Turun Seudun Vesi Oy:n julkaisu 1/2004

TURUN SEUDUN TEKOPOHJAVESIHANKE

VIRTTAANKANKAAN POHJAVEDEN JA KOKEMÄENJOEN JOKIVEDEN HAPEN JA VEDYN ISOTOOPPIKOOSTUMUSSEURANTA

Turun Seudun Vesi Oy

Turun seudun
tekopohjavesihanke

VIRTTAANKANKAAN POHJAVEDEN JA KOKEMÄENJOEN JOKIVEDEN HAPEN JA VEDYN ISOTOOPPIKOOSTUMUSSEURANTA

Seossuhteiden virhetarkastelu simuloinneilla

Geologian tutkimuskeskus - Geological Survey of Finland
FM Nina Kortelainen, FM Nils Gustavsson

The oxygen and hydrogen isotope ratio in Virttaankangas groundwater and Kokemäenjoki river water monitoring program

VIRTTAANKANKAAN POHJAVEDEN JA KOKEMÄENJOEN JOKIVEDEN HAPEN JA VEDYN ISOTOOPPIKOOSTUMUSSEURANTA:
Seossuhteiden virhetarkastelu simuloinneilla
Turun Seudun Vesi Oy:n julkaisu 1/2004

The oxygen and hydrogen isotope ratio in Virttaankangas groundwater and Kokemäenjoki river water monitoring program

Toteuttaja / Project was carried out by:
Geologian tutkimuskeskus - Geological Survey of Finland
FM Nina Kortelainen, FM Nils Gustavsson
Julkaisija / Publisher: Turun Seudun Vesi Oy
Toimittaja / Editor: Juha Kääriä
Kannen kuva / Cover picture: Juha Kääriä
Layout: Laura Suhonen
ISBN: 951-9253-05-X
ISSN: 1459-0611
Painopaikka / Printed in: Newprint Oy, Raisio, Finland 2003

Julkaisua voi tilata lisää osoitteesta Maariankatu 1, 20100 Turku. Julkaisu ja tähän liittyvät kartat ovat luettavissa ja tallennettavissa Turun Seudun Vesi Oy:n internetsivulta www.turunseudunvesi.fi

To order this publication, please contact Turun Seudun Vesi Oy, Maariankatu 1, 20100 Turku, Finland. Electronic version at www.turunseudunvesi.fi

Sisällys

1. TAUSTA JA YHTEENVETO 4

2. BACKGROUND AND CONCLUSIONS 6

3. MENETELMÄT 8

4. NÄYTTEET 9

5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU 10

6. JOHTOPÄÄTÖKSET 20

7. CONCLUSIONS 21

8. KIRJALLISUUSVIITTEET 22

9. LIITTEET / APPENDIX.....23

1. TAUSTA JA YHTEENVETO

Isotoopilla tarkoitetaan saman alkuaineen eri atomeja, joiden molekyylipaino vaihtelee riippuen atomin ytimessä olevien varauksettomien hiukkasten lukumäärästä. Alkuaineilla tavataan sekä pysyviä sekä radioaktiivisia isotooppeja. Veden (H_2O) rakenneosasten, hapen (O) ja vedyn (H), luonnossa hajoamattomien eli stabiilien isotooppien määrä on vakio, mutta niiden suhteelliset osuudet eri yhdisteissä vaihtelevat. Isotooppitutkimuksissa mitataan näytteessä esiintyvien isotooppien suhteellisia osuuksia, ei niiden absoluuttisia määriä. Hapen kohdalla tutkittava suhde on happi-18/happi-16 ja vedyllä deuterium/vety. Mitattu suhdeluku on erittäin pieni ja siksi isotooppikoostumukset esitetään delta-arvoina ($\delta^{18}O$ ja δD), mikä kuvaa mitatun näytteen isotooppisuhteen promillepoikkeamaa kansainvälisen merivesistandardin (VSMOW) vastaavasta isotooppisuhteesta.

Alkuaineen isotooppien välisestä massaerosta johtuen luonnon erilaiset kemialliset ja fysikaaliset prosessit suosivat joko alkuaineen kevyempää tai raskaampaa isotooppia. Merkittävimmät luonnon vesien hapen ja vedyn isotooppien suhteita muuttavat prosessit ovat sadeveden tiivistyminen ja haihtuminen. Ne aiheuttavat pinta- ja pohjavesien välille huomattavan isotooppikoostumuseron. Maaperämuodostumissa olevien pohjavesien isotooppikoostumus periytyy sadannasta, kun pintavesissä merkittävimpänä tekijänä vaikuttaa haihdunta, joka rikastaa vedyn ja hapen raskaampia isotooppeja suhteessa kevyempiin. Tällöin pintavesien isotooppisuhdetta kuvaavat delta-arvot muuttuvat positiiviseen suuntaan verrattuna pohjavesien vastaaviin arvoihin (kuva 1). Isotooppikoostumuseron ollessa riittävän suuri, voidaan massatasapainosta laskea eri vesien sekoitussuhteet esim. kahden veden systeemissä. Isotooppimenetelmän etuna on, että sillä saadaan tietoa pintaveden imeytymisen tehokkuudesta ja imeytetyn veden liikkeistä pohjavesimuodostumassa ilman keinotekoisen merkkiaineen lisäämistä pohjaveteen.

Isotooppitutkimus alkoi Virttaankankaalla kesällä 2000. Tutkimuksen tavoitteena oli saada tietoa menetelmän soveltuvuudesta imeytettävän pintaveden seurantaan Virttaankankaan pohjavesimuodostumassa. Ensimmäinen lähtökohta oli selvittää paikallisen pohjaveden sekä imeytettäväksi suunnitellun Kokemäenjoen veden hapen ja vedyn isotooppikoostumus ja niissä mahdollisesti esiintyvät vuotuiset vaihtelut. Suurissa pohjavesimuodostumissa, kuten Virttaankangas, pohjaveden vuodenaikaiset hapen ja vedyn isotooppivaihtelut ovat yleensä melko vähäisiä, mutta jokivedessä ne ovat odotettavia. Kun lähtövesien isotooppikoostumusten vaihtelurajat tunnetaan, voidaan määrittää tarkkuus, johon vesien suhteellisia osuuksia laskettaessa päästään. Toinen tavoite olikin tarkastella seososuuden virhettä.

Virttaankankaalla luonnollisen pohjaveden ja imeytettäväksi suunnitellun jokiveden välinen hapen ja vedyn isotooppikoostumusero on riittävä, jotta seosveden suhteelliset osuudet voidaan määrittää. Pohjavedessä vuodenaikainen vaihtelu on vähäistä ja siten hajonta pie-

ni. Jokiveden hapen ja vedyn isotooppikoostumuksessa havaitaan selvä vuodenaikoihin sidottu syklisyys, ja jokivesi omaa selvästi eri vuodenajoille tyypillisen isotooppikoostumuksen. Hajonta on täten melko suuri. Jokiveden ja pohjaveden hajontaerosta johtuen seossuhteen virhe on riippuvainen lähtövesien osuuksista seoksessa; mitä pienempi on jokiveden osuus sitä pienempi on virhe ja päinvastoin. Maksimaalista virhettä tarkasteltiin simuloimalla joukko keinotekoisia seosvesiä, jotka ovat riippuvaisia päätejäsenvesien isotooppikoostumuksista. Pohja- ja jokiveden kaikista mittauksista simuloitu aineisto tuottaa melko suuren maksimaalisen virheen, ± 14-32% seossuhteesta riippuen, mutta se selvästi pienenee vuodenajoittain ositetuissa simuloinneissa. Tällöin maksimivirhe on pienimmillään syksyllä, ± 7-17%, ja suurimmillaan keväällä ± 17-34%. Jokiveden isotooppikoostumuksissa havaitaan suurin muutos kesällä. Maksimivirhe on matemaattisesti laskettu pahin mahdollinen virhe, kun tekijöiden virheet tunnetaan, ja siksi yleensä melko korkea. Kun käytetään tilastollista yksikköä, keskihajontaa, vastaava virhe on syksyllä noin ± 3-9% ja keväällä noin ± 4-25%. Todellinen virhetarkastelu on mahdollista tuottaa vasta, kun luonnollisia seosvesien mittaustuloksia on käytettävissä. Ottaen huomioon muihin vesien sekoittumissuhteen laskentamenetelmien käyttöön liittyvät epävarmuustekijät, voidaan todeta, että tarkkuudessaan isotooppimenetelmä soveltuu hyvin käytettäväksi osana Virttaankankaalle suunnitellun tekopohjavesilaitoksen imeytyksen seurantajärjestelmää.

2. BACKGROUND AND CONCLUSIONS

An isotope refers to various atoms of the same element with varying molecular weight. Elements have either stable or radioactive isotopes. The quantities of stable isotopes, i.e., non-degradable isotopes, contained in the components of water (H_2O), oxygen (O) and hydrogen (H), are constant, but their proportions vary depending on the components concerned. Isotope research measures isotopic rations occurring in samples, not the absolute quantities of isotopes. In the case of oxygen, the measured ratio is oxygen-18/ oxygen-16, and in the case of hydrogen the ratio is deuterium/hydrogen. The ratio is extremely small, and therefore the isotope content is converted into delta-values ($\delta^{18}O$ and δD), a measure of the difference in isotope ratio between the sample and the international seawater standard (VSMOW). The unit of the variable δ is per mil (‰).

Due to the differences in mass among the isotopes of the element, various natural chemical and physical processes favour either the lighter or the heavier isotope. The most significant factors fractionating the isotopes of oxygen and hydrogen of natural waters include the condensation of water vapour into rain and the process of evaporation. This results in a considerable difference in isotope composition between surface water and groundwater. The isotope composition of shallow groundwater in sand and till formations is close to mean annual rainwater, when in surface water the evaporation enriches the heavier isotopes with respect to the heavier isotope. In this case, the surface water isotope ratio turns to a more positive direction as compared to the groundwater values (Figure 1). When the isotope composition difference is large enough, it is possible to calculate mixture proportions from the mass balance, e.g., in the two-water system. The advantage of the isotope method is that it provides information on surface water infiltration efficiency and the water routes inside the aquifer, without adding any artificial tracers into the groundwater system.

The monitoring program was initiated at Virttaankangas during the summer of 2000. The main issue was to obtain information in regard to the suitability of the method for monitoring the proportion of recharge water as well as on the water movements in the recharging area. The first point was to determine oxygen and deuterium isotope composition on the basis of the local groundwater and Kokemäenjoki river water, which is planned for use as recharge water, and find out possible seasonal variations. In large groundwater aquifers, such as Virttaankangas, annual variations in oxygen and deuterium isotope ratio are quite small, but in river water they can be anticipated. When the annual isotope ratio variation of the two end members are known, it is possible to determine the best possible accuracy in calculating the mixture proportions. Another point was to examine the errors in mixture proportions.

In the Virttaankangas formation, the difference of the oxygen and hydrogen isotope composition between the local groundwater and river water were big enough to be used in

estimation of mixture proportion. In groundwater, the annual variation as well as the standard deviation are negligible. In river water, oxygen and hydrogen isotope composition have a clear seasonal cyclic trend and the standard deviation is rather large. Because of the difference between groundwater and river water, the errors of mixture proportions are dependent on the proportions of the end members; the less river water, the smaller the error and vice versa. The maximal error was estimated by simulating the random composition of river water and groundwater generated from the observed data, accepting only the values between the observed maximum and minimum isotope ratio. The simulated data from all the observed data of river and groundwater produces quite a large maximal error, ± 14-32 %, depending on mixture proportions, but declines in seasonal simulations. In autumn, the greatest maximal error is ± 7-17 % and in spring the greatest maximal error is ± 17-34 %. In river water isotope composition, the major change is observed during the summer. The maximal error is a mathematically calculated 'worst possible' error when errors of the factors are known, and is therefore quite substantial. Taking the statistical standard deviation as a measure for error, the error is ± 3-9 % during the autumn and ± 4-25 % during the spring. The real error estimation is possible only after the natural mixture proportions are available. Taking into account that uncertainty factors are involved in error calculations of mixture proportions, this study shows that the isotope method is suitable for monitoring the proportion of recharge water and the movements of recharge water in Virttaankangas.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. *Seasonal changes (1.6.2000-31.5.2003) in oxygen isotopic ratio in groundwater (lower) and river water (upper). With respect to the groundwater curve, the samples are from the main aquifer. Perched aquifers are shown as their own curve (small triangles). The average isotopic ratio values from groundwater and river water are shown as dashed lines.* ***Page 8.***

Figure 2. *Groundwater collection sites at Virttaankangas.* ***Page 9.***

Figure 3. *Oxygen $\delta^{18}O$- and hydrogen δD-value (mean: red dot) in Virttaankangas groundwater (blue and white) and Kokemäenjoki river water (grey), related to the global meteoric water line (GMWL). A few of the waters deviating from the groundwater main group are mainly perched aquifer samples (white).* ***Page 10.***

Figure 4. *Groundwater oxygen (A) and hydrogen (B) isotopic rations in individual sampling points since June 2000 (1.6.2000-31.5.2003). Symbols: black represents perched aquifers, blue the main aquifer and red groundwater with weaker hydraulic connections in the east of the formation. The location of the observation wells is seen in Figure 2 (map).*
Page 12.

