

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*

*Janova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si*



Univerzitetni program Vodarstvo in
komunalno inženirstvo

Kandidatka:

Urška Martinčič

Modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo v Tržaškem zalivu

Diplomska naloga št.: 173

Mentor:

doc. dr. Dušan Žagar

Somentor:

prof. dr. Matjaž Četina

Ljubljana, 22. 9. 2011

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana **Urška Martinčič** izjavljam, da sem avtorica diplomske naloge z naslovom:
»**Modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo v Tržaškem zalivu**«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG.

Ljubljana, 2011

Urška Martinčič

IZJAVE O PREGLEDU NALOGE

Nalogo so si ogledali učitelji študija Vodarstva in komunalnega inženirstva:

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	543.3(497.4Trst)(043.2)
Avtor:	Urška Martinčič
Mentor:	doc. dr. Dušan Žagar
Somentor:	prof. dr. Matjaž Četina
Naslov:	Modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo v Tržaškem zalivu
Obseg in oprema:	93 str., 7 pregl., 39 sl., 41 en.
Ključne besede:	živo srebro, izmenjava, sediment, model PCFLOW3D, difuzijski tokovi, Tržaški zaliv

Izvleček

Diplomsko delo obravnava modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo zaradi difuzije s tridimenzionalnim nestacionarnim nelinearnim baroklinim matematičnim modelom PCFLOW3D. Za potrebe modeliranja je bil model nadgrajen z enačbami za določanje difuzijskih tokov živega srebra med sedimentom in vodo na osnovi koncentracij v pornih vodah sedimenta in sloju vode ob dnu. Opravljena je bila verifikacija modela, rezultati simulacij so se dobro ujemali s kontrolnimi izračuni v Excelu. Izvedena je bila občutljivostna analiza, pri čemer je bil ovrednoten vpliv vseh pomembnih parametrov, ki jih vsebujejo enačbe izmenjave (difuzijski koeficient, poroznost sedimenta, koncentracije Hg v sedimentu in vodi, debelina aktivnega sloja sedimenta in debelina kontaminiranega sedimenta). Pri tem je bilo ugotovljeno, da je za točnost računa pomembna pravilna izbira vsakega posameznega parametra.

Model je bil uporabljen tudi za simulacije v Tržaškem zalivu, ki pa so zaradi pomanjkljivih podatkov služile le kot dodaten preizkus modela in ne predstavljajo realnega stanja. Simulacije so bile izvedene za obdobja 5-ih, 10-ih, 30-ih in 90-ih dni za poletne in zimske razmere. Izvedena je bila primerjava rezultatov simulacij z meritvami v Tržaškem zalivu, ki so jih opravili Covelli in sod. (1999), pri čemer je bilo dosežno ujemanje v okviru istega velikostnega razreda. Z modelom izračunana količina živega srebra, ki se z difuzijskimi tokovi v enem letu izloči iz sedimenta, se z rezultati, objavljenimi v literaturi, ujema v okviru faktorja štiri.

V diplomski nalogi opisan princip določanja difuzijskih tokov med sedimentom in vodo je bil pri modelu PCFLOW3D uporabljen prvič in ob kvalitetnih vhodnih podatkih predstavlja način za izboljšanje rezultatov modeliranja in korak k boljšemu razumevanju cikla živega srebra v priobalnem morju.

BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC:	543.3(497.4Trst)(043.2)
Author:	Urška Martinčič
Supervisor:	Assist. Prof. Dušan Žagar, Ph.D.
Co-supervisor:	Prof. Matjaž Četina, Ph.D.
Title:	Modelling of mercury exchange between sediment and water in the Gulf of Trieste
Notes:	93 p., 7 tab., 39 fig., 41 eq.
Key words:	mercury, exchange, sediment, model PCFLOW3D, diffusion fluxes, Gulf of Trieste

Abstract

The present work focuses on modelling of mercury exchange between sediment and water due to diffusion using three-dimensional nonlinear unsteady-state baroclinic mathematical model PCFLOW3D. The PCFLOW3D model was upgraded with the equations for determining the diffusion fluxes of mercury between sediment and water on the basis of concentrations in sediment pore waters and in the overlying water. The performed model verification showed a good agreement between the results of simulations and the test calculations in Excel. In the performed sensitivity analysis the impact of all relevant parameters in the exchange equations (diffusion coefficient, sediment porosity, Hg concentrations in sediment and water, thickness of active sediment layer, and thickness of contaminated sediment) was evaluated. The results showed that for accurate simulations each individual parameter has to be chosen correctly.

The model was further used for simulations in the Gulf of Trieste, which, due to the lack of reliable input data only serve as an additional test of the model and do not represent the real situation. The performed simulations took into account 5, 10, 30 and 90 day time intervals, separately for summer and winter conditions. The results of simulations were compared to measurements in the Gulf of Trieste described in Covelli et al. (1999). The achieved agreement was within an order of magnitude. The quantity of mercury removed from the sediment within one year was further determined from simulations. The agreement within a factor of four was achieved with the published results.

The described approach of determining sediment-water diffusion fluxes was used in the PCFLOW3D model for the first time. With additional quality input data this approach will enable the improvement of the modelling results and better understanding of the mercury cycle in coastal seas.

KAZALO VSEBINE

STRAN ZA POPRAVKE	I
IZJAVA O AVTORSTVU	II
IZJAVE O PREGLEDU NALOGE	III
BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK	IV
BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT	V
KAZALO VSEBINE	VI
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK	IX
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XII
SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK	XV
1 UVOD	1
1.1 Opis problema	1
1.2 Dosedanje delo	2
1.3 Cilji naloge	4
2 OPIS MODELA PCFLOW3D	7
2.1 Hidrodinamični modul	7
2.1.1 Osnovne enačbe	7
2.1.2 Modeli turbulence	12
2.1.3 Metoda reševanja	13
2.2 Transportno disperzijski modul	15
2.2.2 Metoda reševanja	16
2.3 Sedimentacijski modul	17
2.3.1 Osnovna enačba	17
2.3.2 Sedimentacijska hitrost	19
2.3.3 Metoda reševanja	22
2.4 Biogeokemični modul	24
2.4.1 Osnovna enačba	25
2.4.2 Izmenjava med vodo in zrakom	26
2.4.3 Izmenjava med sedimentom in vodo	27

3	TEORETIČNE OSNOVE RAČUNA DIFUZIJSKIH TOKOV MED SEDIMENTOM IN VODO	30
3.1	Določanje difuzijskih tokov in koncentracij v sedimentu in vodi	30
3.1.2	<i>Difuzijski koeficient</i>	32
4	VERIFIKACIJA IN OBČUTLJIVOSTNA ANALIZA MODELA	36
4.1	Vhodni podatki	36
4.2	Rezultati modeliranja	39
4.2.1	<i>Osnovna simulacija</i>	39
4.2.2	<i>Ostale simulacije</i>	42
4.3	Primerjava rezultatov s testnimi izračuni	50
5	MODELIRANJE IZMENJAVE ŽIVEGA SREBRA MED SEDIMENTOM IN VODO V TRŽAŠKEM ZALIVU	52
5.1	Vhodni podatki	53
5.1.1	<i>Veter</i>	54
5.1.2	<i>Temperatura in slanost</i>	57
5.1.3	<i>Poroznost sedimenta</i>	60
5.1.4	<i>Difuzijski koeficient</i>	61
5.1.5	<i>Živo srebro</i>	61
5.1.5.1	Živo srebro v sedimentu	61
5.1.5.2	Živo srebro v vodi	63
5.2	Rezultati simulacij	64
5.2.1	<i>Poletje</i>	64
5.2.1.1	Koncentracije živega srebra v sedimentu	64
5.2.1.2	Koncentracije živega srebra v vodi	66
5.2.1.3	Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo	69
5.2.2	<i>Zima</i>	71
5.2.2.1	Koncentracije živega srebra v sedimentu	71
5.2.2.2	Koncentracije živega srebra v vodi	73
5.2.2.3	Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo	76
5.2.3	<i>Primerjava rezultatov simulacij z meritvami in ocena masne bilance</i>	78
6	ZAKLJUČKI	82
7	VIRI	85

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Izhodiščne vrednosti parametrov	38
Preglednica 2: Primerjava rezultatov testnih izračunov in modela PCFLOW3D za 24 h.	50
Preglednica 3: Primerjava rezultatov testnih izračunov in modela PCFLOW3D za 20 dni. ...	51
Preglednica 4: Primerjava rezultatov testnih izračunov in modela PCFLOW3D za 40 dni. ...	51
Preglednica 5: Povprečne vrednosti temperature in slanosti po slojih za poletje.	58
Preglednica 6: Povprečne vrednosti temperature in slanosti po slojih za zimo.	59
Preglednica 7: Izmerjene koncentracije raztopljenega živega srebra v površinskem sloju sedimenta v merski točki AA1.	78

KAZALO SLIK

Slika 1: Korelacija med temperaturo vode in difuzijskim koeficientom.	34
Slika 2: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (a) in v sloju vode ob dnu (b).	37
Slika 3: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 24-ih urah.	39
Slika 4: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 20-ih dneh.	40
Slika 5: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh.	40
Slika 6: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 24-ih urah.	41
Slika 7: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 20-ih dneh.	41
Slika 8: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 40-ih dneh.	41
Slika 9: Koncentracije živega srebra v spodnjem sloju vode v ng/l po 40-ih dneh.	42
Slika 10: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 24-ih urah pri $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	43
Slika 11: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 40-ih dneh pri $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	43
Slika 12: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	43
Slika 13: Koncentracije živega srebra v spodnjem sloju vode v ng/l po 40-ih dneh pri $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	44
Slika 14: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 40-ih dneh pri $\varphi = 0,8$	45
Slika 15: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $\varphi = 0,8$	45
Slika 16: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 40-ih dneh pri $C_w = 50 \text{ ng/l}$ in $C_s = 0 \text{ ng/l}$	46
Slika 17: Koncentracije živega srebra v spodnjem sloju vode v ng/l po 40-ih dneh pri $C_w = 50 \text{ ng/l}$ in $C_s = 0 \text{ ng/l}$	46

Slika 18: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $C_w = 50$ ng/l in $C_s = 0$ ng/l.....	46
Slika 19: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 40-ih dneh pri $\Delta z = 5$ cm.....	47
Slika 20: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $\Delta z = 5$ cm.....	47
Slika 21: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 24-ih urah pri $h_s = 1$ cm.	48
Slika 22: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 40-ih dneh pri $h_s = 1$ cm.....	49
Slika 23: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $h_s = 1$ cm.	49
Slika 24: Koncentracije živega srebra v spodnjem sloju vode v ng/l po 40-ih dneh pri $h_s = 1$ cm.....	50
Slika 25: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (poletne razmere).	55
Slika 26: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (zimске razmere).....	56
Slika 27: Poroznost materiala v površinskem sloju sedimenta v Tržaškem zalivu.....	60
Slika 28: Začetne koncentracije Hg v pornih vodah v ng/l za poletje.....	62
Slika 29: Začetne koncentracije Hg v pornih vodah v ng/l za zimo.	63
Slika 30: Koncentracije Hg v sedimentu v ng/l po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.....	65
Slika 31: Koncentracije Hg v površinskem sloju vode v ng/l po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.....	67
Slika 32: Koncentracije Hg v vodi v ng/l na globini 20 m po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.....	68
Slika 33: Difuzijski tokovi Hg med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.....	70
Slika 34: Koncentracije Hg v sedimentu v ng/l po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.....	72
Slika 35: Koncentracije Hg v površinskem sloju vode v ng/l po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.....	74

Slika 36: Koncentracije Hg v vodi v ng/l na globini 20 m po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.	75
Slika 37: Difuzijski tokovi Hg med sedimentom in vodo v ng/(m ² dan) po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.	77
Slika 38: Koncentracija živega srebra v sedimentu v točki AA1 po 90-ih dneh v ng/l (poletne razmere).	79
Slika 39: Koncentracija živega srebra v sedimentu v točki AA1 po 90-ih dneh v ng/l (zimске razmere).	80

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

a	referenčna globina
A	faktor porazdelitve hitrosti vetra nad oceanom
B	Schmidtovo število za CO ₂
C	koncentracija poljubnega nekonservativnega onesnažila, lebdečih plavin
C'	Chezyjev koeficient, odvisen od zrnivosti plavin
C_{ae}	ravnotežna referenčna koncentracija plavin
c_p	specifična toplota
C_s	koncentracija živega srebra v pornih vodah sedimenta
C_w	koncentracija živega srebra v vodi
d	premer iona, molekule ali delca
D	difuzijski koeficient
D_{AB}	difuzijski koeficient substance A v tekočini B
D_h	koeficient turbulentne difuzije v horizontalni smeri
D_s	reprezentativni premer zrna
$D_{sez.}$	sezonski difuzijski koeficient
D_v	koeficient turbulentne difuzije v vertikalni smeri
D_0	koeficient molekularne difuzije
D_{16}	premer zrna plavin, od katerega je manjših 16 % zrn
D_{50}	srednji premer zrna (premer zrna plavin, od katerega je manjših 50 % zrn)
D_{84}	premer zrna plavin, od katerega je manjših 84 % zrn
D_*	parameter zrna plavin
DGM	raztopljeno plinasto živo srebro (angl. »dissolved gaseous mercury«)
f	parameter Coriolisove sile
g	težnostni pospešek
h	debelina posameznega sloja v numerični mreži modela
h_a	gladina vode v površinskem sloju numerične mreže modela
h_s	debelina sloja sedimenta
h_w	debelina sloja vode
H	globina vode

Hg°	elementarno živo srebro
Hg^{2+}	nemetilirano živo srebro (dvovalentna oblika)
HgS	cinabarit
H'	Henryjeva konstanta
IJS	Inštitut Jožef Štefan
J	difuzijski tok
k	Boltzmannova konstanta
k_w	hitrost izmenjave plinov
K_r	reakcijski koeficient oksidacije, redukcije, metilacije ali demetilacije
m_B	molska masa topila
M_r	masa reaktanta
ΔM_i	sprememba mase produkta reakcije (Hg° , Hg^{2+} ali MMHg) v obravnavanem časovnem koraku
MMHg	monometil živo srebro
N	število horizontalnih slojev v z smeri
N_h	koeficient horizontalne turbulentne viskoznosti
N_v	koeficient vertikalne turbulentne viskoznosti
p_a	atmosferski tlak
q	difuzijski tok med sedimentom in vodo v obravnavanem časovnem obdobju
R	penetracija kratkovalovnega sevanja preko vodne gladine
s	slanost
s_s	relativna gostota delcev plavin
Sc_{Hg}	Schmidtovo število za Hg°
SRC	izvorno/ponorni člen
t	čas
Δt	časovni korak
T	temperatura, transportni parameter
T_w	temperatura vode na površini
TGM	živo srebro v zraku (angl. »total gaseous mercury«)
u, v, w	komponente hitrosti v x, y in z smeri
\bar{u}	povprečena hitrost po vertikali

$u_{b,w}$	strižna hitrost ob dnu zaradi vpliva valovanja
u_{10}	hitrost vetra 10 m nad vodo
u_*	strižna hitrost
$u_{*,cr}$	kritična strižna hitrost ob dnu
u'_*	strižna hitrost ob dnu zaradi vpliva tokov
V_A	molski volumen topljenca
W_s	sedimentacijska hitrost (hitrost usedanja delcev plavin)
W_{so}	sedimentacijska hitrost brez upoštevanja vpliva koncentracije lebdječih plavin na hitrost usedanja
x,y,z	koordinatne smeri
z	oddaljenost od dna
z_s	višina vodne gladine nad referenčno koto
ζ	kota gladine v obravnavanem času
θ	tortuoznost
Θ_c	parameter mobilnosti
κ	von Kármánova konstanta
μ	dinamična viskoznost
ν_k	kinematična viskoznost vode
ρ	gostota
σ_s	geometrijska standardna deviacija zrna
σ_T	Prandtl-Schmidtovo število
τ_i	strižne napetosti
φ	poroznost
ψ_B	asociacijski parameter

SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK

aktivno onesnažilo	vpliva na gostoto vode (npr. slanost in temperatura)
bentoška komora	instrument za merjenje bentoških tokov določenih snovi
bentoški organizmi	vodni organizmi, ki živijo v sedimentu ali pritrjeni na dno
bioturbacija	aktivnost bentoških organizmov v sedimentu, ki vpliva na prehajanje onesnažil iz sedimenta v vodni stolpec
demetilacija	proces pretvorbe monometil živega srebra MMHg v nemetilirano živo srebro Hg^{2+}
disperzija	razpršenost
difuzija	spontano razširjanje snovi, gibanje molekul plinov ali tekočin, ki ga povzročajo molekularne sile ter turbulenca, iz območja z višjo koncentracijo v območje z nižjo
konservativno onesnažilo	skupna masa onesnažila v opazovanem sistemu se zaradi odsotnosti biokemičnih reakcij ne spreminja
konsolidacija	proces iztiskanja pornih vod in plinov iz sedimenta zaradi teže odloženega suspendiranega materiala na njegovo površino
metilacija	proces pretvorbe Hg^{2+} in nevtralnih HgS kompleksov v monometil živo srebro MMHg
nekonservativno onesnažilo	skupna masa onesnažila v opazovanem sistemu se spreminja zaradi prisotnosti biokemičnih reakcij (npr. metilirano živo srebro)
oksidacija	proces pretvorbe Hg° v nemetilirano živo srebro Hg^{2+}
pasivno onesnažilo	ne vpliva na gostoto vode (npr. raztopljeno živo srebro)
redukcija	proces pretvorbe Hg^{2+} v elementarno živo srebro Hg°
resuspendiranje	prehajanje že odloženih delcev z dna nazaj v vodni stolpec zaradi preseženih kritičnih strižnih napetosti ob dnu, ki so lahko posledica tokov in/ali valovanja
sorpcija	vpivanje oziroma raztapljanje substance v nekem agregatnem stanju v snov, ki se nahaja v drugem agregatnem stanju (absorpcija), oz. vezava molekul ene substance na površino druge (adsorpcija)

sulfid	kovinska žveplova spojina, tudi krajše ime za žveplov anion S^{2-}
suspendirane snovi	v vodi lebdeči trdni delci
tortuoznost	dejanska razdalja, ki jo opravi delec v poroznem mediju na enoto dolžine tega medija
stratificirano stanje	razslojenost po vertikali zaradi različne gostote posameznih slojev
viskoznost	židkost, lepljivost

1 UVOD

1.1 Opis problema

Živo srebro se zaradi negativnih učinkov na zdravje ljudi vse manj uporablja v industriji, kljub temu pa so visoke koncentracije živosrebrnih spojin ponekod še vedno prisotne v okolju. Najbolj so obremenjena območja v bližini rudnikov cinabarita, med katera spada tudi celotno Sredozemlje vključno s Tržaškim zalivom. V slednjem so koncentracije živega srebra višje kot v drugih predelih Jadranskega in Sredozemskega morja (v sedimentu so višje celo za dva reda velikosti), kar je posledica izpiranja žgalniških ostankov z območja že opuščenega Idrijskega rudnika v reki Idrijco in Sočo ter naprej v Tržaški zaliv (Covelli in sod., 1999a; Ogrinc in sod., 2007).

Živo srebro lahko po naravni poti vstopa v okolje tudi z vulkanskimi emisijami ter z izhlapevanjem s površja zemeljske skorje in oceanov, pomembni antropogeni viri pa so amalgamiranje (npr. pri pridobivanju zlata), izgorevanje fosilnih goriv, sežiganje odpadkov, termoelektrarne, topilnice, cementarne in klor-alkalna, jeklarska ter železarska industrija (Hylander in Meili, 2003).

Najbolj strupene so organske živosrebrove spojine, od katerih v vodnem okolju prevladuje monometil živo srebro (MMHg). MMHg se zaradi sposobnosti bioakumulacije in biomagnifikacije kopiči v vodnih organizmih, posledično pa tudi v telesih ljudi, ki uživajo morsko hrano z onesnaženih območij. Povzroča nevrološke motnje, okvare centralnega živčnega sistema, vpliva na dedni material, prehaja placento in zavira razvoj možganov pri zarodku (Černe, 2008; Magos, 1997).

