izvorskim vodama kreće se u opsegu 2,53–6,5mg/l (srednja vrijednost 4,5mg/l), sa neznatnim odstupanjima između pojedinačnih izvora. Najniže vrijednosti sulfata zabilježene su u zimskom periodu istraživanja (do 4 mg/l), dok je u ljetnjem periodu (jun–oktobar) prosječna vrijednost sadržaja sulfata u izvorskim vodama iznosila 6,5 mg/l (Slika 56). Tokom perioda istraživanja sadržaj sulfata raste u sušnom i toplijem periodu godine. Objašnjenje za veće vrijednosti sulfata u sušnom periodu godine (jul–oktobar) može biti cijeđenje sulfata iz stijenske mase (osnove) akvifera. Posmatrajući molarni odnos SO₄/Cl u funkciji vremena istraživanja (Slika 57) uočavamo isti trend varijacije koncentracije sulfata u izvorskim vodama, odnosno veće vrijednosti u periodu malih količina padavina i visokih temperatura, čime je podržana

pretpostavka da povećane koncentracije sulfata prije potiču od cijedenja iz stijenske mase akvifera nego od ulaznih atmosferskih padavina.



Slika 56. Vremenske serije sulfata u izvorskim vodama



Slika 57. Molarni odnos SO₄/Cl vs vrijeme u izvorskim vodama

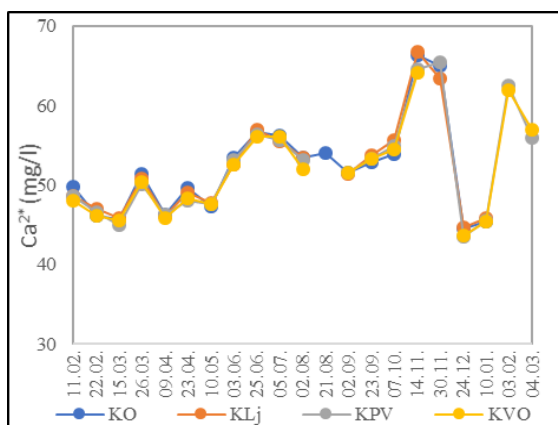
Razlike u sadržaju sulfata izvorskih voda, posmatrajući srednje, minimalne, maksimalne vrijednosti i medijane, iznosile su do maksimalnih 0,02 mg/l; 0,2; 0,2 mg/l i 0,24 mg/l, respektivno (Tabela 15).

Sadržaj hlorida i fluorida u izvorskim vodama veoma je nizak i kreće se u opsegu (1,45–4 mg/l) i (0,03–0,068 mg/l), respektivno. Odstupanja ova dva parametra između pojedinačnih izvora zanemarljiva su i mogu se prepisati greškama pri mjerenju. Sadržaj hlorida u periodu istraživanja ne pokazuje značajne varijacije, već se one kreću u rasponu 1,5–2,7mg/l. Odstupanje od uobičajenih vrijednosti registrovano je samo u novembru (14. 11. 2017), u periodu obilnih padavina, kada se sadržaj hlorida na izvorima kretao u opsegu 3–4 mg/l. Razlike u sadržaju hlorida izvorskih voda, posmatrajući srednje, minimalne, maksimalne vrijednosti i medijane, iznosile su do maksimalnih 0,14; 0,11; 1,0 mg/l i 0,11 mg/l, respektivno (Tabela 15).

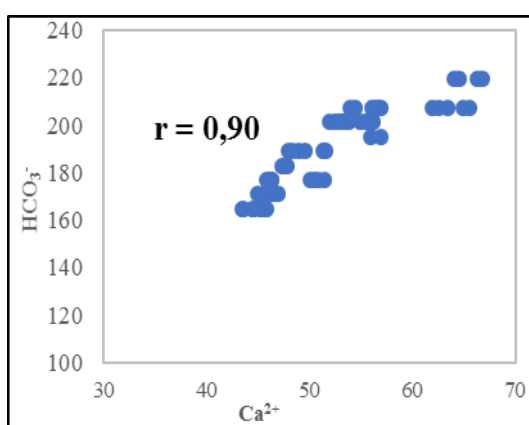
Sadržaj fluorida u periodu istraživanja ne pokazuje velike varijacije s obzirom na veoma niske vrijednosti ovog anjona. U svim uzorcima izvorskih voda određivan je sadržaj azotnih jedinjenja (amonijaka, nitrata i nitrita), kao i sadržaj ortofosfata. Rezultati ispitivanja su pokazali da je sadržaj nitrita, amonijaka i ortofosfata ispod limita detekcije. Sadržaj nitrata u izvorskim vodama Mareze izuzetno je mali i ne pokazuje značajne varijacije u toku hidrološke godine istraživanja. Sadržaj ovog

nutrijenta kretao se u rasponu 0,7–1,73 mg/l, pri čemu je u najvećem dijelu godine dostizao maksimalne vrijednosti do 1 mg/l.

Kalcijum jon je dominantni katjon izvorske vode vodoizvorišta „Mareza“. Ovo je logično, imajući u vidu da karstnu izdan čine krečnjačke stijene. U najvećem vremenskom periodu istraživanja, na kaptažama vodoizvorišta „Mareza“, sadržaj kalcijuma se kretao u opsegu 47–55 mg/l, sa neznatnim razlikama između istih. Najniže vrijednosti registrovane su krajem decembra 2017. godine i u januaru 2018. godine (u opsegu 43–45mg/l). Maksimalne vrijednosti (u opsegu 63–67mg/l) registrovane su u periodu obilnih padavina, kada je došlo i do zamućenja vode na vodoizvorištu „Mareza“ (novembar 2017. i februar 2018) (Slika 58). Razlike u sadržaju kalcijuma voda kaptaža KO, KLj, KPV i KVO, posmatrajući srednje, minimalne, maksimalne vrijednosti i medijane, iznosile su do maksimalnih 0,8; 1,1; 2,7 i 1,27 mg/l, respektivno (Tabela 15). Između jona kalcijuma i hidrogenkarbonata nađena je dobra, pozitivna korelacija ($r = 0,90$) (Slika 59), koja ukazuje na to da varijacije jona kalcijuma, tokom hidrološke godine istraživanja, uglavnom potiču od rastvaranja kalcita iz krečnjaka.



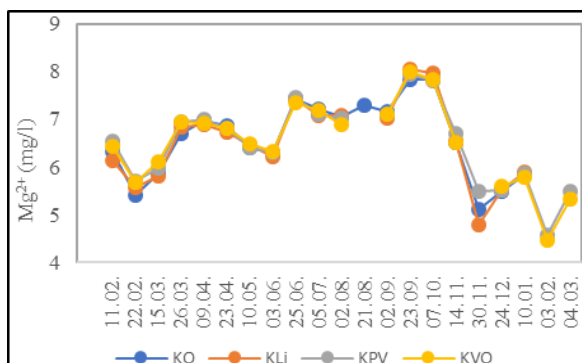
Slika 58. Vremenske serije Ca^{2+} u izvorskim vodama



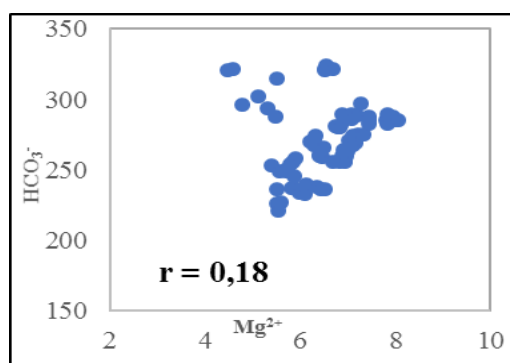
Slika 59. Korelacijski odnos Ca^{2+} - HCO_3^- u izvorskim vodama

U najvećem vremenskom periodu istraživanja sadržaj magnezijuma se kretao u opsegu 6–7 mg/l (srednja vrijednost 6,5 mg/l), sa neznatnim razlikama između izvorskih voda. Najniže vrijednosti registrovane su u novembru 2017. i februaru 2018. godine (opseg 4,5–5,5 mg/l), dok je u ljetnjem periodu istraživanja (jun–oktobar 2017) prelazio uobičajene vrijednosti i kretao se u opsegu 7–8,05 mg/l (Slika 60).

Razlike u sadržaju magnezijuma izvorskih voda, posmatrajući srednje, minimalne, maksimalne vrijednosti i medijane, iznosile su do maksimalnih 0,12; 0,33; 0,21 i 0,18 mg/l, respektivno (Tabela 15).



Slika 60. Vremenske serije sadržaja Mg^{2+} u izvorskim vodama



Slika 61. Korelacijski odnos Mg^{2+} - HCO_3^- u izvorskim vodama

Korelacijski dijagram (Slika 61) pokazuje da, u periodu istraživanja, varijacije sadržaja Mg jona u izvorskim vodama nisu povezane (nisu statistički značajne) sa promjenama sadržaja hidrogenkarbonata ($r=0,18$).

Koncentracija kalijuma (K) je u najvećem broju uzoraka ispod limita detekcije aparata ($<0,5$ mg/l). Maksimalna vrijednost sadržaja kalijuma, u periodu istraživanja, iznosila je 0,6 mg/l, dok su nađene vrijednosti sadržaja natrijuma izrazito male (u rasponu od 1 do 2,4 mg/l) i ne pokazuju odstupanja između četiri izvora Mareze. Razlike u sadržaju natrijuma izvorskih voda, posmatrajući srednje, minimalne, maksimalne vrijednosti i medijane, iznosile su do maksimalnih 0,02; 0; 0,22 i 0,13 mg/l, respektivno (Tabela 15).

7.4.1.1. Mutnoća izvorske vode

Mutnoća vode izvorskih voda vodoizvorišta „Mareza“ kretale su se u opsegu 0,2–0,8 NTU. Česta pojava kod karstnih izvora jesu periodi kada usljed obilnih padavina budu registrovane povećane vrijednosti mutnoće vode, iznad maksimalno dozvoljenih (Tabela 16).

Tabela 16. Raspon vrijednosti mutnoće izvorske vode i izlučenih dnevnih padavina (u periodu povećanih vrijednosti) na području Podgorice

Datum	Mutnoća vode (NTU)	Količina padavina (l/m ²)
14. 11. 2017	2,61–2,86	45
30. 11. 2017.	9,4–11	75,3
03. 2. 2018.	7,6–14,7	88

Riječ je o uobičajenoj pojavi na ovom vodoizvorištu u periodu oktobar–mart, uslovljenoj vremenskim prilikama i količinom padavina. Vrijednosti mutnoće u periodu obilnih padavina zavise od mnogo činilaca: dužine trajanja padavina, količine istih, prethodnih vremenskih prilika, odnosno atmosferskih padavina u prethodnom periodu i sl.

Uobičajena pojava na vodoizvorištu „Mareza“ jeste da izvorske vode prvog dana u periodu obilnih padavina dostignu maksimalne vrijednosti, nakon čega, u vrlo kratkom vremenskom periodu (nakon 24 h), dolazi do stabilizacije, odnosno vraćanja na vrijednosti < 5 NTU.

U posmatranoj hidrološkoj godini, smanjenje vrijednosti mutnoće izvorskih voda bilo je još kraće, čemu u prilog idu i podaci za vanrednu (ekstremnu) situaciju zamućenja vode (30. 11. 2017): maksimalna vrijednost mutnoće od 14,7 NTU registrovana je u 5:00 h; kod uzoraka vode uzorkovanih u 7:30 h vrijednost mutnoće iznosila je 7,6 NTU. Istog dana, vrijednosti mutnoće vode, do 20:00 h, spustile su se na vrijednost 3 NTU, što govori o izuzetno brznoj stabilizaciji.

Uzorak vode sa vrijednošću mutnoće vode 11 NTU (Tabela 16) uzorkovan je 14. 11. 2017. godine, u ranim jutarnjim satima, nekoliko sati nakon reakcije izvora na obilne padavine, koje su u količini od 114,5 l/m² pale na području Podgorice 13. 11. 2017. godine.

S obzirom na to da je u novembru 2017. godine, u dva navrata (14. 11. i 30. 11) došlo do vanrednih (ekstremnih) situacija povećanja mutnoće vode, treća zabilježena situacija (3. 2. 2018) nije imala drastičan skok vrijednosti ovog parametra. Kako je zakonskim propisima države Crne Gore regulisana maksimalno dozvoljena vrijednost mutnoće

vode (MDK) od 1 NTU, tako se i situacija u februaru 2018. godine posmatra kao vanredna. Ovo nije slučaj u zemljama EU, kod kojih su MDK vrijednosti ovog parametra veće i fleksibilnije definisane.

Ove pojave povećanja mutnoće vode mogu se objasniti postepenim porastom nivoa vode u dubokim podzemnim kanalima, kada je nakon prvih pojava obilnih padavina hidraulički pritisak u karstnim sistemima dovoljno jak da pokrene starije podzemne vode sa dubine, sa dužim vremenom zadržavanja u podzemnim kanalima, i izbaci ih na površinu u vidu izvorske vode. Uzevši u obzir geološki sastav, mutnoća vode je uzrokovana ispiranjem čestica gline, koje se javljaju u pukotinama ili džepovima karstifikovanih karbonatnih stijena.

Tokom istraživanja, kao i na osnovu dugogodišnjih praćenja i raspoloživih podataka „Vodovoda i kanalizacije“ Podgorica, potvrđeno je da sa povećanjem mutnoće raste i električna provodljivost vode, a sa njom i sadržaj kalcijuma kao dominantnog jona izvorskih voda. Tzv. stare vode, odnosno one koje se duže vrijeme zadržavaju u podzemnim kanalima karstnih izdani, zbog dužeg kontakta sa krečnjačkim stijenama bogatije su kalcijumom, što uslovljava i povećanje električne provodljivosti vode.

Kako je navedeno, mutnoća vode ima veoma brzu tendenciju pada, koja za sobom nosi i smanjenje električne provodljivosti i vraćanje na uobičajene vrijednosti.

7.4.1.2. Elementi u tragovima

Pod elementima u tragovima u vodi podrazumijevaju se svi elementi koji su u vodi prisutni u koncentracijama manjim od 1 mg/l (Wedepohl, 2004). Kada je riječ o uzorcima voda, obično se tu podrazumijevaju tragovi metala i nemetala.

Na svakom uzorku vode vršena su ispitivanja sadržaja 14 metala: Fe, Mn, Pb, Ni, Zn, As, Co, Al, Cd, Cr, Cu, Sb i Sn. Takođe, u uzorcima je određivan i sadržaj metaloida silicijuma.

Rezultati ispitivanja su pokazali da je u uzorcima izvorskih voda sadržaj Mn, Pb, Ni, Zn, As, Co, Al, Cd, Cr, Cu, Sb, Sn (izuzev sadržaja Fe) ispod limita detekcije aparata (0,5; 5; 0,5; 5; 1; 0,5; 5; 0,5; 2,5; 0,5; 5; 1 µg/l), respektivno.