Figure 5. *Variation in river water (1.6.2000-31.5.2003) oxygen $\delta^{18}O$-value (A) and hydrogen δD-value (B).* ***Page 13.***

Figure 6. *Oxygen $\delta^{18}O$-values in groundwater (A) and river water (B) during various seasons. A box-plot diagram made the by SPSS 10.1 program by Frank & Todeschin (1994). Seasons: summer = June-July-August, autumn = September-October-November, winter = December-January-February-March, and spring = April-May.* ***Page 14.***

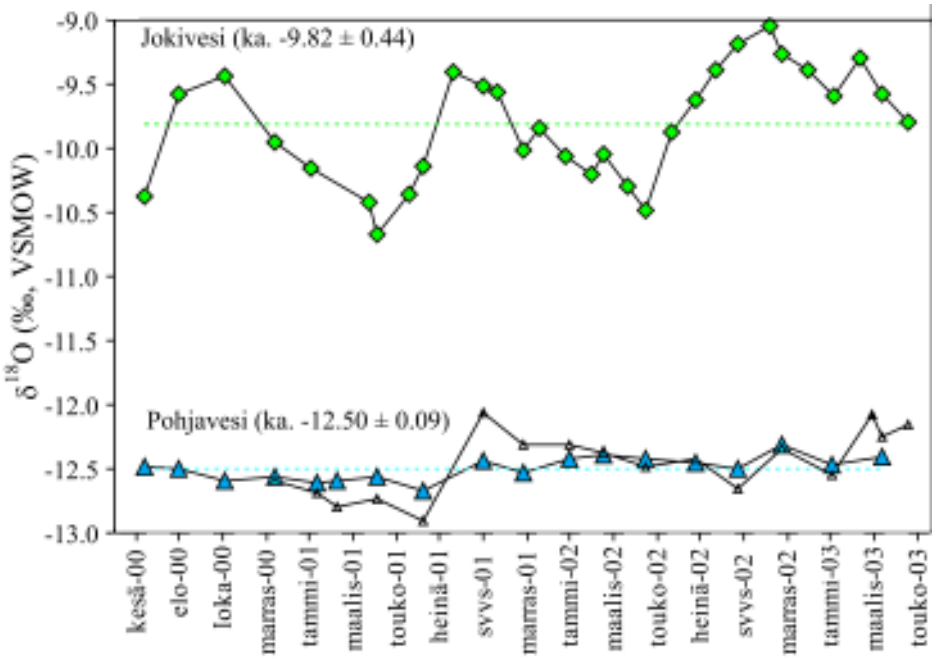
Figure 7. *A three-dimensional surface of maximal error when river water and groundwater $\delta^{18}O$-value (y-, z-axis) varies. The maximal error of the y-axis is in the same unit as the mixture proportion f of the river water.* ***Page 16.***

Figure 8. *The error variation of the simulated data as related to the change of the river water (f) mixture proportion.* ***Page 17.***

Figure 9. *The error variation of the simulated data as related to the change of the river water (f) mixture proportion during various seasons (A summer, B spring, C autumn, D winter). Each figure represents an independent simulation.* ***Page 18.***

3. MENETELMÄT

Hapen ja vedyn isotooppikoostumukset määritettiin Geologian tutkimuskeskuksen isotooppigeologian laboratoriossa. Happianalyysiä varten vesinäyte tasapainotetaan automaattisessa laitteistossa CO_2-kaasun kanssa ja isotooppikoostumus määritetään käyttäen CO_2:a. Vetykaasu tuotetaan vesinäytteestä sinkillä pelkistämällä. Näytteet mitataan kaasusyötteisellä massaspektrometrilla. Hapen ja vedyn isotooppikoostumus ilmoitetaan δ-arvona, joka ilmaisee promilleina näytteestä mitatun D/H (D = ^{2}H) tai ^{18}O/^{16}O -suhteen poikkeaman kansainvälisestä VSMOW-standardista. Yksittäisen analyysin mittausvirhe on hapella alle 0,1 ‰ ja vastaavasti vedyllä alle 1,0 ‰.

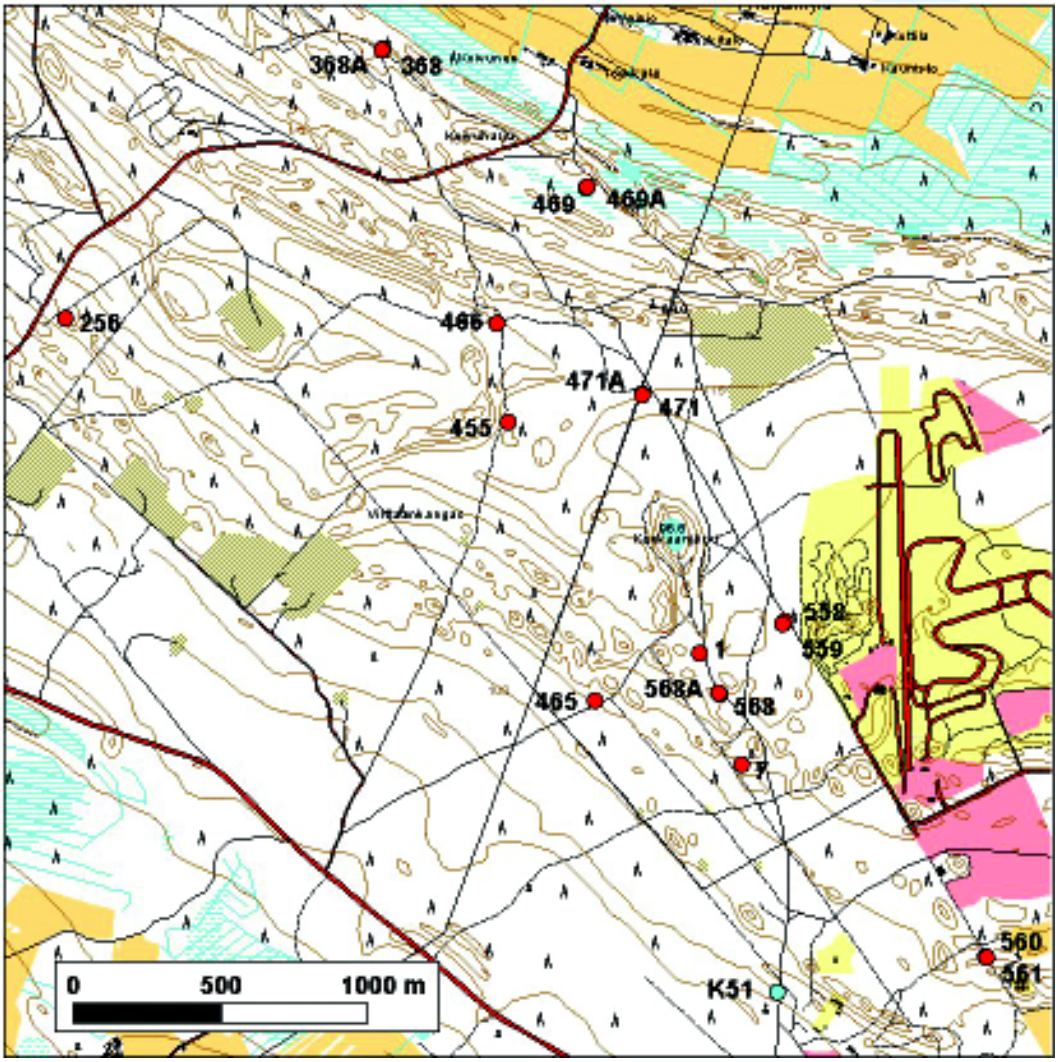


Kuva 1. *Pohjaveden ja jokiveden hapen isotooppikoostumuksen vertailu eri näytteenottoajankohtina. Pohjaveden keskiarvokäyrässä ovat mukana varsinaiset pohjavedet. Orsivedet on esitetty omana käyränään (pienet kolmiot). Pohja- ja jokiveden keskiarvokoostumus on esitetty katkoviivoilla.*

Figure 1. *Seasonal changes (1.6.2000-31.5.2003) in oxygen isotopic ratio in groundwater (lower) and river water (upper). With respect to the groundwater curve, the samples are from the main aquifer. Perched aquifers are shown as their own curve (small triangles). The average isotopic ratio values from groundwater and river water are shown as dashed lines.*

4. NÄYTTEET

Näytteenottojaksolla kesäkuu 2000 - toukokuu 2003, pohjavesinäytteitä otettiin kahden kuukauden välein pohjavesikohteista ja jokivesinäyte Karhiniemestä kuukausittain. Näytteenottopaikat valittiin siten, että pohjavesinäytteet edustavat muodostumassa eri hydrologisia yksiköitä (3): 1) varsinainen pohjavesi muodostuman heikosti vettä johtavassa yksikössä ja 2) harjun ydinosassa, sekä 3) orsivesi. Pohjavesinäytteet otettiin havaintoputkista 1, 7, 256, 368A, 368, 455, 465, 466, 469A, 469, 471A, 471, 558, 559, 560, 561, 568A & 568 ja kaivosta K 51. Näytepaikat on esitetty kuvan 2 kartassa. Havaintoputkia esipumpattiin vähintään 20 minuuttia ennen näytteenottoa. Kaivosta (K51) vesinäyte otettiin suoraan juoksuputken hanasta. Jokivesi otettiin noutimella sillalta tai joen rannasta sillan alta. Happi-vetynäytteitä otettiin Virttaankankaalta ja Kokemäenjoesta kaikkiaan 135 kappaletta.

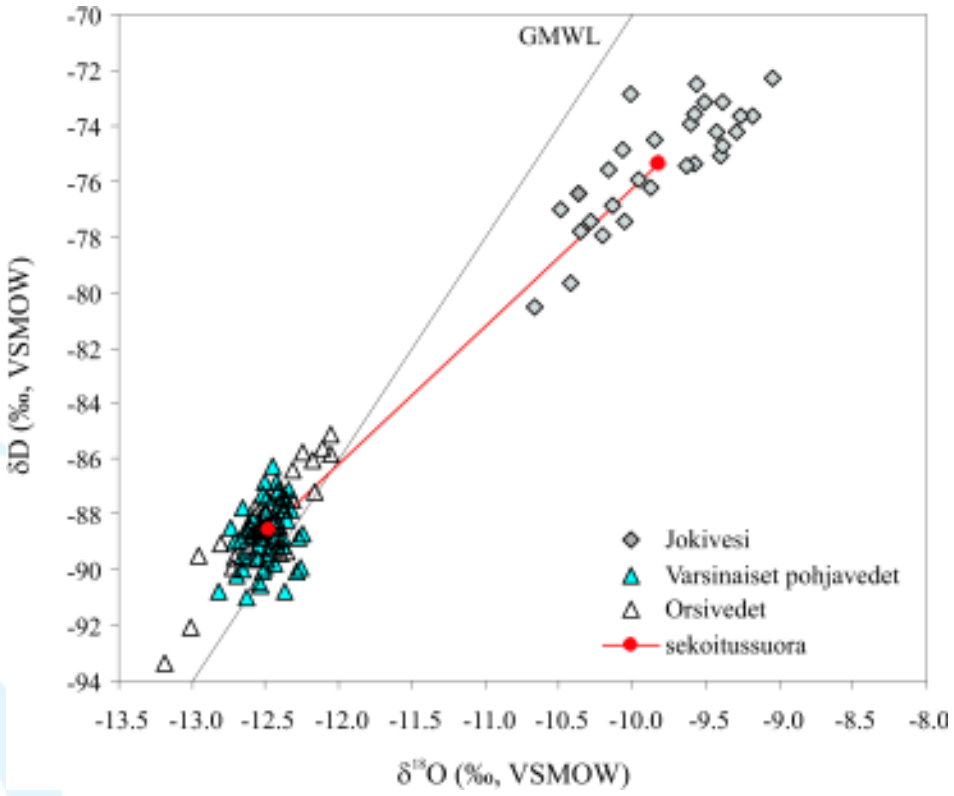


Kuva 2. *Pohjavesinäytteenottopaikat Virttaankankaalla.*
Figure 2. *Groundwater collection sites at Virttaankangas.*