MMHg nastaja iz raztopljenih nenabitih sulfidnih in nemetiliranih živosrebrnih kompleksov (HgS in Hg^{2+}) v procesu bakterijske metilacije, ki jo povzročajo sulfat-reducirajoče bakterije (SRB), zelo verjetno pa tudi druge vrste bakterij (Barkay, 2011). Metilacija običajno poteka v

površinskem sloju sedimenta oz. na meji med sedimentom in vodo, kjer se zaradi toplotne stratifikacije v toplejših mesecih najpogosteje pojavljajo anoksije.

Nemetilirano živo srebro se večinoma pojavlja vezano na suspendirane delce, ki se usedajo na dno vodnih teles in tvorijo sediment. Hg^{2+} ima močno afiniteto predvsem do suspendiranega materiala, bogatega z organskimi snovmi, kar se odraža v visokem particijskem koeficientu K_d (Fitzgerald in sod., 2007). Za obalne vode in izlive rek v morje vrednost K_d znaša od 10^5 do 10^6 l/kg (Cossa in Martin, 1991; Coquery in sod., 1997; Baeyens in sod., 1998; Leermakers in sod., 2001; Laurier in sod., 2003). Živo srebro pa se veže tudi na anorganske delce, močne vezi tvori predvsem z žveplom. V območjih, kjer prevladujejo sulfidni nanosi, tako nastaja HgS oz. cinabarit (Fitzgerald in sod., 2007). V tej obliki se večinoma nahaja tudi ob izlivu Soče v Tržaški zaliv, kjer so koncentracije živega srebra v sedimentu bistveno višje, kot drugod v zalivu (Covelli in sod., 2001).

Pod vplivom procesov erozije, difuzije, sorpcije, bioturbacije in konsolidacije se živo srebro ponovno sprošča iz usedlin, zato sediment predstavlja pomemben sekundarni vir te težke kovine. To še posebej velja za plitva priobalna območja, kjer se zaradi vremenskih in hidroloških vplivov pogosto pojavlja resuspendiranje materiala z dna. Tak primer je tudi Tržaški zaliv, ki je zaradi visoke onesnaženosti z živim srebrom predmet številnih znanstvenih raziskav in mednarodnih projektov na to temo.

1.2 Dosedanje delo

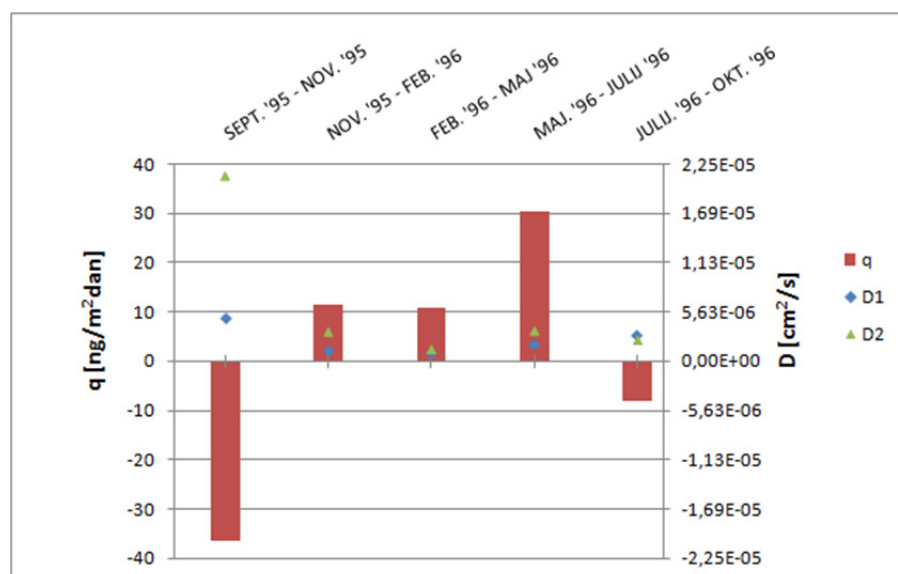
Po izbruhu bolezni Minamata, ki je bila prvič odkrita leta 1956, so bile izvedene številne raziskave o škodljivosti živega srebra in njegovih spojin. Razviti so bili tudi različni matematični modeli, s katerimi je mogoče na podlagi predhodnih meritev potrebnih parametrov simulirati transport in procese pretvorb živega srebra v konkretnih primerih.

Eden takšnih modelov je tudi PCFLOW3D, ki je bil razvit na Katedri za mehaniko tekočin na FGG in je primeren tudi za modeliranje transporta in disperzije ostalih onesnažil v vodnih

telesih in vpliva jedrskih in termoelektrarn na toplotno onesnaževanje rek (Četina, 1992; Žagar, 1994; Žagar, 1999; Rajar in Širca, 1998; Rajar in sod., 2000; Žagar in sod., 2007). Vgrajen biogeokemični modul, ki je bil razvit za simulacije pretvorb živega srebra, upošteva tudi izmenjavo med vodo in atmosfero in med sedimentom in vodo.

V diplomski nalogi nas je še posebej zanimala vloga sedimenta pri kroženju živega srebra v priobalnih morjih. Izmenjava med sedimentom in vodo se večinoma modelira na osnovi ocenjenih oziroma predhodno izračunanih difuzijskih ali bentoških tokov. Tak pristop se uporablja tudi v modelu PCFLOW3D, kjer so difuzijski tokovi podani kot konstantni (v času in prostoru), ali pa v obliki časovno oz. krajevno spremenljivih matrik tokov [$\text{ng}/(\text{m}^2 \text{ dan})$] (Ramšak, 2007). Znatno izboljšanje rezultatov simulacij (predvsem za krajša obdobja, npr. od nekaj dni do enega meseca) pa bi lahko dosegli z vgraditvijo ustreznih sezonskih difuzijskih koeficientov ter na osnovi podanih koncentracij posameznih zvrsti Hg v vodi in sedimentu tako izračunali difuzijski tok. Na ta način bi bilo mogoče z modelom določati tokove živega srebra med sedimentom in vodo zgolj na podlagi treh dodatnih podatkov: podanih difuzijskih koeficientov, poroznosti sedimenta in koncentracij živega srebra v pornih vodah (dobljenih iz meritev ali modela/modula, ki bi preračunaval dinamiko koncentracij Hg v vrhnjem sloju sedimenta) in v vodi ob dnu.

Sezonski difuzijski koeficienti so bili poskusno določeni v okviru seminarske naloge (Martinčič, 2011). Iz meritev koncentracij celokupnega raztopljenega živega srebra v pornih vodah sedimenta in difuzijskih tokov, ki so bile opravljene v osrednjem delu Tržaškega zaliva (Covelli in sod., 1999), je opazno precejšnje sezonsko spreminjanje teh vrednosti. Na podlagi te ugotovitve so bili izračunani tokovi živega srebra med sedimentom in vodo, pri čemer pa niso bili upoštevani vplivi pritoka Soče, usedanja, resuspenzije, konsolidacije, bioturbacije ter lateralne difuzije. Kljub temu je bilo doseženo razmeroma dobro ujemanje z objavljenimi vrednostmi difuzijskih tokov (Covelli in sod., 1999). Dobljene vrednosti tokov živega srebra so bile uporabljene za izračun ustreznih difuzijskih koeficientov, ki so bili določeni na dva načina, in sicer z uporabo meritev na površini sedimenta in v vodi tik ob dnu (D_1) ter meritev na površini sedimenta in 1 cm pod površino sedimenta (D_2). Sezonsko nihanje v povezavi z velikostjo tokov med sedimentom in vodo je opazno tudi pri izračunanih koeficientih.

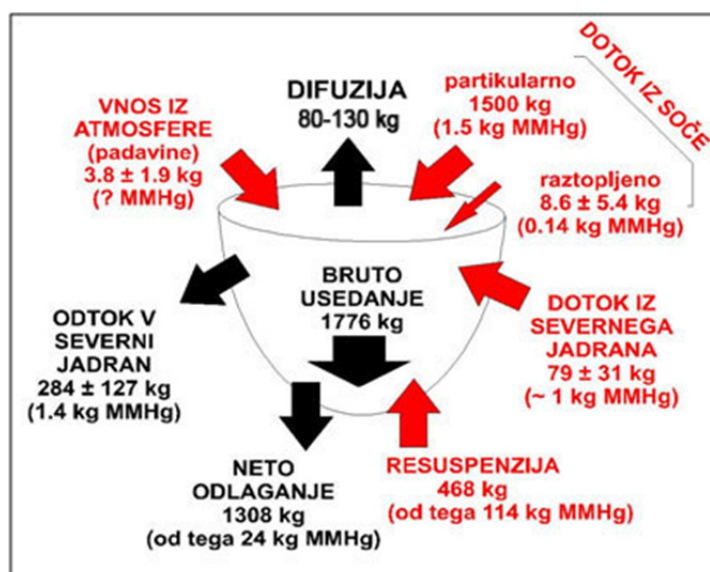


Primerjava celokupnih tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov (Martinčič, 2011, str. 59).

Zaradi spremenljive strukture sedimenta in poroznosti v različnih predelih Tržaškega zaliva ter ostalih procesov, ki vplivajo na izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo, niti izmerjenih niti izračunanih vrednosti v tem primeru ni mogoče posplošiti na celoten zaliv. Poleg tega v seminarski nalogi ni bila upoštevana metilacija, ki je sicer izrazito sezonski pojav.

1.3 Cilji naloge

Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo predstavlja pomemben prispevek pri modeliranju kroženja živega srebra v morskem okolju. Glede na masno bilanco, ki je bila izdelana za Tržaški zaliv, se namreč letno v sediment odloži kar 1300 kg celokupnega živega srebra, več kot 400 kg pa se ponovno sprosti v vodni stolpec (Širca in sod., 1999).



Masna bilanca živega srebra v Tržaškem zalivu (Širca in sod., 1999, str. 82; Ramšak, 2007, str. 51 in 118).

Kot smo že omenili (poglavje 1.2), je mogoče tokove živega srebra med sedimentom in vodo nestacionarno modelirati na podlagi le treh dodatnih parametrov, in sicer podanih difuzijskih koeficientov, poroznosti sedimenta in koncentracij živega srebra v pornih vodah in v vodi nad sedimentom. Poroznost je bila pri dosedanjih simulacijah že upoštevana, vendar le kot konstanta na celotnem definicijskem območju. Prav tako pri določanju difuzijskih koeficientov ni bil upoštevan vpliv temperature, ki ima za posledico razmeroma veliko sezonsko nihanje velikosti tokov živega srebra. Na osnovi teh ugotovitev smo si za cilje diplomske naloge izbrali naslednje naloge:

- priprava matrike poroznosti sedimenta glede na podatke o sestavi sedimenta v Tržaškem zalivu
- upoštevanje vpliva temperature na izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo
- nadgradnja modela s potrebnimi enačbami, ki omogočajo račun izmenjave celokupnega raztopljenega živega srebra med pornimi vodami in vodo ob dnu
- verifikacija in občutljivostna analiza nadgrajenega modela na enostavni računski domeni

- preizkus delovanja modela pri zahtevnejših simulacijah v Tržaškem zalivu za poletne in zimske razmere

Opisani pristop doslej še ni bil uporabljen in pri modelu PCFLOW3D predstavlja možnost za pomembno izboljšanje rezultatov modeliranja. S simulacijami, opravljenimi z zadostnim številom ustreznih vhodnih podatkov, bi lahko izboljšali razumevanje kroženja živega srebra v priobalnem morju, ki je zaradi specifičnih značilnosti zelo zahtevno za modeliranje. Z natančnim poznavanjem vseh procesov, ki vplivajo na izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo in ovrednotenjem njihovih prispevkov k skupni količini živega srebra v vodi pa bi lahko izboljšali tudi letno masno bilanco Hg v Tržaškem zalivu.

2 OPIS MODELA PCFLOW3D

Integrirani matematični modeli, med katere sodi tudi PCFLOW3D, predstavljajo pomembno orodje pri reševanju problemov onesnaženja v vodnih ekosistemih in vrednotenju kakovosti voda. PCFLOW3D je nestacionarni nelinearni tridimenzionalni (3D) baroklini matematični model s hidrostatično aproksimacijo, ki omogoča hitrejše reševanje. Spada med modele z z -koordinatami, kar pomeni, da osi x in y predstavljata horizontalno, os z pa vertikalno smer. Sestavljajo ga hidrodinamični (HD), transportno-disperzijski (TD), sedimentacijski (SD) in biogeokemični (BGK) modul. Moduli so predstavljeni v nadaljevanju, podrobno pa so opisani v Rajar in sod. (1997), Širca in sod. (1999a), Četina in sod. (2000), Rajar in sod. (2000), Rajar in sod. (2004) ter Žagar in sod. (2007).

2.1 Hidrodinamični modul

S HD modulom na osnovi opisanih enačb (poglavje 2.1.1) določamo polja hitrosti, gostoto vode ter porazdelitev temperature, slanosti in poljubnih onesnažil. Koeficiente turbulentne viskoznosti in turbulentne difuzije v horizontalni in vertikalni smeri pa računamo z vgrajenimi modeli turbulence.

2.1.1 Osnovne enačbe

Osnovne enačbe hidrodinamičnega modula so:

1. *kontinuitetna enačba*

- za posamezen sloj debeline h , razen za površinskega

$$\frac{\partial(hu)}{\partial x} + \frac{\partial(hv)}{\partial y} + w_t - w_b = 0 \quad (2.1)$$

kjer je:

u	komponenta hitrosti v x smeri
v	komponenta hitrosti v y smeri
w_b	komponenta hitrosti v z smeri na spodnjem robu kontrolnega volumna
w_t	komponenta hitrosti v z smeri na zgornjem robu kontrolnega volumna
h	debelina posameznega sloja
x, y, z	koordinatne smeri

- kinematični robni pogoj za površinski sloj:

$$\frac{\partial h_a}{\partial t} = - \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial(hu)}{\partial x} + \frac{\partial(hv)}{\partial y} \right) \quad (2.2)$$

kjer je:

N	število horizontalnih slojev v z smeri
h_a	gladina vode v površinskem sloju
t	čas

2. *dinamična enačba*

- v x smeri

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(hu)}{\partial t} + \frac{\partial(hu^2)}{\partial x} + \frac{\partial(huv)}{\partial y} + \frac{\partial(huw)}{\partial z} = \\ & = +fvh - \frac{h\partial p}{\rho\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(hN_h \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(hN_h \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hN_v \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{1}{\rho} \tau_{wx} - \frac{1}{\rho} \tau_{bx} \end{aligned} \quad (2.3)$$

- v y smeri

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hv)}{\partial t} + \frac{\partial(hv^2)}{\partial y} + \frac{\partial(huv)}{\partial x} + \frac{\partial(huw)}{\partial z} = \\ = -fuh - \frac{h\partial p}{\rho\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(hN_h \frac{\partial v}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(hN_h \frac{\partial v}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(hN_v \frac{\partial v}{\partial z}\right) + \frac{1}{\rho}\tau_{wy} - \frac{1}{\rho}\tau_{by} \end{aligned} \quad (2.4)$$

- v z smeri

$$p = p_a + g \int_z^{z_s} \rho dz \quad (2.5)$$

kjer je:

g	težnostni pospešek
f	parameter Coriolisove sile, $f = 2\omega\sin\varphi$ (ω predstavlja kotno hitrost vrtenja zemlje, φ pa zemljepisno širino)
p	tlak
p_a	atmosferski tlak na površini vode
N_h	koeficient horizontalne turbulentne viskoznosti
N_v	koeficient vertikalne turbulentne viskoznosti
z_s	višina vodne gladine
ρ	gostota
τ_{wx}	strižna napetost na površini zaradi vetra v x smeri
τ_{wy}	strižna napetost na površini zgornjega sloja vode zaradi vetra v y smeri
τ_{bx}	strižna napetost na dnu spodnjega sloja vode zaradi hrapavosti v x smeri
τ_{by}	strižna napetost na dnu spodnjega sloja vode zaradi hrapavosti v y smeri

3. adveksijsko–difuzijski enačbi

- za temperaturo T

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hT)}{\partial t} + \frac{\partial(huT)}{\partial x} + \frac{\partial(hvT)}{\partial y} + \frac{\partial(hwT)}{\partial z} = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(hD_h \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(hD_h \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hD_v \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial(hR)}{\rho c_p \partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

- za slanost s

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hs)}{\partial t} + \frac{\partial(hus)}{\partial x} + \frac{\partial(hvs)}{\partial y} + \frac{\partial(hws)}{\partial z} = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(hD_h \frac{\partial s}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(hD_h \frac{\partial s}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hD_v \frac{\partial s}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial(hs)}{dt} \right)_{\text{površje}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

kjer je:

T	temperatura [°C]
s	slanost
D_h	koeficient turbulentne difuzije v horizontalni smeri
D_v	koeficient turbulentne difuzije v vertikalni smeri
R	penetracija kratkovalovnega sevanja preko vodne gladine
c_p	specifična toplota

Sezonsko spreminjanje temperature zraka vpliva na temperaturo in gostoto vode, zaradi česar se pojavijo gostotni tokovi, v večjih morjih pa lahko temperaturna in gostotna nihanja povzročijo večje premike vodnih mas (Rajar in sod., 1997). Pri adveksijsko-difuzijski enačbi za temperaturo (2.6) je vpliv toplotne izmenjave med vodo in zrakom upoštevan v zadnjem členu, ki ga je potrebno upoštevati tudi pri določanju robnih pogojev (Rajar in Četina, 1997). V zadnjem členu enačbe za slanost (2.7) pa je zajet vpliv dotoka površinske sladke vode,

zmrzovanje v površinskem sloju ter sproščanje soli pri zmrzovanju (Harms in Backhaus, 1994).

Koeficienta turbulentne difuzije sta podana s Prandtl-Schmidtovim številom σ_T in koeficientoma turbulentne viskoznosti N_h in N_v , ki ju izračunamo z modeli turbulence:

$$D_h = \frac{N_h}{\sigma_T} \quad (2.8)$$

$$D_v = \frac{N_v}{\sigma_T} \quad (2.9)$$

Običajno lahko za vsako smer (x , y in z) določimo drugačno vrednost Prandtl- Schmidtovega števila, ki sicer zavzema vrednosti med 0,5 in 10,0.

Advekcijsko-difuzijski enačbi za temperaturo in slanost, ki sta primerni tudi za različna onesnažila, sicer sodita v TD modul. Ker pa je porazdelitev temperature in slanosti v tesni povezavi z gostoto ter z ostalimi hidrodinamičnimi količinami, je potrebno pri modeliranju celoten sistem enačb reševati sočasno. Zaradi tega sta v modelu PCFLOW3D vključeni v HD modul (Žagar, 1999).

4. enačba stanja

$$\rho = \rho(T, s, C) \quad (2.10)$$

kjer je:

C koncentracija poljubnega nekonservativnega onesnažila

Enačba stanja je v baroklinih modelih pomembna zaradi vpliva spremenljive gostote na ostale hidrodinamične količine, ki predstavljajo končni rezultat HD modula (Četina, 1992).

2.1.2 Modeli turbulence

Turbulenca, ki je posledica delovanja strižnih sil na meji med posameznimi sloji tekočine ter med tekočino in dnom, poleg robnih pogojev vpliva na določanje hitrostnega polja, tlakov in višine vode. Njen vpliv lahko na podlagi koeficientov turbulentne viskoznosti in turbulentne difuzije opišemo z modeli turbulence, ki so predstavljeni v nadaljevanju.

Koeficienti turbulentne viskoznosti in difuzije niso odvisni od lastnosti tekočine, temveč od lastnosti toka, zato se spreminjajo v času in prostoru. V modelu PCFLOW3D so obravnavani posebej za vertikalno in horizontalno smer, saj se na območjih z veliko površino in majhno globino (priobalna morja, zalivi) njihove vrednosti razlikujejo za red velikosti ali več (Žagar, 1999).

Na vertikalna koeficienta turbulentne viskoznosti N_v oziroma difuzije D_v ima močan vpliv stratificirano stanje vode, še posebej kadar gre za stabilno stratifikacijo (v tem primeru se namreč lahko koeficienti bistveno zmanjšajo). Stopnja stratifikacije je v modelu opisana z Richardsonovim številom Ri (Četina, 1992).