Sadržaj Fe koji je detektovan u periodu istraživanja kretao se u rasponu od koncentracija koje su bile ispod limita detekcije ($< 1\mu\text{g/l}$) do maksimalnih $11\mu\text{g/l}$. U najvećem dijelu hidrološke godine sadržaj gvožđa kretao se u rasponu od koncentracija ispod limita detekcije do $2\mu\text{g/l}$. Nagli skok sadržaja gvožđa u izvorskim vodama Mareze ($10\mu\text{g/l}$) registrovan je dana 30. 11. 2017. godine, kada je poslije obilnih padavina došlo do povećanja mutnoće vode (do 11 NTU).

Na osnovu sprovedenih ispitivanja fizičko-hemijskih parametara izvorskih voda KO, KLj, KPV i KVO možemo reći da ne postoje međusobna odstupanja u bilo kom parametru, sa izuzetno visokim stepenom korelacije između njih: za kalcijum $> 0,99$; za magnezijum $> 0,95$; za pH vrijednost $> 0,96$; za električnu provodljivost $> 0,98$; za sadržaj sulfata $> 0,99$, što ukazuje da su izvori na vodoizvorištu „Mareza“ istog porijekla, odnosno da im je ista oblast prihranjivanja.

7.5. Uporedne analize fizičko-hemijskih karakteristika vode rijeke Zete sa izvorskim vodama Mareze

Za potrebe istraživanja, ispitivanja vode rijeke Zete vršena su na dvije lokacije: Slap rijeke Zete (SZ) i naselje Rogami (ZR), koje se nalazi 20 km nizvodno od SZ.

Tabela 17. Uporedni rezultati srednjih, minimalnih, maksimalnih i medijana vrijednosti izvorske vode Mareze i rijeke Zete

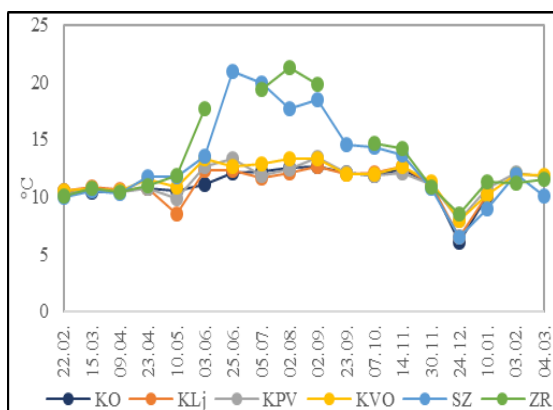
Parametar	Vrijednost	KO	KLj	KPV	KVO	SZ	ZR
Temperatura vode (°C)	Srednja vrijednost	11,0	11,0	11,5	11,7	12,5	13,4
	Minimum	6,0	6,5	8,0	8,0	6,5	8,5
	Maksimum	12,6	12,7	13,3	13,3	19,9	21,3
	Medijana	11,1	11,4	11,8	12,0	11,8	11,4
pH	Srednja vrijednost	7,73	7,73	7,74	7,74	7,89	7,84
	Minimum	7,39	7,35	7,42	7,42	7,65	7,57
	Maksimum	7,87	7,90	7,88	7,88	8,03	8,05
	Medijana	7,77	7,76	7,76	7,79	7,92	7,88
El.provodljivost (μS/cm)	Srednja vrijednost	271,3	270,1	272,8	273,7	262,7	267,1
	Minimum	236,0	226,0	221,0	227,0	222,0	233,0
	Maksimum	322,0	324,0	322,0	321,0	284,0	289,0
	Medijana	269,0	270,5	273,0	274,5	266,0	268,0
Hloridi (mg/l)	Srednja vrijednost	2,12	2,10	2,22	2,24	2,34	2,31
	Minimum	1,55	1,45	1,46	1,55	1,50	1,60
	Maksimum	3,05	3,00	4,00	3,78	3,15	3,20
	Medijana	2,05	2,05	2,17	2,11	2,30	2,32
Fluoridi (mg/l)	Srednja vrijednost	0,046	0,046	0,046	0,045	0,035	0,041
	Minimum	0,030	0,030	0,029	0,030	0,023	0,030
	Maksimum	0,062	0,060	0,068	0,067	0,051	0,052
	Medijana	0,050	0,048	0,046	0,046	0,033	0,041
Sulfati (mg/l)	Srednja vrijednost	4,54	4,54	4,46	4,47	3,67	3,90
	Minimum	2,57	2,73	2,53	2,57	3,08	2,74
	Maksimum	6,30	6,30	6,37	6,50	4,46	5,19
	Medijana	4,59	4,57	4,35	4,44	3,74	3,83
Hidrogenkarbonati (mg/l)	Srednja vrijednost	190,0	190,0	191,0	191,0	185,1	185,9
	Minimum	165,0	165,0	165,0	165,0	170,8	176,9
	Maksimum	219,0	219,0	219,0	219,0	201,3	207,4
	Medijana	189,0	189,0	195,0	195,0	183,0	183,0
Kalcijum (mg/l)	Srednja vrijednost	52,08	51,95	52,39	51,57	52,31	52,84
	Minimum	44,50	44,60	43,50	43,64	45,03	45,16
	Maksimum	66,29	66,81	65,52	64,08	57,70	60,20
	Medijana	51,51	51,07	52,34	51,50	53,27	52,30
Magnezijum (mg/l)	Srednja vrijednost	6,62	6,55	6,49	6,51	52,31	52,84
	Minimum	5,12	4,79	4,59	4,48	45,03	45,16
	Maksimum	7,84	8,05	7,95	7,99	57,70	60,20
	Medijana	6,70	6,64	6,62	6,52	53,27	52,30
Natrijum (mg/l)	Srednja vrijednost	1,62	1,62	1,62	1,64	1,71	1,64
	Minimum	1,00	1,00	1,00	1,00	1,10	1,17
	Maksimum	2,43	2,37	2,21	2,40	2,46	2,66
	Medijana	1,64	1,62	1,62	1,75	1,77	1,52

Temperatura vode rijeke Zete pokazuje sezonske varijacije u rasponu 6,5–21,3°C. U toplim, ljetnjim mjesecima, visoke temperature prouzrokuju zagrijavanje rijeke Zete, kada su i nivoi vode veoma niski. U istom periodu, vrijednosti temperature izvorske vode znatno su niže i dostizale su maksimalnih 13,5°C (2. 8. 2017), dok se istog dana temperatura vode rijeke Zete kretala od 17,7 do 21,3°C, zavisno od lokaliteta mjerenja (Slika 62). Rezultati ispitivanja pokazuju da u ljetnjem periodu postoje i značajne međusobne razlike temperature vode na mjestima uzorkovanja SZ i ZR.

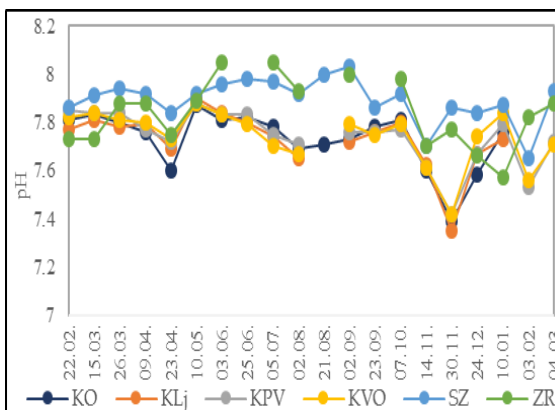
U hladnijem dijelu godine (novembar–maj) temperature izvorske vode i rijeke veoma su bliske (srednja vrijednost 10,8°C), dok se u toplijem dijelu godine (jun–oktobar) uočavaju značajne razlike (srednja vrijednost izvorskih voda iznosi 12,4°C, rijeke Zete iznosi 17,8°C) (Slika 62).

U toku hidrološke godine istraživanja, pH vrijednost rijeke Zete kretala se u rasponu 7,57–8,05, što govori o veoma malim varijacijama, kao i kod izvorskih voda (7,35–7,96). Značajnije razlike pH vrijednosti izvorske vode i rijeke Zete (u opsegu od 0,2 do 0,4 jedinice) uočene su u ljetnjem periodu godine (jun–septembar, Slika 63), što ukazuje na vezu pH vrijednosti sa temperaturom vode rijeke Zete. Blago povećanje pH vrijednosti rijeke Zete, u toplijem periodu godine, pri niskom vodostaju, može biti rezultat degazacije CO₂ iz vode i fotosintetske aktivnosti (Barešić, 2009).

Razlike srednjih, minimalnih, maksimalnih i medijana pH vrijednosti izvorske vode i rijeke iznose 0,13; 0,22; 0,15 i 0,12, respektivno (Tabela 17).



Slika 62. Vremenske serije temperature izvorske vode i rijeke Zete



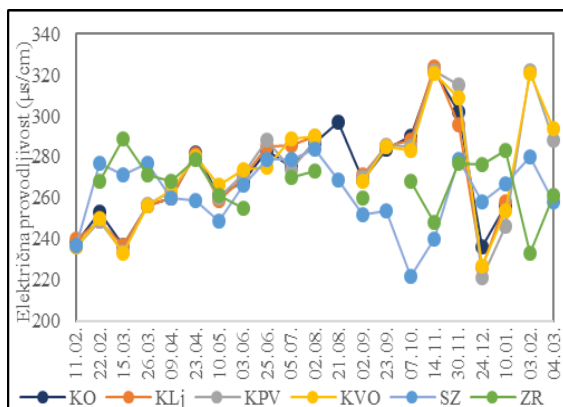
Slika 63. Vremenske serije pH vrijednosti izvorske vode i rijeke Zete

U periodu istraživanja, električna provodljivost uzoraka rijeke Zete kretala se unutar raspona 222–289 μS/cm (srednja vrijednost 264 μS/cm), kod izvorskih voda u

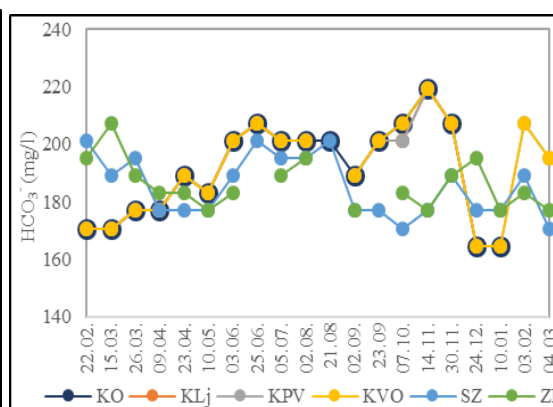
rasponu 221–324 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (srednja vrijednost 271 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Slika 64). Rezultati pokazuju veoma sličan trend električne provodljivosti rijeke Zete i izvorskih voda tokom sušnog perioda istraživanja, dok su u toku jesenjeg i zimskog perioda zabilježena veća odstupanja. U periodu obilnih padavina registrovana su povećanja mutnoće izvorskih voda i rijeke Zete. U tom periodu, odstupanja električne provodljivosti rijeke Zete u odnosu na izvorske vode kretala su se i do 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Obilne padavine koje su dovele do procesa razblaživanja vode, kao i površinsko oticanje, uzrokovali su nagla smanjenja električne provodljivosti rijeke Zete. Električna provodljivost izvorskih voda, dana 14. 11. 2017. i 3. 2. 2018, iznosila je 322 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a rijeke 245 $\mu\text{S}/\text{cm}$. U preostalom zimskom periodu (februar, mart i decembar 2017) vrijednosti električne provodljivosti rijeke bile su niže u odnosu na izvorske vode (Slika 64).

Vrijednosti ovog parametra izvorskih voda i rijeke Zete evidentno su različite u najvećem periodu istraživanja, što ukazuje na to da izvorske vode Mareze ne primaju vode rijeke Zete, ili je ta količina izuzetno mala. Razlike srednjih, minimalnih, maksimalnih i medijana vrijednosti izvorske vode i rijeke iznose: 7,4; 1; 35 i 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respektivno (Tabela 17).

Sadržaj hidrogenkarbonata, koji je i dominantan anjon u svim uzorcima vode rijeke Zete, kao i izvorskim vodama Mareze, kretao se u opsegu 188–207 mg/l (srednja vrijednost 188 mg/l) i 165–219 mg/l (srednja vrijednost 189 mg/l), respektivno (Slika 65). Razlike srednjih, minimalnih, maksimalnih i medijana vrijednosti izvorske vode i rijeke iznose: 1; 12; 12 i 0 mg/l, respektivno (Tabela 17).



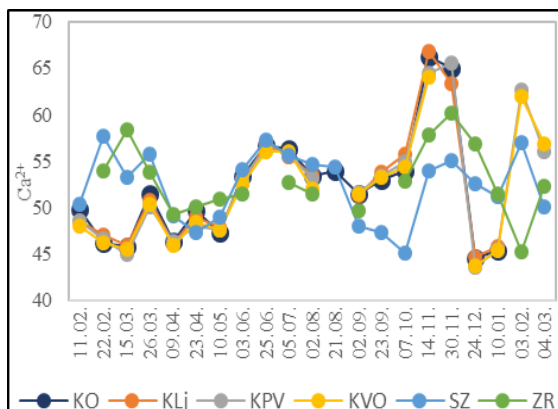
Slika 64. Vremenske serije električne provodljivosti izvorskih voda i rijeke Zete



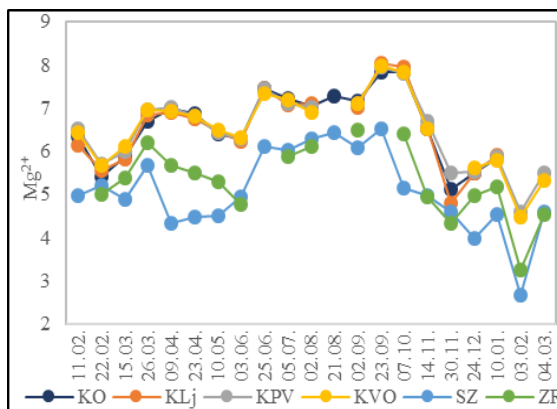
Slika 65. Vremenske serije HCO_3^- izvorskih voda i rijeke Zete

U periodu istraživanja, sadržaj kalcijuma, dominantnog katjona, u izvorskim vodama i rijeci Zeti kretao se u opsegu 43,5–66,8 i 45–60 mg/l, respektivno (Slika 66), sa evidentnim razlikama između mjernih mjesta SZ i ZR u istoj seriji uzorkovanja, koji se kretao u opsegu 0,1–11,79 mg/l. Maksimalna razlika sadržaja kalcijuma između SZ i ZR zabilježena je u februaru 2018. godine (Slika 66). Istraživanje pokazuje sezonske oscilacije kalcijuma u izvorskim vodama i rijeci Zeti, naročito u periodu obilnih padavina (Slika 66).