5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

5.1. Pohja- ja jokiveden hapen ja vedyn isotooppikoostumus

Tuloksissa on mukana seurannan alusta lähtien (2000) kaikki pohjavesi- ja jokivesinäytteet, ja ne on esitetty liitteessä 1. Liitteen 1 taulukko korvaa aiemmat TSV Oy:lle luovutetut hapen ja vedyn tulostaulukot (Kortelainen, 2001). Virttaankankaan pohjaveden keskimääräiset hapen ja vedyn isotooppikoostumusvaihtelut ovat erittäin vähäisiä, mutta jokivedessä nähdään selvää vuodenaikaista vaihtelua. Kuvan 1 diagrammissa on esitetty joki- ja pohjaveden hapen ja vedyn δ-arvojen ajallinen vaihtelu. Pohjaveden keskimääräinen hapen isotooppikoostumus on -12,50 ± 0,09 ‰ ja vedyn vastaava -88,5 ± 0,9 ‰. Jokiveden δ-arvo



Kuva 3. *Virttaankankaan pohjaveden ja Kokemäenjoen veden hapen $\delta^{18}O$-arvo ja vedyn δD-arvo (keskiarvot punainen pallo) suhteessa globaaliin meteoristen vesien suoraan (GWML). Pohjaveden pääjoukosta poikkeavat vedet ovat pääasiassa orsivesiä.*

Figure 3. *Oxygen $\delta^{18}O$- and hydrogen δD-value (mean: red dot) in Virttaankangas groundwater (blue and white) and Kokemäenjoki river water (grey), related to the global meteoric water line (GMWL). A few of the waters deviating from the groundwater main group are mainly perched aquifer samples (white).*

hapelle on -9,82 ± 0,44 ‰ ja vastaavasti vedylle -75,4 ± 2,1 ‰. Virherajat osoittavat keskihajontaa (1σ). Pohjaveden ja jokiveden hapen isotooppikoostumukset poikkeavat toisistaan hapen suhteen keskimäärin 2,7 ‰ ja vedyn suhteen noin 13 ‰. Pohjaveden ja jokiveden yksittäiset mittaukset sekä keskiarvokoostumukset on esitetty kuvan 3 diagrammissa.

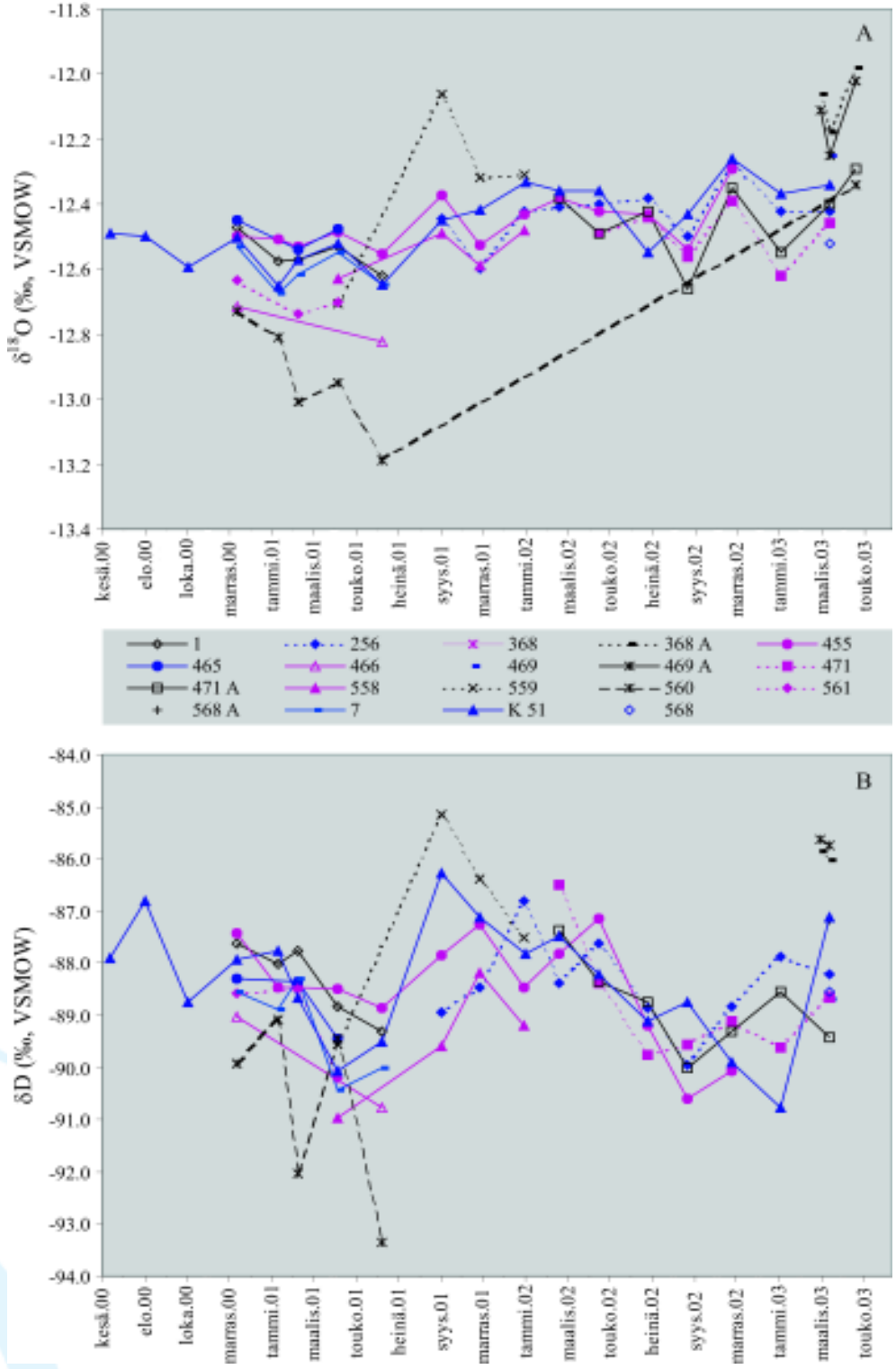
Pohjaveden isotooppikoostumus sijoittuu lähelle globaalia meteoristen vesien suoraa (GMWL), mikä kuvaa sadannan maailmanlaajuista lineaarista isotooppikoostumus-jakaumaa. Haihtuminen leimaa jokiveden isotooppikoostumusta, ja se nähdään mittausarvojen sijoittumisena GMWL:n alapuolelle. Haihtumisen seurauksena veden hapen ja vedyn raskaammat isotoopit rikastuvat suhteessa kevyempiin, minkä siirtää niiden isotooppikoostumuksia kohti positiivisempia arvoja. Pohjavesi- ja jokivesipisteiden väliin on piirretty nk. sekoitussuora. Päätejäsenten välisten seosvesien hapen ja vedyn isotooppikoostumukset sijoittuisivat tälle suoralle sen mukaisesti, mitä suurempi on seoksen jokiveden osuus sitä lähempänä sekoitussuoran oikean puolesta päätä ollaan ja päinvastoin.

Kuvassa 4 on esitetty kaikkien Virttaankaan pohjavesistä mitattujen hapen ja vedyn isotooppiarvojen ajallinen vaihtelu. Yksittäisten pohjavesipisteiden välillä ei havaita merkittäviä eroja. Orsivesissä (HP 560 ja HP 559), joissa pohjavedenpinnan syvyys on <10 m, vuodenaikaista vaihtelua on nähtävissä.

Jokiveden vuodenaikaisvaihtelu nähdään kuvassa 5. Hapen ja vedyn δ-arvojen minimit sijoittuvat loppukevääseen (huhti-toukokuu), ja maksimit saavutetaan elo-lokakuussa vuodesta riippuen. Jokiveden hapen $\delta^{18}O$-arvon ja vedyn δD-arvon vuodenaikaisvaihteluiden on todettu seuraavan karkeasti vuotuisessa sadannassa havaittavaa vaihtelua. Sen ohella jokiveden hapen ja vedyn isotooppikoostumukseen vaikuttavat pohjaveden, pintavalunnan ja jokeen laskevien pintavesien osuudet jokivedessä eri vuoden aikoina. Sadannassa vastaavat hapen ja vedyn isotooppikoostumusten huippukohdat sijoittuvat Etelä-Suomessa keskikesään ja keskitalveen, ja ne havaitaan jokivesissä viiveellä ja loiventuneina.

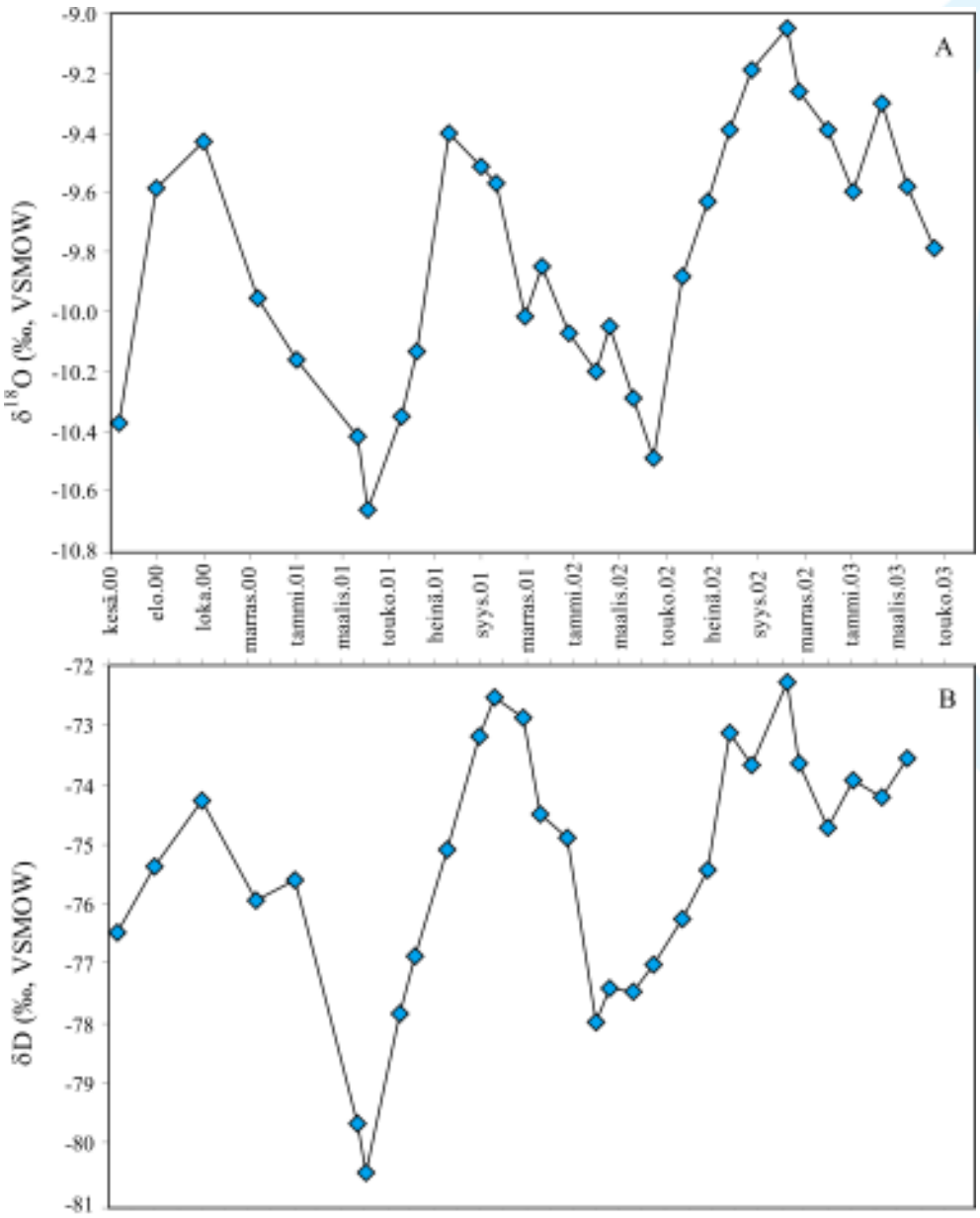
Hapen isotooppikoostumuksen suhdetta eri vuodenaikoina otetuissa näytteissä on tarkasteltu laatikkodiagrammiesityksen avulla (kuva 6). Laatikkodiagrammia (boxplot) käytetään havaintoarvojen jakauman yläkvarttiilien (75%) ja alakvarttiilien (25%), mediaanin (50%), ääriarvojen sekä poikkeavien arvojen graafiseen esittämiseen. Diagrammi soveltuu hyvin jakaumien visuaaliseen vertailuun. Laatikon alareuna vastaa alakvarttiilia ja yläreuna yläkvarttiilia, joten laatikon sisään sijoittuu 50% havainnoista. Mediaani jakaa laatikon kahteen osaan joihin kumpaankin sijoittuu 25% havainnoista. Mediaanin ylä- ja alapuolella on yhtä paljon havaintoja. Arvot jotka alittavat laatikon alarajan tai ylittävät laatikon ylärajan enintään 1,5 kertaa laatikon pituudella sijoittuvat janalla merkittyyn väliin (whisker). Arvot jotka alittavat laatikon alarajan tai ylittävät ylärajan enemmän kuin 1,5 kertaa laatikon pituuden verran on merkitty ympyröin ja näytetunnuksin.