Poznamo več različnih modelov turbulence, ki se razlikujejo glede na uporabljen princip določanja parametrov in primernost za uporabo v modelih. Nekateri so se z razvojem računalniške tehnologije izkazali za premalo natančne (predvsem za 3D modele), zato se njihova uporaba opušča. Mednje sodijo modeli brez transportnih enačb (oz. konstantni koeficienti turbulentne viskoznosti in difuzije), Prandtlov model mešalne dolžine ter tudi nekateri drugi enostavni modeli z eno transportno enačbo (npr. Koutitasov model; Koutitas in O' Connor, 1980).

Pri modelu brez transportnih enačb so vrednosti koeficientov turbulentne viskoznosti in difuzije konstantne in podane v vertikalni in horizontalni smeri, določene pa so na osnovi meritev ali dobljene z umerjanjem. Pri Prandtlovem modelu mešalne dolžine se koeficient turbulentne viskoznosti določa glede na gradient hitrosti in karakteristično dolžino turbulentnega toka oz. mešalno dolžino (Četina, 1992). Pri Koutitasovem modelu turbulence, ki je bil prvotno vgrajen v PCFLOW3D, je turbulentni tok izražen s kinetično energijo (Četina

in sod., 1999), model k - ϵ pa vsebuje dodatno transportno enačbo, s katero je mogoče bolj natančno določiti dolžino disipacije. Modeli in ustrezne enačbe so natančno opisani v literaturi (Dorič, 2007; Dorič, 2008; Kovšca, 2007).

PCFLOW3D je bil nadgrajen z ustrežnejšimi modeli turbulence, in sicer z modelom z dvema transportnima enačbama (Mellor–Yamada) za določanje koeficientov v vertikalni smeri in modelom Smagorinsky–horizontalno za horizontalno smer (Žagar in sod., 2007; Kovšca, 2007; Dorič, 2008).

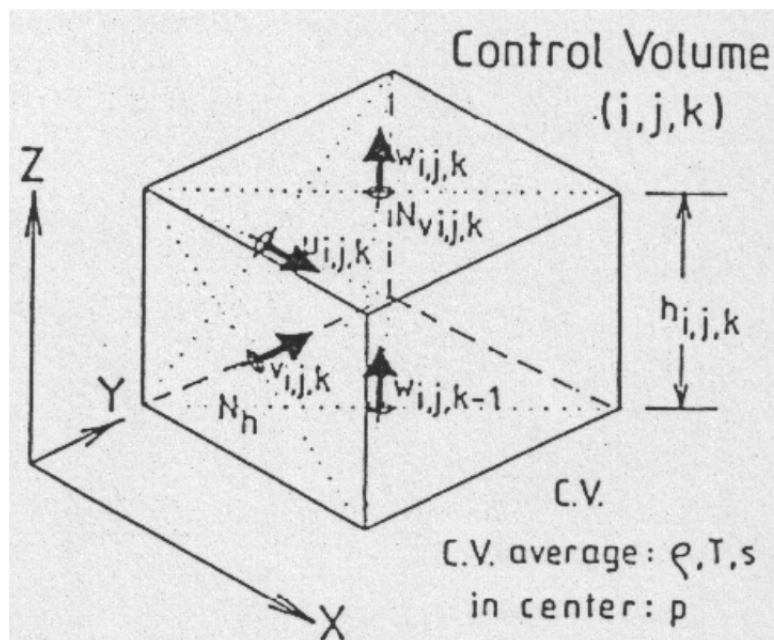
Z enačbami, ki jih vsebuje model Mellor–Yamada, lahko določamo turbulentno viskoznost, hitrosti in tlake turbulentnih fluktuacij, disipacijske dolžine ter empirične konstante. Model omogoča računanje koeficientov turbulentne viskoznosti v horizontalni in v vertikalni smeri z veliko natančnostjo, vendar pa se zaradi zahtevnosti v 3D modelih običajno uporablja le za vertikalno smer, medtem ko se koeficiente v horizontalni smeri določa po modelu Smagorinsky–horizontalno, ki je enostavnejši za uporabo (Dorič, 2007). Za zelo zanesljivega se je izkazal tudi model Smagorinsky–vertikalno, ki daje zadovoljive rezultate predvsem pri določanju hitrosti, medtem ko je manj primeren za računanje disperzije onesnažil (Kovšca, 2007).

Ti trije modeli, ki so prav tako podrobneje opisani v literaturi (Dorič, 2007; Dorič, 2008), so znatno izboljšali ujemanje rezultatov modela PCFLOW3D z meritvami. Predvsem modela Mellor–Yamada in Smagorinsky–horizontalno pa sta tudi sestavni del velike večine oceanografskih modelov po svetu.

2.1.3 Metoda reševanja

Diferencialne enačbe se v HD modulu rešujejo po Eulerjevi metodi končnih volumnov (različica metode končnih razlik), pri kateri definicijsko območje v horizontalni smeri razdelimo na mrežo celic z dimenzijami Δx in Δy . Po globini območje razdelimo na sloje, katerih debelina h je lahko različna, vsak posamezen sloj pa ima ves čas konstantno debelino. Izjema je površinski sloj, pri katerem se debelina h_a spreminja časovno in krajevno (Četina, 1992).

Numerična mreža je običajno premaknjena v horizontalni smeri. Z reševanjem kontinuitetne in dinamičnih enačb v vseh treh smereh ter kinematičnega robnega pogoja za površinski sloj se na premaknjenih pozicijah določijo komponente hitrosti u , v in w , v središču vsakega kontrolnega volumna pa tlak p ter gladina vode v površinskem sloju h_a . Izračunane hitrosti se nato vstavi v advekcijsko-difuzijske enačbe, ki določajo porazdelitev temperature, slanosti in/ali poljubnega onesnažila. Tudi te tri spremenljivke (T , s in C) se računajo v središču kontrolnih volumnov. Ker porazdelitev temperature in slanosti vpliva na gostoto vode (enačba stanja) in s tem tudi na hitrostno polje, se pri izračunu hitrosti v vsaki novi iteraciji upošteva spremenjena gostota vode (Četina, 1992; Rajar in Četina, 1997).



Diskretizacija računskega področja (Četina, 1992, str. 31).

Diferencialne enačbe nato z integracijo znotraj kontrolnih volumnov pretvorimo v diferenčne. Za diskretizacijo v posamezni smeri se uporabljajo različne numerične sheme. V model PCFLOW3D je bila prvotno vgrajena t.i. hibridna shema, ki spada med numerične sheme prvega reda točnosti, le-te pa povzročajo precej veliko numerično difuzijo (Žagar in sod., 2001). Zaradi tega je bila kasneje nadomeščena z natančnejšo numerično shemo QUICK drugega reda točnosti (Žagar in sod., 2007).

Numerična difuzija, ki je značilen pojav pri metodi končnih razlik oz. metodi končnih volumnov, je posledica napake pri aproksimaciji konvekcijskih členov. Napaka se z vsako iteracijo poveča in lahko precej vpliva na končne rezultate, zato jo je potrebno kolikor mogoče zmanjšati. To je mogoče doseči z zgoščevanjem numerične mreže, vendar pa lahko tak ukrep bistveno podaljša čas računa (Četina, 1992).

2.2 Transportno disperzijski modul

Model PCFLOW3D že v HD modulu vsebuje dve advekcijsko-difuzijski enačbi, s katerima je mogoče računati transport in disperzijo slanosti, temperature in poljubnih onesnažil. Pri modeliranju porazdelitve koncentracij dodatnih (nekonservativnih) onesnažil v stratificiranem stanju pa potrebujemo dodatne enačbe, saj sta enačbi (2.6) in (2.7) v tem primeru že uporabljeni za izračun temperature in slanosti (Žagar, 1999).

Za potrebe modeliranja živega srebra so bile v TD modul tako vgrajene tri dodatne advekcijsko-difuzijske enačbe, s katerimi je mogoče simulirati transport in disperzijo nekaterih oblik živega srebra, sicer pa model dopušča možnost vgradnje poljubnega števila enačb za različna onesnažila. Osnovna enačba za koncentracijo poljubnega nekonservativnega onesnažila C je (Žagar, 1999):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hC)}{\partial t} + \frac{\partial(huC)}{\partial x} + \frac{\partial(hvC)}{\partial y} + \frac{\partial(hwC)}{\partial z} = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(hD_h \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(hD_h \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hD_v \frac{\partial C}{\partial z} \right) + SRC \end{aligned} \quad (2.11)$$

kjer je:

h	debelina obravnavanega sloja
u, v	horizontalne komponente hitrosti v posameznem sloju
w	vertikalna hitrost
D_h	difuzijski koeficient v horizontalni smeri

D_v	difuzijski koeficient v vertikalni smeri
C	koncentracija poljubnega nekonservativnega onesnažila
x,y,z	koordinatne smeri
SRC	izvorno/ponorni člen
t	čas

Izvorno/ponorni člen SRC opisuje biokemične reakcije in procese pri pretvorbah ali razpadu nekonservativnih onesnažil. Pri konservativnih onesnažilih se tega člena ne upošteva (Žagar, 1999).

2.2.2 Metoda reševanja

Ker aktivna onesnažila vplivajo na hidrodinamične količine, se advekcijsko-difuzijske enačbe za aktivna onesnažila rešuje v okviru HD modula, pasivna onesnažila pa se obravnava s TD modulom (Žagar, 1999).

Pri simulacijah s TD modulom lahko uporabimo metodo kontrolnih volumnov (MKV) ali metodo sledenja delcev (MSD). MKV je opisana v poglavju (2.1.3), MSD pa je Lagrangeova metoda, pri kateri obravnavamo delce tekočine, katerim določimo začetne lastnosti in z njimi potujemo po prostoru. Pri tem preučujemo časovne spremembe vektorskih in skalarnih količin pri prehodu z enega na drug delec (Širca, 1992).

Ker se pri modeliranju nestacionarnih in dolgotrajnih procesov z metodo MSD računski čas močno podaljša, obenem pa je težko definirati robne pogoje, se je pri simulacijah transporta in disperzije živega srebra metoda MKV izkazala za primernejšo. MKV je tudi bolj učinkovita pri opisovanju ploskovnih in prostorskih izvorov ter ponorov, kot sta npr. resuspenzija sedimenta in nastajanje biomase (Žagar, 1999).

2.3 Sedimentacijski modul

Porazdelitev lebdečih plavin v vodnem stolpcu, njihovo usedanje in resuspenzija imajo pri modeliranju transporta, disperzije in procesov pretvorb živega srebra v vodnem okolju pomembno vlogo (Rajar in Četina, 1997), saj se večina živega srebra pojavlja v partikularni obliki, torej vezano na suspendirane delce (Širca, 1996; Covelli in sod., 1999a, Covelli in sod., 1999b; Horvat in sod., 1999). Koncentracija lebdečih plavin je najvišja tik nad dnom, prav v tem območju in v samem sedimentu pa se najintenzivneje vrši proces metilacije, v katerem nastaja problematičen MMHg (Fitzgerald in sod., 2007; Žagar, 1999).

Suspendirani delci lahko vežejo tudi velike količine drugih težkih kovin in pesticidov in s tem vplivajo na porazdelitev koncentracij teh onesnažil v sedimentu in vodnem stolpcu (Rajar in Četina, 1997).

Sedimentacijski modul, ki je vgrajen v PCFLOW3D, omogoča računanje transporta nekohezivnih delcev plavin v različnih vodnih telesih (reke, jezera, morje), transporta na delce vezanih onesnažil in modeliranje dolgoročnih geomorfoloških procesov. Obenem upošteva vpliv nestacionarnosti, stratifikacije, plimovanja na odprtem robu, pritokov in iztokov ter vetra in valovanja, ki lahko povzročita pojav resuspenzije (Žagar, 1999).

Zgradba modula, verifikacija v laboratorijskih razmerah in naravnem okolju ter uporaba pri praktičnih problemih je podrobno predstavljena v literaturi (Četina in sod., 2000; Rajar in sod., 2004; Žagar, 1999).

2.3.1 Osnovna enačba

Tridimenzionalna advekcijsko-difuzijska enačba za lebdeče plavine v posameznem sloju debeline h je povzeta po van Rijnu (1993):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hc)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(huC) + \frac{\partial}{\partial y}(hvC) + \frac{\partial}{\partial z}((w - W_s)hC) = \\ = \frac{\partial}{\partial x}\left(hD_h \frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(hD_h \frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(hD_v \frac{\partial C}{\partial z}\right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

kjer je:

h	debelina posameznega sloja
D_h	difuzijski koeficient v horizontalni smeri
D_v	difuzijski koeficient v vertikalni smeri
W_s	sedimentacijska hitrost (hitrost usedanja delcev plavin)
C	koncentracija lebdečih plavin
u, v	horizontalne hitrosti v posameznem sloju
w	vertikalna hitrost
x, y, z	koordinatne smeri

Pri reševanju enačbe (2.12) je potrebno poznati razporeditev sedimentacijskih hitrosti W_s in upoštevati ustrezne robne pogoje, sicer pa je postopek reševanja enak, kot za enačbe HD modula (Žagar, 1999).

Ker ima pri majhnem razmerju med globino in površino obravnavanega področja (jezera, morje) turbulentna viskoznost in difuzija v vertikalni smeri bistveno večji vpliv na točnost rezultatov simulacij od turbulentne viskoznosti in difuzije v horizontalni smeri, je lahko koeficient D_h v SD modulu konstanten, D_v pa je potrebno določiti kolikor mogoče natančno (Žagar, 1999). Vertikalni koeficient turbulentne difuzije D_v lahko izračunamo enako kot v HD modulu (enačba 2.9) ali pa po načinu, ki sta ga predlagala Lin in Falconer (1996). Slednji prikaže realnejšo porazdelitev koncentracij lebdečih plavin v vodnem stolpcu:

$$D_v = 4 \cdot \frac{z}{H} \cdot \left(1 - \frac{z}{H}\right) \cdot (D_v)_{max} \quad \text{za } \frac{z}{H} \leq 0,5 \quad (2.13)$$

$$D_v = (D_v)_{max} = 0,25 \cdot \kappa \cdot u_* \cdot H \quad \text{za } \frac{z}{H} \geq 0,5 \quad (2.14)$$

kjer je:

z	oddaljenost od dna
H	globina vode
κ	von Kármánova konstanta
u_*	strižna hitrost

Pri tej metodi je privzeta parabolčno-konstantna porazdelitev vertikalnega koeficienta turbulentne difuzije, pri kateri se koeficient v spodnji polovici vodnega stolpca razporeja po paraboli, od polovice (kjer doseže najvišjo vrednost) do gladine pa je konstanten. Tak način določanja koeficientov je bil v modelu PCFLOW3D v uporabi do njegove nadgradnje z natančnejšimi modeli turbulence, sedaj pa lahko pri reševanju enačbe (2.12) upoštevamo ustreznejše vertikalne in horizontalne koeficiente, dobljene z modeloma Mellor–Yamada in Smagorinsky–horizontalno.

2.3.2 Sedimentacijska hitrost

Za določanje sedimentacijske hitrosti je potrebno poznati strukturo zrnivosti plavin, gostoto vode in delcev plavin, povprečne hitrosti toka po vertikali in kinematično viskoznost vode. Posredno (preko kinematične viskoznosti) na hitrost usedanja plavin vpliva tudi temperatura (Žagar, 1999).

Vertikalno povprečne hitrosti uporabimo za izračun strižnih hitrosti ob dnu, ki so posledica delovanja tokov (van Rijn, 1993):

$$u'_* = \left| \frac{\sqrt{g}}{C'} \bar{u} \right| \quad (2.15)$$

kjer je:

u'_*	strižna hitrost ob dnu zaradi vpliva tokov
g	težnostni pospešek
C'	Chezyjev koeficient, odvisen od zrnivosti plavin
\bar{u}	povprečna hitrost po vertikali

V večjih vodnih telesih (jezera, morje) je običajno pri izračunu strižnih hitrosti ob dnu potrebno upoštevati tudi vpliv strižnih napetosti zaradi valovanja. Postopek izračuna je podrobno opisan v literaturi (van Rijn, 1990; Žagar, 1999). V tem primeru je strižna hitrost $u_{b,w}$ podana z enačbo (van Rijn, 1993):

$$u_{b,w} = \sqrt{\frac{\tau_{b,w}}{\rho}} \quad (2.16)$$

$u_{b,w}$	strižna hitrost ob dnu zaradi vpliva valovanja
$\tau_{b,w}$	strižne napetosti
ρ	gostota

Strižne hitrosti zaradi tokov in valovanja lahko po principu superpozicije vektorsko seštejemo. Tako dobljena vsota predstavlja skupno strižno hitrost ob dnu.

Hitrost usedanja delcev oz. sedimentacijsko hitrost W_s lahko določimo po naslednjih enačbah, ki jih je utemeljil van Rijn (1993):

$$W_{so} = \frac{1}{18} \cdot \frac{(s_s - 1) \cdot g \cdot D_s}{\nu_k} \quad \text{za } D_s \leq 100 \mu\text{m} \quad (2.17)$$

$$W_{so} = 10 \frac{\nu_k}{D_s} \left\{ \left[1 + \frac{0,01 \cdot (s_s - 1) \cdot g \cdot D_s^3}{\nu_k^2} \right]^{0,5} - 1 \right\} \quad \text{za } 100 \mu\text{m} \leq D_s \leq 1000 \mu\text{m} \quad (2.18)$$

$$W_{so} = 1,1 \cdot [(s_s - 1) \cdot g \cdot D_s]^{0,5} \quad \text{za } D_s \geq 1000 \mu\text{m} \quad (2.19)$$

kjer je:

W_{so}	sedimentacijska hitrost brez upoštevanja vpliva koncentracije lebdječih plavin na hitrost usedanja
s_s	relativna gostota delcev plavin, določena kot razmerje med gostoto lebdječih plavin in vode

D_s	reprezentativni premer zrna
ν_k	kinematična viskoznost vode

Reprezentativni premer zrna D_s opisuje enačba:

$$\frac{D_s}{D_{50}} = 1 + 0,011(\sigma_s - 1)(T - 25) \quad (2.20)$$

kjer je:

D_{50}	srednji premer zrna (premer zrna plavin, od katerega je manjših 50 % zrn)
σ_s	geometrijska standardna deviacija zrna
T	transportni parameter

Določanje transportnega parametra je opisano v nadaljevanju (enačba 2.25), geometrijsko standardno deviacijo zrna σ_s pa določimo glede na granulometrično sestavo plavin:

$$\sigma_s = \left(\frac{D_{84}}{D_{50}} + \frac{D_{16}}{D_{50}} \right) \quad (2.21)$$

kjer je:

D_{16}	premer zrna plavin, od katerega je manjših 16 % zrn
D_{84}	premer zrna plavin, od katerega je manjših 84 % zrn

Ob upoštevanju dejstva, da se s povečevanjem koncentracije lebdečih plavin sedimentacijska hitrost zmanjšuje, lahko končno hitrost usedanja delcev W_s zapišemo z enačbo (van Rijn, 1993):

$$W_s = (1 - 2,15 \cdot C) \cdot (1 - 0,75 \cdot C^{0,33}) \cdot W_{s0} \quad (2.22)$$

kjer je:

C	koncentracija plavin
-----	----------------------

2.3.3 Metoda reševanja

Pri reševanju osnovne enačbe SD modula (2.12), ki sicer poteka po istem postopku kot reševanje enačb v HD modulu (poglavje 2.1.3), je potrebno upoštevati določene predpostavke in ustrezne robne pogoje.

Osnovne predpostavke, ki morajo biti izpolnjene pri modeliranju transporta lebdečih plavin, so (Žagar, 1999):

- odložen sediment ima enako sestavo kot lebdeče plavine; količina sedimenta ni omejena, zato na dnu ni mogoče doseči trdne podlage, resuspenzija pa je vedno mogoča,
- odložen sediment sestavljajo nesprijeti delci, zato erozija ni odvisna od kohezijskih sil,
- usedanje in resuspenzija ne vplivata na lastnosti toka,
- koncentracija lebdečih plavin vpliva na sedimentacijsko hitrost, ne vpliva pa na lastnosti toka ter gostoto in viskoznost vode.

Robni pogoji so natančneje opisani v literaturi (Četina, 1992; Žagar, 1999), podani pa so za:

- odprti rob

Kadar so hitrosti usmerjene navznoter, lahko na podlagi meritev ali izračunanih ravnotežnih koncentracij na odprtem robu določimo koncentracije na vtoku, kadar so usmerjene navzven pa se koncentracije določa z ekstrapolacijo.