Sadržaj magnezijuma u izvorskim vodama Mareze i rijeci Zeti pokazuje manje oscilacije, sa minimalnim vrijednostima zabilježenim u februaru 2018 ($\approx 4,5$ mg/l izvorskih voda i $\approx 2,7$ mg/l rijeke Zete) i maksimalnim vrijednostima u septembru 2017. godine (≈ 8 mg/l izvorskih voda i $\approx 6,5$ mg/l rijeke Zete) (Slika 67).

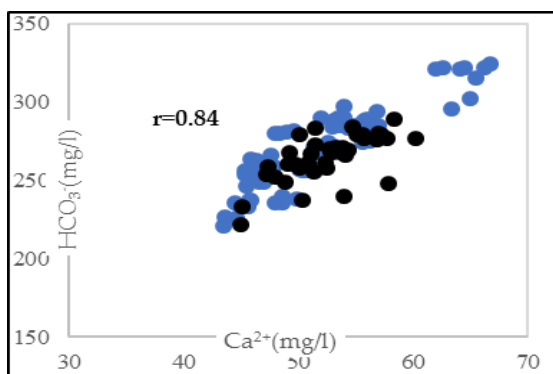


Slika 66. Vremenske serije kalcijuma u izvorskim vodama i rijeci Zeti

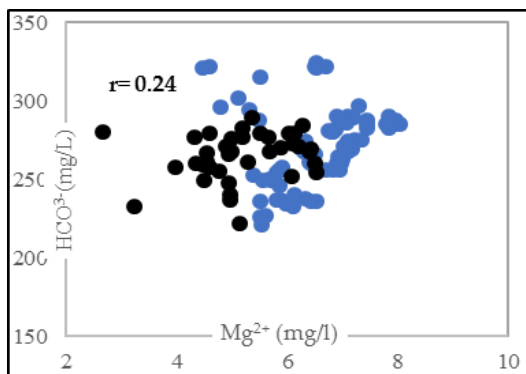


Slika 67. Vremenske serije magnezijuma u izvorskim vodama i rijeci Zeti

Koeficijent korelacije jona bikarbonata i kalcijum jona u uzorcima izvorskih voda i rijeke Zete iznosio je 0,81 (Slika 68), dok korelacija bikarbonata sa jonima magnezijuma nije nađena ($r = 0,24$, Slika 69). Ovim se još jednom dokazuje da varijacije kalcijum jona uglavnom potiču od rastvaranja kalcita iz krečnjaka.



Slika 68. Relacija između HCO_3^- i Ca^{2+} (plavo – izvorske vode, crno – rijeka Zeta)



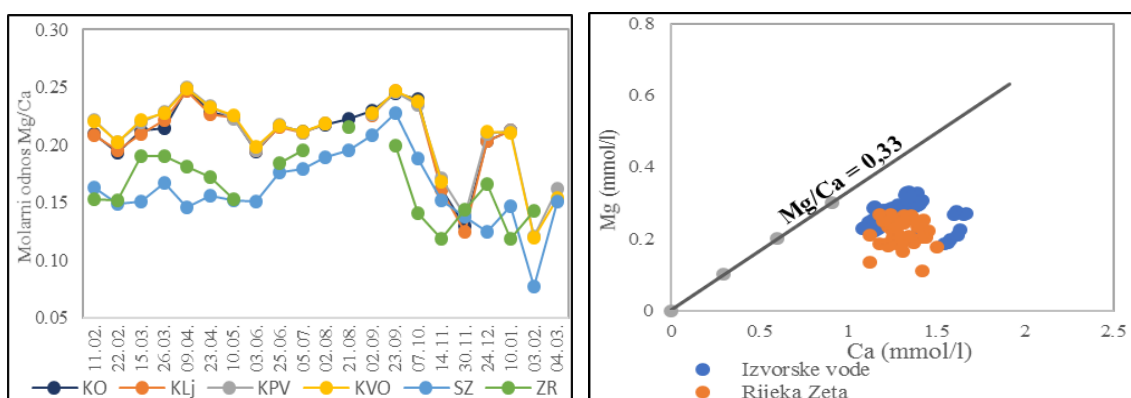
Slika 69. Relacija između HCO_3^- i Mg^{2+} (plavo – izvorske vode, crno – rijeka Zeta)

Koristan parametar, za bolje razumijevanje karstnih akvifera i interakcije voda–stijena, kroz koji cirkuliše voda, jeste molarni odnos Mg/Ca, koji zavisi od proporcija kalcita i dolomita u stijenama akvifera (White, 1988). Prema nekim autorima, ovaj parametar se može koristiti kao kvalitativni indikator vremena zadržavanja vode u akviferu (Edmunds i sar., 1987; Cardenal i sar., 1994; Musgrove i Banner, 2004; McMahon i sar., 2004).

Prema (White, 1988), molarni odnos Mg/Ca iznosi 1 u vodama koje rastvaraju čisti dolomit, dok je u vodama koje rastvaraju čisti kalcit odnos $\text{Mg}/\text{Ca} = 0$. Rastvaranje kalcita i dolomita, u odnosu 1:1, rezultira molarnim odnosom Mg/Ca u vodi od 0,33. Rezultati ispitivanja izvorskih voda i rijeke Zete pokazuju da sve vrijednosti leže ispod 0,33 (Slika 71), što nagovještava da rastvaranje krečnjaka preovladava nad rastvaranjem dolomita.

U uzorcima izvorskih voda sakupljenih u periodu obilnih padavina (14. 11, 30. 11. 2017. i 3. 2. 2018) zabilježeno je smanjenje molarnog odnosa Mg/Ca (Slika 70). U isto vrijeme, uzorci izvorskih voda pokazivali su povećanje vrijednosti mutnoće kao rezultat na odgovor karstnih izvora na padavine koje su uslijedile nakon prethodno sušnog perioda. Pojava mutnoće vode može se objasniti postepenim povećanjem nivoa vode u dubokim, podzemnim kanalima akvifera, kada je nakon prvih kišnih događaja hidraulični napon unutar karstnog sistema bio dovoljno visok da potisne vode sa velikih dubina i dugim vremenom zadržavanja u podzemlju, na površinu u vidu izvora. S obzirom na geološki sastav, zamućenost vode bila je uzrokovana ispiranjem gline koja se nalazi u pukotinama ili džepovima karstificiranih karbonatnih stijena (Radulović i Perović, 2003).

Molarni odnos Mg/Ca u vodama rijeke Zete uporediv je sa molarnim odnosom Mg/Ca izvorskih voda, ali uglavnom nižih vrijednosti (Slika 71). Razlike u molarnom odnosu Mg/Ca, između dva mjerna mjesta na rijeci Zeti (SZ i ZR) mogu se pripisati uticaju privremenih i stalnih pritoka koje se ulivaju u rijeku Zetu, nizvodno od mjernog mjesta SZ. Većina ovih pritoka, koja se pojavljuje samo sezonski, u jesenjem i zimskom periodu, uzrokovala je veću varijabilnost odnosa Mg/Ca na mjestu nizvodnog toka (ZR) u vlažnijem periodu godine. Činjenica koja podržava ovo tumačenje jeste dvostruko veći protok vode rijeke Zete na mjernom mjestu ZR u poređenju sa mjernim mjestom SZ.



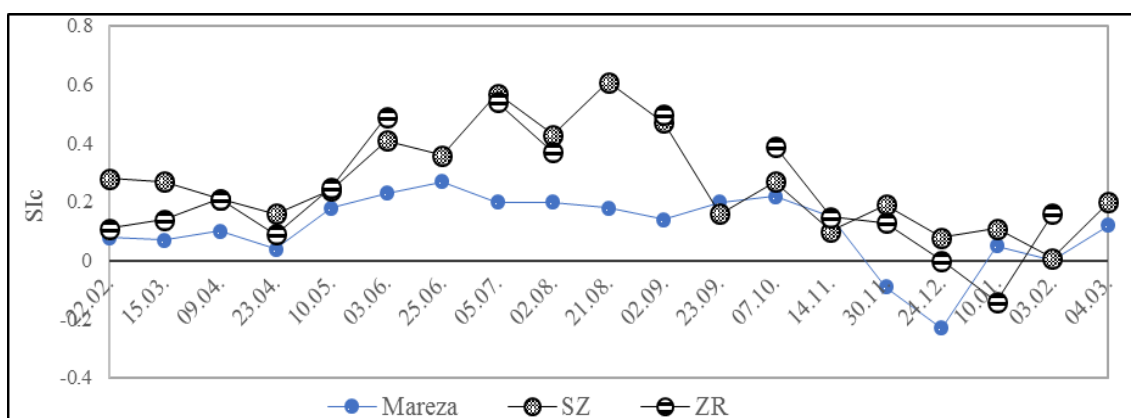
Slika 70. Vremenska serija molarnog odnosa rastvorenog Mg/Ca u izvorskoj i riječnoj vodi

Slika 71. Prikaz rastvorenog magnezijuma u odnosu na kalcijum

Indeksi zasićenosti (eng. *Saturation index*, SI) pokazuju odstupanja od termodinamičke ravnoteže i mogu se koristiti za razvijanje hipoteza koje se odnose na reaktivnost posmatranog minerala u akviferu. Indeks zasićenja za kalcit (SIc) definiše se kao logaritam odnosa između proizvoda jonske aktivnosti (IAP) kalcita (CaCO_3) u uzorku vode i ravnotežnog stanja (Appello i Postma, 2005) i označava sposobnost vode da taloži (SIc > 0 za prezasićenu vodu) ili rastvara (za SIc < 0 za nezasićenu vodu) kalcit (Langelier, 1936). Indeks zasićenosti za kalcit (SIc) određen je korišćenjem računarskog programa PHREEQC (verzija 3), koji je razvio američki Geološki institut (USGS) (Parkhurst i Appello, 2013), a koji je dio Vlade Sjedinjenih Država.

Tokom perioda istraživanja, SIc izvorske vode pokazuje varijacije u rasponu od -0,23 do 0,27 (Slika 72). U periodu velikih količina padavina (novembar i decembar 2017. i februar 2018) i većeg pražnjenja izvora, voda je bila nezasićena u odnosu na kalcit (SIc < 0). Izuzetak je bio uzorak uzorkovan prilikom prve jake kiše (14. novembar 2017),

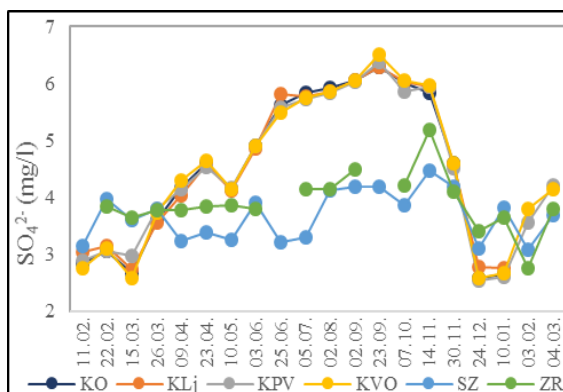
koji je bio prezasićen ($SIc = 0,15$). Tada su, vjerovatno, infiltrirane padavine potisnule podzemne vode sa većih dubina na površinu u vidu izvorskih voda. Ova voda je bila toplija i njena električna provodljivost (EC) je bila veća (Slike 62,64). Male, pozitivne vrijednosti SIc (0,04–0,07), koje ukazuju na uslove blizu ravnoteže (Langmuir, 1971), zabilježene su u februaru, martu i aprilu 2017, kao i u januaru 2018. U ostatku perioda istraživanja voda je bila prezasićena u odnosu na kalcit ($SI = 0,12–0,27$), sa najvišom zabilježenom vrijednošću SIc u junu 2017. godine (Slika 72).



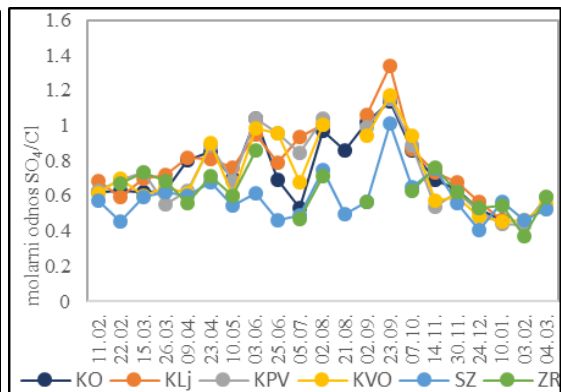
Slika 72. Vremenske serije indeksa zasićenosti za kalcit, u izvorskoj i riječnoj vodi, izračunati korišćenjem PHREEQC programa

Sadržaj sulfata u vodama rijeke Zete ne pokazuje značajne varijacije u toku hidrološke godine istraživanja i kreće se u rasponu 2,74–5,19 mg/l (srednja vrijednost 3,79 mg/l) za razliku od registrovanih varijacija u izvorskim vodama u toplijem i sušnom periodu godine (Slika 73).

Molarni odnos SO_4/Cl u periodu istraživanja (Slika 74) pokazuje sličan trend kao sadržaj sulfata – veće vrijednosti u izvorskim vodama, u periodu malih količina padavina i viših temperatura, što podržava pretpostavku geogenog, a ne atmosferskog porijekla sulfata.



Slika 73. Vremenske serije sadržaja sulfata u izvorskim vodama i rijeci Zeti



Slika 74. Molarni odnos SO_4/Cl u izvorskim vodama i rijeci Zeti

U periodu istraživanja, sadržaj natrijuma u vodama rijeke Zete kretao se unutar raspona 1,1–2,66 mg/l (srednja vrijednost 1,68 mg/l) sa veoma sličnim trendom kao kod izvorskih voda Mareze (1,00 – 2,43 mg/l, srednja vrijednost 1,63 mg/l).

U najvećem dijelu istraživanja sadržaj natrijuma u vodama rijeke Zete kretao se u rasponu 1,5–2 mg/l, kao i kod izvorskih voda na vodoizvoru „Mareza“. Maksimalna vrijednost od 2,5 mg/l zabilježena je 23. 9. 2017, kada je u izvorskim vodama sadržaj istog katjona iznosio 2,25 mg/l.

Razlike srednjih, minimalnih, maksimalnih i medijana vrijednosti izvorske vode i rijeke iznose: 0,05; 0,1; 0,23 i 0,06 mg/l, respektivno (Tabela 17).

Sadržaj fluorida ne pokazuje značajna odstupanja tokom perioda istraživanja i u vodama rijeke Zete kreće se u rasponu 0,023–0,052 mg/l (srednja vrijednost 0,038 mg/l), dok se u izvorskim vodama Mareze sadržaj ovog anjona kretao u rasponu 0,029–0,068 mg/l (srednja vrijednost 0,045 mg/l). Razlike srednjih, minimalnih, maksimalnih i medijana vrijednosti izvorske vode i rijeke Zete iznose: 0,007; 0,006; 0,016 i 0,01 mg/l, respektivno (Tabela 17). U ljetnjem, sušnom periodu godine (jun–septembar), javljaju se odstupanja sadržaja fluorida između izvorskih voda i rijeke Zete, u pogledu povećanog sadržaja fluorida izvorskih voda u odnosu na sadržaj fluorida rijeke Zete (do 0,02 mg/l). U ostalom dijelu godine sadržaj fluorida izvorskih voda i rijeke Zete približno je isti.