Esitys kuvassa 6 osoittaa, että pohjaveden isotooppikoostumus on vuoden ympäri melko homogeeninen. Syys- ja kevätnäytteiden kohdalla nähdään $\delta^{18}O$-arvoissa heikko nousu, mikä korostaa sadannan merkitystä alueen pohjaveden muodostumisessa. Poikkeavat pisteet edustavat orsivesiä. Jokivedessä eri vuodenaikojen välinen hapen $\delta^{18}O$-arvon vaihtelu on huomattavaa. Erityisesti syys-, talvi- ja kevätjaksoilla on kullakin vuodenajalle tyypillinen ja toisistaan poikkeava hapen isotooppikoostumus.



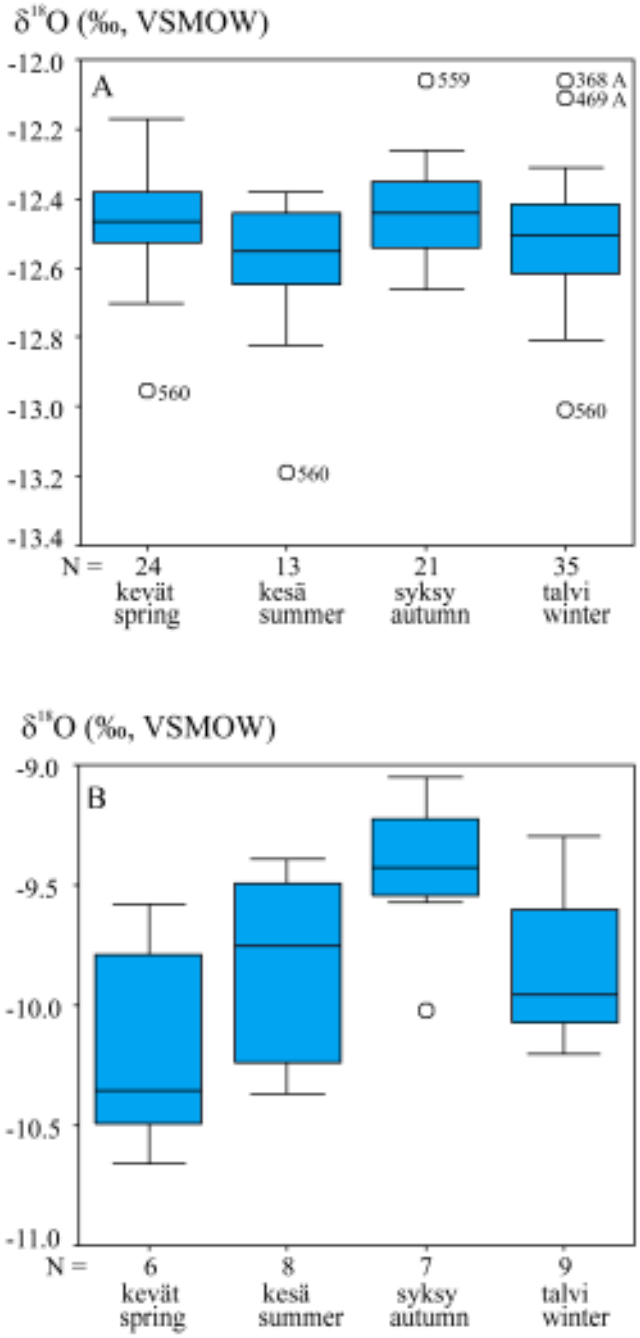
Kuva 4. *Pohjaveden hapen (A) ja vedyn (B) isotooppikoostumusvaihtelut yksittäisissä havaintopisteissä, kesäkuusta 2000 lähtien. Symbolit: mustat orsivesiä, siniset muodostuman ydinosan ja punaiset itäreunan heikommin vettäjohtavan yksikön pohjavesiä. Havaintoputkien sijainti kuvan 2 kartassa.*

Figure 4. *Groundwater oxygen (A) and hydrogen (B) isotopic rations in individual sampling points since June 2000 (1.6.2000-31.5.2003). Symbols: black represents perched aquifers, blue the main aquifer and red groundwater with weaker hydraulic connections in the east of the formation. The location of the observation wells is seen in Figure 2 (map).*



Kuva 5. *Jokiveden hapen $\delta^{18}O$-arvon (A) ja vedyn δD-arvon (B) vaihtelu koko seurantajakson aikana.*

Figure 5. *Variation in river water (1.6.2000-31.5.2003) oxygen* δ^{18}O-value (A) and hydrogen δD-value (B).



Kuva 6. *Pohjaveden (A) ja jokiveden (B) hapen $\delta^{18}O$-arvot eri vuodenaikojen havainnoissa. Laatikkodiagrammiesitys on tehty SPSS 10.1 -ohjelmalla Frank & Todeschinin (1994) mukaisesti. Vuodenajat on jaoteltu seuraavasti: kesä = kesä-heinä-elokuu, syys = syys-loka-marraskuu, talvi = joulu-tammi-helmi-maaliskuu ja kevät = huhti-toukokuu.*

Figure 6. *Oxygen $\delta^{18}O$-values in groundwater (A) and river water (B) during various seasons. A box-plot diagram made the by SPSS 10.1 program by Frank & Todeschin (1994). Seasons: summer = June-July-August, autumn = September-October-November, winter = December-January-February-March, and spring = April-May.*

5.2. Sekoituslasku ja virhetarkastelu

5.2.1. Tausta

Kahden hapen ja vedyn isotooppikoostumuksilta toisistaan poikkeavan veden osuudet seosvedessä voidaan laskea massatasapainoyhtälön avulla, kun tunnetaan lähtövesien sekä seosveden isotooppikoostumukset. Suhteita laskettaessa käytetään yleensä hapen isotooppikoostumusta, koska hapen kohdalla yksittäisten analyysien mittaustarkkuus on vedyn vastaavaa parempi. Kahden veden systeemissä massatasapainoyhtälö on muotoa:

$$\delta_{seosvesi} = X * \delta_{jokivesi} + (1 - X) * \delta_{pohjavesi}$$

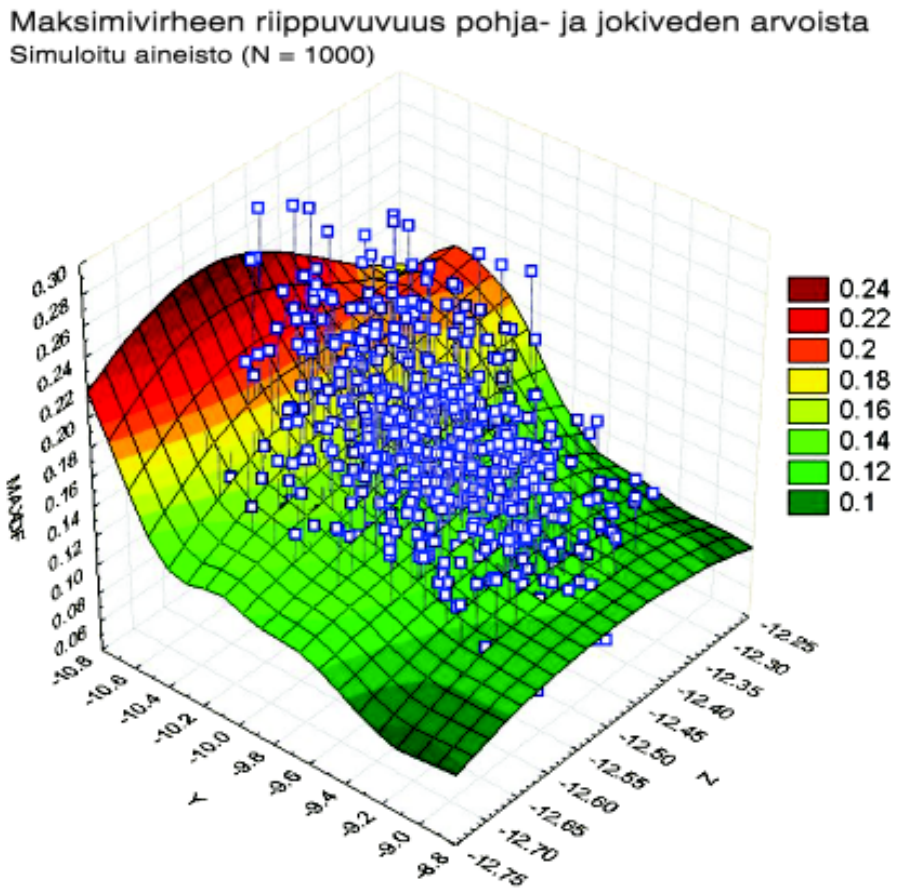
Seuraavassa virhetarkastelussa yhtälö esitetään muodossa:

$$x = fy + (1 - f)z \Rightarrow f = \frac{(x - y)}{(y - z)}$$

missä x on seosveden, y jokiveden ja z pohjaveden isotooppikoostumus ($\delta^{18}O$ tai δD), sekä f jokiveden osuus seosvedessä ja vastaavasti (1-f) pohjaveden osuus seosvedessä (liite 2). Virhetarkastelu kohdistuu kolmen muuttujan funktion f(x,y,z), jonka virhettä Δf pyrittiin arvioimaan. Jokiveden seososuus ja virhe voidaan ilmaista myös prosentteina. Seosvesiarvojen puuttuessa numeeriset virhearviot tehtiin simuloidun aineiston perusteella. Simuloinnissa jäljiteltiin imeytystilanteessa tapahtuvaa jokiveden ja pohjaveden sekoittumista, jolloin tuotettiin erilaisen seossuhteen omaavia vesiä, jotka ovat riippuvaisia päätejäsenvesien isotooppikoostumuksista. Virhetarkastelussa johdetut ja sovelletut funktiot ja simulointimenetelmä on kuvattu liitteessä 2. Simulointiin käytettiin GTK:ssa tehtyä ohjelmaa, satunnaislukujen generointiin IMSL (4.01) aliohjelmakirjastoa, sekä tulosten esittämiseen STATISTICA 6.0 ohjelmaa. Virhetarkastelun lähtöaineistona pohjavesien osalta hyödynnettiin ainoastaan varsinaisista pohjavesistä mitattuja isotooppikoostumuksia, koska orsivesien osalta havaintoaineisto on lukumääräisesti pieni, sekä ajan ja paikan suhteen epäyhtenäinen. Virhetarkastelun laajentaminen orsivesiin edellyttäisi näytteenottopisteiden lisäämistä orsivesiyksiköiden eri osiin, jotta niissä havaittavat todelliset vuodenaikaiset vaihtelut voitaisiin ottaa huomioon.