- obalo

Odvod koncentracij pravokotno na obalo je enak nič.

- prosto gladino

Neto pretok v vertikalni smeri je enak nič, kar opisuje enačba (Žagar, 1999):

$$\left[W_s \cdot C + D_v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right]_{\zeta} = 0 \quad (2.23)$$

kjer je:

ζ kota gladine v obravnavanem času

- in dno

Robni pogoj pri resuspenziji predstavlja referenčna koncentracija, ki je podana z enačbo (van Rijn, 1990):

$$C_{ae} = 0,015 \frac{D_{50} T^{1,5}}{a D_*^{0,3}} \quad (2.24)$$

kjer je:

C_{ae} ravnotežna referenčna koncentracija

a referenčna globina

D_* parameter zrna plavin

Transportni parameter določimo na podlagi strižnih hitrosti ob dnu (van Rijn, 1993):

$$T = \frac{(u_*')^2 - (u_{*,cr})^2}{(u_{*,cr})^2} \quad (2.25)$$

kjer je:

$u_{*,cr}$ kritična strižna hitrost ob dnu

Kadar je $T > 0$ (kadar strižne hitrosti ob dnu presežejo kritične) pride do resuspendiranja odloženega materiala, v nasprotnem primeru ($T \leq 0$) pa do usedanja delcev plavin na dno.

Kritično strižno hitrost ob dnu pa določimo glede na parameter mobilnosti Θ_c , relativno gostoto plavin s_s , težnostni pospešek g in srednji premer zrna D_{50} (van Rijn, 1993):

$$u_{*,cr} = \sqrt{\Theta_c \cdot (s_s - 1) \cdot g \cdot D_{50}} \quad (2.26)$$

kjer je:

Θ_c parameter mobilnosti, odvisen od parametra zrna D_*

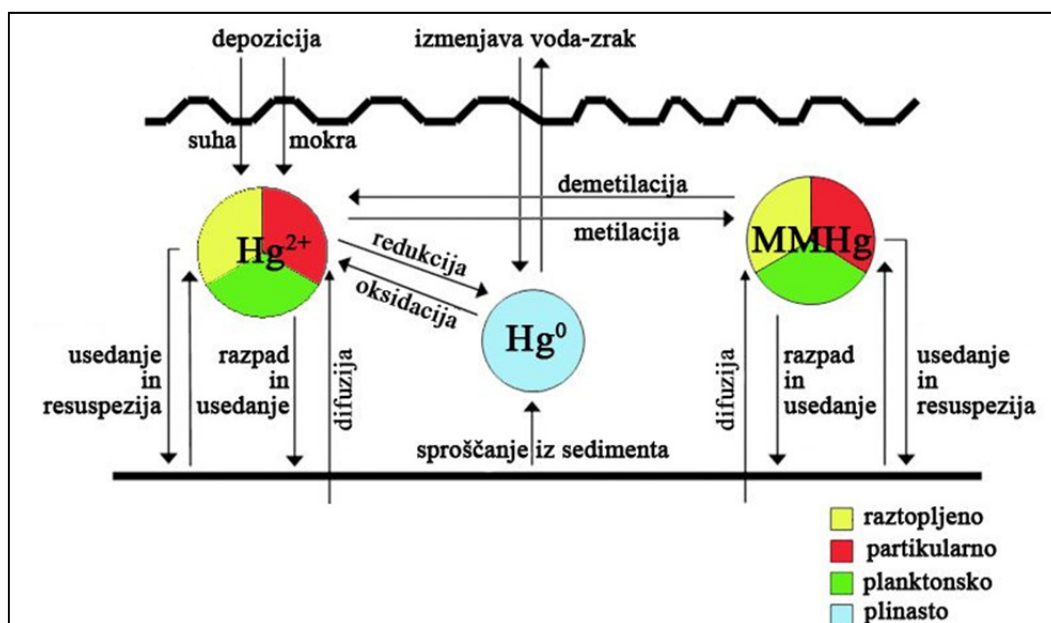
Parameter zrna določimo po enačbi:

$$D_* = D_{50} \left[\frac{(s_s - 1)g}{\nu_k^2} \right]^{1/3} \quad (2.27)$$

2.4 Biogeokemični modul

Biogeokemični modul je bil osnovan in razvit na Katedri za mehaniko tekočin, FGG v okviru evropskega projekta MERCYMS, katerega namen je bil razviti integrirano orodje za simulacije pretvorb in kroženja živega srebra v Sredozemskem morju. Trenutno je modul v fazi dopolnjevanja, v pripravi je nadgradnja z ustreznimi biogeokemičnimi procesi pretvorb, ki vključuje tudi spodnji del prehranske verige ter uporaba metod strojnega učenja pri določanju pretvorb živega srebra. Pokazala se je tudi potreba po upoštevanju dodatnih procesov v sedimentu, ki vplivajo na metilacijo in sproščanje živega srebra v vodni stolpec, izmenjava med vodo in zrakom pa je že vgrajena v modul (Ramšak, 2007) in je opisana v nadaljevanju.

Z obstoječim BGK modulom je mogoče na osnovi hitrostnih polj, izračunanih s HD modulom, modelirati transport treh zvrsti živega srebra, in sicer elementarnega Hg^0 , nemetiliranega Hg^{2+} in monometil živega srebra MMHg. Vsaka od zvrsti se lahko nahaja v raztopljeni, plinasti ali partikularni obliki (vezana na delce plavin) ter v planktonu. Upoštevani so tudi procesi pretvorb (redukcija, oksidacija, metilacija in demetilacija), izmenjava med sedimentom in vodo ter med vodo in zrakom (Žagar in sod., 2007). Zvrsti živega srebra in procesi, ki jih vključuje modul, so prikazani na spodnji sliki.



Biogeokemični modul modela PCFLOW3D (Žagar in sod., 2007, str. 68).

Osnovni modul je opisan v literaturi (Rajar in sod., 1997; Širca in sod., 1999a; Rajar in sod., 2000), kjer so predstavljene tudi simulacije v Tržaškem zalivu, njegova nadgradnja in uporaba pri modeliranju transporta in pretvorb v Sredozemskem morju pa sta opisani v (Žagar in sod., 2007).

2.4.1 Osnovna enačba

Za vsako zvrst živega srebra je izvorno/ponorni člen za adveksijsko-difuzijsko enačbo v vsakem kontrolnem volumnu podan z enačbo (Žagar in sod., 2007):

$$\Delta M_i = K_r \cdot M_r \cdot \Delta t \quad (2.28)$$

kjer je:

- ΔM_i sprememba mase produkta reakcije (Hg^0 , Hg^{2+} ali MMHg) v obravnavanem časovnem koraku
- K_r reakcijski koeficient oksidacije, redukcije, metilacije ali demetilacije
- M_r masa reaktanta
- Δt časovni korak

2.4.2 Izmenjava med vodo in zrakom

Izmenjava med vodo in zrakom poteka z izhlapevanjem elementarnega živega srebra v plinasti obliki (DGM) s površine vodnih teles ter z mokrim in suhim odlaganjem različnih zvrsti živega srebra. Z mokrim odlaganjem se v vodo vnašajo raztopljene Hg^{2+} in Hg° spojine, z izpiranjem pa tudi živo srebro, vezano na delce. Slednje vstopa v vodo tudi s suhim odlaganjem, prav tako Hg^{2+} (Žagar in sod., 2007).

Izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom (Hg_{evasion}) lahko določimo po Wanninkhofovem modelu (1992):

$$Hg_{\text{evasion}} = k_w (DGM - TGM/H'(T_w)) \quad (2.29)$$

kjer je:

k_w	hitrost izmenjave plinov
DGM	raztopljeno plinasto živo srebro (angl. »dissolved gaseous mercury«)
TGM	živo srebro v zraku (angl. »total gaseous mercury«)
H'	Henryjeva konstanta
T_w	temperatura vode na površini

Podatke o temperaturi vode, DGM in TGM pridobimo iz meritev, hitrost izmenjave plinov pa lahko določimo po enačbi (Wanninkhof, 1992; Gårdfeldt in sod., 2003):

$$k_w = \frac{A \cdot u_{10}^2}{(Sc_{Hg}/B)^{0.5}} \quad (2.30)$$

kjer je:

A	faktor porazdelitve hitrosti vetra nad oceanom
u_{10}	hitrost vetra 10 m nad vodo
Sc_{Hg}	Schmidtovo število za Hg°
B	Schmidtovo število za CO_2

2.4.3 Izmenjava med sedimentom in vodo

Doslej se je izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo modelirala na podlagi podanih difuzijskih tokov živega srebra med sedimentom in vodo. Ti so lahko konstantni v času in prostoru na celotnem obravnavanem območju ali pa podani v obliki krajevno in/ali časovno spremenljivih matrik (Ramšak, 2007).

Na izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo pa seveda ne vpliva samo difuzija, temveč tudi ostali procesi (usedanje, resuspenzija, sorpcija, lateralna difuzija, bioturbacija, konsolidacija, podvodni izviri,...), ki pomembno prispevajo k zniževanju ali povečevanju količine Hg v sedimentu, zaradi česar jih je pri modeliranju potrebno upoštevati. To je razvidno tudi iz poskusnega določanja koncentracij v sedimentu v različnih večmesečnih časovnih obdobjih po difuzijski enačbi (2. Fickov zakon), ki je bilo opravljeno v okviru seminarske naloge (Martinčič, 2011). Koncentracije so se namreč zaradi vpliva difuzije v vertikalnem profilu sedimenta nekoliko izravnale, ne pa tudi bistveno približale izmerjenim vrednostim ob koncu obravnavanega obdobja.

Zaradi vpliva zgoraj naštetih procesov in sezonskih nihanj koncentracij, na katere zaradi spodbujanja nekaterih bioloških procesov (metilacija, bioturbacija) in pretvorb živega srebra (oksidacija, redukcija) vpliva tudi spreminjanje temperature, primanjkljaj kisika in toplotna stratifikacija v toplejših mesecih, je celokupne tokove med sedimentom in vodo zelo težko realno oceniti. Določimo jih lahko na dva načina. Prvi približek predstavlja določanje količin iz masne bilance, pri čemer se v nekem časovnem obdobju iz sedimenta sprosti ustrezna količina posameznih zvrsti Hg, da so koncentracije v soglasju z meritvami. Ta princip je bil uporabljen tudi v seminarski nalogi (Martinčič, 2011). Na podlagi podatkov o izmerjenih koncentracijah Hg v pornih vodah sedimenta v Tržaškem zalivu v obdobju od septembra 1995 do oktobra 1996, ki so objavljeni v Covelli in sod. (1999), so bile izračunane ploščine med krivuljama koncentracij dveh zaporednih meritv. Posamezne ploščine so bile nato deljene s številom dni med dvema meritvama. Iz tako določenih specifičnih tokov med sedimentom in vodo q v $[\text{ng}/\text{m}^2 \text{ dan}]$ za posamezen časovni interval so bili nato izračunani še sezonski difuzijski koeficienti po naslednji enačbi (Martinčič, 2011):

$$D_{sez.} = \frac{qh}{(C_s - C_w)} \quad (2.31)$$

kjer je:

$D_{sez.}$	sezonski difuzijski koeficient
q	difuzijski tok med sedimentom in vodo v obravnavanem časovnem obdobju
h	debelina sloja
C_s	koncentracija živega srebra v pornih vodah sedimenta
C_w	koncentracija živega srebra v spodnjem sloju vode

Seveda ima tudi ta metoda svoje pomanjkljivosti, predvsem zato, ker ne upošteva delovanja lateralnih difuzijskih tokov, ki potekajo v horizontalni smeri in lahko bistveno vplivajo na koncentracije v obravnavanem vertikalnem profilu (Martinčič, 2011). Prav tako ne smemo zanemariti sorpcije in ostalih kemijskih reakcij ter bioloških procesov, zaradi katerih prihaja do vezave raztopljenega Hg^{2+} v različne organske in anorganske komplekse ter pretvorb v druge zvrsti živega srebra (MMHg, DMHg, Hg°).

Drugi način temelji na meritvah, ki so zaradi nizkih koncentracij (blizu meje zaznave) izjemno zahtevne in drage, poleg tega pa je težko doseči zahtevano natančnost. Točnost je odvisna tudi od uporabljene metode merjenja oz. vzorčenja. Meritve z bentoško komoro so se izkazale za precej nezanesljive, saj naprava bistveno spremeni razmere v sedimentu, kar seveda vpliva na končne rezultate (izmerjeni tokovi so največkrat precenjeni, saj se zaradi poseganja v sediment iz pornih vod izločijo večje količine živega srebra, kot v običajnih razmerah). Bolj primerna je uporaba jedrnega vzorčevalnika sedimentov, s katerim je ob pravilni uporabi mogoče določiti razmeroma realne koncentracije v sedimentu in v porni vodi.

Zaradi tega bi bilo tokove med sedimentom in vodo bolj smiselno določati računsko, iz podanih difuzijskih koeficientov, poroznosti sedimenta, koncentracij živega srebra v pornih vodah vrhnjega sloja sedimenta in koncentracij v vodi tik nad dnom. Koncentracije v sloju vode ob dnu je mogoče v modelu PCFLOW3D na podlagi advekcijsko-difuzijskih enačb in enačb pretvorb računati za tri različne zvrsti živega srebra (Hg° , Hg^{2+} in MMHg). Doslej pa še ni bil razvit modul, s katerim bi bilo mogoče določati dinamiko koncentracij v sedimentu,

zato bi bilo potrebno slednje pridobiti z meritvami. Z ustreznimi difuzijskimi koeficienti bi lahko zajeli tudi vpliv sezonskega nihanja velikosti tokov živega srebra med sedimentom in vodo, kar je posledica nekaterih drugih procesov (npr. bioturbacije), ki jih je zaradi njihove kompleksnosti zelo težko meriti in modelirati.

3 TEORETIČNE OSNOVE RAČUNA DIFUZIJSKIH TOKOV MED SEDIMENTOM IN VODO

Za modeliranje celokupnih sezonskih tokov v Tržaškem zalivu z matematičnim modelom PCFLOW3D, pri katerem bi upoštevali vse v prejšnjem poglavju omenjene procese, ki vplivajo na izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo, bi potrebovali veliko število vhodnih podatkov, ki jih je mogoče pridobiti le s specifičnimi meritvami na številnih merskih točkah. Ker se je izkazalo, da teh podatkov ni ali pa so trenutno nedostopni, smo se osredotočili na določanje sezonskih difuzijskih tokov, čeprav smo tudi tukaj naleteli na težave pri zbiranju vhodnih podatkov.

Pri modeliranju prav tako nismo upoštevali vpliva Soče, ki predvsem z visokovodnimi valovi v Tržaški zaliv prinaša velike količine kontaminiranih plavin, resuspenzije sedimenta v plitvejših predelih zaliva v obdobjih močnega vetra in izmenjave živega srebra med vodo in zrakom. Ti dejavniki pomembno vplivajo na koncentracije živega srebra v sedimentu in vodi, zato jih je pri določanju celokupnih tokov nujno potrebno upoštevati, pri modeliranju difuzijskih tokov pa bi preveč zmanjšali preglednost rezultatov simulacij. Količina živega srebra, ki se predvsem zaradi resuspenzije in pritoka Soče sprosti oz. odloži na dno, je namreč bistveno večja od količine, ki se izmenja med površino sedimenta in vodo zaradi difuzije.

Za računanje difuzijskih tokov na podlagi koncentracij v sedimentu in vodi (kar je tudi končni cilj te diplomske naloge) je bilo potrebno v model PCFLOW3D dodatno vgraditi nekatere od enačb, ki so opisane v nadaljevanju.

3.1 Določanje difuzijskih tokov in koncentracij v sedimentu in vodi

Prenos snovi v vertikalni smeri (npr. med sedimentom in vodo) se pogosto opisuje z enostavno oziroma Fickovo difuzijo. Stacionaren difuzijski tok v poroznih medijih je tako podan s 1. Fickovim zakonom:

$$J = D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.1)$$

kjer je:

J	difuzijski tok
D	difuzijski koeficient
$\frac{\partial C}{\partial z}$	koncentracijski gradient

Vendar pa enačba (3.1) običajno velja samo za molekularno difuzijo nereaktivnih snovi, ne pa tudi v primerih, ko so prisotne hitre kemične reakcije, pri katerih sorpcija v sedimentu poteka bistveno hitreje kot difuzija (Lick, 2009). Kljub temu sorpcija predstavlja ločen kemični proces, ki se ga običajno ne upošteva pri določanju difuzijskih tokov. Izjemoma (kadar je od kemijskih reakcij prisotna samo ravnotežna adsorpcija in kadar je depozicija zanemarljiva v primerjavi z difuzijo) lahko sorpcijo upoštevamo v difuzijskem koeficientu, vendar zgolj pri uporabi 2. Fickovega zakona, ne pa tudi pri 1. Fickovem zakonu (Berner, 1980).

Za določanje difuzijskih tokov med sedimentom in vodo se običajno uporablja prirejena oblika 1. Fickovega zakona (Covelli in sod., 1999; Ogrinc in sod, 2007), v kateri je upoštevana tudi poroznost ϕ (Berner, 1980; Ullman in Aller, 1982):

$$J = -\phi D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.2)$$

Povezava s poroznostjo izhaja iz definicije difuzijskega koeficienta, ki je natančneje opisana v poglavju 3.1.2.

Na podlagi začetnih koncentracij v vodi oz. sedimentu ter izračunanih difuzijskih tokov lahko določimo nove koncentracije živega srebra v vodi/sedimentu po preteku izbranega časovnega koraka. Spremenjene koncentracije v vodi izračunamo po enačbi:

$$C_w(t + \Delta t) = C_w(t) + J \Delta t \frac{A_c}{V_{cw}} = C_w(t) + J \frac{\Delta t}{h_w} \quad (3.3)$$

Za koncentracije v pornih vodah sedimenta pa velja analogija:

$$C_S(t + \Delta t) = C_S(t) - J\Delta t \frac{A_c}{V_{cs}} = C_S(t) - J \frac{\Delta t}{h_s} \quad (3.4)$$

kjer je:

A_c	površina stika med vodo in sedimentom (površina računske celice)
V_{cw}	volumen celice vode
V_{cs}	volumen celice sedimenta
C_w	koncentracija živega srebra v vodi
C_s	koncentracija živega srebra v pornih vodah sedimenta
J	difuzijski tok med sedimentom in vodo
h_w	debelina sloja vode
h_s	debelina sloja sedimenta
Δt	časovni korak
t	čas

Enačbi 3.3 in 3.4 sta že zapisani v diferenčni in ne v diferencialni obliki; takšni smo neposredno vstavili v model.

3.1.2 Difuzijski koeficient

Difuzijski koeficient lahko določimo glede na poroznost in tortuoznost oz. zavrtost por, ki je prav tako funkcija poroznosti ter koeficient molekularne difuzije (Ullman in Aller, 1982):

$$D = \frac{D_0}{\theta^2} \quad (3.5)$$

kjer je:

θ	tortuoznost
D_0	koeficient molekularne difuzije (po Gobeil in Cossa (1993) za živo srebro v morski vodi znaša $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)

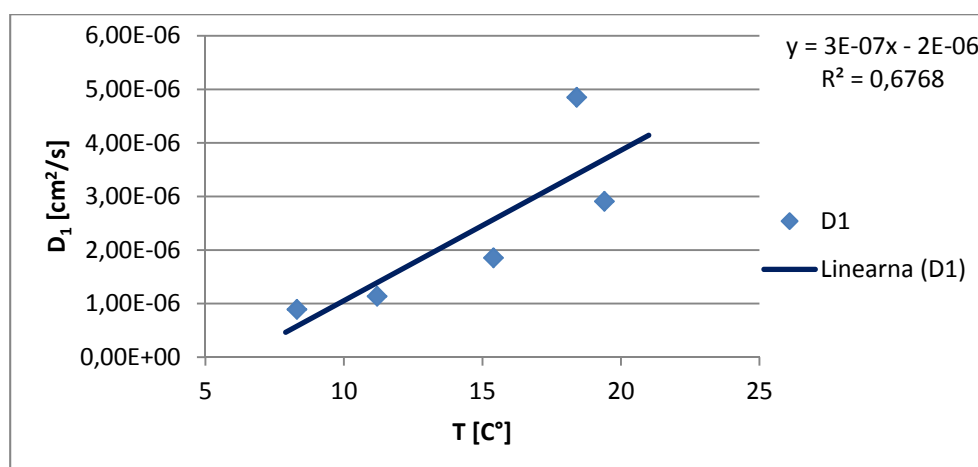
Vendar pa enačba (3.9) ne predstavlja najzanesljivejšega načina določanja difuzivnosti, veliko premajhne vrednosti koeficienta da npr. za vodikov ion (Atkins, 1978). Za primernejšo se je izkazala Wilke-Changova enačba (Bird in sod., 1960), v kateri pa je prav tako upoštevana odvisnost od temperature in viskoznosti:

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\psi_B m_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0,6}} \quad (3.10)$$

kjer je:

m_B	molska masa topila
ψ_B	asociacijski parameter (za vodo znaša 2,6)
V_A	molski volumen topljenca

Povezavo med temperaturo in difuzijskim koeficientom smo preizkusili tudi za podatke o temperaturi spodnjega sloja vode v obdobju od septembra 1995 do oktobra 1996 (Covelli in sod., 1999) in izračunane sezonske difuzijske koeficiente med sedimentom in vodo v istem obdobju (Martinčič, 2011). Kot je razvidno iz Slike 1, se z naraščanjem temperature povečuje tudi difuzijski koeficient. To je pričakovan rezultat, saj višje temperature pospešujejo gibanje molekul, zaradi česar se difuzijski procesi odvijajo hitreje, to pa se odraža v večjem difuzijskem koeficientu (Berner, 1980).