Sadržaj nitrata u vodama rijeke Zete izuzetno je mali i ne pokazuje značajne varijacije u toku hidrološke godine istraživanja. Sadržaj ovog nutrijenta kretao se u

rasponu 0,7–3,66 mg/l, pri čemu se u najvećem dijelu godine kretao u rasponu 1,5–2 mg/l. Maksimalno zabilježena vrijednost od 3,66 mg/l detektovana je 14. 11. 2017. godine na mjernom mjestu ZR. Istom serijom uzorkovanja, istog dana, vrijednost nitrata na drugom mjernom mjestu SZ iznosio je 2,67 mg/l, dok je u izvorskim vodama iznosio 1,5 mg/l.

7.5.1. Elementi u tragovima

Kao i kod uzoraka izvorskih voda, i na uzorcima voda rijeke Zete vršena su ispitivanja sadržaja 14 metala: Fe, Mn, Pb, Ni, Zn, As, Co, Al, Cd, Cr, Cu, Sb i Sn i metaloida silicijuma.

Sadržaj Fe koji je detektovan u periodu istraživanja kretao se u rasponu od koncentracija koje su bile ispod limita detekcije ($<1\mu\text{g/l}$) do maksimalnih $100\mu\text{g/l}$ (srednja vrijednost $14,4\mu\text{g/l}$). Srednja vrijednost sadržaja gvožđa u izvorskim vodama iznosi $1,64\mu\text{g/l}$. Maksimalne zabilježene koncentracije (90 i $100\mu\text{g/l}$) detektovane su u periodu obilnih padavina i povećanja mutnoće vode (14. i 30. 11. 2017) na mjernom mjestu ZR. U istoj seriji uzorkovanja, istog dana, na drugom mjernom mjestu rijeke Zete (SZ) zabilježene su pet do deset puta manje koncentracije sadržaja gvožđa. U najvećem dijelu hidrološke godine sadržaj gvožđa kretao se u rasponu od koncentracija ispod limita detekcije do $10\mu\text{g/l}$. Nagli skok sadržaja gvožđa u izvorskim vodama Mareze ($10\mu\text{g/l}$) registrovan je dana 30. 11. 2017. godine, kada je poslije obilnih padavina došlo do povećanja mutnoće vode (do 11 NTU).

Sadržaj ostalih posmatranih metala, u izvorskim vodama i u rijeci Zeti, nije pokazivao varijacije tokom perioda istraživanja i kretao se ispod limita detekcije (LOD) za sve metale.

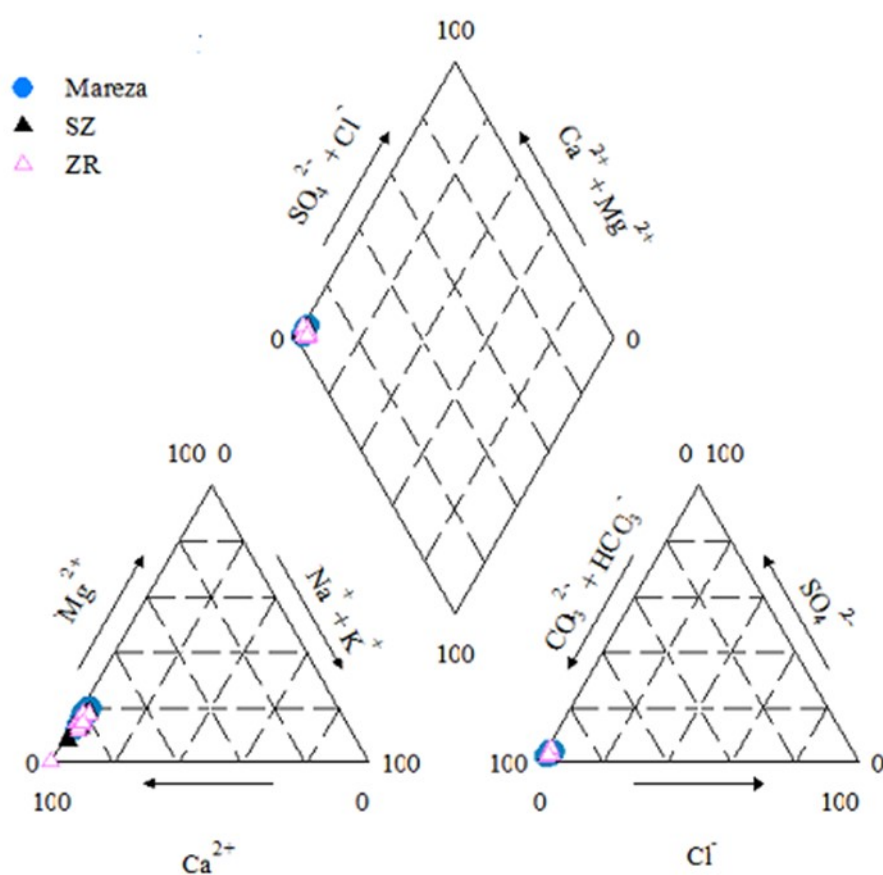
7.6. Piperov dijagram

Rezultati ispitivanja izvorskih voda i voda rijeke Zete prikazani su Piperovim dijagramom (Slika 75), koji se koristi za vizualizaciju hemijskog sastava voda. Sastavljen je od tri dijela: donji lijevi dijagram predstavlja katjone, donji desni anjone, a između njih se nalazi dijagram koji predstavlja kombinaciju oba dijagrama.

Za izradu Piperovih dijagrama korišćen je softver *Groundwater chart* (USGS), koji se može pronaći na službenim internet stranicama USGS-a.

Iz dijagrama se može vidjeti da su izvorske vode i vode rijeke Zete tipa Ca-HCO_3 (kalcijum hidrogenkarbonatne) vode, što je karakteristično za vode u karstu.

Na osnovu rezultata, zaključuje se da izvorske vode vodoizvorišta „Mareza“ i rijeke Zete imaju sličan hemijski sastav, sa veoma bliskim srednjim vrijednostima parametara. Dominantan katjon je kalcijum, koga prati magnezijum, zatim natrijum. Dominantan anjon je HCO_3^- , za kojim slijede sulfati, hloridi i na kraju fluoridi.



Slika 75. Piperov dijagram izvorskih voda Mareze i voda rijeke Zete

8. ZAKLJUČAK

U proteklih 50 godina, proučavanjem karstnog sistema Mareze bavili su se mnogi naučnici, prije svega zbog velikog značaja izvora koji se koristi za vodosnabdijevanje glavnog grada Crne Gore – Podgorice. Međutim, dosadašnjim kompleksnim istraživanjima nisu prikupljeni sigurni podaci na osnovu kojih se mogu iznositi tvrdnje o položaju i veličini terena koji su oblast prihranjivanja vodama izvorišta „Mareza“.

Zbog svoje kompleksnosti, određivanje slivnog područja karstnih izvora zahtijeva upotrebu kombinovanih metoda istraživanja, od kojih se kao osnovne navode hidrodinamičke, hidrohemijske i izotopske metode.

U radu su proučavani izotopski sastav ($\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$) i fizičko-hemijske karakteristike izvorskih voda Mareze i rijeke Zete, kao i padavina koje su izlučene na području istraživanja vode. Istraživanje je obuhvatalo jednu hidrološku godinu, a uzorkovanja voda su vršena minimum jednom mjesečno. U istraživanje su bila uključena četiri izvora na vodoizvorištu „Mareza“ („Velje oko“, „Pod vrbom“, „Ljeskov“ i „Oko“) i rijeka Zeta, na dvije lokacije, koje pripadaju donjem toku: na Slapu Zete, koji pripada opštini Danilovgrad, i u naselju Rogami, koje pripada opštini Podgorica.

Za mjesečno prikupljanje padavina postavljeni su kolektori padavina na dvije lokacije: Slap Zete i vodoizvorište „Mareza“. Za potrebe istraživanja prikupljeno je sljedeće: 74 uzorka izvorske vode, 37 uzoraka rijeke Zete i 21 uzorak padavina. Period istraživanja obuhvatio je vrlo različite hidrološke prilike – od ekstremno kišovitih do veoma sušnih perioda.

Sprovedeno istraživanje temeljilo se na dvije radne hipoteze, od kojih je jedna potvrđena, a druga opovrgnuta:

1. Sva četiri izvora na vodoizvorištu „Mareza“ istog su porijekla – potvrđena hipoteza,
2. Kraški vodonosnik Mareze nalazi se duboko ispod dolinskog dna rijeke Zete, pokriven vodonepropusnim sedimentima, odnosno izvorske vode Mareze prihranjuju se vodom rijeke Zete – opovrgnuta hipoteza, pri čemu je utvrđeno da je veza između izvorskih voda i rijeke beznačajna.

Istraživanjem se došlo se do sljedećih zaključaka:

- Izotopski sastav padavina tokom istraživanog perioda (februar 2017–mart 2018) na području Podgorice i Danilovgrada bio je sličan izotopskom sastavu padavina koje su izlučene u periodu septembar 2000 – decembar 2003. na području Dubrovnika (Hrvatska), koji se nalazi na udaljenosti od 98 km;
- Linija trenda Lokalne linije meteorske vode (LMWL) padavina određena je i ima oblik $\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 6,94 \cdot \delta^{18}\text{O} + 5,9 (\text{‰})$. Kratak period posmatranja (jedna godina) povlači za sobom izvjestan procenat nesigurnosti, pa se dugoročna Lokalna linija meteorske vode, koja bi trebalo da bude određena u periodu posmatranja od minimum tri godine, može značajno razlikovati od određene LMWL u ovom istraživanju;
- U periodu istraživanja uočene su sezonske varijacije vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i d vrijednosti viška deuterijuma u padavinama koje se mogu pripisati preovladavajućem uticaju mediteranskih vazdušnih masa tokom zime, dok je u ljetnjem periodu područje istraživanja bilo pod uticajem vazdušnih masa koje potiču sa Atlantskog okeana;
- Opseg izotopskih vrijednosti izvorskih voda mnogo je manji od opsega vrijednosti u padavinama, što ukazuje na dobro miješanje infiltrirane vode (padavina) u akviferu;
- Najniže vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ izvorske vode zabilježene su u avgustu 2017, dok su najveće registrovane u hladnom periodu godine sa obilnim padavinama (novembar–mart). Komparacijom sa $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima padavina uočene su najniže vrijednosti kod padavina u februaru, a najveće u ljetnjem periodu (od juna do avgusta), što ukazuje na to da vrijeme zadržavanja podzemne vode iznosi oko četiri do šest mjeseci;
- Rezultati izotopskog sastava izvorskih voda, kao i korelacija $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti vode kaptaze KVO sa ostalim kaptazama na vodoizvoru „Mareza“ (KO, KPV, KLj) pokazuje visok koeficijent korelacije (0,91–0,97), koeficijent smjera oko 1, mali odsječak na ordinatnoj osi, što ukazuje na veliku vjerovatnoću da se radi o izvorskim vodama istog porijekla, sa istog područja prihranjivanja;
- Za precizno određivanje prosječne nadmorske visine područja prihranjivanja, na bazi stabilnih izotopa, potrebno je duže posmatranje i baza podataka sa

meteoroloških stanica padavina koje bi se sakupljale na višim nadmorskim visinama;

- Porijeklo izvorske vode (oblast prihranjivanja) mora se tražiti u oblasti između lokalnih padavina i područja sa padavinama bližim istočnom Mediteranu;
- Rezultati izotopskog sastava rijeke Zete pokazuju da se ona takođe prihranjuje vodama koje potiču od mediteranskih i atlantskih vazdušnih masa, na šta ukazuju i sezonske varijacije metroloških parametara. U ljetnjim mjesecima isparavanje vode rijeke Zete utiče i na njen izotopski sastav;
- Pri poređenju vremenskih serija δ vrijednosti padavina, izvorskih voda i vode rijeke Zete jasno se uočava kašnjenje izotopskog signala: maksimalne vrijednosti padavina registrovane su u ljetnjem periodu (jun–avgust), u rijeci Zeti u zimskom periodu (septembar–oktobar), dok su u izvorskoj vodi registrovane nešto kasnije (novembar). Ovo ukazuje na to da u akviferu dolazi do homogenizacije infiltrirane vode i da je rijeka smješa baznog toka homogenizovanih podzemnih i površinskih voda;
- Hemijski sastav izvorske i površinske vode tokom godine se ne mijenja mnogo, ali neki parametri pokazuju uočljive varijacije, kao npr. električna provodljivost, koja je usko povezana sa koncentracijom glavnih jona (Ca^{2+} i HCO_3^-). Najznačajnije varijacije zabilježene su u periodu obilnih kišnih padavina;
- Svi uzorci voda pokazali su da pripadaju istoj grupi voda: kalcijum-hidrogenkarbonatne, slabo alkalne vode, klasifikovane kao slabomineralne vode sa malim i beznačajno promjenljivim koncentracijama hlorida, natrijuma i kalijuma tokom perioda istraživanja. Dominantan katjon je kalcijum, koga prati magnezijum, zatim natrijum, dok je dominantan anjon HCO_3^- , za kojim slijede sulfati i hloridi;
- Tokom perioda istraživanja, svi izvori (KO, KLj, KPV i KVO) pokazali su iste hemijske karakteristike, dok su uzorci površinskih voda (SZ, ZR) pokazali veći sadržaj jonskih vrsta na mjernom mjestu ZR, koje se nalazi 20 km nizvodno od SZ. Razlike hemijskog i izotopskog sastava vode između dva mjesta uzorkovanja na rijeci Zeti mogu se pripisati prilivu povremenih i stalnih pritoka nizvodno od SZ, čemu u prilog ide i činjenica da je protok vode na mjernom mjestu ZR udvostručen u odnosu na SZ;

- Na osnovu fizičko-hemijskih parametara izvorskih voda KO, KLj, KPV i KVO možemo reći da ne postoje međusobna odstupanja u bilo kom parametru, sa izuzetno visokim stepenom korelacije između njih: za kalcijum $>0,99$; za magnezijum $>0,95$; za pH vrijednost $>0,96$; za električnu provodljivost $>0,98$; za sadržaj sulfata $>0,99$, što ukazuje na to da su izvori na vodoizvoristu „Mareza“ istog porijekla, odnosno da im je ista oblast prihranjivanja;
- Vrijednosti EC izvorskih voda i rijeke Zete evidentno su različite u najvećem periodu istraživanja, što ukazuje na to da izvorske vode Mareze ne primaju vode rijeke Zete ili je ta količina izuzetno mala;
- Koeficijent korelacije jona bikarbonata i kalcijum jona u uzorcima izvorskih voda i rijeke Zete iznosio je 0,81, dok je korelacija bikarbonata sa jonima magnezijuma beznačajna ($r = 0,24$). Ovim se još jednom dokazuje da varijacije kalcijum jona uglavnom potiču od rastvaranja kalcita iz krečnjaka. U prilog istom zaključku idu i rezultati molarnog odnosa Mg/Ca i Sic (indeksa saturacije prema kalcitu). Rezultati molarnog odnosa Mg/Ca ukazuju na to da rastvaranje krečnjaka preovladava nad rastvaranjem dolomita, dok su vrijednosti Sic, u najvećem istraživanom periodu, pokazale prezasićenost vode u odnosu na kalcit ($SI = 0,12-0,27$);
- U periodu obilnih padavina dolazi do povećanje mutnoće izvorske vode i varijacija drugih parametara (EC, sadržaj kalcijuma i hidrogenkarbonata), što se može objasniti postepenim povećanjem nivoa vode u dubokim, podzemnim kanalima akvifera, kada je nakon prvih kišnih događaja, hidraulični napon unutar karstnog sistema bio dovoljno visok da potisne vode sa velikih dubina i dugim vremenom zadržavanja u podzemlju i izbacih ih na površinu u vidu izvora. Povećana mutnoća vode uzrokovana je ispiranjem gline iz pukotina karstificiranih karbonatnih stijena;
- Na osnovu fizičko-hemijskih rezultata istraživanja zaključuje se da se područje prihranjivanja izvorskih voda Mareze nalazi na većoj nadmorskoj visini (imajući u vidu stalno nisku temperaturu izvora), sa samo malim ili zanemarljivim doprinosom površinskih voda (rijeka Zeta);
- Na osnovu svih rezultata istraživanja može se zaključiti da se izvorske vode ne prihranjuju vodama rijeke Zete ili je taj doprinos prihrane izuzetno mali;
- Rezultati ovog istraživanja predstavljaju dobru osnovu za buduća istraživanja i upravljanje vodama na tom području, kao i u sličnim hidrogeološkim sistemima.