5.2.2. Tulokset

Keskeinen ehto isotooppimenetelmän käytölle on päätejäsenvesien riittävä isotooppikoostumusero. Tämä voidaan päätellä funktiosta *f*, jonka virhe kasvaa äärettömään, kun jokiveden ja pohjaveden isotooppikoostumus on hyvin lähellä toisiaan tai lähes samat, eli *f*:n nimittäjä lähestyy nollaa (liite 2; kaavat 4 ja 5). Seuraavissa kappaleissa on tarkasteltu sekoituslaskun maksimivirhettä, keskihajontaa ja virheen likiarvoa tuottamalla simuloinnit 1) käyttäen päätejäsenvesistä mitattua koko isotooppiaineistoa (kuva 8), ja toisaalta 2) jakamalla virhetarkastelu vuodenajoittain jolloin saadaan neljä eri simulaatiota (kuvat 9A-D). On syytä huomata, että jokainen näistä viidestä kuvasta on oma simulaationsa, eikä siis yksittäisiä, keinotekoisesti lähtöaineistosta tuotettuja, pisteitä voida löytää toisesta kuvasta. Virttaankankaan systeemin todellinen virhetarkastelu voidaan muodostaa vasta aikanaan mitattavien todellisten seosvesien isotooppikoostumushavaintojen jakaumista ja siksi tällä hetkellä on luotettavinta käyttää maksimivirhettä.



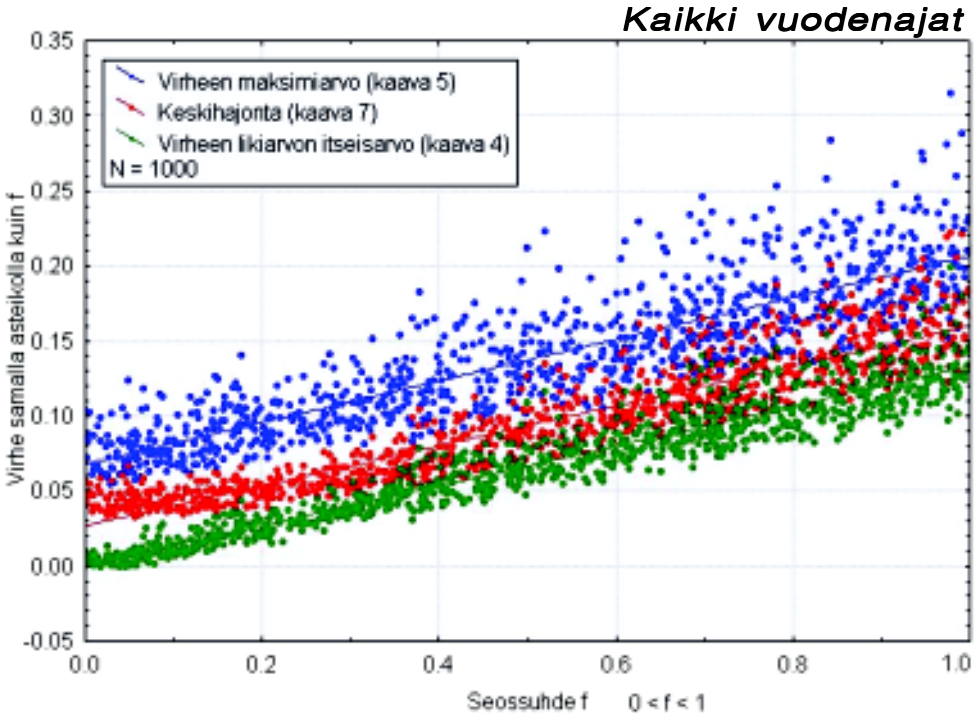
Kuva 7. *Kolmiulotteinen pintaesitys maksimivirheen käyttäytymisestä joki- ja pohjaveden hapen δ^{18}O-arvon (y-, z-aks.) vaihdellessa. Y-akselin maksimivirhe on samassa yksikössä kuin jokiveden seososuus f.*

Figure 7. *A three-dimensional surface of maximal error when river water and groundwater δ^{18}O-value (y-, z-axis) varies. The maximal error of the y-axis is in the same unit as the mixture proportion f of the river water.*

5.2.2.1. Simulointi koko aineistosta

Kuvassa 7 on kolmiulotteisella esityksellä havainnollistettu seossuhteen maksimivirheen riippuvuutta jokiveden ja pohjaveden hapen δ^{18}O-arvoista sovittamalla pinta näihin arvoihin. Maksimivirhettä edustava pinta on interpoloitu simuloidusta aineistosta etäisyydellä painotetun pienimmän neliösumman menetelmällä (STATISTICA 6.0), joten se tasoittaa aineistoa pystysuunnassa eikä ei noudata havaintoarvoja tarkasti. Laskettavasta pisteestä vaakatasossa kaukana olevat arvot saavat pienemmän painon kuin lähellä olevat. Tätä pintaesitystä voidaan käyttää vain virhevaihtelun yleistarkasteluun. Punaisella alueella (maksimivirheistä interpoloitu pinta noin ± 0.2 tai ± 20%) on simuloidussa aineistossa havaittu seoksia, joissa jokiveden ja pohjaveden isotooppikoostumus ero on vain 1 ‰:n luokkaa ja tällöin virhe on suurimmillaan. Suurin osa simuloidusta pisteistä sijoittuu alueelle, joka on lähellä päätejäsenvesien keskiarvokoostumusta, missä maksimivirheestä interpoloitu pinta on tasolla ± 10-15%. Mitä kauempana päätejäsenten koostumus on toisistaan sitä pienempi on virhe (vihreä alue).

Virhetarkastelun toinen keskeinen havainto on se, että virheen suuruus on riippuvainen jokiveden ja pohjaveden seossuhteesta, mitä havainnollistaa kuvan 8 simuloitujen virheiden kuvaajan kaltevuus. Kaltevuus johtuu päätejäsenten keskihajonnasta, mikä jokivedessä on suuri ja pohjavedessä pieni. Kun jokiveden osuus seoksessa on pieni = 20%, on tällä aineistolla tuotettujen seosvesien maksimaalinen virhe ± 14% (kuva 8). Virhe kasvaa, kun jokiveden osuus on suuri, = 80%, tällöin maksimivirhe on ± 32 %. Maksimivirhettä ei siis voida antaa yhtenä lukuarvona vaan se luetaan kuvassa 8 esitetystä pisteparvesta (siniset pisteet). Maksimivirhe on matemaattisesti laskettu pahin mahdollinen tilanne ja siksi yleensä melko korkea. On huomattava, että maksimivirhe edustaa simuloitua ääritapausta, joka muuttuu, jos lähtöaineisto muuttuu. Virheen riippuvuus seossuhteesta havaittiin jo edellisellä kerralla raportoidussa aineistossa (Kortelainen, 2001), mutta silloiset virhearviot vastaavat lähinnä kuvan 8 virheen likiarvon tarkastelua.



Kuva 8. *Simuloidulla aineistolla kuvattu virheen muutos suhteessa jokiveden (f) seososuuden muutokseen.*

Figure 8. *The error variation of the simulated data as related to the change of the river water (f) mixture proportion.*

5.2.2.2. Simuloinnit vuodenajoittain

Virhetarkastelua päätettiin tarkentaa vuodenaikaisella jaottelulla, koska kuten kuvassa 6 osoitettiin, on jokivedellä selvästi eri vuodenajoille tyypillinen isotooppikoostumus. Eri vuodenajoille suoritettiin oma virhetarkastelu käyttäen jokivedestä neljänä eri ajanjaksona mitattuja isotooppikoostumuksia ja niiden hajontoja. Pohjavedessä vuodenaikojen väliset vaihtelut ovat olemattomia (kuva 6), ja vastaavaa jakoa kuin jokivedelle ei ole tarpeen suorittaa vaan käytetään ympärivuotista pohjavesiaineistoa ja sen hajontaa.

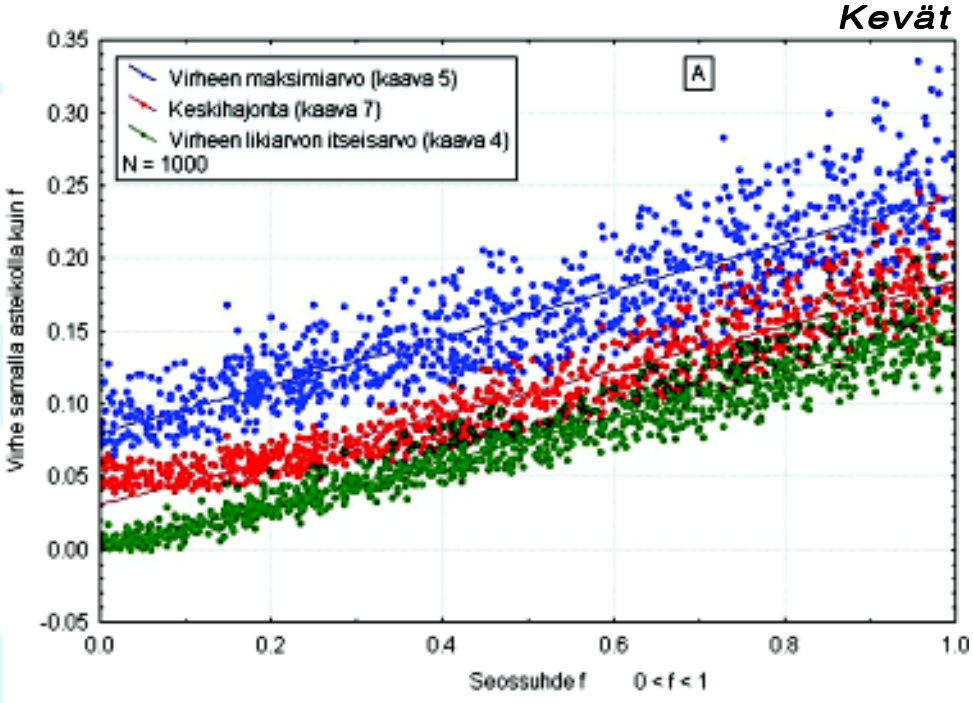
Jokivesiaineiston jako vuodenajoittain perustuu empiiriseen tietoon vuodenaikojen vaihtelusta ja siihen liittyvistä jokiveden isotooppikoostumukseen vaikuttavista tekijöistä (lumien

sulavedet, haihtuminen, syyssateet, pohjavesiyhteydet ym.) ja niiden vaihtelevasta merkityksestä eri vuodenaikoina. Kokemäenjoesta tällä hetkellä käytettävissä oleva hapen ja vedyn isotooppiseuranta-aineiston tilastollinen esittäminen selvästi tukee tätä empiiristä jaottelua (kuva 6). Toisaalta jokivesiseuranta käsittää aineistoa ainoastaan kolmen vuoden ajalta ja tilanne voi keskenään hyvin erilaisten vuosien myötä muuttua, mikä perustelee tiheän kuukausittaisen isotooppiseurannan jatkamista jokiveden osalta.

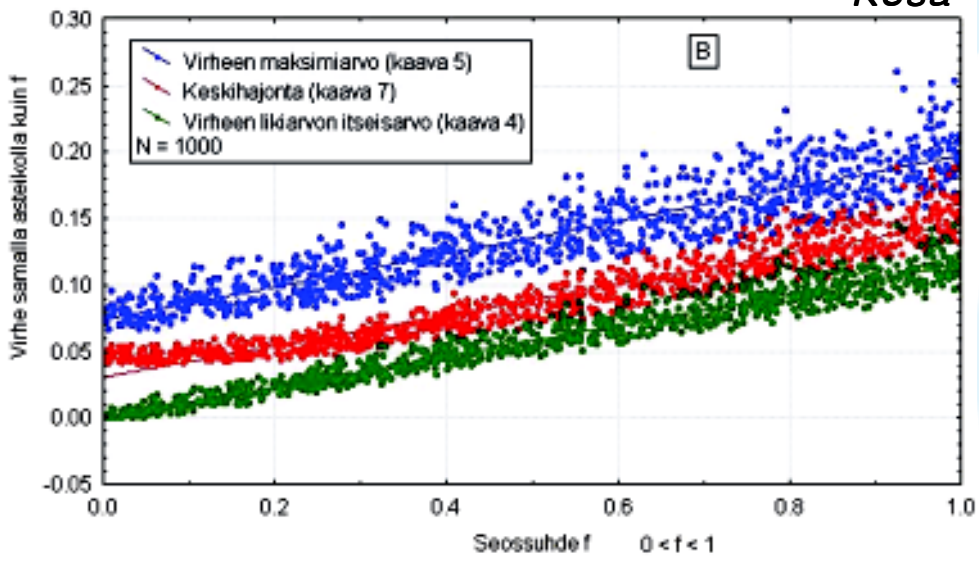
Kuvan 9 diagrammeissa esitettyjen kuvaajien kaltevuuksista voidaan päätellä jokiveden isotooppikoostumuksissa eri vuodenaikoina esiintyvä hajonta ja se vaikutus sekoituslaskun virheeseen. Mitä kaltevampi kuvaaja on sitä suurempi on jokiveden hajonta ja sitä suuremmaksi kasvaa maksimivirhe. Vastaavasti mitä vaakatasoisempi kuvaaja on sitä pienempi on jokiveden hajonta ja sitä pienempi maksimivirhe. Pohjaveden hajonta on kaikissa tapauksissa siis sama. Simuloinneista tehdyt virhetarkastelut osoittavat, että maksimivirhe on pienimmillään, ± 7-17%, syksyllä ja suurimmillaan keväällä, ± 17-34%. Kun käytetään tilastollista yksikköä, keskihajontaa, vastaava virhe on syksyllä noin ± 3-9% ja keväällä noin ± 4-25%. Kuten koko aineiston käsittelyssä, niin myös vuodenaikaisessa tarkastelussa, virhe on riippuvainen lähtövesien seossuhteista eli mitä pienempi on jokiveden osuus sitä pienempi on virhe ja päinvastoin. Nämä simuloinnit osoittavat, että lähtöaineiston vuodenaikainen jako jokiveden osalta pienentää maksimivirhettä merkittävästi erityisesti syksy- ja talvijaksoina verrattuna koko aineistoon. Edellytyksenä vuodenaikaisen virhetarkastelun hyödyntämiselle käytännön imeytystilanteessa kuitenkin on, että imeytetyn veden läpimenoaika ja virtaussuunta muodostumassa tunnetaan tarkasti. Toisaalta vuodenaikaiset maksimit ja minimit imeytysveden hapen ja vedyn isotooppikoostumuksissa on mahdollista havaita ikään kuin merkkiainepulsseina pohjaveden virtausreitillä ja seurata siten veden viipymää.