Slika 1: Korelacija med temperaturo vode in difuzijskim koeficientom.

Sezonsko nihanje temperatur vode pomembno vpliva na difuzijske procese v sedimentu, predvsem v plitvih priobalnih območjih (Aller, 1977), zato je potrebno difuzijski koeficient korigirati glede na razpoložljive podatke o temperaturi (Berner, 1980). Korelacijo med difuzijskim koeficientom in temperaturo vode smo upoštevali tudi pri določanju sezonskih difuzijskih koeficientov za simulacije v Tržaškem zalivu.

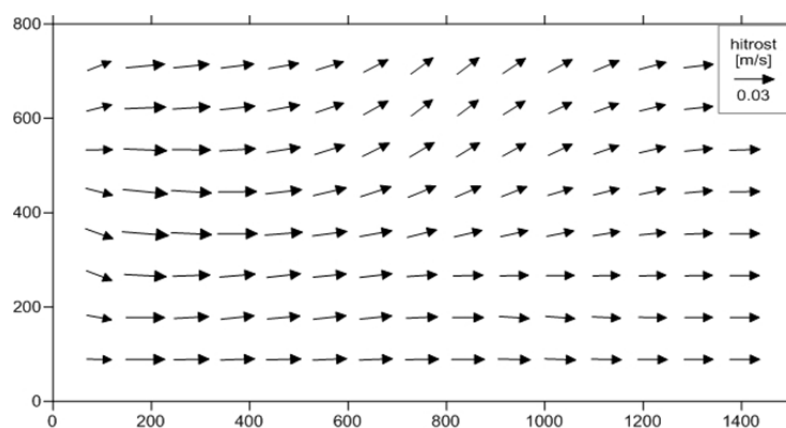
4 VERIFIKACIJA IN OBČUTLJIVOSTNA ANALIZA MODELA

Delovanje modela PCFLOW3D z dodatno vgrajenimi enačbami za izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo zaradi difuzije smo najprej preizkusili na enostavnih simulacijah, ki se niso neposredno nanašale na Tržaški zaliv. V okviru teh simulacij smo izvedli občutljivostno analizo za vse pomembnejše parametre, ki lahko ključno vplivajo na končne rezultate modeliranja.

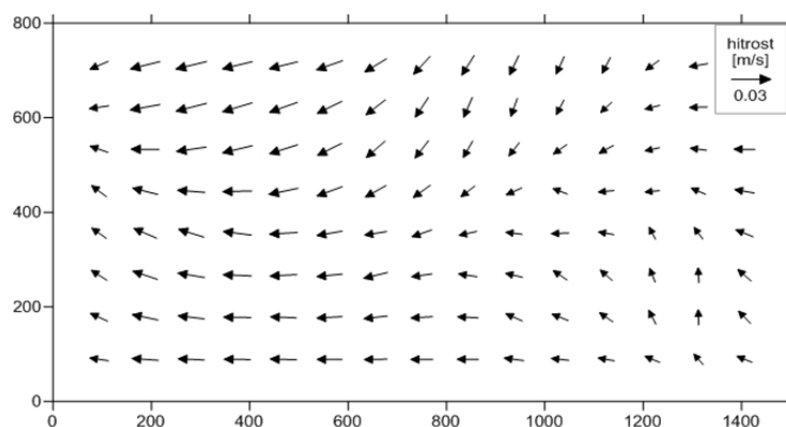
4.1 Vhodni podatki

Poskusne simulacije so bile izvedene na zaprti računski domeni brez vtokov in iztokov v obliki pravokotnega bazena dimenzij $1500 \times 800 \times 5$ m. Numerična mreža je bila v x-smeri razdeljena na 15, v y-smeri pa na 8 celic. Dimenzije posamezne celice so znašale 100×100 m. V z-smeri je bilo definicijsko območje razdeljeno na 5 slojev debeline 1 m. Upoštevan je bil veter s hitrostjo 3 m/s vzdolž bazena in popolnoma premešano stanje s konstantno gostoto.

Zaradi delovanja vetra, ki povzroča premikanje površinskega sloja vodne mase, se v bazenu oblikuje hitrostno polje. Kot lahko vidimo s Slike 2a, vektorji hitrosti v površinskem sloju potekajo približno v smeri vetra. V globljih slojih se hitrosti najprej zmanjšujejo, potem pa zopet povečujejo, dokler ob dnu ne dosežejo približno enakih velikosti v nasprotni smeri kot v površinskem sloju (Slika 2b). Velikosti vektorjev hitrosti so na sliki ponazorjene z velikostjo puščic.



(a)



(b)

Slika 2: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (a) in v sloju vode ob dnu (b).

Simuliranih je bilo več primerov, pri katerih smo s spreminjanjem začetnih vrednosti koncentracij živega srebra v sedimentu in v vodnem stolpcu, poroznosti, difuzijskega koeficienta ter debeline sloja sedimenta določili vpliv posameznega parametra na končne rezultate. Spremembe omenjenih parametrov v simulacijah so služile tudi za preverjanje samega delovanja modela z na novo vgrajenimi enačbami (enačbe 3.2, 3.3, 3.4) v različnih razmerah.

V nadaljevanju so predstavljeni rezultati naslednjih simulacij:

- osnovna simulacija, za katero smo privzeli v Preglednici 1 podane vrednosti parametrov:

Preglednica 1: Izhodiščne vrednosti parametrov

koncentracija živega srebra v sedimentu C_s	20 ng/l
koncentracija živega srebra v vodi C_w	0 ng/l
difuzijski koeficient D_s	$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
poroznost φ	0,7
debelina sedimenta h_s	10 cm
debelina aktivnega sloja sedimenta Δz	1 cm

Debelina aktivnega sloja sedimenta Δz predstavlja tanko površinsko plast usedlin, ki je neposredno vključena v proces izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo. Živo srebro lahko prehaja iz porne vode v vodo ob dnu samo preko por, ki so povezane s površino sedimenta, zato se za Δz običajno upošteva debelina 1 cm (osebni vir: dr. Nives Ogrinc, 2011). Na koncentracije živega srebra v površinskem sloju sedimenta pa vpliva tudi onesnažen nižje ležeči sediment, iz katerega se ob spremembi gradienta (kadar koncentracije v površinskem sloju upadejo pod vrednosti v nižje ležečih plasteh sedimenta) živo srebro po sistemu por prenaša v višje ležeči sloj. Debelina sloja kontaminiranega sedimenta je v tem primeru upoštevana kot debelina sedimenta h_s .

- simulacije pri katerih smo spremenili navedene količine, ostali podatki pa so enaki kot pri osnovni simulaciji:
 1. Sprememba difuzijskega koeficienta: $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
 2. Sprememba poroznosti: $\varphi = 0,8$
 3. Sprememba koncentracij Hg v vodi in sedimentu: $C_w = 50 \text{ ng/l}$ in $C_s = 0 \text{ ng/l}$
 4. Sprememba debeline aktivnega sloja sedimenta: $\Delta z = 5 \text{ cm}$
 5. Sprememba debeline sedimenta: $h_s = 1 \text{ cm}$

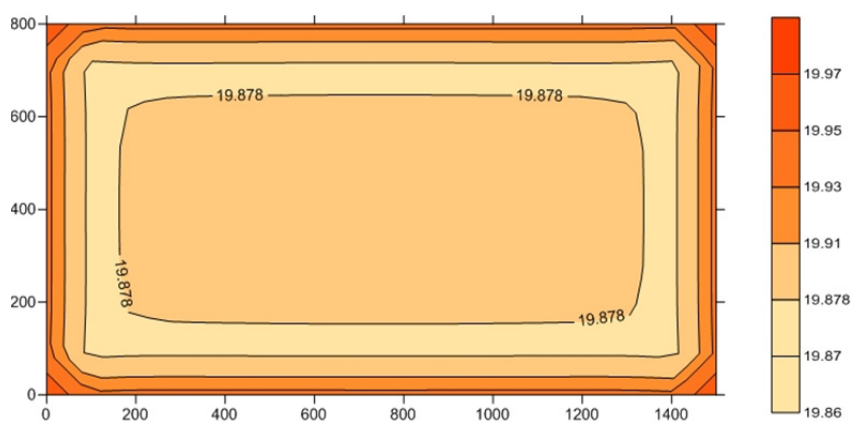
Pri dolgotrajnih simulacijah je pomembna tudi izbira numerične sheme, saj se lahko na ta način izognemo težavam z numerično difuzijo. Kot je opisano že v Žagar (1999), potrdilo pa se je tudi v našem primeru, UPWIND shema ni primerna za modeliranje transporta in

disperzije raztopljenega živega srebra v daljših časovnih obdobjih. Zaradi tega smo uporabili numerično shemo QUICK, ki povzroča bistveno manj numerične difuzije.

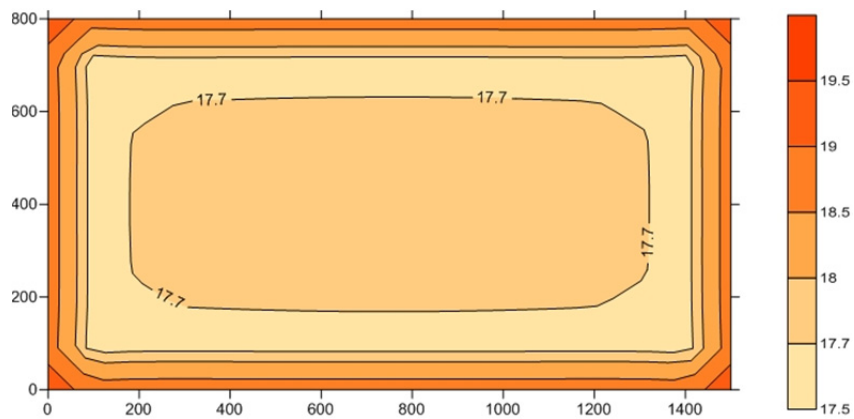
4.2 Rezultati modeliranja

4.2.1 Osnovna simulacija

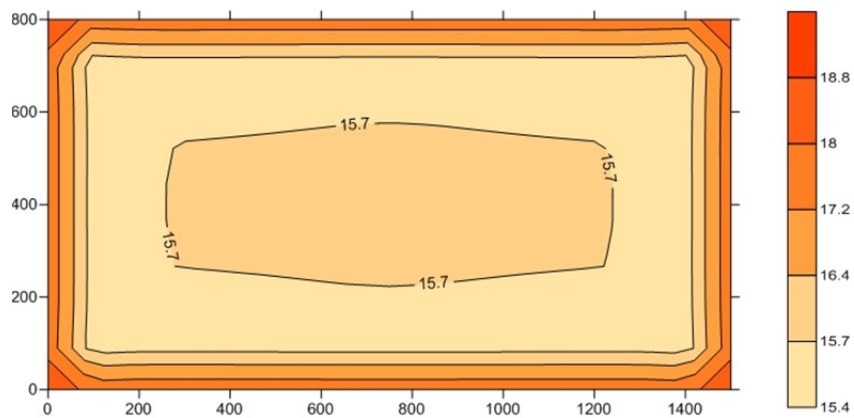
Osnovna simulacija je bila izvedena za časovna obdobja 24 ur, 20 dni in 40 dni. Slike 3, 4 in 5 prikazujejo koncentracije raztopljenega celokupnega živega srebra v pornih vodah sedimenta po preteku posameznega časovnega intervala. Kot lahko vidimo s Slike 3, koncentracije v pornih vodah po 24-ih urah ostanejo skoraj nespremenjene, pri daljših simulacijah pa so razlike že bolj očitne, saj koncentracije po 20-ih dneh upadejo za več kot 2 ng/l (Slika 4), po 40-ih dneh pa za več kot 4 ng/l (Slika 5).



Slika 3: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 24-ih urah.

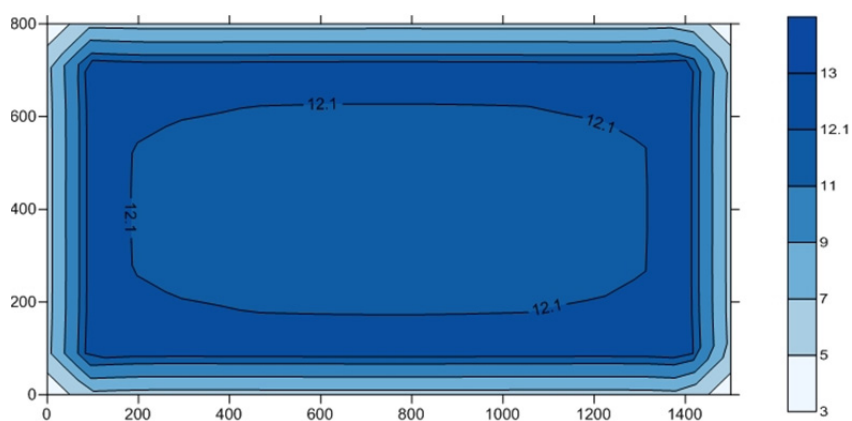


Slika 4: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 20-ih dneh.

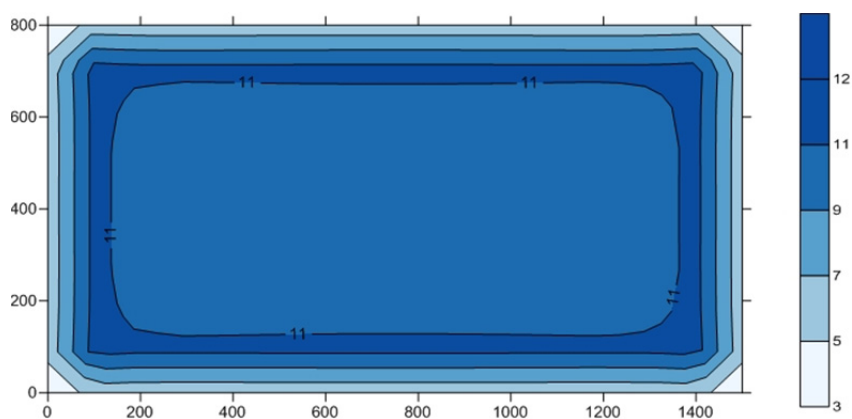


Slika 5: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh.

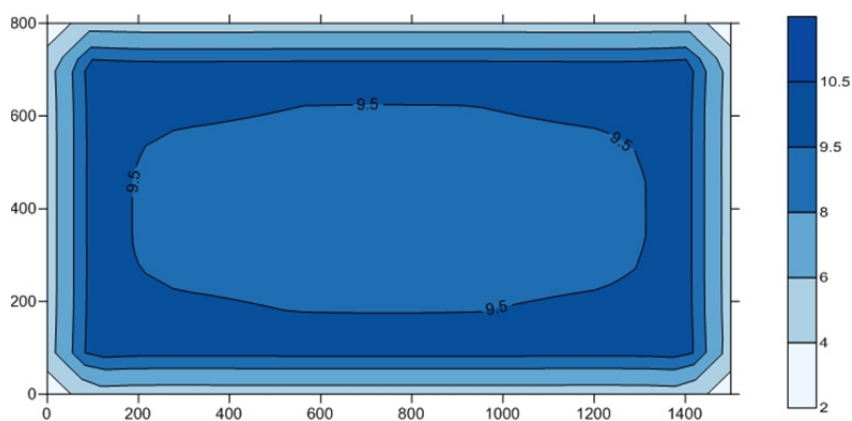
Prav tako kot koncentracije se s časom zmanjšujejo tudi difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo (Slike 6, 7 in 8), kar je posledica upadanja gradienta koncentracij med pornimi vodami in vodnim stolpcem.



Slika 6: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 24-ih urah.

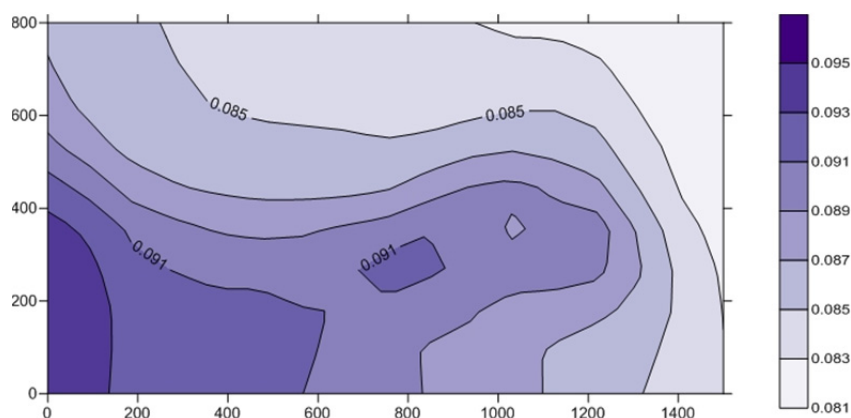


Slika 7: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 20-ih dneh.



Slika 8: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 40-ih dneh.

Na Sliki 9 so prikazane koncentracije živega srebra v sloju vode nad dnom po 40-ih dneh. Zaradi cirkulacije vode, ki jo povzroča veter, so koncentracije najvišje ob spodnjem levem robu bazena in upadajo proti zgornjem desnemu robu. Veter premika površinski sloj vode od levega proti desnemu robu, kjer se vodna masa usmeri proti dnu, ob levem robu pa nazaj proti gladini. Ob tem v spodnji sloj vode prehaja živo srebro iz sedimenta. Z advekcijo in difuzijo se razporedi po celotnem vodnem stolpcu, vendar so koncentracije v skladu s pričakovanji najvišje v najnižjem sloju, proti gladini pa se zmanjšujejo.

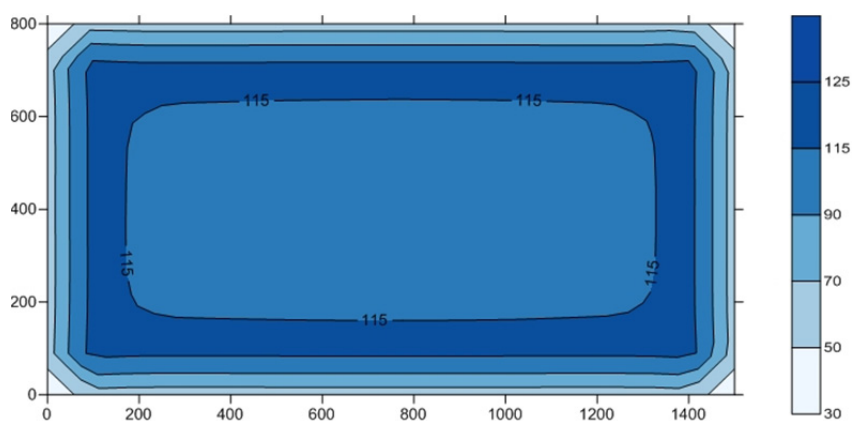


Slika 9: Koncentracije živega srebra v spodnjem sloju vode v ng/l po 40-ih dneh.