DALJA ISTRAŽIVANJA

Za dalje istraživanje u cilju definisanja Lokalne linije meteorske vode neophodno je proširiti mrežu kolektora padavina i postaviti ih na različite nadmorske visine, u različite klimatske oblasti. Istraživanje planirati u trajanju od minimum tri godine.

Za dobijanje detaljnijih informacija o uticaju padavina na izotopni sastav izvorske vode i definisanja oblasti prihranjivanja neophodno je postaviti kolektore padavina na veće nadmorske visine i uvrstiti periodična nedjeljna uzorkovanja padavina, koja će biti usklađena sa nedjeljnim uzorkovanjima izvorskih voda.

U periodu obilnih padavina, planirati kratkotrajna (dnevna) uzorkovanja padavina i izvorskih voda. Uzorkovanja padavina potrebno je sprovoditi od prvog dana kišnog događaja do prestanka istog, dok uzorkovanja izvorskih voda treba nastaviti još nekoliko dana nakon prestanka padavina. Rezultati istraživanja doprinose boljem razumijevanju procesa pohranjivanja vode u karstnom akviferu.

9. LITERATURA

1. Akiti T., Eftimi R., Dhame L., Zojer H., Zoetl J. (1989) Environmental isotope study of the interconnection between the Vjosa River and the Poçemi springs in Albania, *Memoirs of 22nd Congress of IAH*, Vol. XXII, str. 452-458
2. Ali, H. Chowdhury, Matthew, U., Shirley, W. (2008) Ground Water Recharge and Flow Characterization Using Multiple Isotopes, *Groundwater*, broj 46, str.426–436
3. Andreo, B., Liñán, C., Carrasco, F., Jimenez de Cisneros, C., Caballero, E., Mudry, J. (2004) Influence of rainfall quantity on the isotopic composition (^{18}O and ^2H) of water in mountainous areas. Application for groundwater research in the Yunquera-Nieves karst aquifers (S Spain), *Applied Geochemistry*, broj 19, 561-574
4. Appello, C.A.J., Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed.; A.A. Balkema Publishers: Leiden, The Netherlands, str. 649
5. Atkinson TC (1986) Soluble rock terrains. U: Fookes P, Vaughan PR (ur.) *Handbook of Engineering Geomorphology*. Chapman and Hall, New York, str.241-257.
6. Araguas-Araguas, L., Froehlich, K., Rozanski, K.(2000) Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture, *Hydrol. Process*, broj 14, str.1341-1355
7. Ažman, J., Frković, V., Bilić-Zulle, L., Petrovečki, M. (2006) Korelacija i regresija, *Acta Medica Croatica*, broj 60, str. 81–91
8. Babinka, S.; Obelić, B.; Krajcar Bronić, I.; Horvatinčić, N.; Barešić, J.; Kapelj, S.; Suckow, A.(2007) MRT of water from springs of the Plitvice Lakes and Una River area. In Book of Abstracts IAEA-CN-151, *Proceedings of the IAEA IHS International Symposium on Advances in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management*, Vienna, Austria, 21–25 May 2007; IAEA: Vienna, Austria
9. Babinka, S. (2007) *Multi-Tracer Study of Karst Waters and Lake Sediments in Croatia and Bosnia-Herzegovina: Plitvice Lakes National Park and Bihać area*, Doktorska disertacija, Bonn University, str. 187
10. Barešić, J. (2009) *Primjena izotopnih i geokemijskih metoda u praćenju globalnih i lokalnih promjena u ekološkom sustavu Plitvičkih jezera*, Doktorska disertacija,

- Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, str. 163
11. Bakalowicz, M. (2005) Karst groundwater: A challenge for new resources, *Hydrogeol. J.*, broj 13, str. 148–160
 12. Bakalowicz, M. (1994) Water geochemistry: water quality and dynamics. In: Stanford J, Gibert J, Danielopol D (eds) *Ground-water ecology*. Academic Press, str. 97–127
 13. Barbieri, M., Boschetti, T., Petitta, M., Tallini, M. (2005) Stable isotope ($H-2$, $O-18$ and $Sr-87/Sr-86$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy), *Appl. Geochem.*, broj 20, 2063–208
 14. Batiot, C., Emblanch, C., Blavoux, B. (2003a) Carbone organique total (COT) et magnésium (Mg^{2+}): deux traceurs complémentaires du temps de séjour dans l'aquifère karstique Total Organic Carbon (TOC) and magnesium (Mg^{2+}): two complementary tracers of residence time in karstic systems, *Comptes Rendus Geosciences*, broj 335(2), str. 205–214
 15. Benetti, M., Reverdin, G., Pierre, C., Merlivat, L., Risi, C., SteenLarsen, H. C., Vimeux, F. (2014) Deuterium excess in marine water vapor: dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, broj 119, str. 584–593
 16. Blagojevic, N.Z., Vukasinovic-Pesic, V.L., Grudic, V.V., Pesic, V.M. (2014) Endemic freshwater snails as an environmental indicator of metal pollution of the Zeta River, Montenegro, *J. Environ. Protection and Ecology*, broj 15(1), str. 210–216
 17. Bono, P., Gonfiantini, R., Alessio, M., Fiori, C., D'Amelio, L. (2005) Stable isotopes ($\delta^{18}O$, δ^2H) and tritium in precipitation: Results and comparison with groundwater perched aquifers in central Italy, In *Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate, Final Report a Coordinated Research Project*, IAEA-TECDOC-1453, Vienna, str. 115–124

18. Bonacci, O., Roje-Bonacci, T. (2000) Interpretation of groundwater level monitoring results in karst aquifers: examples from the Dinaric karst, *Hydrological Processes*, broj 14, str. 2423–2438
19. Bonacci, O., Pipan, T., Culver, DC. (2008) Prilozi za ekohidrologiju karsta, *Vodoprivreda*, broj 40, 231–233, str. 3–18
20. Bonacci, O., Andrić, I. (2015) Karst spring catchment: an example from Dinaric karst, *Environmental Earth Sci*, broj 74,7, str. 6211–6223
21. Bowen, R. (1986) *Groundwater*. England: Elsevier Applied Science Publishers, UK, str. 427
22. Brand, W. A. (2004) "Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios". U: de Groot, P.A. (Ur.) *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques* Vol. 1, *Elsevier Science*, str. 835–856.
23. Brand, W. A., Coplen, T. B. (2012) *Stable isotope deltas: tiny, yet robust signatures in nature*, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, broj 48(3), str. 393–409
24. Calligaris, C., Mezga, K., Slejko F., Urbanc, J., Zini L. (2018) Groundwater Characterization by Means of Conservative ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) and Non-Conservative ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) Isotopic Values: The Classical Karst Region Aquifer Case (Italy–Slovenia). *Geosciences*, Volume 8, Number 9, str. 321–321
25. Cappa, C. D., Hendricks, M. B., DePaolo, D. J., Cohen, R. C. (2003) Isotope fractionation of water during evaporation, *Journal of Geophysical Research*, 108(D16), 4525
26. Cardenal, J., Benavente, J., Cruzsanjulian, J. J. (1994) Chemical Evolution of Groundwater in Triassic Gypsum-Bearing Carbonate Aquifers (Las-Alpujarras, Southern Spain), *J. Hydrol.*, broj 161, str. 3–30
27. Carucci, V., Petitta, M., Aravena, R. (2012) Interaction between shallow and deep aquifers in the Tivoli Plain (Central Italy) enhanced by groundwater extraction: a multi-isotope approach and geochemical modeling, *Appl. Geochem.*, broj 27, str. 266–280
28. Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Blavoux, B. (2001) Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean Region at three different time scales, *Geophys. Res. Lett.*, broj 28 (7), str. 1215–1218

29. Charideh, A., Rahman, A. (2007) Environmental isotopic and hydrochemical study of water in the karst aquifer and submarine springs of the Syrian coast, *Hydrogeol. J.*, broj 15(2), str. 351–364
30. Clark, I. D., Fritz, P. (1997) *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, New York, str. 328
31. Coplen, T. B., Herczeg, A. L., Barnes, C. (2000) Isotope engineering – using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems, *Environmental tracers in subsurface hydrology*, edited by: Cook, P. G. and Herczeg, A. L.: Kluwer, Boston
32. Craig, H. (1961) *Isotope variations in meteoric waters*, Science, broj 133, str. 1702–1703
33. Cruz San Julian, J., Araguas, L., Rozanski, K., Cardenal, J., Hidalgo, M. C., Garcia Lopez, S., Martinez Garrido, J. C., Moral, F., Ollas, M. (1992) Sources of precipitation over South-Eastern Spain and groundwater recharge, An isotopic study. *Tellus 44B*, str.226–236
34. D’Amelio, L., Flora, O., Longinelli, A. (1994) Environmental isotope data: oxygen isotope concentration in precipitation in N-E Italy (Friuli Venezia Giulia).*Miner. Petrogr. Acta*, broj 37, str. 113–124
35. Dansgaard, W.(1964) Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, broj 16(4), str. 436–468
36. Davis S.N., Dewiest R. J. M. (1966) *Hydrogeology*, John Wiley&Sons .Inc, NewYork, str. 463
37. Denić-Jukić, V. i Jukić, D. (2003) Composite transfer functions for karst aquifers. *J. Hydrol.*, broj 274, str. 80–94
38. Dević, N., Radojević, D., Filipović, S., Blečić, V. (2012) Prilog poznavanju veze između voda sliva gornje Morače i vodozahvata Mareza. *XIV Srpski simpozijum o hidrogeologiji sa međunarodnim učesćem*. Univerzitet u Beogradu, RGF, Zlatibor, str. 70–74
39. Dević N., Filipović, S. (2013). Odras pritisaka sa kopnenih površina na geohemijska svojstva vode karstnog vrela, *6. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine – Envirochem 2013*, Srpsko hemijsko društvo, Knjiga izvoda, str. 220–222

40. Dincer, T. (1985) Application of environmental isotope techniques in karst hydrology. *In: Karst Water Resources, Proceedings of the Ankara – Antalya Symposium*, IAHS Publ., broj 161, str. 523–532
41. Doctor, D., Lojen, S. Hrovat, M. (2000) A stable isotope investigation of the Classical Karst aquifer: evaluating karst groundwater components for water quality preservation, *Acta carsologica*, Vol 29, broj 1, str.79–92
42. Dotsika, E., Lykoudis, S., Poutoukis, D. (2010) Spatial distribution of the isotopic composition of precipitation and spring water in Greece. *Global and Planetary Change*, broj 71(3–4), str.141–149
43. Edmunds, W. M., Cook, J. M., Darling, W. G., Kinniburgh, D. G., Miles, D. L., Bath, A. H.; Morgan-Jones, M., Andrews, J. N. (1987) Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, UK: A basis for groundwater quality management, *Appl. Geochem.*, broj 2, str. 251–274
44. Edmunds, W. M., Smedley, P. L. (2000) Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer, *Applied Geochemistry*, broj 15(6), str. 737–752.
45. Eftimi R., Skende, P., Zoto J. (2002) Isotope Study of Connection of Ohrid and Prespa Lakes, *Geologica Balcanica*, broj 32(1), str. 43–49
46. Eftimi, R. (2009) Investigation of recharge sources of Bistrica karst spring, the biggest spring of Albania, by means of environmental hydrochemical and isotope tracers. Conference *Sustainability of Karst Environment-Dinaric Karst and other Karst Regions*, Croatia
47. Eichler, R.(1964) *Über den isotoengehalt des Wasserstoffs in Niederlang , Boden und Grundwasser*, PhD Thesis, University of Heidelberg
48. Einsiedl, F., Maloszewski, P., Stichler, W. (2009) Multiple isotope approach to the determination of the natural attenuation potential of a high-alpine karst system, *Journal of Hydrology*, broj 365, str.113–121
49. Epstein, S., Mayeda, T.(1953) Variation of O18 content of waters from natural sources, *Geochim. Cosmochim. Acta* , broj 4, str.213–224.
50. Fairchild, I. J., Borsato, A., Tooth, A. F., Frisia, S., Hawkesworth, C . J., Huang, Y., McDermott, F., Spiro, B. (2000) Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of

- carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records, *Chemical Geology*, Vol. 166, str. 255–269
51. Fleury, P., Plagnes, V. i Bakalowicz, M. (2007) Modelling of the functioning of karst aquifers with a reservoir model: application to Fontaine de Vaucluse (south of France), *J. Hydrol.*, broj 345, str. 38–49
52. Field, MS (2002) *A lexicon of cave and karst terminology with special reference to environmental karst hydrology*, USEPA, Washington DC
53. Ford, D., Williams, P. (2007) *Karst hydrogeology and geomorphology*, Chichester: Wiley
54. Filipović, S. (1975) Stanje vodotoka Zete i Morače na osnovu hemijskih ispitivanja, *Glasnik geološkog zavoda za zaštitu prirode – Prirodnjačkog muzeja*, Knj. 8, Titograd
55. Frangen, T. (2013) *Određivanje značajki krškoga vodonosnika na području jugozapadnoga Žumberka kvantitativnim trasiranjem u različitim hidrološkim uvjetima*, Doktorski rad, Rudarsko-Geološko-Naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, str. 204
56. Gat, J. R., Carmi, I. (1970) Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area, *Journal of Geophysical Research, Oceans and Atmospheres*, broj 75 (15), str. 3039–3048
57. Gat, J.R., Matsui, E. (1991) Atmospheric water balance in the Amazon basin: An isotopic evapotranspiration model, *J. Geophys. Res.*, broj 96, str. 13179–13188
58. Gat, J.R., Gonfiantini, R., Eds. (1981) *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. IAEA Technical Report Series No 210, Vienna, Austria, str. 339
59. Gat, J.R., Carmi, I. (1987) Effect of climate changes on the precipitation patterns and isotopic composition of water in a climate transition zone: Case of the Eastern Mediterranean Sea area, In: Solomon, S.I., Beran, M., Hogg, W. (Ur.): *The influence of climate change and climatic variability on the hydrologic regime and water resources*, IAHS Publ., broj 168, str. 513–523.
60. Gat, J. R. (1996) Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, broj 24, str. 225–262.