Kuva 9. *Simuloiduilla aineistoilla kuvattu virheen muutos suhteessa jokiveden (f) seososuuden muutokseen eri vuodenaikoina (A kevät, B kesä, C syksy, D talvi). Jokainen kuva on yksittäinen simulointi.*

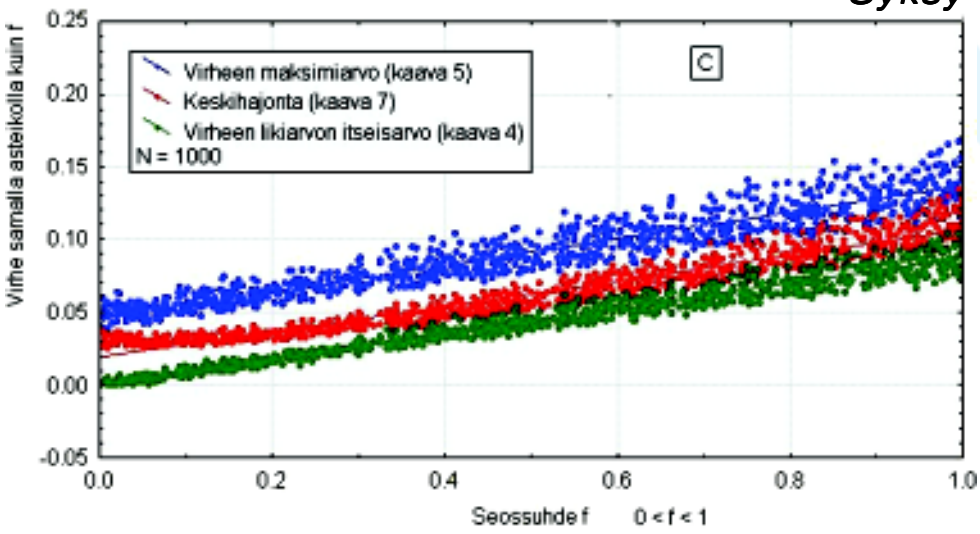
Figure 9. *The error variation of the simulated data as related to the change of the river water (f) mixture proportion during various seasons (A spring, B summer, C autumn, D winter). Each figure represents an independent simulation.*



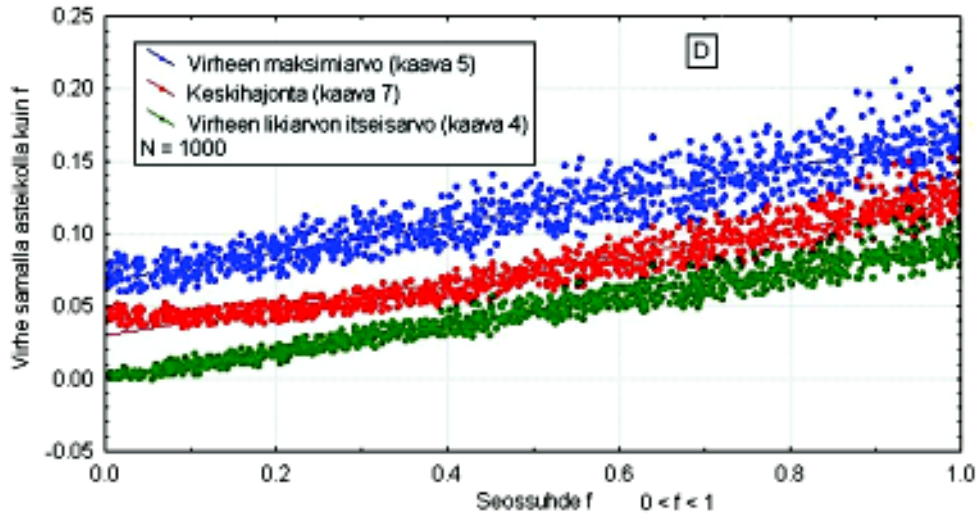
Kesä



Syksy



Talvi



6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Isotooppimenetelmän käyttö edellyttää, että seosveden lähtökomponenttien, pohjaveden ja jokiveden, hapen ja vedyn isotooppikoostumukset poikkeavat toisistaan riittävästi. Virttaankankaan tapauksessa tämä vaatimus toteutuu.

Pohjaveden hapen ja vedyn isotooppikoostumus on seurannan aikana säilyttänyt hyvin homogeenisen koostumuksen, jossa vuotuiset vaihtelut ovat vähäisiä ja siten hajonta pientä.

Jokiveden hapen ja vedyn isotooppikoostumuksessa havaitaan selvä vuodenaikoihin sidottu syklisyys, ja jokivesi omaa selvästi eri vuodenajoille tyypillisen isotooppikoostumuksen. Hajonta on täten melko suuri.

Jokiveden ja pohjaveden hajontaerosta johtuen sekoituslaskun virhe on riippuvainen lähtövesien seossuhteesta; mitä pienempi on jokiveden osuus sitä pienempi on virhe ja päinvastoin.

Pohja- ja jokiveden kaikista mittauksista simuloitu aineisto tuottaa melko suuren maksimaalisen virheen laskettuihin seososuuksiin, ± 14-32%, lähtövesien seossuhteesta riippuen, mutta vuodenaikaisella jaottelulla se vaihtelee. Tällöin maksimivirhe on pienimmillään syksyllä, ± 7-17%, ja suurimmillaan kevätaikaan, ± 17-34%. Jokiveden isotooppikoostumuksissa havaitaan suurin muutos kesällä. Maksimivirhe on matemaattisesti laskettu pahin mahdollinen tilanne ja siksi yleensä melko korkea.

Seososuuksien virhetarkastelussa on tällä hetkellä turvallisinta käyttää maksimivirhettä, koska todellisia seosvesien isotooppikoostumuksia ja niiden jakaumaa ei tunneta. Todellinen virhetarkastelu on mahdollista tuottaa vasta, kun luonnollisia seosvesien mittaustuloksia on käytettävissä.

Tämän aineiston perusteella tuotetut virhetarkastelut edellyttävät, että päätejäsenvesien keskiarvokoostumukset ja hajonnat säilyvät alkuperäisellä tasolla. Mikäli toisen tai molempien lähtövesien hajonnat pienenevät, pienenee maksimivirhe. Vastaavasti hajonnan kasvu kasvattaa maksimivirhettä.

Ottaen huomioon muihin vesien sekoittumissuhteen laskentamenetelmien käyttöön liittyvät epävarmuustekijät, voidaan todeta, että tarkkuudessaan isotooppimenetelmä soveltuu hyvin käytettäväksi osana Virttaankankaalle suunnitellun tekopohjavesilaitoksen imeytyksenseurantajärjestelmää.

7. CONCLUSIONS

The main issue in using isotopes controlling the mixing proportions is a considerable difference in oxygen and hydrogen isotope composition between river water and groundwater. In the case of Virttaankangas, the difference is sufficiently large.

Groundwater oxygen and hydrogen isotope ratios are homogeneous with minor annual variation and standard deviation.

River water oxygen and the hydrogen isotope ratio is cyclic and dependent on seasonal fluctuation. The standard deviation is therefore considerable.

Because of the great difference between standard deviations of contents in groundwater and river water, the errors of mixture proportions of the end members; the less river water, the smaller the error and vice versa.

The simulation based on observed data of the river water and groundwater produces quite a large maximal error for calculated mixture proportions, ± 14-32 %, depending on maximum and minimum mixture proportions, but this varies between seasons. During the autumn, the minor maximal error is ± 7-17 %, and in the spring the major maximal error is ± 17-34 %. In the isotope composition of the river water, the major change is observed in the summer. The maximal error is the mathematically calculated 'worst possible' error and is therefore quite substantial.

At the moment, it is more reliable to use maximal error in the observation of mixture proportions, since the real isotope composition of the mixture proportions and their distribution is unknown. The real error estimation is possible only after the natural mixture proportions are available.

The error estimations based on this data presume that the maximum and minimum average compositions and standard deviations remain at an original level. In the event that the standard deviation of one or both of the end members declines, the maximal error decreases. Correspondingly, an increase in standard deviation increases the maximal error.

Taking into account that uncertainty factors are involved in the error calculations on mixture proportions, this study shows that the isotope method is suitable for monitoring the proportion of recharge water and the movements of recharge water in Virttaankangas.

8. KIRJALLISUUSVIITTEET

Frank, I.E. & Todeschini, R., 1994. The Data Analysis Handbook. Data Handling in Science and Technology. Volume 14. Elsevier.

Kortelainen, N., 2001. Virttaankankaan pohjaveden ja Kokemäenjoen jokiveden hapen ja vedyn isotooppikoostumuksen seurannan tuloksia kesäkuusta 2000 heinäkuuhun 2001. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti, CP 32.4.101. 6 s. + 2 liites.

Myhrberg, P.J., 1965. Differentiaali- ja integraalilaskennan oppikirja. Otava.

Phillips, D.L. & Gregg, J.W., 2001. Uncertainty in source partitioning using stable isotopes. Oecologia (2001) 127:171-179. Springer Verlag.