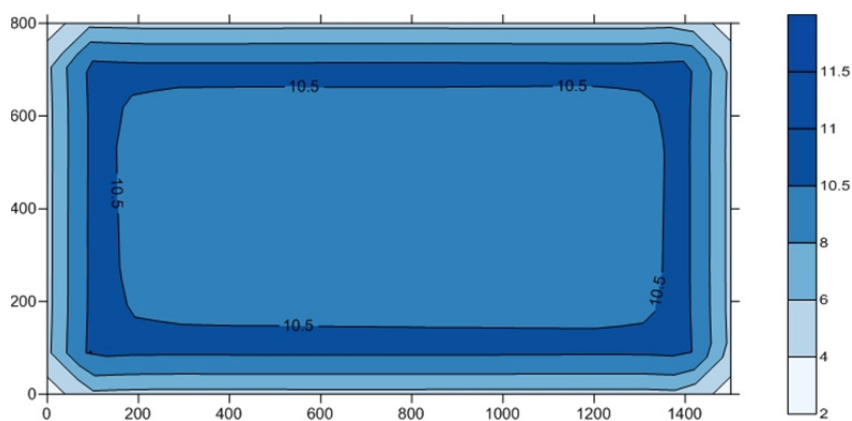
4.2.2 Ostale simulacije

1. Sprememba difuzijskega koeficienta

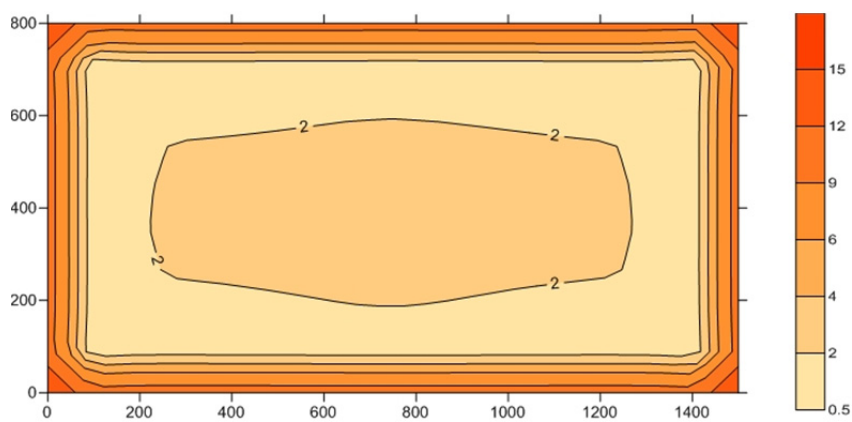
Povečanje difuzijskega koeficienta se odraža v hitrejšem izhajanju raztopljenega živega srebra iz sedimenta, kar je razvidno tudi iz rezultatov te simulacije. D_s smo povečali za red velikosti (z 1×10^{-6} na 1×10^{-5} cm^2/s). Sorazmerno z difuzijskim koeficientom so se povečali tudi difuzijski tokovi, ki po 24-ih urah dosežejo vrednosti do $125 \text{ ng}/(\text{m}^2\text{dan})$, kot je razvidno s Slike 10. Po začetnih visokih vrednostih tokovi zaradi zmanjšanja gradienta s časom precej upadejo in po 40-ih dneh dosežejo povprečno vrednost $10,3 \text{ ng}/(\text{m}^2\text{dan})$. Stanje po 40-ih dneh prikazuje Slika 11. Posledica velikih začetnih tokov iz sedimenta v vodo je tudi hitrejše upadanje koncentracij živega srebra v pornih vodah, ki po 40-ih dneh znašajo le še približno $2 \text{ ng}/l$ (Slika 12).



Slika 10: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 24-ih urah pri $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

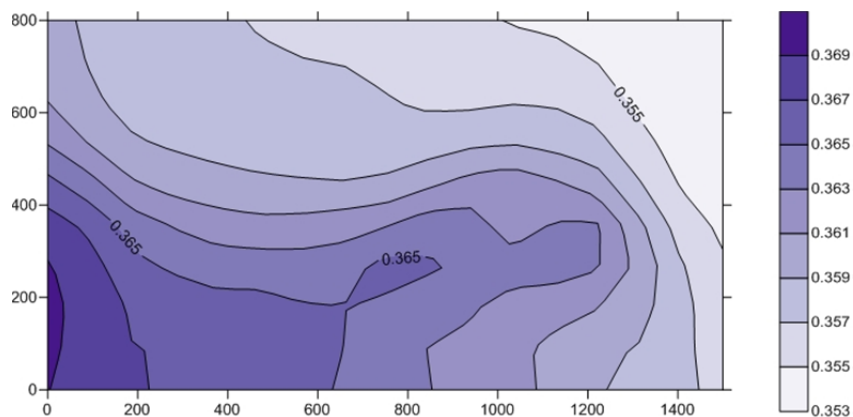


Slika 11: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 40-ih dneh pri $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.



Slika 12: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Skladno z zmanjšanjem koncentracij Hg v sedimentu se povečajo tudi koncentracije Hg v vodi. Po 40-ih dneh tako v povprečju znašajo 0,36 ng/l v spodnjem sloju vode (Slika 13).

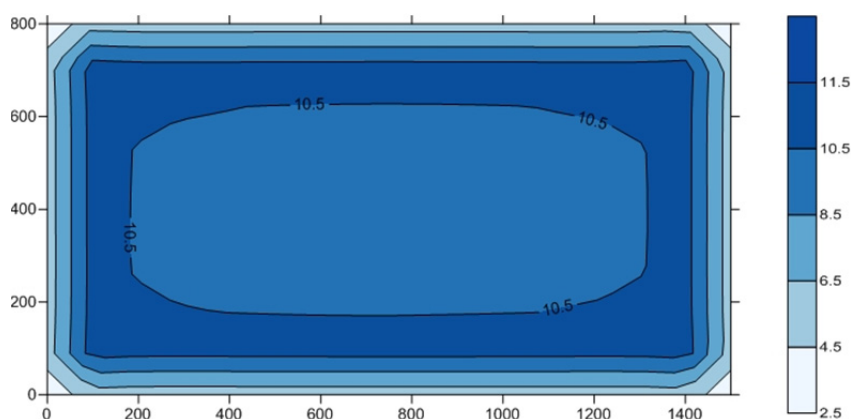


Slika 13: Koncentracije živega srebra v spodnjem sloju vode v ng/l po 40-ih dneh pri $D_s = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

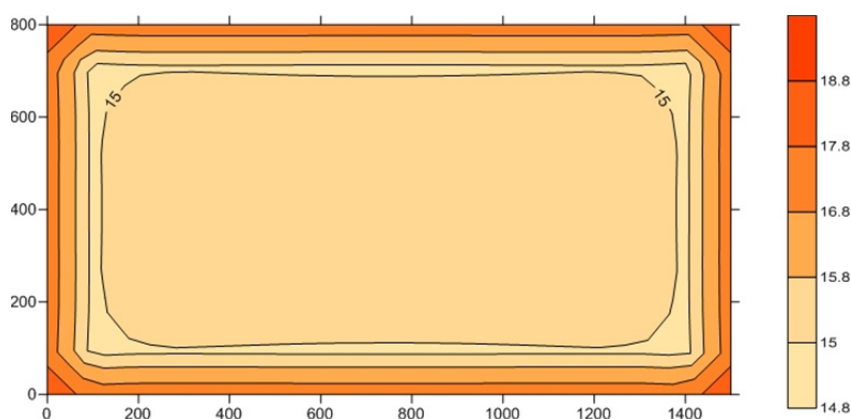
2. Sprememba poroznosti

Podobno kot pri povečanju difuzijskega koeficienta, difuzijski tokovi narastejo tudi pri večji poroznosti, le da v veliko manjši meri. Bistveno manjša je bila tudi sprememba poroznosti, ki smo jo z začetne vrednosti 0,7 povečali na 0,8. Sprememba za cel velikostni razred, kot smo jo upoštevali pri difuzijskem koeficientu, v tem primeru seveda ne bi bila smiselna, saj poroznost v površinskem sloju sedimenta zavzema zgolj vrednosti od 0,65 za peske do 0,8 za glin (osebni vir: dr. Nives Ogrinc, 2011).

Tokovi med sedimentom in vodo se pri spremenjeni poroznosti v primerjavi z osnovno simulacijo po 24-ih urah povečajo za 12,6 %, po 40-ih dneh pa so višji za 9,1 % (Slika 14). Koncentracije Hg v pornih vodah sedimenta se po 40-ih dneh v primerjavi z osnovno simulacijo znižajo za 3,2 % (Slika 15).



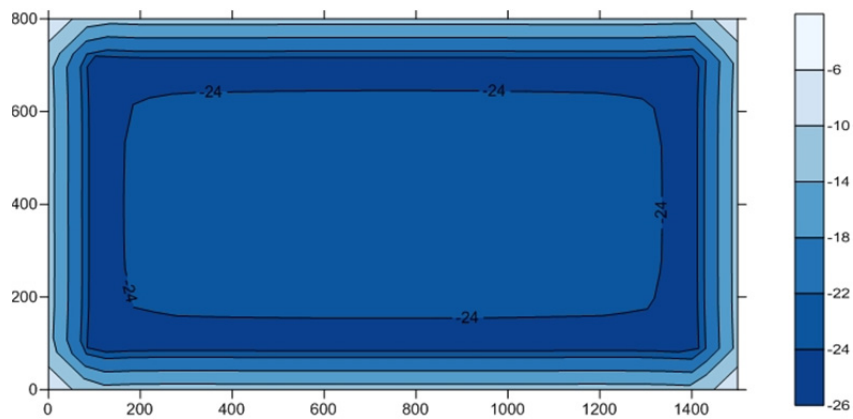
Slika 14: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 40-ih dneh pri $\varphi = 0,8$.



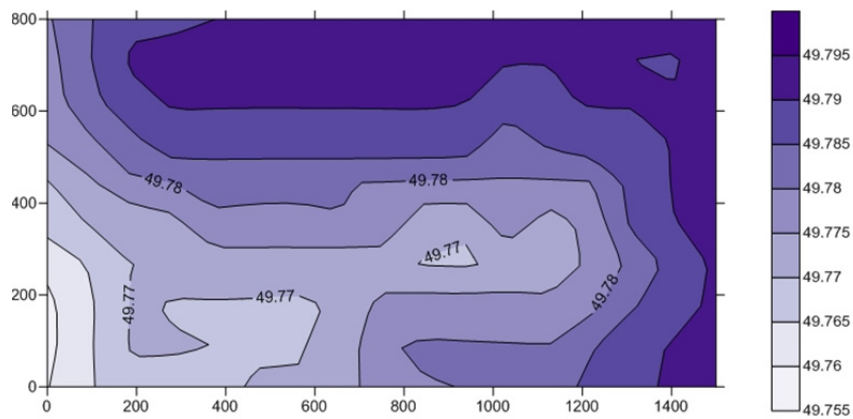
Slika 15: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $\varphi = 0,8$.

3. Sprememba koncentracij Hg v vodi in sedimentu

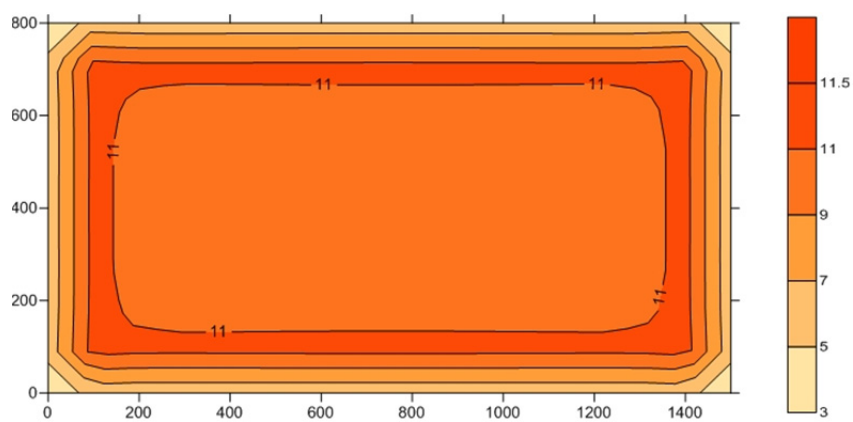
Pri obratni situaciji od osnovne simulacije, ko je koncentracija celokupnega raztopljenega Hg v sedimentu $0 \text{ ng}/\text{l}$, v vodi pa $50 \text{ ng}/\text{l}$, se pojavijo negativni tokovi med sedimentom in vodo (Slika 16). Negativen predznak ponazarja smer tokov, ki v tem primeru potekajo iz vode v sediment. Posledično se s časom koncentracije v vodi zmanjšujejo, v sedimentu pa po 40-ih dneh narastejo na povprečno $10,7 \text{ ng}/\text{l}$ živega srebra (Slika 18). Opazna je tudi sprememba v razporeditvi koncentracij v spodnjem sloju vode (Slika 17) v primerjavi z ostalimi simulacijami. V tem primeru koncentracije upadajo od zgornjega desnega proti spodnjemu levemu robu, kar je posledica že omenjenega kroženja vode znotraj obravnavanega območja.



Slika 16: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 40-ih dneh pri $C_w = 50 \text{ ng/l}$ in $C_s = 0 \text{ ng/l}$.



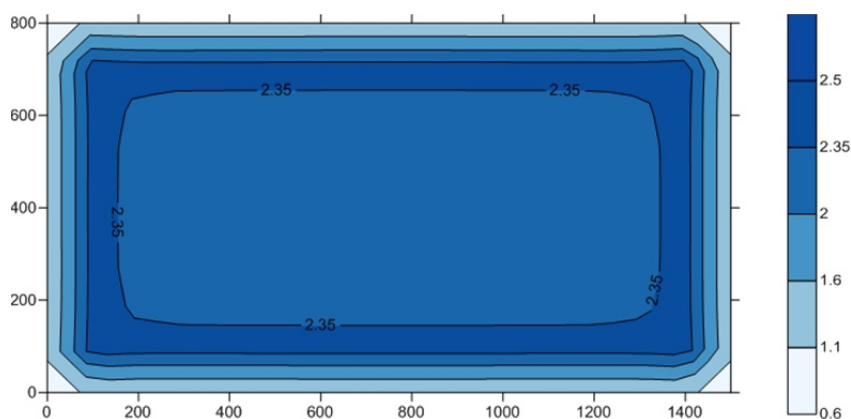
Slika 17: Koncentracije živega srebra v spodnjem sloju vode v ng/l po 40-ih dneh pri $C_w = 50 \text{ ng/l}$ in $C_s = 0 \text{ ng/l}$.



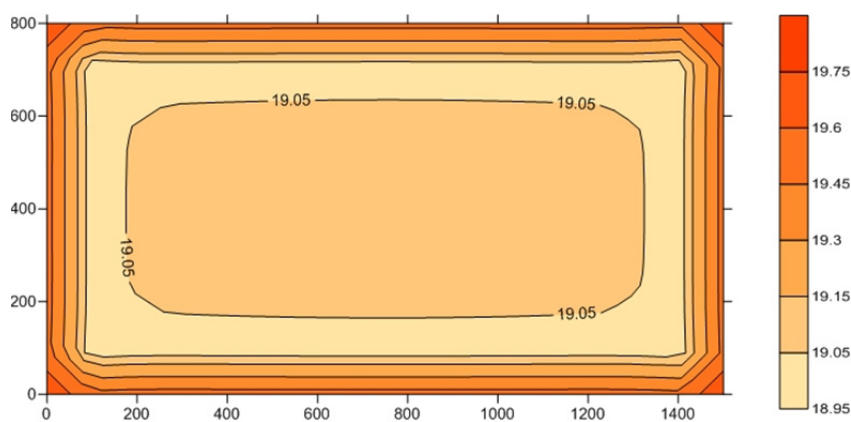
Slika 18: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $C_w = 50 \text{ ng/l}$ in $C_s = 0 \text{ ng/l}$.

4. Sprememba debeline aktivnega sloja sedimenta

Pri računanju difuzijskih tokov onesnažil med sedimentom in vodo se kot aktivni sloj sedimenta Δz , v katerem poteka izmenjava snovi med pornimi vodami v sedimentu in vodo nad dnom zaradi difuzije, običajno upošteva samo površinska plast debeline 1 cm (Covelli in sod., 1999; osebni vir: dr. Nives Ogrinc, 2011), kar smo privzeli tudi pri osnovni simulaciji. Rezultati te simulacije pa so pokazali, da povečanje Δz na 5 cm bistveno vpliva na zmanjšanje difuzijskih tokov. V primerjavi z osnovno simulacijo se namreč zmanjšajo kar za 76 % (Slika 19), medtem ko koncentracije živega srebra v sedimentu z začetnih 20 ng/l upadejo le za 5 % (Slika 20).



Slika 19: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 40-ih dneh pri $\Delta z = 5$ cm.

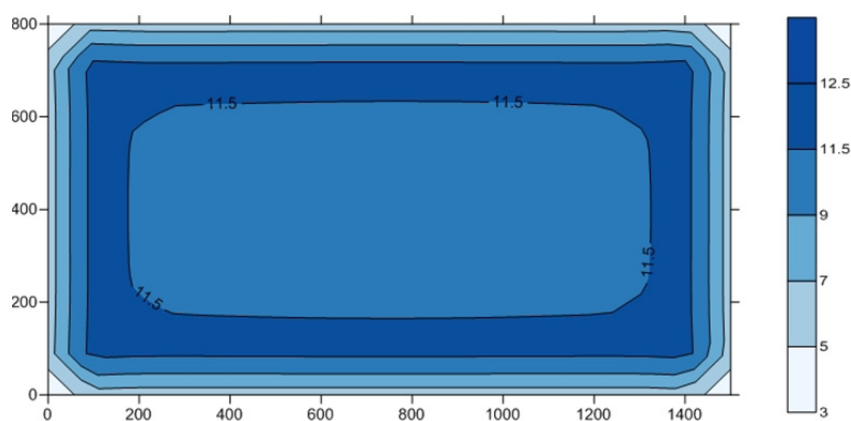


Slika 20: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $\Delta z = 5$ cm.

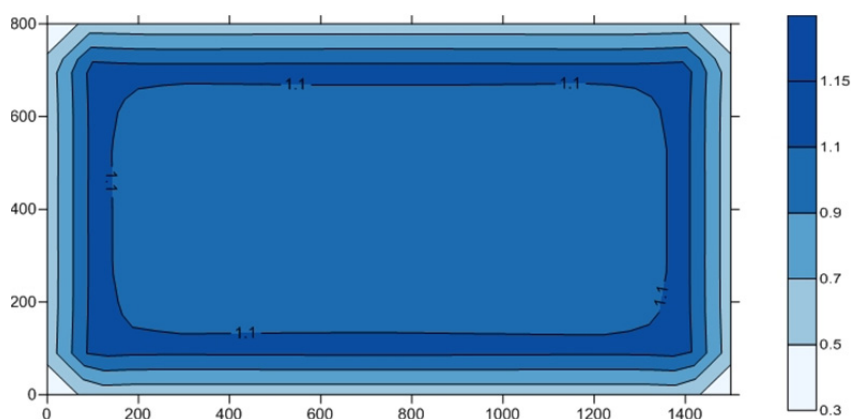
5. Sprememba debeline sedimenta

Kot se je izkazalo pri zadnji simulaciji, je pri modeliranju izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo ključnega pomena tudi izbira debeline sedimenta, ki smo jo v tem primeru z 10 cm zmanjšali na 1 cm. S tem smo privzeli, da je kontaminiran samo zgornji centimeter sedimenta, v spodaj ležečih slojih pa so koncentracije Hg zanemarljive ali pa je onemogočeno prehajanje živega srebra v višje plasti. Takšno stanje je sicer nerealno, saj so meritve v Sredozemlju (Ogrinc in sod., 2007; Cossa in Coquery, 2005), Tržaškem zalivu (Faganeli in sod., 1991) pa tudi v Severnem ledenem morju (Gobeil in sod., 1999) pokazale, da so koncentracije Hg običajno najvišje v prvih nekaj centimetrih sedimenta, z globino pa upadajo. V Sredozemskem morju pri globini 10 cm že dosežejo vrednosti, ki so običajne za zemeljsko skorjo (Ogrinc in sod., 2007).