61. Gat, J. R., Klein, B., Kushnir, Y., Roether, W., Wernli, H., Yam, R., Shemesh, A. (2003) Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air–sea interaction pattern, *Tellus 55B*, str. 953–965
62. Gat, J. R. (2005) Some classical concepts of isotope hydrology, In *Isotope in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*, edited by P. K. Aggarwal, J. R. Gat, and K. F. O. Froehlich, Int. At. Energy Agency, str. 127–137
63. Gedzelman, S., J. Lawrence, J. Gamache, M. Black, E. Hindman, R. Black, Dunion, J., Willoughby, H., Zhang, X. (2003) Probing Hurricanes with Stable Isotopes of Rain and Water Vapor, *Monthly Weather Review*, 131, 1112–1127
64. Giustini, F., Brilli, M., Patera, A. (2016) Mapping oxygen stable isotopes of precipitation in Italy, *J. Hydrol. Regional Studies*, Volume 8, str. 162–181
65. Gibbs, R. J. (1970) Mechanism controlling world water chemistry, *Science*, broj 17, str. 1088–109
66. Goldscheider, N., Drew, D. P. (2007) *Methods in karst hydrogeology*, Taylor & Francis Group, London, UK, str. 264
67. Golobočanin, D., Ogrinc, N., Bondžić, A., Miljević, N. (2007) Isotopic characteristics of meteoric waters in the Belgrade region, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 43(4), str. 355–367.
68. Gourcy, L. L., Groening, M., Aggarwal, P.K. (2005) Stable Oxygen and hydrogen Isotopes In Precipitation, Chapter 4, In Aggarwal, P.K., Gat, J. R., Froehlich, K. F. (ed) *Isotopes In The Water Cycle. Past, Present And Future Of A Developing Science*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, str. 39–51
69. Greene, E. A. (1997) Tracing recharge from sinking streams over spatial dimensions of kilometers in a karst aquifer. *Ground Water*, broj 35(5), str. 898–904
70. Hartmann, A., Goldscheider, N., Wagener, T., Lange, J., Weiler, M. (2014) Karst water resources in a changing world: Review of hydrological modeling approaches. *Reviews of Geophysics*, broj 52
71. Hess, J. W., White, W. B. (1988) Storm response of the karstic carbonate aquifer of south-central Kentucky, *J. Hydrol.*, broj 99, str. 235–252
72. Horaček, M., Radulović, M., Wyhlidal, S., Mišurović, A., Jung, M. (2019) Investigating catchment areas of karst springs in montenegro: isotope-hydrological pilot studies, *Geološki glasnik*, knj. XVII, Podgorica, str. 129–142

73. Horibe, Y., Kobayakawa, M. (1960) Deuterium abundance of natural waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, broj 20(3-4), str. 273–283.
74. Horita, J., Ueda, A., Mizukami, K., Takatori, I. (1989) Automatic δD and $\delta^{18}O$ analyses of multi-water samples using H_2 - and CO_2 -water equilibration methods with a common equilibration set-up, *Appl. Radiat. Isot.*, broj 40(9), str. 801–805
75. Horita, J., Kendall, C. (2004) Stable Isotope Analysis of Water and Aqueous Solutions by Conventional Dual-Inlet Mass Spectrometry. In: *de Groot, P. A. (Ur.), Handbook of Stable Isotope Analysis Techniques*, Volume 1, Elsevier, str. 1–37
76. Hunjak, T., Lutz, H.O., Roller-Lutz, Z. (2013) Stable isotope composition of the meteoric precipitation in Croatia, *Isot. Environ. Health Stud.*, broj 49, str. 336–34
77. Hunjak, T. (2015) *Prostorna distribucija stabilnih izotopa kisika i vodika iz oborine na području republike Hrvatske*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Geofizički odsjek, Zagreb, str. 99
78. IAEA/GNIP. Dostupno na: <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (Pristupljeno 8. februara 2019)
79. IAEA/WMO: Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database, Dostupno na: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html (Pristupljeno 8. februara 2019)
80. IAEA (2005) Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate, *IAEA-TECDOC-1453*, IAEA, Vienna, Austria, str. 223
81. Jacobson, R.L., Langmuir, D. (1970) The chemical history of some spring waters in carbonate rocks, *J. Nat. Wat. Well Ass.*, broj 8(3), str. 5–9.
82. Jukić, D. i Denić-Jukić, V. (2006) Nonlinear kernel functions for karst aquifers, *J. Hydrol.*, broj 328, str. 360–374.
83. Katz, B. G., Coplen, T. B., Bullen, T. D., Davis, J. H. (1997) Use of chemical and isotopic tracers to characterize the interactions between ground water and surface water in mantled karst, *Ground Water*, broj 35, str. 1014–1028
84. Kendall, C., McDonnell, J. J. (1998) *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier Science B. V., Netherlands, Amsterdam, str. 839
85. Kohfahl, C., Sprenger, C., Benavente Herrera, J., Meyer, H., Fernandez Chacon, P., Pekdeger, A. (2008) Recharge sources and hydrogeochemical evolution of

- groundwater in semiarid and karstic environments. A field study in the Granada Basin (Southern Spain), *Applied Geochemistry*, broj 23(4), str. 846–862
86. Krajcar Bronić, I., Horvatinčić, N., Obelić, B. (1998) Two decades of environmental isotope records in Croatia: Reconstruction of the past and prediction of future levels, *Radiocarbon*, broj 40, str. 399–416
87. Krivokapić, S., Dević N., Filipović S. (2013) Research on the natural features of karst water, on the example of some water intakes, *Agroinform*, Publishing House, Budapest
88. Langelier, W.F. (1936) The analytical control of anti-corrosion water treatment, *J. Am. Waterworks Assoc.*, broj 28, str. 1500–1521
89. Langmuir, D. (1971) The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania, *Geochim. Cosmochim. Acta*, broj 35, str. 1023–1045
90. Leibundgut, C., Maloszewski, P. i Külls, C. (2009) *Tracers in Hydrology*. Wiley-Blackwell, Sussex, 415 str.
91. Leibundgut, C., Seibert, J., (2013) 2.09 – Tracer hydrology, In: *Earth Systems and Environmental Sciences, Treatise on Water Science*, str. 215–236
92. Le Moine, N., Andreassen, V. i Mathevet, T. (2008) Confronting surface- and groundwater balances on the La Rochefoucauld-Touvre karstic system (Charente, France), *Water Resources Research*, broj 44
93. Lewis, S. C., LeGrande, A. N., Kelley, M., Schmidt, G. A. (2013) Modeling insights into deuterium excess as an indicator of water vapor source conditions, *J. Geophys. Res. Atmos.*, broj 118, str. 243–262
94. Litke, D.W. (1994–95) Sources and loads of nutrients in the South Platte River, Colorado and Nebraska. (p.31). *U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, str. 96–4029.
95. Long, A. J., Putnam, L. D. (2004) Linear model describing three components of flow in karst aquifers using ^{18}O data, *Journal of Hydrology*, broj 296, str. 254–270
96. Longinelli, A., Selmo, E. (2003) Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map, *Journal of Hydrology*, broj 270(1-2), str. 75–88
97. Longinelli, A., Stenni, B., Genoni, L., Flora, O., Defrancesco, C., & Pellegrini, G. (2008) A stable isotope study of the Garda lake, northern Italy: Its hydrological balance, *Journal of Hydrology*, broj 360(1-4), str. 103–116

98. López-Chicano, M., M. Bouamama, A. Vallejos, A., Pulido-Bosch, A. (2001) Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. A case study from the Betic Cordilleras, Spain, *Applied Geochemistry*, broj 16(9-10), str.1179–1192.
99. Maloszewski, P., Stichler, W., Zuber, A., Rank, D. (2002) Identifying the flow systems in a karstic-fissured-porous aquifer, the Schneealpe, Austria, by modelling of environmental ^{18}O and ^3H isotopes., *Journal of Hydrology*, broj 256, str. 48–59
100. Mance, D. (2014) *Karakterizacija krškog vodonosnika temeljena na prostornim i vremenskim promjenama stabilnih izotopa vodika i kisika*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, fizički odsjek, Zagreb, str. 156
101. Mance, D., Hunjak, T., Lenac, D., Rubinić, J., Roller-Lutz, Z.(2014) Stable Isotope Analysis of the Karst Hydrological Systems in the Bay of Kvarner (Croatia), *Appl. Radiat. Isotopes*, broj 90, str. 23–34
102. Mance, D., Lenac, D., Rubinić, J. (2017) *Isotope Studies of Karst Springs Included in the Water Supply System of the City of Rijeka (Croatia)*, Medicinski fakultet Osijek, Volume 1, str. 46–54
103. Mandić, M., Bojić, D., Roller-Lutz, Z., Lutz, H.O., Krajcar Bronić, I. (2008) Note on the spring region of Gačka River (Croatia), *Isotopes in Environmental and Health Studies* (1025–6016) 44 (2008), broj 2, str. 201–208.
104. Mangin, A. (1984) Pour une meilleure connaissance des systemes hydrologiques a partir des analyses corrélatrice et spectrale, *Journal of Hydrology*, broj 67, str. 25–43.
105. Manning, A. H., Solomon, D. K. (2003) Using noble gases to investigate mountain-front recharge, *Journal of Hydrology*, broj 275(3-4), str. 194–207
106. McGuire, K., McDonnell, J. J. (2007) Stable isotope tracers in watershed hydrology. U: Lajtha, K., Michener, W. (Ur.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Sciences, 2nd Edition. Chapter 11*. Blackwell Publishing, Oxford, str. 334–374
107. McMahan, P. B., Böhlke, J. K., Christenson, S. C. (2004) Geochemistry, radiocarbon ages, and paleorecharge conditions along a transect in the central High

- Plains aquifer, southwestern Kansas, USA, *Applied Geochemistry*, broj 19(11), str. 1655–1686
108. Merlivat, L., Jouzel, J. (1979) Global Climatic Interpretation of the Deuterium-Oxygen-18 Relationship for Precipitation, *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, broj 84(NC8), str. 5029–5033
109. Miljević, N., Golobočanin, D., Ogrinc, N., Bondžić, A. (2008) Distribution of stable isotopes in surface water along the Danube River in Serbia. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, broj 44 (2), str. 137–148
110. Moeck, C., Radny, D., Popp, A., Brennwald, M., Stoll, S., Auckenthaler, A., Berg, M., Schirmer, M. (2017) Characterization of a managed aquifer recharge system using multiple tracers, *Sci. Total Environ.*, broj 609, str. 701–714
111. Mook W. G., De Vries, J. J. (2000) Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications. IHP–V, UNESCO, No 39
112. Mook, W. M. E. (2001) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Principles and Applications*. UNESCO/ IAEA Series
113. Moral, F., Cruz-Sanjulián, J. J., Olías, M. (2008) Geochemical evolution of groundwater in the carbonate aquifers of Sierra de Segura (Betic Cordillera, southern Spain), *Journal of Hydrology*, broj 360(1-4), str. 281–296.
114. Musgrove, M., Banner, J.L. (2004) Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, central Texas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, broj 68, str. 1007–1020
115. Ogrinc, N., Kanduč, T., Stichler, W., Vreča, P. (2008) Spatial and seasonal variations in d18O and dD values in the River Sava in Slovenia, *J. Hydrol.*, broj 359, str. 303–312
116. Padilla, A. i Pulido-Bosch, A. (1995) Study of hydrographs of karst aquifers by means of correlation and cross-spectral analysis, *J. Hydrol.*, broj 168, str. 73–89.
117. Parkhurst, D.L.; Appelo, C. A. J. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 (2013) *A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations*, U.S. Geological Survey Techniques and Methods: Reston, VA, USA, Volume 43
118. Peng, H., Mayer, B., Harris, S., Krouse, H. R. (2007) The influence of below-cloud secondary effects on the stable isotope composition of hydrogen and oxygen

- in precipitation at Calgary, Alberta, Canada, *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, broj 59, str. 698–704
119. Perrin, J., Jeannin, P.-Y., Zwahlen, F. (2003a) Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland, *Journal of Hydrology*, broj 279(1-4), str. 106–124
120. Perrin, J., Jeannin, P.-Y., Zwahlen, F. (2003b) Implications of the spatial variability of infiltration-water chemistry for the investigation of a karst aquifer: a field study at Milandre test site, Swiss Jura, *Hydrogeology Journal*, broj 11(6), str. 673–686
121. Petelet, E., Luck, J.-M., Othman, D. Ben, Negrel, P., Aquilina, L. (1998) Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: the Hérault, southern France: 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements, *Chemical Geology*, broj 150(1-2), str. 63–83
122. Pfahl, S., Sodemann, H. (2014) What controls deuterium excess in global precipitation?, *Climate of the Past*, broj 10, str. 771–781
123. Pinault, J. L., Plagnes, V., Aquilina, L. i Bakalowicz, M. (2001) Inverse modelling of the hydrological and the hydrochemical behaviour of hydrosystems: characterization of karst system functioning, *Water Resour Res.*, broj 37(8), str. 2191–2204
124. Plummer, L. N. (1977). Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan aquifer, *Water Resour. Res.*, broj 13(5), str. 801–812
125. Plummer, L. N., T. M. L. Wigley and D. L. Parkhurst (1978) The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂, *Am J Sci.*, broj 278(2), str. 179–216
126. Prosser, S. J. (1993) A novel magnetic sector mass spectrometer for isotope ratio determination of light gases, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, broj 125, str. 241–266
127. Radulović V. (1989) Hidrogeologija sliva Skadarskog jezera, *Posebna izdanja Geološkog glasnika*, knj. IX. Podgorica, str. 229
128. Radulović, M. (2000) Hidrogeologija karsta Crne Gore, *Posebna izdanja Geološkog glasnika*, knjiga XVIII, Podgorica, str. 286.