9. LIITTEET / APPENDIX

Liite 1.
Appendix 1.

näyte = sample
ottopäivä = collection date
paikka = site

Näyte	Ottopäivä	Paikka	$\delta^{18}O$	δD
			‰, vs. VSMOW	
W-1963	14.6.2000	K 51	-12,49	-87,9
W-1964	14.6.2000	Kankaanjärvi	-8,62	-72,7
W-1967	14.6.2000	Karhiniemi	-10,37	-76,5
W-1990	2.8.2000	K 51	-12,50	-86,8
W-1991	2.8.2000	Kankaanjärvi	-7,93	-67,8
W-1994	2.8.2000	Karhiniemi	-9,58	-75,4
W-2026	2.10.2000	K 51	-12,60	-88,7
W-2028	2.10.2000	Kankaanjärvi	-7,62	-67,7
W-2025	2.10.2000	Karhiniemi	-9,43	-74,3
W-2096	11.12.2000	465	-12,45	-88,3
W-2097	11.12.2000	K 51	-12,50	-87,9
W-2098	11.12.2000	7	-12,53	-88,6
W-2099	11.12.2000	1	-12,47	-87,6
W-2100	11.12.2000	Kankaanjärvi	-8,65	-71,0
W-2101	11.12.2000	561	-12,63	-88,6
W-2102	11.12.2000	560	-12,73	-89,9
W-2103	11.12.2000	455	-12,50	-87,4
W-2104	11.12.2000	466	-12,71	-89,0
W-2105	11.12.2000	Karhiniemi	-9,96	-75,9
W-2113	30.1.2001	Karhiniemi	-10,16	-75,6
W-2114	7.2.2001	K 51	-12,65	-87,8
W-2115	7.2.2001	7	-12,68	-88,9
W-2116	7.2.2001	1	-12,57	-88,0
W-2117	7.2.2001	Kankaanjärvi	-9,63	-75,8
W-2118	7.2.2001	560	-12,81	-89,1
W-2119	7.2.2001	455	-12,51	-88,5

Näyte	Ottopäivä	Paikka	$\delta^{18}O$	δD
			‰, vs. VSMOW	
W-2120	7.3.2001	K 51	-12,57	-88,7
W-2121	7.3.2001	7	-12,61	-88,3
W-2122	7.3.2001	1	-12,57	-87,8
W-2123	7.3.2001	560	-13,01	-92,0
W-2124	7.3.2001	561	-12,74	-88,5
W-2125	7.3.2001	465	-12,54	-88,3
W-2126	7.3.2001	455	-12,53	-88,5
W-2151	20.4.2001	Karhiniemi	-10,42	-79,7
W-2145	2.5.2001	560	-12,95	-89,5
W-2146	2.5.2001	561	-12,70	-90,2
W-2147	2.5.2001	559	-12,70	-89,6
W-2148	2.5.2001	Kankaanjärvi	-9,54	-75,3
W-2149	2.5.2001	558	-12,63	-91,0
W-2150	2.5.2001	1	-12,53	-88,8
W-2152	2.5.2001	Karhiniemi	-10,66	-80,5
W-2153	3.5.2001	455	-12,48	-88,5
W-2154	3.5.2001	K 51	-12,52	-90,1
W-2155	3.5.2001	7	-12,55	-90,4
W-2156	3.5.2001	465	-12,48	-89,4
W-2186	15.6.2001	Karhiniemi	-10,35	-77,8
W-2184	5.7.2001	Kankaanjärvi	-8,91	-72,6
W-2185	5.7.2001	1	-12,62	-89,3
W-2187	5.7.2001	7	-12,65	-90,0
W-2188	5.7.2001	560	-13,19	-93,4
W-2189	5.7.2001	466	-12,83	-90,8
W-2190	5.7.2001	455	-12,55	-88,9
W-2191	5.7.2001	K 51	-12,65	-89,5
W-2192	5.7.2001	Karhiniemi	-10,13	-76,9

Näyte	Ottopäivä	Paikka	$\delta^{18}O$	δD
			‰, vs. VSMOW	
W-2217	15.8.2001	Karhiniemi	-9,40	-75,1
W-2237	26.9.2001	K 51	-12,45	-86,3
W-2238	26.9.2001	559	-12,06	-85,2
W-2239	26.9.2001	558	-12,49	-89,6
W-2240	26.9.2001	455	-12,37	-87,8
W-2241	26.9.2001	256	-12,44	-88,9
W-2242	26.9.2001	Karhiniemi	-9,51	-73,2
W-2259	15.10.2001	Karhiniemi	-9,57	-72,5
W-2274	21.11.2001	K 51	-12,42	-87,1
W-2275	21.11.2001	559	-12,32	-86,4
W-2276	21.11.2001	558	-12,59	-88,2
W-2277	21.11.2001	455	-12,53	-87,2
W-2278	21.11.2001	256	-12,60	-88,5
W-2279	21.11.2001	Karhiniemi	-10,02	-72,9
W-2286	13.12.2001	Karhiniemi	-9,85	-74,5
W-2288	23.1.2002	K 51	-12,33	-87,8
W-2289	22.1.2002	559	-12,31	-87,5
W-2290	22.1.2002	558	-12,48	-89,2
W-2291	22.1.2002	455	-12,43	-88,5
W-2292	22.1.2002	256	-12,42	-86,8
W-2293	17.1.2002	Karhiniemi	-10,07	-74,9
W-2295	22.2.2002	Karhiniemi	-10,20	-78,0
W-2305	12.3.2002	K 51	-12,36	-87,5
W-2306	12.3.2002	455	-12,38	-87,8
W-2307	12.3.2002	256	-12,41	-88,4
W-2308	12.3.2002	471A	-12,38	-87,4
W-2309	12.3.2002	471	hylätty	-86,5
W-2310	12.3.2002	Karhiniemi	-10,05	-77,4
W-2325	12.4.2002	Karhiniemi	-10,29	-77,5
W-2327	8.5.2002	K 51	-12,36	-88,2
W-2328	8.5.2002	256	-12,40	-87,6
W-2329	8.5.2002	455	-12,42	-87,2
W-2330	8.5.2002	471A	-12,49	-88,3
W-2331	8.5.2002	471	-12,49	-88,4
W-2332	8.5.2002	Karhiniemi	-10,49	-77,0
W-2380	14.6.2002	Karhiniemi	-9,88	-76,3
W-2385	17.7.2002	K 51	-12,55	-89,1
W-2386	17.7.2002	455	-12,43	-89,2
W-2387	17.7.2002	256	-12,38	-88,9
W-2388	17.7.2002	471A	-12,42	-88,8
W-2389	17.7.2002	471	-12,44	-89,8
W-2390	17.7.2002	Karhiniemi	-9,63	-75,4

Näyte	Ottopäivä	Paikka	$\delta^{18}O$	δD
			‰, vs. VSMOW	
W-2399	14.8.2002	Karhiniemi	-9,39	-73,1
W-2417	11.9.2002	K 51	-12,43	-88,8
W-2418	11.9.2002	455	-12,54	-90,6
W-2419	11.9.2002	256	-12,50	-90,0
W-2420	11.9.2002	471A	-12,66	-90,0
W-2421	11.9.2002	471	-12,56	-89,6
W-2422	12.9.2002	Karhiniemi	-9,19	-73,7
W-2451	28.10.2002	Karhiniemi	-9,05	-72,3
W-2455	12.11.2002	K 51	-12,26	-89,9
W-2456	12.11.2002	455	-12,29	-90,1
W-2457	12.11.2002	256	-12,28	-88,8
W-2458	12.11.2002	471A	-12,35	-89,3
W-2459	12.11.2002	471	-12,39	-89,1
W-2460	12.11.2002	Karhiniemi	-9,26	-73,7
W-2486	19.12.2002	Karhiniemi	-9,39	-74,7
W-2490	21.1.2003	K 51	-12,37	-90,8
W-2491	21.1.2003	256	-12,42	-87,9
W-2492	21.1.2003	471 A	-12,55	-88,5
W-2493	21.1.2003	471	-12,62	-89,6
W-2494	22.1.2003	Karhiniemi	-9,6	-73,9
W-2486	27.2.2003	Karhiniemi	-9,3	-74,2
W-2514	18.3.2003	368 A	-12,06	-85,8
W-2515	18.3.2003	469 A	-12,11	-85,6
W-2517	1.4.2003	K 51	-12,34	-87,1
W-2518	1.4.2003	256	-12,42	-88,2
W-2519	1.4.2003	368 A	-12,18	-86
W-2520	1.4.2003	368	-12,46	-88,6
W-2521	1.4.2003	469 A	-12,25	-85,8
W-2522	1.4.2003	469	-12,25	-88,7
W-2523	1.4.2003	471 A	-12,4	-89,4
W-2524	1.4.2003	471	-12,46	-88,7
W-2525	1.4.2003	568 A	-12,17	-87,2
W-2526	1.4.2003	568	-12,52	-88,6
W-2527	1.4.2003	Karhiniemi	-9,58	-73,6
W-2549	7.5.2003	368 A	-11,98	
W-2550	7.5.2003	469 A	-12,02	
W-2551	7.5.2003	471 A	-12,29	
W-2552	7.5.2003	560	-12,34	
W-2553	7.5.2003	Karhiniemi	-9,79	

Liite 2. Seoksen osuuksien virhetarkastelu Virttaankankaan aineistosta

Lähtökohdat

Tämän selvityksen lähtökohtana on arvioida jokiveden ja pohjaveden mittausarvojen (esim. happi–18) perusteella niiden **seossuhteen virhettä**. Seossuhteen virhettä tarkastellaan lähtökohtana eri ajankohtina ja eri kohteista saadut mittaustulokset joki- ja pohjavedestä. Seosvesiarvojen puuttuessa numeeriset virhearviot tehtiin simuloidun aineiston perusteella.

Käytetään seuraavia merkintöjä

x on seoksen koostumus, Δx on seoksen absoluuttinen virhe
y on jokiveden koostumus, Δy on jokiveden absoluuttinen virhe
z on pohjaveden koostumus, Δz on pohjaveden absoluuttinen virhe
f on jokiveden osuus seoksessa ja (1-x) pohjaveden osuus seoksessa, Δf on jokiveden osuuden absoluuttinen virhe.

Muuttujat yhdistävä kaava on

$$x = fy + (1-f)z \Rightarrow f = \frac{(x-z)}{(y-z)} \qquad (1)$$

jolloin f on kolmen muuttujan funktio $f(x,y,z)$. Virhetarkastelu kohdistuu funktioon f, jonka virhettä Δf pyritään arvioimaan. Tarkasteltiin lisäksi f:n keskihajontaa tilastollisesti.

Virheen laskenta

Virhetarkastelu perustuu yleiseen sääntöön virheen etenemisestä lausekkeissa ja se nojautuu kokonaisdifferentiaaliin (esim. Myhrberg, 1965) . Funktion f virhe Δf on **likiarvoisesti** kolmen muuttujan tapauksessa

$$\Delta f \approx \Delta x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \Delta y \cdot \frac{\partial f}{\partial y} + \Delta z \cdot \frac{\partial f}{\partial z} \qquad (2)$$

jossa ∂f/∂x, ∂f/∂y ja ∂f/∂z ovat f:n osittaisderivaattoja x:n, y:n ja z:n suhteen.

Maksimivirheen arvio saadaan kaavasta

$$|\Delta f| \le |\Delta x| \cdot \max\left|\frac{\partial f}{\partial x}\right| + |\Delta y| \cdot \max\left|\frac{\partial f}{\partial y}\right| + |\Delta z| \cdot \max\left|\frac{\partial f}{\partial z}\right| \qquad (3)$$

jossa osittaisderivaattojen maksimit otetaan suuntaissärmiöstä $[x,x+\Delta x]$ x $[y,y+\Delta y]$ x $[z,z+\Delta z]$.

Funktiolle f johdetaan derivoimalla kaavasta (1) lauseke virheelle Δf kaavan (2) mukaan:

$$\Delta f \approx \Delta x \cdot \frac{1}{(y-z)} + \Delta y \cdot \frac{(z-x)}{(y-z)^2} + \Delta z \cdot \frac{(x-y)}{(y-z)^2} \qquad (4)$$

Maksimivirheen kaavaksi saadaan vastaavasti:

$$|\Delta f| \le |\Delta x| \cdot \max \frac{1}{|y-z|} + |\Delta y| \cdot \max \frac{|z-x|}{(y-z)^2} + |\Delta z| \cdot \max \frac{|x-y|}{(y-z)^2} \qquad (5)$$

Kaavoista (4) ja (5) voidaan havaita että virhe kasvaa ratkaisevasti kun *(y-z)* lähestyy nollaa eikä niitä voi soveltaa lähellä tasoa *y = z*. Kaavat edellyttävätkin että *f* on *jatkuvasti* derivoituva *x*:n *y*:n ja *z*:n suhteen mikä siis ei pidä paikkaansa tasolla *y = z*. Tässä selvityksessä kunkin derivaatan maksimiarvoksi otettiin suurin arvo suuntaissärmiön kulmissa olettaen että lukuvälit [*y,y+Δy*] ja [*z,z+Δz*] eivät ole päällekkäisiä.

Varianssin arviointi

Seossuhteen varianssin, s^2, arvioimiseksi käytettiin yleistä kaavaa kolmelle tilastollisesti riippumattomalle muuttujalle (Phillips & Gregg, 2001):

$$s_f^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 s_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 s_z^2 \qquad (6)$$

kun *x*:n, *y*:n ja *z*:n varianssit s_x^2, s_y^2 ja s_z^2 tunnetaan. Soveltamalla kaavaa (6) kahden komponentin seostapaukseen saadaan seossuhteen **keskihajonta**

$$s_f = \sqrt{\frac{s_x^2 + f^2 \cdot s_y^2 + (1-f)^2 \cdot s_z^2}{(y-z)^2}} \qquad (7)$$

Kaavaa (7) koskee sama rajoitus kuin kaavoja (4) ja (5), eli lähellä tasoa *y = z* sitä ei voi soveltaa. Seossuhteen keskihajonta on varianssin neliöjuuri.