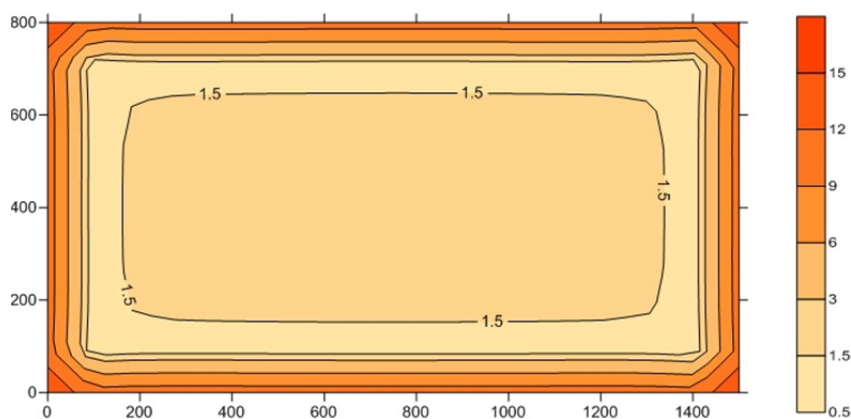
Kljub temu je ta simulacija pomembna za verifikacijo modela, saj pokaže, na kakšen način izbira debeline sedimenta vpliva na rezultate. Kot lahko razberemo s Slike 21, so difuzijski tokovi med sedimentom in vodo po 24-ih urah še primerljivi s tokovi pri osnovni simulaciji, nato pa začnejo hitro upadati. Po 40-ih dneh tako v povprečju znašajo le še $1,07 \text{ ng}/(\text{m}^2\text{dan})$, saj se do takrat iz sedimenta že izloči večina živega srebra (Slika 22 in 23).



Slika 21: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 24-ih urah pri $h_s = 1 \text{ cm}$.

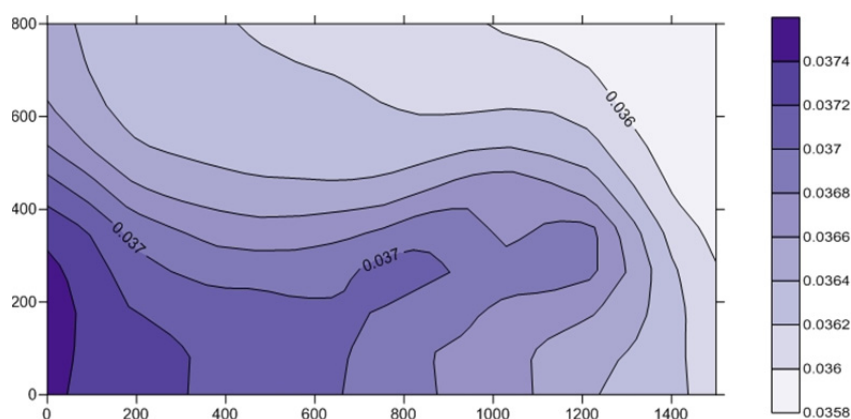


Slika 22: Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 40-ih dneh pri $h_s = 1$ cm.



Slika 23: Koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta v ng/l po 40-ih dneh pri $h_s = 1$ cm.

Zaradi manjše debeline sedimenta je celotna količina živega srebra v sedimentu desetkrat manjša kot pri osnovni simulaciji. Posledično se koncentracije v vodi po 40-ih dneh (Slika 24) ne povečajo v takšni meri kot pri osnovni simulaciji, kljub temu, da se v 40-ih dneh iz sedimenta sprosti več kot 90 % živega srebra.



Slika 24: Koncentracije živega srebra v spodnjem sloju vode v ng/l po 40-ih dneh pri $h_s = 1$ cm.

4.3 Primerjava rezultatov s testnimi izračuni

Rezultate simulacij z matematičnim modelom PCFLOW3D smo primerjali s testnimi izračuni, opravljenimi s programskim orodjem Excel. V okviru posamezne simulacije smo primerjali povprečne vrednosti tokov raztopljenega živega srebra med sedimentom in vodo J , koncentracij živega srebra v pornih vodah sedimenta C_s in koncentracij v vodnem stolpcu C_w , dobljene z modelom PCFLOW3D, z rezultati testnih računov. Primerjava za 24 ur, 20 in 40 dni je podana v Preglednicah 2, 3 in 4.

Preglednica 2: Primerjava rezultatov testnih izračunov in modela PCFLOW3D za 24 h.

24 h	J [ng/(m ² dan)]		C_s [ng/l]		C_w [ng/l]	
	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D
<i>osnovna simulacija</i>	12,04	12	19,88	19,9	0,012	0,012
$D_s = 1 \times 10^{-5}$ cm ² /s	115,02	113,61	18,82	18,83	0,12	0,12
$\varphi = 0,8$	13,75	13,73	19,86	19,86	0,014	0,014
$C_w = 50$ ng/l in $C_s = 0$ ng/l	-30,09	-30,05	0,3	0,3	49,97	49,99
$\Delta z = 5$ cm	2,42	2,42	19,98	19,98	0,002	0,002
$h_s = 1$ cm	11,55	11,38	18,82	18,83	0,012	0,012

Preglednica 3: Primerjava rezultatov testnih izračunov in modela PCFLOW3D za 20 dni.

20 dni	J [ng/(m ² dan)]		C_s [ng/l]		C_w [ng/l]	
	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D
<i>osnovna simulacija</i>	10,66	10,7	17,73	17,7	0,23	0,23
$D_s = 1 \times 10^{-5}$ cm ² /s	32,7	35,24	6,41	6,12	1,36	1,39
$\varphi = 0,8$	11,96	12	17,43	17,42	0,26	0,26
$C_w = 50$ ng/l in $C_s = 0$ ng/l	-26,64	-26,73	5,68	5,69	49,43	49,89
$\Delta z = 5$ cm	2,36	2,36	19,52	19,52	0,048	0,048
$h_s = 1$ cm	3,65	3,6	5,81	5,98	0,14	0,14

Preglednica 4: Primerjava rezultatov testnih izračunov in modela PCFLOW3D za 40 dni.

40 dni	J [ng/(m ² dan)]		C_s [ng/l]		C_w [ng/l]	
	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D
<i>osnovna simulacija</i>	9,32	9,45	15,74	15,7	0,43	0,43
$D_s = 1 \times 10^{-5}$ cm ² /s	8,25	10,3	2,98	2,06	1,7	1,8
$\varphi = 0,8$	10,27	10,4	15,22	15,2	0,48	0,48
$C_w = 50$ ng/l in $C_s = 0$ ng/l	-23,31	-23,6	10,65	10,7	48,93	49,8
$\Delta z = 5$ cm	2,3	2,3	19,06	19,06	0,09	0,09
$h_s = 1$ cm	1,04	1,07	1,79	1,81	0,18	0,18

Pri testnih računih nismo upoštevali vpliva vetra, temperature in slanosti, zato so manjša odstopanja med rezultati modela in testnih izračunov normalna. Kljub temu smo v večini primerov dosegli zelo dobro ujemanje, zato smatramo nadgradnjo modela PCFLOW3D z novimi enačbami kot uspešno, model pa kot primeren za nadaljnjo uporabo pri zahtevnejših simulacijah.

5 MODELIRANJE IZMENJAVE ŽIVEGA SREBRA MED SEDIMENTOM IN VODO V TRŽAŠKEM ZALIVU

Model PCFLOW3D je bil že uporabljen za modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo, vendar le za račun resuspendiranja materiala (Žagar, 1999; Rajar in sod., 2000; Rajar in sod., 2004), ali pa so bili difuzijski tokovi neposredno podani v obliki matrik (Ramšak, 2007). Z vgradnjo dodatnih enačb pa smo dosegli, da model računa difuzijske tokove iz podanih koncentracij živega srebra v sedimentu in izračunanih koncentracij v vodi. Izboljšava predstavlja pomemben napredek pri modeliranju transporta in disperzije onesnažil v morskem okolju, saj so meritve tokov med sedimentom in vodo zelo zahtevne in drage, poleg tega pa so pogosto tudi nezanesljive, saj že samo nameščanje merilnih aparatov na morsko dno spremeni običajne razmere v sedimentu. Zaradi poseganja v sediment se vsaj na začetku iz pornih vod sprosti večja količina raztopljenega živega srebra, kot bi se sicer, zato so meritve, opravljene z bentoško komoro, največkrat precenjene. Pri nizkih koncentracijah, ki so značilne za živo srebro (pikogrami, največ nanogrami na liter), lahko odstopanje od realnega stanja pomembno vpliva na končne rezultate. Določanje koncentracij živega srebra v sedimentu je bolj zanesljivo, saj je postopek odvzemanja vzorca z jedrnim vzorčevalnikom sedimenta razmeroma enostaven, poleg tega pa manj spremeni normalne razmere na morskem dnu. Zaradi tega lahko predpostavimo, da so tokovi med sedimentom in vodo, izračunani iz koncentracij, bolj točni od izmerjenih.

Numerično mrežo smo na območju Tržaškega zaliva v horizontalni smeri razdelili na celice dimenzij 141×150 m, v vertikalni smeri pa na 29 slojev. Prvih 25 slojev (od gladine proti dnu) ima enako debelino, ki znaša 1 m. Ostali štirje sloji predstavljajo zelo majhna območja, pogojena z morfologijo dna v Tržaškem zalivu, v katerih globina presega 25 m in doseže največ 36,7 m. Debeline teh štirih slojev so zato večje in od dna proti gladini znašajo 4,4 m, 3,3 m, 2,2 m in 1,5 m. Izbira debeline in števila slojev je pomembna za točnost rezultatov, obenem pa vpliva tudi na čas trajanja simulacije. Preveliko število slojev zaradi večjega števila celic in krajšega časovnega koraka namreč znatno upočasni račun (Žagar, 1999). Opisano porazdelitev debelin slojev smo tako privzeli kot najbolj ustrezno, saj najnižji štirje

sloji obsegajo tako majhne površine, da jih z vidika računskega časa in vpliva na končne rezultate simulacij ne bi bilo smiselno razdeliti na več tanjših slojev.

V skladu s spoznanji pri poskusnih simulacijah (poglavje 4.1), smo debelino kontaminiranega sedimenta ocenili na 10 cm, debelino aktivnega sloja sedimenta pa na 1 cm.

Tako kot pri poskusnih simulacijah, smo tudi pri modeliranju izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo v Tržaškem zalivu uporabili numerično shemo QUICK, ki pri dolgotrajnih simulacijah povzroča bistveno manj numerične difuzije.

Simulacije so bile izvedene za zimske in poletne razmere za obdobja 5, 10, 30 in 90 dni. Za posamezno sezono smo privzeli vrednosti parametrov, ki predstavljajo značilne razmere v obravnavanem obdobju. Kljub temu predvsem daljše simulacije ne potekajo v realnih pogojih, saj se lahko hidrodinamične količine ter razporeditev temperature, slanosti in gostote spreminjajo na vsakih nekaj ur, zagotovo pa nikoli ne ostanejo nespremenjene 10, 30 ali celo 90 dni. Vendar pa smo v okviru diplomske naloge želeli predvsem preizkusiti modeliranje difuzijskih tokov med sedimentom in vodo z modelom PCFLOW3D. V tem primeru so takšne simulacije upravičene, saj bi bilo pri računu vseh parametrov v realnem času težje ovrednotiti pomen difuzije pri izmenjavi živega srebra med sedimentom in vodo, računski čas bi se občutno podaljšal, vhodni podatki za tak račun pa so preveč nezanesljivi ali celo nedosegljivi.

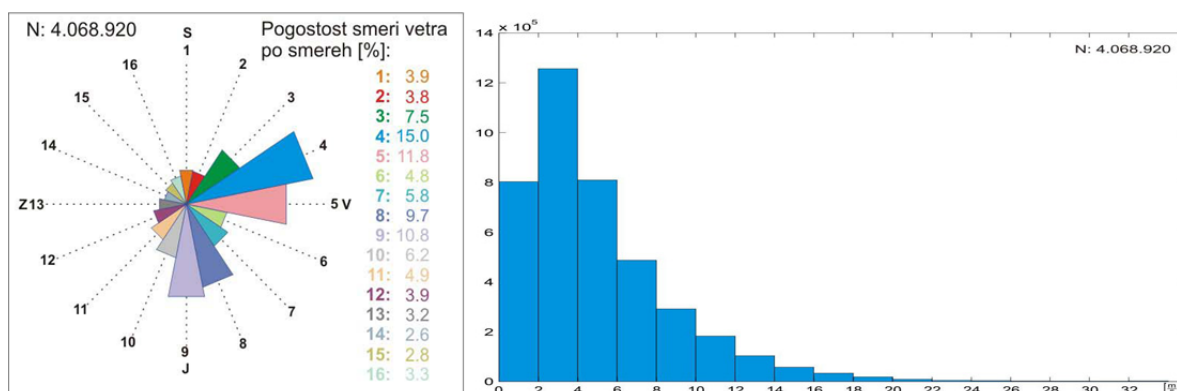
5.1 Vhodni podatki

Modeliranje celokupnih tokov živega srebra med sedimentom in vodo s tridimenzionalnim modelom, kakršen je PCFLOW3D, poleg natančnega poznavanja vseh procesov, ki vplivajo na izmenjavo živega srebra med porinimi vodami in vodo nad dnom, zahteva tudi veliko število zanesljivih vhodnih podatkov, ki pa jih v našem primeru ni bilo mogoče pridobiti, zato smo se osredotočili zgolj na določanje difuzijskih tokov.

Največji problem je predstavljalo zbiranje podatkov o sezonskih koncentracijah raztopljenega živega srebra v pornih vodah in v vodnem stolpcu, ki so za modeliranje tako celokupnih kot tudi difuzijskih tokov ključnega pomena. Sezonske meritve koncentracij na različnih merskih točkah v Tržaškem zalivu so bile sicer že opravljene v okviru projekta MIRACLE (<http://www.geoscienze.units.it/mercurilab/miracle.html>), vendar rezultati projekta do sedaj še niso bili objavljeni in jih nismo mogli uporabiti. V teku je tudi projekt HYDRONET (<http://www.hydronet-project.eu>), ki je namenjen oblikovanju, razvoju in testiranju nove tehnološke platforme, s katero bo mogoče hkrati meriti številne parametre (med drugim tudi koncentracije živega srebra v vodi, temperaturo in slanost) v bolj številnih merskih točkah na izbranih priobalnih območjih. Na ta način naj bi bil vzpostavljen nov, zanesljivejši in cenovno ugodnejši sistem monitoringa vodnih teles, rezultati meritev pa bodo na voljo tudi za nadaljnji razvoj matematičnih modelov in simulacij disperzije onesnažil. Takoj, ko bodo podatki iz obeh projektov dostopni, jih bo mogoče uporabiti tudi za modeliranje celokupnih tokov živega srebra med sedimentom in vodo ter s tem nadgraditi delo, predstavljeno v tej diplomski nalogi.

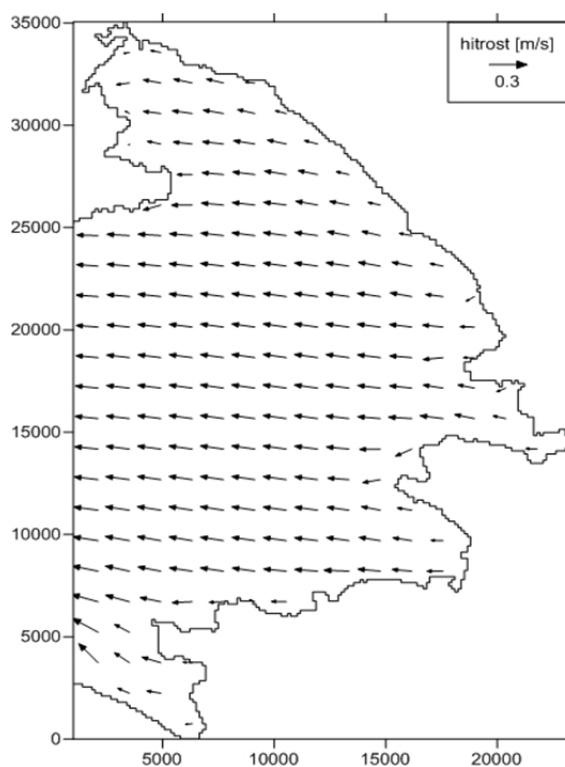
5.1.1 Veter

Glede na podatke z nekdanje meteorološke postaje Beli križ je najpogostejši veter v Tržaškem zalivu burja, ki piha iz smeri sever-severovzhod (NNE) do vzhod-severovzhod (ENE) (Ogrin, 1995). Podatki s postaje na Belem križu so bili že večkrat uporabljeni pri modeliranju (Širca, 1996; Širca in Rajar, 1997; Žagar, 1999; Ramšak, 2007), saj so se zaradi ustrezne lege postaje izkazali kot najbolj reprezentativni. Burja je bila največkrat izmerjena tudi na oceanografski boji pred Piranom, najpogostejša hitrost vetra, izmerjena na tej merilni postaji, pa zavzema vrednosti od 2 do 4 m/s (Deželjin, 2001). Porazdelitvi pogostosti in najpogostejših hitrosti vetra, izmerjenih na oceanografski boji Piran, sta prikazani na spodnji sliki.

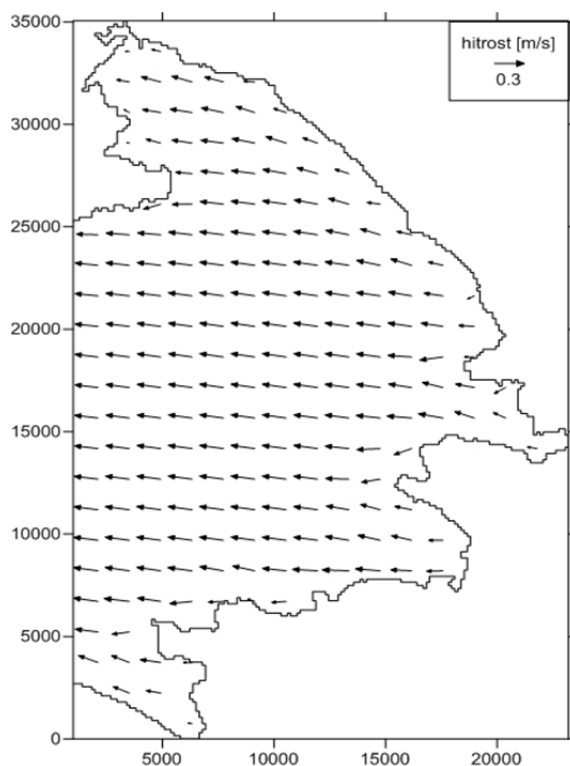


Porazdelitev pogostosti vetra po smereh in histogram jakosti vetra z oceanografske boje Piran (Deželjin, 2001).

Pri simulacijah smo na podlagi opisanih podatkov upoštevali šibko burjo s hitrostjo 3 m/s. Hitrostno polje v površinskem sloju vode, ki ga oblikuje veter, je za poletne razmere prikazano na Sliki 25, za zimske pa na Sliki 26.



Slika 25: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (poletne razmere).



Slika 26: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (zimске razmere).

Pri daljših simulacijah predpostavka o šibki burji ni pravilna, čeprav so obdobja močnejše burje običajno kratka, omejena na nekaj dni. Veter (predvsem obdobja močnega vetra v hladnejših mesecih) namreč predstavlja glavni vzrok za resuspendiranje sedimenta. Odložen material se zaradi preseženih kritičnih strižnih napetosti ob dnu dvigne v vodni stolpec, kjer se z delcev plavin desorbirajo ali pa se nanje vežejo različna onesnažila. Pojav je še posebno izrazit v plitvih priobalnih območjih, saj pri večjih globinah (nad 20 m) vpliv valovanja, ki ga povzroča veter, običajno ne seže do dna (Žagar, 1999).

Resuspenzijo je pri določanju celokupnih tokov živega srebra potrebno upoštevati, saj količina onesnažil, ki se v viharnejših obdobjih na ta način sprosti iz sedimenta, močno presega količino onesnažil, ki se izločijo iz sedimenta v procesih difuzije, bioturbacije, sorpcije, itd. (Lick, 2009; Matthiesen, 1998). Za modeliranje difuzijskih tokov, ki smo jih obravnavali kot ločen proces, pa je privzeta vrednost za hitrost in smer vetra vseeno smiselna, saj so v normalnih pogojih (pri šibkih vetrovih) tokovi med sedimentom in vodo zaradi resuspenzije precej manjši in torej primerljivi s tokovi zaradi ostalih procesov (Lick, 2009). Poleg tega je bilo pri simulacijah transporta in disperzije lebdečih plavin ugotovljeno, da je pri

hitrostih vetra, manjših od 4 m/s, resuspendiranje materiala v Tržaškem zalivu zanemarljivo (Žagar, 1999).