129. Radulović, V., Perović, V. (2003) Koncesioni elaborat za korišćenje – flaširanje dijela voda izvorišnog horizonta vrela Mareze, J. P. Vodovod i kanalizacija, Podgorica, Crna Gora
130. Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R. (1993) *Isotopic Patterns in Modern Global precipitation*. In: Swart, P. K., Lohmann, K. C., Mckenzie, J. and Savin, S., Eds., *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Geophysical Monograph Series, Vol. 78, American Geophysical Union, Washington DC, str. 1–36
131. Sappa, G., Vitale, S., & Ferranti, F. (2018) Identifying Karst Aquifer Recharge Areas using Environmental Isotopes: A Case Study in Central Italy. *Geosciences*, broj 8(9), str. 351
132. Schwarz, K., Barth, J.A.C., Postigo-Rebollo, C., Grathwohl, P. (2009) Mixing and transport of water in a karst catchment: a case study from precipitation via seepage to the spring, *Hydrology and Earth System Sciences*, broj 13, str. 285–292
133. Sekulić, G., Radulović M. (2016) Modeling of Hydrogeological Processes in the Zeta Plain, Catchment Area of Lake Skadar in Montenegro, *Water Research and Management*, broj 6 (3), str.13–21
134. Siegenthaler U, Oeschger H (1980) Correlation of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation with temperature and altitude, *Nature*, broj 285, str. 314–317
135. Singh, B. P., Kumar, B. (2005) *Isotopes in Hydrology, Hydrogeology and Water Resources*, India: Narosa Publishing House
136. Stevanović, Z. (2018) Global distribution and use of water from karst aquifers, *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.*, 466, 217–236
137. Suwarman, R., Ichiyanagi, K., Tanoue, M., Yoshimura, K., Mori, S., Yamanaka, M. D., ... Syamsudin, F. (2013) The Variability of Stable Isotopes and Water Origin of Precipitation over the Maritime Continent, *SOLA*, broj 9(0), str.74–78.
138. Šipka, V., Golobočanin, D., Miljević N. (1999) Izotopski sastav padavina u okolini Beograda, *Zbornik radova sa XX Jugoslovenskog simpozijuma za zaštitu od zračenja*, str. 75–78
139. Toran, G.L., Roman, E. (2006) CO₂ outgassing in a combined fracture and conduit karst aquifer near Lititz Spring, Pennsylvania, *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.*, broj 404, str.275–282

140. Trček, B., Leis, A. (2017) Overview of isotopic investigations of groundwaters in a fractured aquifer system near Rogaška Slatina, Slovenia, *Geologija*, Volume 60, str. 49-60
141. Vandenschrick, G., van Wesemael, B., Frot, E.; Pulido-Bosch, A., Molina, L., Stiévenard, M., Souchez, R. (2002) Using Stable Isotope Analysis (δD and $\delta^{18}O$) to Characterize the Regional Hydrology of the Sierra de Gador, South East Spain, *Journal Hydrology*, Volume 265, 43–55
142. Vaute, L., C. Drogue, C., Garrelly, L., Ghelfenstein, M. (1997) Relations between the structure of storage and the transport of chemical compounds in karstic aquifers, *Journal of Hydrology*, broj 199(3-4), str. 221–238
143. Vreča, P., Krajcar-Bronić, I., Horvatinčić, N., Barešić, J. (2006) Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations, *Journal of Hydrology*, broj 330, str. 457–469
144. Vreča, P., Brenčič, M., Leis, A. (2007) Comparison of monthly and daily isotopic composition of precipitation in the coastal area of Slovenia, *Isot. Environ. Health Stud*, broj 43, str. 307–321
145. Vlada Crne Gore, Ministarstvo poljoprivrede i ruralnog razvoja (2015) Strategija upravljanja vodama Crne Gore, Podgorica, Crna Gora
146. Vreča, P., Bronić, IK, Leis, A., Brenčič, M. (2008) Isotopic composition of precipitation in Ljubljana (Slovenia), *Geologija*, broj 51, str. 169–180
147. Vreča, P. (2015) Isotopic composition of precipitation in North-West Slovenia for the period 2010–2013. Paper presented at the international symposium on isotope hydrology: revisiting foundations and exploring frontiers, Vienna, Austria, 11–15 May
148. Vulović, Lj., Tomić, N., Filipović, S. (2005) The Nutrients in the River Zeta. *Natura Montenegrina*, broj 4, str. 221
149. Vujošević, M. (2013) *Izrada monitoringa vode za piće, na primjeru kaptiranih izvora „Mareza“*, Magistarski rad, Univerzitet Crne Gore, PMF
150. Urbanc, J., Jamnik, B. (1998) Izotopske raziskave podzemnih vod Ljubljanskega polja, *Geologija*, broj 41, str. 355–364
151. Wedepohl, K.H. (2004) The composition of Earth's Upper Crust, Natural cycles of Elements, Natural Resources, In: Merian E, Anke M, Inhat M, Stoepler (ur):

- Elements and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol 1, str. 1–16
152. Werner, R. A., Brand, W. A. (2001) Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, broj 15, str. 501–519
153. White, W. B. (1988) *Geomorphology and Hydrology of Karst Terrain*, Oxford University Press: New York, NY, USA, str. 480
154. Zhao, L. J., Eastoe, C. J., Liu, X. H., Wang, L. X., Wang, N. L., Xie, C., & Song, Y. X. (2018). Origin and residence time of groundwater based on stable and radioactive isotopes in the Heihe River Basin, northwestern China, *Journal of Hydrology: Regional Studies*, broj 18, str. 31–49
155. Željковиć, I. (2015) *Identifikacija hidroloških režima otjecanja u kršu konceptualnim i parametarskim modelima*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije
156. Živković, K., Radulović, M., Lojen, S., Pucarević, M. (2020) Overview of the Chemical and Isotopic Investigations of the Mareza Springs and the Zeta River in Montenegro, *Water*, 12(4), 957. doi:10.3390/w12040957

DODATAK 1

Međunarodni referentni standardi VSMOW2 i SLAP2



International Atomic Energy Agency
Department of Nuclear Sciences and Applications
IAEA Environment Laboratories

Vienna International Centre, P.O. Box 100, 1400 Vienna, Austria

(in cooperation with the US National Institute for Standards and
Technology (NIST))

REFERENCE SHEET FOR INTERNATIONAL MEASUREMENT STANDARDS

VSMOW2 Vienna Standard Mean Ocean Water 2, water
($\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$)

SLAP2 Standard Light Antarctic Precipitation 2, water
($\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$)

Reference values for the relative difference in hydrogen and oxygen stable isotope-amount ratio for the international measurement standards [1]

Table 1: $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ reference values for the two international measurement standards VSMOW2 and SLAP2 and their associated combined standard uncertainties (1 σ level) on the VSMOW-SLAP scale.

IAEA name	NIST code	Material	Reference value	Combined standard uncertainty	Reference value	Combined standard uncertainty
			$10^3 \times \delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	$10^3 \times \delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	$10^3 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	$10^3 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$
VSMOW2	RM 8535a	Water	0	0.3	0	0.02
SLAP2	RM 8537a	Water	-427.5	0.3	-55.50	0.02



United States Geological Survey
Reston Stable Isotope Laboratory

Report of Stable Isotopic Composition

Reference Material USGS45

Biscayne Aquifer Drinking Water

(Hydrogen and Oxygen Isotopes in Water)

This reference material (RM) is intended for daily normalization of stable hydrogen-isotope ($\delta^2\text{H}$) and oxygen-isotope ($\delta^{18}\text{O}$) measurements of unknown waters with an isotope-ratio mass spectrometer or a laser absorption spectrometer. A unit of this RM consists of 144 autoclaved glass ampoules of Biscayne aquifer tap water collected from Ft. Lauderdale, Florida. Glass ampoules containing 4 mL or 5 mL of water are available.

Recommended Values: Stable hydrogen and oxygen isotopic compositions are expressed herein as delta values [1] relative to VSMOW (Standard Mean Ocean Water) on scales normalized such that the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) are -428‰ and -55.5‰ , respectively [2,3]. Each stable isotopic composition is given as a reference isotope-delta value with an estimated expanded uncertainty ($U = 2u_c$) about the reference value that provides an interval that has about a 95-percent probability of encompassing the true value [4].

Stable hydrogen isotopic composition: $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -10.3 \pm 0.4\text{‰}$

Stable oxygen isotopic composition: $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -2.238 \pm 0.011\text{‰}$

Technical coordination for this RM was provided by Haiping Qi of the Reston Stable Isotope Laboratory (RSIL).

Reston, Virginia 20192
December 2, 2019

Tyler B. Coplen, Director
Reston Stable Isotope Laboratory

1



United States Geological Survey
Reston Stable Isotope Laboratory

Report of Stable Isotopic Composition

Reference Material USGS46

Ice Core Water

(Hydrogen and Oxygen Isotopes in Water)

This reference material (RM) is intended for daily normalization of stable hydrogen-isotope ($\delta^2\text{H}$) and oxygen-isotope ($\delta^{18}\text{O}$) measurements of unknown waters with an isotope-ratio mass spectrometer or a laser absorption spectrometer. A unit of this RM consists of 144 autoclaved glass ampoules of ice-core water. Glass ampoules containing 4 mL or 5 mL of water are available.

Recommended Values: Stable hydrogen and oxygen isotopic compositions are expressed herein as delta values [1] relative to VSMOW (Standard Mean Ocean Water) on scales normalized such that the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) are -428‰ and -55.5‰ , respectively [2,3]. Each stable isotopic composition is given as a reference isotope-delta value with an estimated expanded uncertainty ($U = 2u_c$) about the reference value that provides an interval that has about a 95-percent probability of encompassing the true value [4].

Stable hydrogen isotopic composition: $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -235.8 \pm 0.7\text{‰}$

Stable oxygen isotopic composition: $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -29.80 \pm 0.03\text{‰}$

Technical coordination for this RM was provided by Haiping Qi of the Reston Stable Isotope Laboratory (RSIL).

Reston, Virginia 20192
December 2, 2019

Tyler B. Coplen, Director
Reston Stable Isotope Laboratory

1



United States Geological Survey
Reston Stable Isotope Laboratory

Report of Stable Isotopic Composition

Reference Material USGS47

Lake Louise Drinking Water

(Hydrogen and Oxygen Isotopes in Water)

This reference material (RM) is intended for daily normalization of stable hydrogen-isotope ($\delta^2\text{H}$) and oxygen-isotope ($\delta^{18}\text{O}$) measurements of unknown waters with an isotope-ratio mass spectrometer or a laser absorption spectrometer. A unit of this RM consists of 144 autoclaved glass ampoules of Lake Louise water. Glass ampoules containing 5 mL of water are available.

Recommended Values: Stable hydrogen and oxygen isotopic compositions are expressed herein as delta values [1] relative to VSMOW (Standard Mean Ocean Water) on scales normalized such that the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) are -428‰ and -55.5‰ , respectively [2,3]. Each stable isotopic composition is given as a reference isotope-delta value with an estimated expanded uncertainty ($U = 2u_c$) about the reference value that provides an interval that has about a 95-percent probability of encompassing the true value [4].

Stable hydrogen isotopic composition: $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -150.2 \pm 0.5\text{‰}$

Stable oxygen isotopic composition: $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}} = -19.80 \pm 0.02\text{‰}$

Technical coordination for this RM was provided by Haiping Qi of the Reston Stable Isotope Laboratory (RSIL).

Reston, Virginia 20192
December 2, 2019

Tyler B. Coplen, Director
Reston Stable Isotope Laboratory

1

DODATAK 2

Tabela 18. Tehnike konzerviranja uzoraka za fizičko-hemijska ispitivanja

Parametar	Vrsta ambalaže za uzorkovanje *	Zapremina uzorka i tehnika punjenja (ml)	Tehnika konzerviranja	Max vrijeme analize nakon konzerviranja
Alkalitet/aciditet	P/G	500 Puniti do vrha	Hlađenje između 1 i 5°C	24h
Amonijak	P/G/BG	500	Konzerviranje sa H ₂ SO ₄ na pH između 1 i 2 , hladiti između 1 °C i 5 °C	21 dan
Anjoni (F, Cl, NO ₂ , NO ₃ , SO ₄ i PO ₄)	P/G	500	Hlađenje između 1 i 5°C	24 h
Hloridi	P/G	100		1 mjesec
El.provodljivost	P/BG	100 Puniti do vrha	Hlađenje između 1 i 5°C	24 h
Fluoridi	P- ali ne PTFE	200		1 mjesec
Metali	P / BG oprane sa kiselinom	100 Boce puniti do vrha	Zakiseljavanje sa HNO ₃ na pH između 1 i 2	1 mjesec
Jodidi	P/G	500	Hlađenje između 1 i 5°C	1 mjesec
Nitriti	P/G	250	Hlađenje između 1 i 5°C	24 h
	P/G	250	Zakiseljavanje sa HCl na pH između 1 i 2	7 dana
Nitriti	P/G	200	Hlađenje između 1 i 5°C	24 h
Permanganatni index	G/P	500	Zakiseliti uzorak na pH 1 do 2 sa H ₂ SO ₄ , 8 mol/l	2 dana
	G/P	500	Hlađenje između 1 i 5°C i čuvati u mraku	2 dana
pH	P/G	100 Boce puniti do vrha	Hlađenje između 1 i 5°C	6 h
Mutnoća	P/G	100	Hlađenje između 1 i 5°C.Uzorak čuvati u mraku	24 h
* P = Plastična (npr. polyethylene, PTFE (polytetrafluoroethylene), PVC (polyvinyl chloride), PET (polyethylene terephthalate)]				
G = Staklena, BG = Borosilikatno staklo				

Tabela 19. Primijenjene metode fizičko-hemijskih ispitivanja

Parametar ispitivanja	Oznaka metode	Metoda
Sadržaj anjona: Nitrata, sulfata, fluorida, fosfata, nitrita, hloriga	EPA 300.1	Jonska hromatografija
Sadržaj metala: kalcijuma, magnezijuma, natrijuma, kalijuma, silicijuma, gvožđa, mangana, kobalta, arsena, nikla, cinka	EPA 200.7	Indukovana kuplovana plazma-optička emisiona spektrometrija, ICP-OES
pH vrijednost	10523:2013	Potencijometrija
Električna provodljivost	MEST EN 27888:2009	Konduktometrija
Mutnoća vode	MEST EN ISO 7027:2014	Turbidimetrija
Određivanje alkaliteta vode	MEST EN ISO 9963- 1	Volumetrija

Tabela 20. Rezultati izotopskih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i viška deuterijuma (d) u uzorcima izvorskih voda Mareze i rijeke Zete