Virheiden numeerinen arviointi

Virheet *Δx*, *Δy* ja *Δz* arvioidaan aineistosta tilastollisin perustein. Ne ovat *k*·*s*, jossa *k* on sopivasti valittu kerroin, esim. 1 tai 2, ja *s* aineistosta laskettu keskihajonta. Koska keskihajonta tässä tutkimuksessa perustuu useamman ajankohdan ja paikan havaintoihin niin siihen sisältyy sekä analyyttinen mittausvirhe että muita vaihtelukomponentteja. Käyttämällä vain yhden ryhmän tai ajankohdan tuloksia voidaan saada pienempi keskihajonta, mutta silloin lopputulos myös koskee vain valittua kohdetta.

Keskihajonta lasketaan yhdistämällä päivä- tai ryhmäkohtaisten varianssien arvot painottamalla (pooling) (esim. Frank & Todeschini, 1994). Yhdistäminen tapahtuu kaavan (8) mukaisesti

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2 + \ldots + (n_k-1)s_k^2}{(n_1-1) + (n_2-1) + \ldots + (n_k-1)}} \qquad (8)$$

jossa *k* on ryhmien lukumäärä,

n_i on ryhmän *i* havaintolukumäärä,

s_i^2 on ryhmän *i* varianssi, ja

s_p on yhdistelty keskihajonta.

Simulointi

Virhekäyttäytymistä tutkittiin simuloimalla. Joki- ja pohjavesien koostumuksia generoitiin satunnaisluvuilla jotka noudattavat normaalijakaumaa olemassa olevasta aineistosta otettujen keskiarvojen ja hajontojen perusteella. Vain todellisen aineiston maksimi- ja minimiarvojen väliin osuvat simuloidut arvot hyväksyttiin. Kyseessä on siis kaksipuolisesti katkaistu normaalijakauma Seososuudet *f* generoitiin tasajakaumaa noudattaen väliltä [0,1] ja seosarvot *x* kaavan (1) mukaisesti johon vielä lisättiin normaalijakautunut virhe joka vastaa analyysivirhettä ja sen keskihajonta otettiin samaksi kuin pohjaveden keskihajonta. Simuloinnit suoritettiin koko ajanjakson aineistolle sekä erikseen vuodenaikoihin mukaan jaotetuille aineistoille. Kussakin simulaatiossa generoitiin 1000 havaintopistettä. Taulukossa 1 on esitetty simuloitujen aineistojen parametrit ja virhearviot.

Taulukko 1. Simuloinneissa käytetyn aineiston ja simuloitujen arvojen jakaumaparametrit (simuloidut arvot sävytetyissä kentissä) sekä jakaumat.

Jakauma simuloinnissa		*x (seos)* lisäys $N(0,S_z^2)$*	*y (joki)* $N(m_y, S_y^2)$		*z (pohja)* $N(m_z, S_z^2)$		*f (seossuhde)* $U(0,1)$**
Vuodenaika	***Parametrit***						
Kevät	Keskihajonnat	0.683	0.277	0.425	0.081	0.083	0.289
	Keskiarvot	-11.321	-10.164	-10.205	-12.473	-12.471	0.500
	Maksimit	-9.770	-9.582	-9.580	-12.252	-12.250	0.998
	Minimit	-12.672	-10.660	-10.660	-12.697	-12.700	0.000
Kesä	Keskihajonnat	0.801	0.247	0.403	0.084	0.091	0.291
	Keskiarvot	-11.205	-9.855	-9.841	-12.570	-12.567	0.506
	Maksimit	-9.476	-9.393	-9.390	-12.381	-12.380	0.999
	Minimit	-12.786	-10.369	-10.370	-12.802	-12.830	0.001
Syys	Keskihajonnat	0.876	0.240	0.317	0.061	0.063	0.293
	Keskiarvot	-10.950	-9.494	-9.432	-12.444	-12.446	0.506
	Maksimit	-9.055	-9.050	-9.050	-12.268	-12.260	1.000
	Minimit	-12.570	-10.019	-10.020	-12.597	-12.600	0.002
Talvi	Keskihajonnat	0.821	0.229	0.334	0.082	0.084	0.293
	Keskiarvot	-11.145	-9.800	-9.842	-12.521	-12.518	0.506
	Maksimit	-9.367	-9.300	-9.300	-12.332	-12.330	1.000
	Minimit	-12.724	-10.199	-10.200	-12.738	-12.740	0.001
Koko vuosi	Keskihajonnat	0.820	0.358	0.435	0.081	0.081	0.292
	Keskiarvot	-11.115	-9.801	-9.819	-12.496	-12.496	0.513
	Maksimit	-9.224	-9.050	-9.050	-12.262	-12.250	0.999
	Minimit	-12.625	-10.658	-10.660	-12.826	-12.830	0.000

** $N(m,s^2)$ tarkoittaa normaalijakaumaa odotusarvolla* m *ja varianssilla* s^2
*** $U(0,1)$ tarkoittaa tasajakaumaa välillä [0,1]*

Raportissa esitetyt hajontakuviot perustuvat taulukossa 1 kuvattujen simuloitujen aineistojen ominaisuuksiin.

Appendix 2. Estimation of errors of mixture proportions in the data set from Virttaankangas

Objectives

The objective of this study is to estimate the errors of mixture proportions of river- and groundwater based on isotope measurements (e.g. $\delta^{18}O$). The estimates were based on measurements obtained at different times and sites from river and groundwater. Since direct measurements of mixed waters were not available the numerical error estimation was based on simulations.

The following notations for quantities are used
x is the isotope contents of the mixture, Δx is the absolute error of x
y is the isotope contents of river water, Δy is the absolute error of y
z is the isotope contents of ground water, Δz is the absolute error of z
f is the proportion of river water in the mixture and $(1-f)$ the proportion of groundwater in the mixture, Δf is the absolute error of f.

These entities are related by equation

$$x = fy + (1-f)z \Rightarrow f = \frac{(x-z)}{(y-z)} \qquad (1)$$

where f is a function of three variables $f(x,y,z)$. Errors Δf of f, are to be estimated. The statistical behavior of the standard deviation of f was also investigated.

Calculation of errors

The general rule for error propagation in expressions, given the errors of variables, is derived from the concept of total differential (Myhrberg, 1965). Thus, the error Δf of f is in the case of three variables is **approximately**

$$\Delta f \approx \Delta x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \Delta y \cdot \frac{\partial f}{\partial y} + \Delta z \cdot \frac{\partial f}{\partial z} \qquad (2)$$

where $\partial f/\partial x$, $\partial f/\partial y$ and $\partial f/\partial z$ are partial derivatives of f with respect to x, y and z, respectively.

Consequently, the estimate of the **maximal error** is then obtained by

$$|\Delta f| \le |\Delta x| \cdot \max\left|\frac{\partial f}{\partial x}\right| + |\Delta y| \cdot \max\left|\frac{\partial f}{\partial y}\right| + |\Delta z| \cdot \max\left|\frac{\partial f}{\partial z}\right| \qquad (3)$$

where the maximums are taken in the rectangular parallelepiped $[x,x+\Delta x] \times [y,y+\Delta y] \times [z,z+\Delta z]$.

An expression for approximate Δf is obtained by partial derivation of f in equation (1) and using equation (2):

$$\Delta f \approx \Delta x \cdot \frac{1}{(y-z)} + \Delta y \cdot \frac{(z-x)}{(y-z)^2} + \Delta z \cdot \frac{(x-y)}{(y-z)^2} \qquad (4)$$

Following (3) the maximal error is:

$$|\Delta f| \le |\Delta x| \cdot \max \frac{1}{|y-z|} + |\Delta y| \cdot \max \frac{|z-x|}{(y-z)^2} + |\Delta z| \cdot \max \frac{|x-y|}{(y-z)^2} \qquad (5)$$

The errors expressed in equations (4) and (5) increase rapidly when the denominator $(y-z)$ approaches 0 and therefore these equations are not applicable on the plane $y = z$. These equations are based on the assumption that the f is continuously derivable with respect to x, y and z, which is not true on the plane $y = z$. In this study the maximum of each partial derivative was taken at the corners of the rectangular parallelepiped assuming the that the intervals $[y,y+\Delta y]$ and $[z,z+\Delta z]$ did not overlap.

Estimation of the variance

In the stochastic approach, assuming random variation for x,y,z, the variance of the mixture proportion, s^2_f, was estimated employing a common rule for three statistically independent variables (Phillips & Gregg, 2001):

$$s_f^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 s_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 s_z^2 \qquad (6)$$

Here the variances of x, y and z s_x^2, s_y^2 and s_z^2 are known. Applying equation (6) on the case with two mixed components the **standard deviation** of the mixture proportion f is obtained by

$$s_f = \sqrt{\frac{s_x^2 + f^2 \cdot s_y^2 + (1-f)^2 \cdot s_z^2}{(y-z)^2}} \qquad (7)$$

The restrictions of (4) and (5) also hold for (7) which should not be applied for values close to the plane $y = z$. The standard deviation of the mixture proportion is the square root of the variance.

Numerical estimation

The error components Δx, Δy and Δz were obtained statistically as $k \cdot s$, with k being a chosen coefficient, 1 in this study, and s the respective computed standard deviation. Because the standard deviation in this data set is computed from data of several time periods and sites, it includes the analytical error of measurement and other components of variation. Using the standard deviation of only one group of data may result in a smaller standard deviation, but then the result is then valid for the particular group only. An overall standard deviation was here estimated from group variances by pooling (Frank & Todeschini, 1994) as shown in equation (8)

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2 + \ldots + (n_k-1)s_k^2}{(n_1-1)+(n_2-1)+\ldots+(n_k-1)}} \qquad (8)$$

where k is the number of groups, n_i is the number of observations in group i, s_i^2 is the variance of group i, and s_p is the pooled variance.

Simulation

The behavior of the mixture proportion error was investigated by simulation. Random compositions of river- and groundwater were generated from normal distributions with means and standard deviations estimated from observed data accepting only values falling between observed minima and maxima (two-sided truncation). Mixture proportions f were generated randomly from a uniform distribution in the interval [0,1]. The mixture contents x was then obtained by (1) to which a random normally distributed error with zero mean and standard deviation, taken the same as for groundwater and indicating the analytical error, was added. Simulations were done for the whole data set and for the four seasons separately. In each simulation 1000 cases were generated and the resultant parameters and error estimates are shown in Table 1.

Table 1. *Parameters of observed and simulated data. Simulated parameters are shown in shaded and observed in unshaded columns.*

Simulation results		x(mixture) increment $N(0,S_x^2)$*	y (river) $N(m_y, S_y^2)$		z (ground) $N(m_z, S_z^2)$		f (mixture proportion) U(0,1) **
Season	**Parameters**						
Spring	Standard deviation	0.683	0.277	0.425	0.081	0.083	0.289
	Means	-11.321	-10.164	-10.205	-12.473	-12.471	0.500
	Maxima	-9.770	-9.582	-9.580	-12.252	-12.250	0.998
	Minima	-12.672	-10.660	-10.660	-12.697	-12.700	0.000
Summer	Standard deviation	0.801	0.247	0.403	0.084	0.091	0.291
	Means	-11.205	-9.855	-9.841	-12.570	-12.567	0.506
	Maxima	-9.476	-9.393	-9.390	-12.381	-12.380	0.999
	Minima	-12.786	-10.369	-10.370	-12.802	-12.830	0.001
Autumn	Standard deviation	0.876	0.240	0.317	0.061	0.063	0.293
	Means	-10.950	-9.494	-9.432	-12.444	-12.446	0.506
	Maxima	-9.055	-9.050	-9.050	-12.268	-12.260	1.000
	Minima	-12.570	-10.019	-10.020	-12.597	-12.600	0.002
Winter	Standard deviation	0.821	0.229	0.334	0.082	0.084	0.293
	Means	-11.145	-9.800	-9.842	-12.521	-12.518	0.506
	Maxima	-9.367	-9.300	-9.300	-12.332	-12.330	1.000
	Minima	-12.724	-10.199	-10.200	-12.738	-12.740	0.001
All seasons	Standard deviation	0.820	0.358	0.435	0.081	0.081	0.292
	Means	-11.115	-9.801	-9.819	-12.496	-12.496	0.513
	Maxima	-9.224	-9.050	-9.050	-12.262	-12.250	0.999
	Minima	-12.625	-10.658	-10.660	-12.826	-12.830	0.000

** $N(m,s^2)$ represents the normal distribution with mean* m *and variance* s^2
*** U(0,1) represents the uniform distribution on interval [0,1]*

The scattergrams presented in the report illustrate simulated errors based on the procedure described above and parameters shown in Table 1.