Datum	KO (‰)			KLj(‰)			KPV(‰)			KVO(‰)			SZ(‰)			ZR(‰)		
	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	d
11.02.	7,26	-40,8	-98,9	-7,22	-39,4	18,3	-7,25	-40,5	17,5	-7,27	-39,9	18,3	-7,57	-43,7	16,9			
22.02.	-7,23	-40,6	17,2	-7,22	-40,7	17,1	-7,3	-41,5	16,9	-7,25	-41,1	16,9	-7,56	-45,5	15	-7,08	-41,2	15,4
15.03.	-7,23	-40	17,8	-7,25	-40,7	17,3	-7,24	-40,5	17,4	-7,23	-40,7	17,1	-7,66	-45,9	15,4			
26.03.	-7,39	-42,4	16,7	-7,38	-42,4	16,6	-7,41	-42,9	16,4	-7,42	-42,1	17,3	-7,89	-48,2	14,9	-7,17	-41,5	15,9
09.04.				-7,72	-45	16,8	-7,76	-45,5	16,6				-8,01	-49,1	15	-7,76	-46,4	15,7
23.04.				-7,73	-45,4	16,4	-7,76	-45,6	16,5	-7,72	-45,1	16,7	-7,78	-47,1	15,1	-7,58	-44,8	15,8
10.05.	-7,69	-45,1	16,4	-7,7	-45,2	16,4	-7,73	-45	16,8	-7,73	-44,8	17	-8,01	-48,6	15,5	-7,74	-46,4	15,5
03.06.	-7,68	-45,4	16	-7,71	-45,5	16,2	-7,69	-45,2	16,3	-7,7	-45,3	16,3	-7,89	-48,6	14,5	-7,64	-46,5	14,6
25.06.	-7,79	-46,2	16,1	-7,81	-45,9	16,6	-7,8	-46,5	15,9	-7,78	-45,9	16,3	-7,94	-49,2	14,3			
05.07.	-7,82	-46,3	16,3	-7,83	-46,2	16,4	-7,82	-46,8	15,8	-7,82	-46,1	16,5	-7,8	-48,1	14,3	-7,59	-46,6	14,1
02.08.	-7,93	-47,2	16,2	-7,91	-47	16,3	-7,92	-47,3	16,1	-7,88	-47,3	15,7	-7,66	-47,3	14	-7,52	-46,3	13,9
21.08.	-7,92	-47,1	16,3										-7,68	-47,5	13,9			
02.09.	-7,83	-47,7	14,9	-7,86	-47,4	15,5	-7,92	-47,3	16,1	-7,92	-47,6	15,8	-7,37	-46,6	12,4	-7,55	-46,9	13,5
23.09.	-7,85	-47,1	15,7	-7,87	-47	16	-7,86	-46,8	16,1	-7,89	-46,6	16,5	-7,25	-45	13			
07.10.	-7,9	-47,6	15,6	-7,9	-47,4	15,8	-7,95	-47,5	16,1	-7,87	-47,5	15,5	-6,36	-41,1	9,78	-7,2	-45	12,6
14.11.	-7,3	-43,3	15,1	-7,28	-43,2	15	-7,4	-43,6	15,6	-7,33	-43,4	15,2	-7,11	-42,5	14,4	-6,85	-39,5	15,3
30.11.	-6,68	-37,5	15,9	-6,64	-36,9	16,2	-6,65	-37,6	15,6	-6,7	-38	15,6	-7,18	-41,7	15,7	-6,73	-38,5	15,3
24.12.	-7,39	-39,5	19,6	-7,39	-39,3	19,8	-7,39	-39	20,1	-7,36	-39	19,9	-8,06	-47,6	16,9	-7,4	-41,6	17,6
10.01.	-7,31	-40,2	18,3	-7,32	-40,3	18,3	-7,3	-39,8	18,6	-6,67	-36	17,4	-7,91	-47,1	16,2	-7,07	-38,7	17,9
03.02.							-6,7	-36,3	17,3				-6,38	-34,5	16,5	-6,67	-36,7	16,7
04.03.							-6,96	-37,6	18,1	-6,97	-37,8	18	-7,89	-46,3	16,8	-7,47	-42,7	17,1

Tabela 21. Rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja izvorskih voda i rijeke Zete

Parametar	KO	KLj	KPV	KVO	SZ	ZR	Datum
T _{VODE} °C	10,5	10,5	10,3	10,5	10	10,1	22.02.
	10,4	10,9	10,6	10,7	10,5	10,7	15.03.
	10,5	10,6	10,4	10,5	10,3	10,4	09.04.
	10,7	10,7	10,8	11,5	11,8	11	23.04.
	10,5	8,5	9,9	10,9	11,8	11,9	10.05.
	11,1	12,3	12,6	13,3	13,6	17,7	03.06.
	12,1	12,3	13,3	12,7	19,9		25.06.
	12,2	11,6	11,9	12,9	19,9	19,4	05.07.
	12,5	12,1	12,4	13,3	17,7	21,3	02.08.
	12,6	12,7	13,3	13,3	18,5	19,8	02.09.
	12,1	12	12,1	12	14,6		23.09.
	11,9	12,1	11,9	12	14,3	14,7	07.10.
	12,4	12,7	12,1	12,7	13,7	14,2	14.11.
	11,1	11,1	11,1	11,3	10,8	10,9	30.11.
	6	6,5	8	8	6,5	8,5	24.12.
	10,1	10,2	10,8	10,2	9	11,3	10.01.
			12,1	12	12	11,2	03.02.
		11,7	11,9	10,1	11,5	04.03.	
pH	7,81	7,77	7,85	7,82	7,86	7,73	22.02.
	7,83	7,81	7,84	7,84	7,91	7,73	15.03.
	7,8	7,78	7,84	7,81	7,94	7,88	26.03.
	7,76	7,79	7,77	7,8	7,92	7,88	09.04.
	7,6	7,69	7,72	7,73	7,84	7,75	23.04.
	7,87	7,9	7,88	7,88	7,92	7,89	10.05.
	7,81	7,84	7,83	7,83	7,96	8,05	03.06.
	7,82	7,8	7,83	7,79	7,98		25.06.
	7,78	7,74	7,75	7,7	7,97	8,05	05.07.
	7,69	7,65	7,71	7,67	7,92	7,93	02.08.
	7,71				8		21.08.
	7,73	7,72	7,76	7,79	8,03	8	02.09.
	7,78	7,76	7,76	7,75	7,86		23.09.
	7,81	7,8	7,77	7,79	7,92	7,98	07.10.
	7,6	7,62	7,61	7,61	7,7	7,7	14.11.
	7,39	7,35	7,42	7,42	7,86	7,77	30.11.
	7,58	7,67	7,67	7,74	7,84	7,66	24.12.
	7,76	7,73	7,79	7,84	7,87	7,57	10.01.
			7,53	7,56	7,65	7,82	03.02.
		7,72	7,71	7,93	7,88	04.03.	
	238	240	236	236	237		11.02.
	253	249	249	250	277	268	22.02.

Električna provodljivost μS/cm	237	237	234	233	271	289	15.03.
	256	256	257	256	277	271	26.03.
	260	260	263	264	260	268	09.04.
	282	281	280	280	259	279	23.04.
	261	259	260	266	249	261	10.05.
	268	270	272	274	266	255	03.06.
	283	285	288	275	279		25.06.
	275	286	274	289	279	270	05.07.
	287	290	288	290	284	273	02.08.
	297				269		21.08.
	269	271	270	268	252	260	02.09.
	284	285	286	285	254		23.09.
	290	288	285	283	222	268	07.10.
	322	324	322	321	240	248	14.11.
	302	296	315	309	279	277	30.11.
	236	226	221	227	258	276	24.12.
	256	258	246	254	267	283	10.01.
			322	321	280	233	03.02.
			288	294	258	261	04.03.
	Hidrogenkarbonati mg/L	171	171	171	171	201	195
171		171	171	171	189	207	15.03.
177		177	177	177	195	189	26.03.
177		177	177	177	177	183	09.04.
189		189	189	189	177	183	23.04.
183		183	183	183	177	177	10.05.
201		201	201	201	189	183	03.06.
207		207	207	207	201		25.06.
201		201	201	201	195	189	05.07.
201		201	201	201	195	195	02.08.
201					201		21,08
189		189	189	189	177	177	02.09.
201		201	201	201	177		23,09
207		201	201	207	171	183	07.10.
220		220	220	220	177	177	14.11.
207		207	207	207	189	189	30.11.
165		165	165	165	177	195	24.12.
165		165	165	165	177	177	10.01.
			207	207	189	183	03.02.
			195	195	171	177	04.03.
	49,85	48,57	48,6	48,03	50,38		11.02.
	46,14	46,97	46,55	46,2	57,7	53,9	22.02.
	45,72	45,87	44,91	45,55	53,27	58,4	15.03.

Kalcijum mg/L	51,47	50,8	50,1	50,4	55,76	53,8	26.03.	
	46,3	46,14	46,3	45,9	49,1	49,2	09.04.	
	49,6	49	47,97	48,36	47,3	50,1	23.04.	
	47,3	47,8	47,6	47,6	48,9	50,9	10.05.	
	53,4	52,6	53,11	52,6	54,1	51,41	03.06.	
	56,7	56,97	56,4	56,05	57,3		25.06.	
	56,26	55,45	55,67	56,04	55,6	52,7	05.07.	
	53,4	53,49	53,15	52	54,7	51,5	02.08.	
	54				54,35		21.08.	
	51,51	51,35	51,58	51,5	48,04	49,69	02.09.	
	52,94	53,81	53,35	53,31	47,29		23.09.	
	53,93	55,69	54,9	54,41	45,03	52,88	07.10.	
	66,29	66,81	64,53	64,08	53,99	57,81	14.11.	
	64,97	63,39	65,52		55,07	60,2	30.11.	
	44,5	44,6	43,5	43,64	52,5	56,9	24.12.	
	45,4	45,8	45,5	45,4	51,1	51,5	10.01.	
			62,6	62	56,95	45,16	03.02.	
			56	56,9	50,1	52,3	04.03.	
	Magnezijum mg/L	6,34	6,14	6,53	6,43	4,97		11.02.
		5,4	5,57	5,7	5,68	5,2	5	22.02.
5,88		5,82	5,98	6,11	4,89	5,37	15.03.	
6,7		6,83	6,95	6,95	5,66	6,2	26.03.	
6,98		6,89	7,01	6,92	4,34	5,68	09.04.	
6,87		6,74	6,8	6,82	4,48	5,5	23.04.	
6,41		6,47	6,42	6,5	4,5	5,3	10.05.	
6,3		6,22	6,3	6,32	4,94	4,78	03.06.	
7,44		7,44	7,45	7,34	6,12		25.06.	
7,22		7,08	7,11	7,19	6,03	5,89	05.07.	
7,05		7,09	7,03	6,89	6,28	6,1	02.08.	
7,29					6,44		21.08.	
7,16		7,02	7,1	7,11	6,07	6,5	02.09.	
7,84		8,051	7,95	7,99	6,53		23.09.	
7,84		7,96	7,8	7,83	5,138	6,4	07.10.	
6,51		6,54	6,7	6,52	4,97	4,95	14.11.	
5,12		4,79	5,5		4,6	4,32	30.11.	
5,5		5,51	5,53	5,6	3,97	4,98	24.12.	
5,85		5,91	5,87	5,8	4,54	5,18	10.01.	
			4,59	4,48	2,67	3,24	03.02.	
		5,49	5,32	4,59	4,54	04.03.		
	2,84	3,03	2,87	2,74	3,13		11.02.	
	3,06	3,14	3,05	3,09	3,97	3,83	22.02.	
	2,67	2,73	2,97	2,57	3,6	3,65	15.03.	
	3,6	3,55	3,8	3,72	3,79	3,78	26.03.	

Sulphate mg/L	4,156	4,03	4,14	4,3	3,23	3,77	09.04.
	4,59	4,57	4,54	4,63	3,37	3,83	23.04.
	4,15	4,11	4,17	4,14	3,25	3,85	10.05.
	4,9	4,86	4,9	4,9	3,9	3,8	03.06.
	5,62	5,81	5,57	5,49	3,2		25.06.
	5,83	5,76	5,73	5,74	3,3	4,14	05.07.
	5,93	5,86	5,84	5,86	4,11	4,13	02.08.
	6,06	6,05	6,03	6,04	4,18	4,49	02.09.
	6,3	6,3	6,37	6,5	4,193		23.09.
	6	6,03	5,86	6,056	3,85	4,2	07.10.
	5,83	5,95	5,94	5,97	4,46	5,19	14.11.
	4,59	4,58	4,5	4,59	4,19	4,09	30.11.
	2,57	2,764	2,53	2,57	3,1	3,4	24.12.
	2,63	2,74	2,6	2,67	3,82	3,65	10.01.
			3,56	3,79	3,08	2,74	03.02.
			4,2	4,15	3,68	3,8	04.03.
	Hloridi mg/L	1,65	1,64	1,64	1,61	1,98	
1,75		1,96	1,6	1,6	3,15	2,06	22.02.
1,55		1,45	1,46	1,55	2,2	1,8	15.03.
2,06		1,84	2,48	2,07	2,2	2	26.03.
1,87		1,83	2,37	2,53	1,95	2,44	09.04.
1,95		2,1	1,85	1,85	1,8	1,95	23.04.
2,15		2	2,2	2,5	2,15	2,32	10.05.
1,7		1,9	1,7	1,8	2,3	1,6	03.06.
2,64		2,53	2,11	2,08	2,5		25.06.
2,4		2,35	2,35	2,4	2,45	3,2	05.07.
2,2		2,16	2,03	2,1	1,98	2,09	02.08.
2,05					3,15		21.08.
2,15		2,12	2,19	2,32	2,66	2,88	02.09.
2		1,75	2	2	1,5		23.09.
2,52		2,59	2,38	2,32	2,15	2,41	07.10.
3,05		3	4	3,78	2,13	2,46	14.11.
2,61		2,52	2,6	2,79	2,72	2,38	30.11.
1,76	1,82	1,78	1,91	2,76	2,31	24.12.	
2,05	2,2	2,14	2,11	2,45	2,41	10.01.	
		2,96	2,96	2,41	2,69	03.02.	
		2,56	2,71	2,52	2,31	04.03.	
	151	147	148	146	146	155	11.02.
	137	140	140	139	166	168	22.02.
	138	139	137	139	153	160	15.03.
	156	155	154	154	163	146	26.03.
	144	144	144	143	141	148	09.04.
	152	150	148	149	137	149	23.04.

Tvrdoća vode CaCO₃ mg/L	145	146	145	146	141	148	10.05.
	159	157	159	157	156		03.06.
	172	173	172	170	168	156	25.06.
	170	168	168	170	164	154	05.07.
	162	163	162	158	162		02.08.
	165				162	151	21.08.
	158	157	158	158	145		02.09.
	164	168	166	166	145	158	23.09.
	167	172	169	168	134	165	07.10.
	192	194	189	187	155	168	14.11.
	183	178	186		157	163	30.11.
	134	134	131	132	148	150	24.12.
	137		138	137	146	126	10.01.
			175	173	153	149	03.02.
			163	164	144		04.03.