5.1.2 Temperatura in slanost

Podatke o začetnih temperaturah in slanostih smo pridobili iz meritev v letu 1995, ki so bile za posamezen letni čas sočasno izvedene v 27 točkah Tržaškega zaliva. Rezultati meritev so bili uporabljeni že za modeliranje transporta in disperzije živega srebra (Žagar, 1999) in za simulacije izmenjave živega srebra med vodo in zrakom (Ramšak, 2007). Postopek priprave vhodnih matrik za model PCFLOW3D je podrobno opisan v Žagar (1999).

Za naše potrebe smo temperature in slanosti za poletje in zimo povprečili po slojih, saj želimo predvsem prikazati stratificirano stanje v zalivu in možen vpliv stratifikacije na tokove med sedimentom in vodo. Natančna temperaturna in slanostna polja pa bomo uporabili kasneje, ko bodo na razpolago številnejše meritve vseh potrebnih parametrov. Poletne meritve so bile opravljene sredi avgusta, zimske pa sredi februarja. Uporabljene vrednosti so podane v Preglednicah 5 in 6.

Preglednica 5: Povprečne vrednosti temperature in slanosti po slojih za poletje.

sloj (od gladine proti dnu)	temperatura [°C]	slanost [‰]
1	25,11	35,06
2	25,00	35,47
3	24,87	35,67
4	24,73	35,78
5	24,54	35,87
6	24,26	36,05
7	23,90	36,25
8	23,46	36,49
9	22,96	36,65
10	22,39	36,74
11	21,74	36,80
12	21,21	36,96
13	20,57	37,03
14	20,02	37,07
15	19,57	37,10
16	19,23	37,11
17	18,93	37,11
18	18,62	37,13
19	18,39	37,09
20	18,15	37,10
21	17,97	37,07
22	17,73	37,09
23	17,55	37,16
24	17,38	37,25
25	17,50	37,42

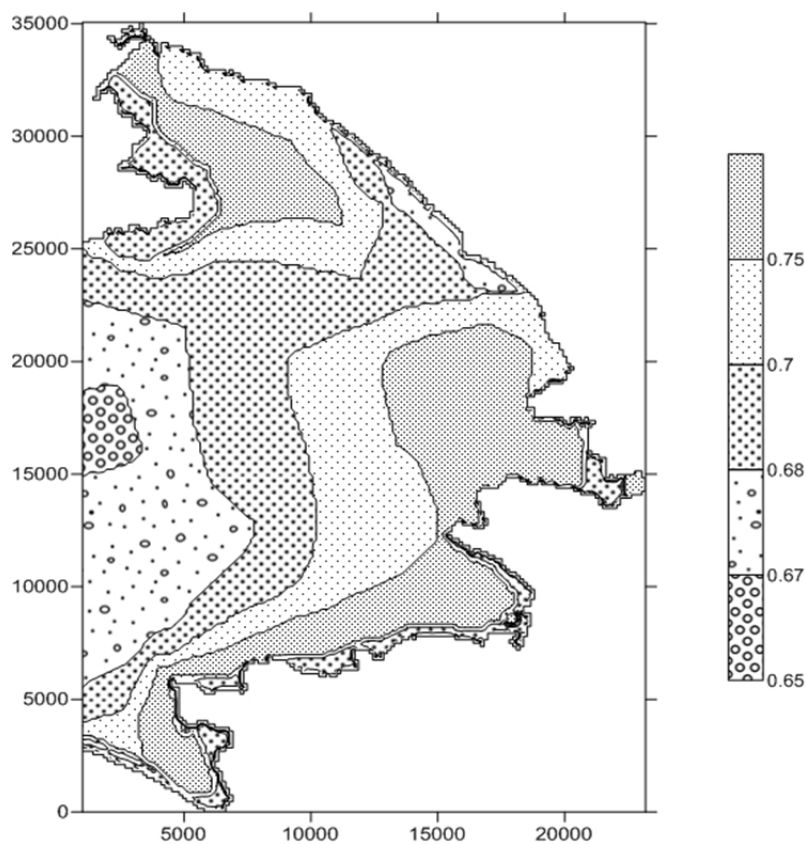
Preglednica 6: Povprečne vrednosti temperature in slanosti po slojih za zimo.

sloj (od gladine proti dnu)	temperatura [°C]	slanost [‰]
1	7,86	34,18
2	7,88	36,39
3	7,96	37,11
4	8,09	37,38
5	8,14	37,51
6	8,18	37,62
7	8,20	37,66
8	8,25	37,67
9	8,29	37,67
10	8,32	37,66
11	8,35	37,64
12	8,41	37,74
13	8,46	37,75
14	8,50	37,76
15	8,53	37,77
16	8,54	37,77
17	8,52	37,78
18	8,51	37,78
19	8,53	37,78
20	8,54	37,78
21	8,59	37,84
22	8,59	37,85
23	8,60	37,88
24	8,64	37,92
25	8,85	37,98

Ker so bili na razpolago samo podatki za 25 slojev, smo upoštevali predpostavko, da se na globini, večji od 25 m, temperatura in slanost bistveno ne spreminjata in za zadnje štiri sloje ob dnu (sloj 26, 27, 28 in 29) privzeli enake vrednosti, kot za 25. sloj.

5.1.3 Poroznost sedimenta

Poroznost sedimenta smo določili na osnovi velikosti zrn in mineralne sestave usedlin v Tržaškem zalivu. Podatke o sedimentološki sestavi smo pridobili iz Ogorelec in sod. (1991), Brambati (1968), Brambati in Venzo (1967) ter sedimentološke karte Severnega Jadrana (Brambati in sod., 1988). Poroznost materiala v površinskem sloju sedimenta je običajno nekoliko višja kot v nižje ležečih plasteh, ki se zaradi teže na novo odloženih delcev posedajo in tvorijo bolj kompakten sediment z manjšim deležem por. Zato smo za površinski sloj sedimenta upoštevali poroznost 0,65 za pesek, 0,7 za melj in 0,8 za glino (osebni vir: dr. Nives Ogrinc, 2011). Za vmesne frakcije (zaglinjen melj, meljasti pesek,...) smo poroznost določili glede na velikost zrn in procentualno zastopanost posamezne frakcije. Razporeditev poroznosti sedimenta v zalivu, kot smo jo določili iz razpoložljivih podatkov, je prikazana na Sliki 27.



Slika 27: Poroznost materiala v površinskem sloju sedimenta v Tržaškem zalivu.

5.1.4 Difuzijski koeficient

Sezonske difuzijske koeficiente, izračunane iz masne bilance živega srebra med sedimentom in vodo v Tržaškem zalivu, smo določili že v okviru seminarja (Martinčič, 2011). Glede na korelacijo med koeficientom in temperaturo vode (Grafikon 1) ter podatke o temperaturah za poletje in zimo (Preglednici 5 in 6) smo jih za oba obravnavana letna časa še enkrat preračunali v odvisnosti od temperature. Za poletje smo tako za difuzijski koeficient upoštevali vrednost $4,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, za zimo pa $5,12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

5.1.5 Živo srebro

Ker v času nastajanja te diplomske naloge še niso bili objavljeni rezultati meritev koncentracij živega srebra v vodi in sedimentu, ki so bile opravljene v okviru projekta MIRACLE, smo za simulacije uporabili različne podatke o koncentracijah celokupnega raztopljenega živega srebra, dostopne v literaturi (Covelli in sod., 1999; Covelli in sod., 2001; Ramšak, 2007; Žagar, 1999). Uporabljeni podatki so bili na žalost zelo pomanjkljivi, saj so bile meritve opravljene le v nekaj točkah v Tržaškem zalivu (nekatero celo samo v eni) ali zgolj v enem letnem času, za modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo pa bi potrebovali sezonske meritve v številnih točkah na celotnem območju zaliva. Podatki o koncentracijah, ki smo jih za potrebe modeliranja projicirali na celoten zaliv, tako ne predstavljajo realnega stanja, vendar pa smo lahko edino na ta način preizkusili delovanje modela na praktičnem primeru.

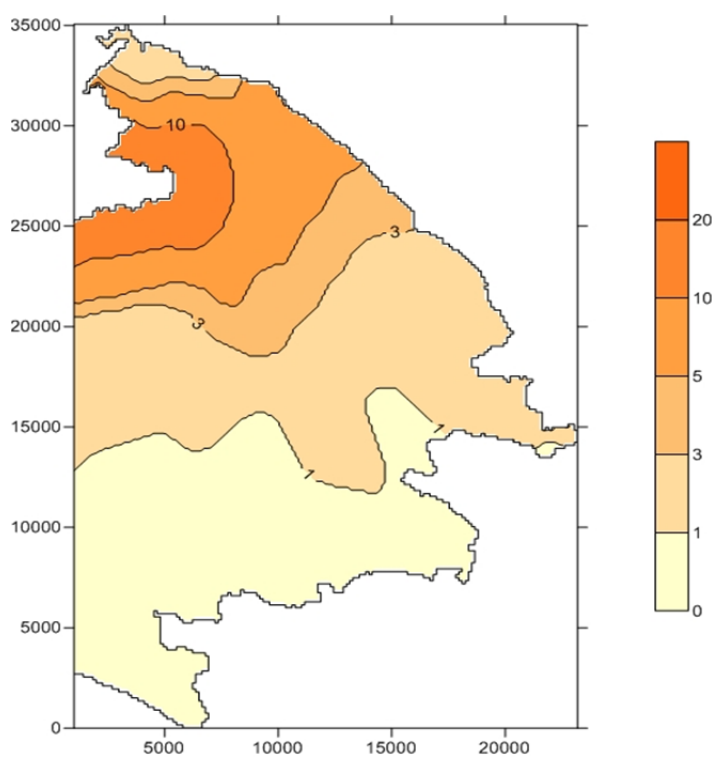
5.1.5.1 *Živo srebro v sedimentu*

Osnovo za pripravo vhodnih matrik koncentracij raztopljenega živega srebra v pornih vodah sedimenta so predstavljali podatki o količini Hg v površinskem sloju sedimenta različnih avtorjev (Bussani in Princi, 1979; RAFVG, 1985; Faganeli in sod., 1991; Ferrara in Maserti, 1992; Brambati, 1997; Covelli in sod., 2001), zbrani in prikazani v Covelli in sod. (2001).

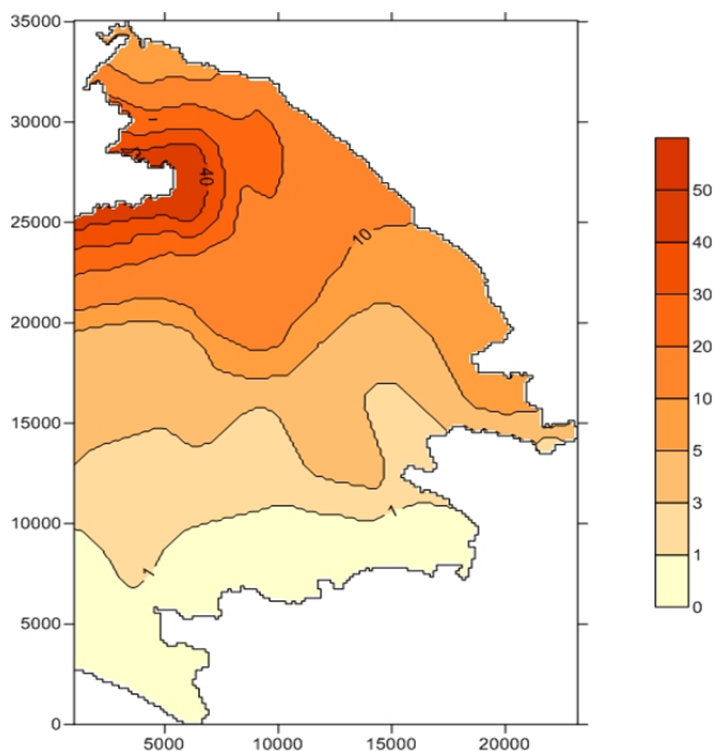
Omenjeni podatki so bili podani za celokupno partikularno živo srebro v $\mu\text{g/g}$ suhe snovi, zato smo jih na podlagi sezonskih meritev v točki AA1, ki so bile opravljene v letih 1995 in

1996 (Covelli in sod., 1999), preračunali na ustrezne vrednosti za celokupno raztopljeno živo srebro v ng/l. Pri tem smo v skladu s podatki o temperaturah in slanostih, ki so bili podani za februar in avgust (Preglednici 5 in 6), upoštevali meritev v februarju za zimske razmere in povprečje meritev v juliju in oktobru za poletne razmere (v avgustu meritev ni bila opravljena).

Ker je vhodna matrika za model PCFLOW3D preveč obsežna za prikaz, so vhodni podatki za poletje prikazani na Sliki 28, za zimo pa na Sliki 29.



Slika 28: Začetne koncentracije Hg v površinskih vodah v ng/l za poletje.



Slika 29: Začetne koncentracije Hg v površinskih vodah v ng/l za zimo.

5.1.5.2 Živo srebro v vodi

Za določanje matrik koncentracij celokupnega raztopljenega živega srebra v vodnem stolpcu smo uporabili podatke o koncentracijah za posamezen sloj. Podatki so bili pridobljeni s številnimi meritvami, ki jih je na območju Tržaškega zaliva izvajal IJS, največ podatkov izvira iz projekta MERCYMS, predstavljeni pa so v Ramšak (2007). Pri simulacijah smo za celotni vodni stolpec privzeli povprečno vrednost, ki je znašala 2,39 ng/l. Po prvih simulacijah smo ugotovili, da je takšna koncentracija primerna za izračune za zimske razmere, ko zaradi vetra in odsotnosti temperaturne stratifikacije prevladuje premešano stanje. Poleti se koncentracije Hg zaradi stratifikacije bolj razlikujejo po slojih, zaradi česar bi bilo potrebno upoštevati različne vrednosti za posamezen sloj. Vendar pa se je izkazalo, da so koncentracije iz razpoložljivih podatkov za poletne razmere nekoliko previsoke. Poleti so namreč koncentracije Hg v sedimentu za več kot polovico nižje kot pozimi (Sliki 29 in 30), zaradi česar se bistveno zmanjša koncentracijski gradient med sedimentom in vodo, s tem pa tudi izmenjava živega srebra. Poleg tega so koncentracije Hg glede na meritve v spodnjem

sloju vode, objavljene v Covelli in sod. (1999), poleti bistveno nižje, kot pozimi. Zato smo za poletje upoštevali približno za polovico nižjo vrednost Hg v vodi, in sicer 1,25 ng/l. Ta vrednost predstavlja zgolj prvo aproksimacijo za modeliranje difuzijskih tokov, ki pa jo bo potrebno prilagoditi realnemu stanju takoj, ko bo na voljo več podatkov o sezonskih meritvah koncentracij živega srebra v celotnem vodnem stolpcu.

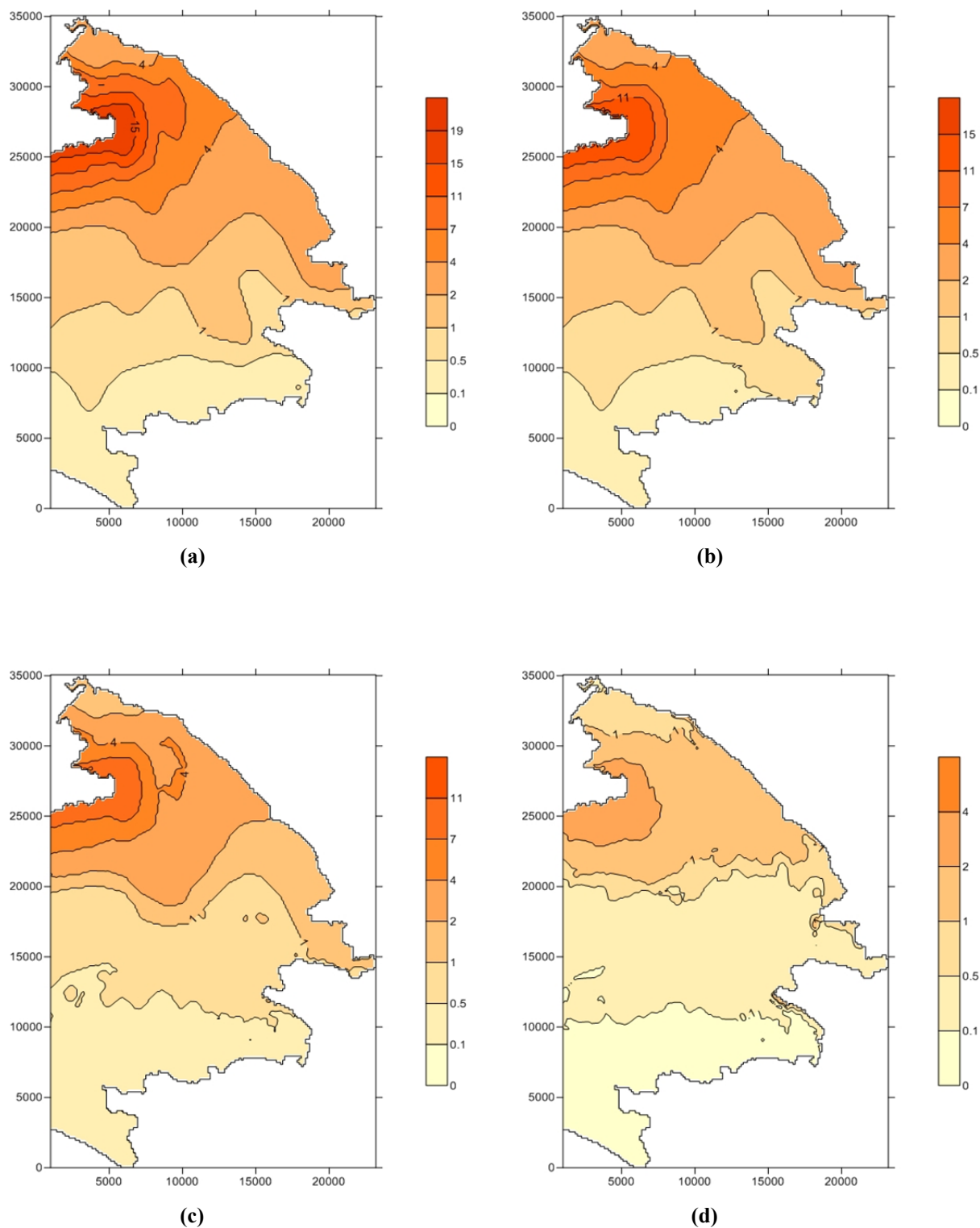
5.2 Rezultati simulacij

Z opisanimi vhodnimi podatki smo izvedli štiri simulacije za poletne in štiri za zimske razmere, in sicer za 5, 10, 30 in 90 dni. V nadaljevanju so predstavljene izračunane koncentracije živega srebra v sedimentu in v vodi ter difuzijski tokovi med sedimentom in vodo za vsako obravnavano obdobje. Rezultati simulacij so prikazani s slikami, narejenimi s programskim orodjem Surfer.

5.2.1 Poletje

5.2.1.1 Koncentracije živega srebra v sedimentu

V poletnih razmerah koncentracije raztopljenega živega srebra v sedimentu zaradi difuzije razmeroma hitro upadajo, kar je posledica vpliva višjih temperatur, ki smo jih upoštevali pri določanju difuzijskega koeficienta. Razlike so opazne že po 5-ih dneh (Slika 30a), v 90-ih dneh pa se koncentracije v pornih vodah z začetnih 20 ng/l ob ustju Soče zmanjšajo za kar 80 % (Slika 30d). Tak rezultat seveda ni realen že zaradi dolžine simulacije (90 dni) z nespremenjenimi razmerami. Poleg tega pri modeliranju ni bila upoštevana možna mobilizacija Hg iz spodnjih slojev sedimenta, dotok onesnaženih plavin s Sočo in usedanje na dno ter izmenjava živega srebra z zrakom.



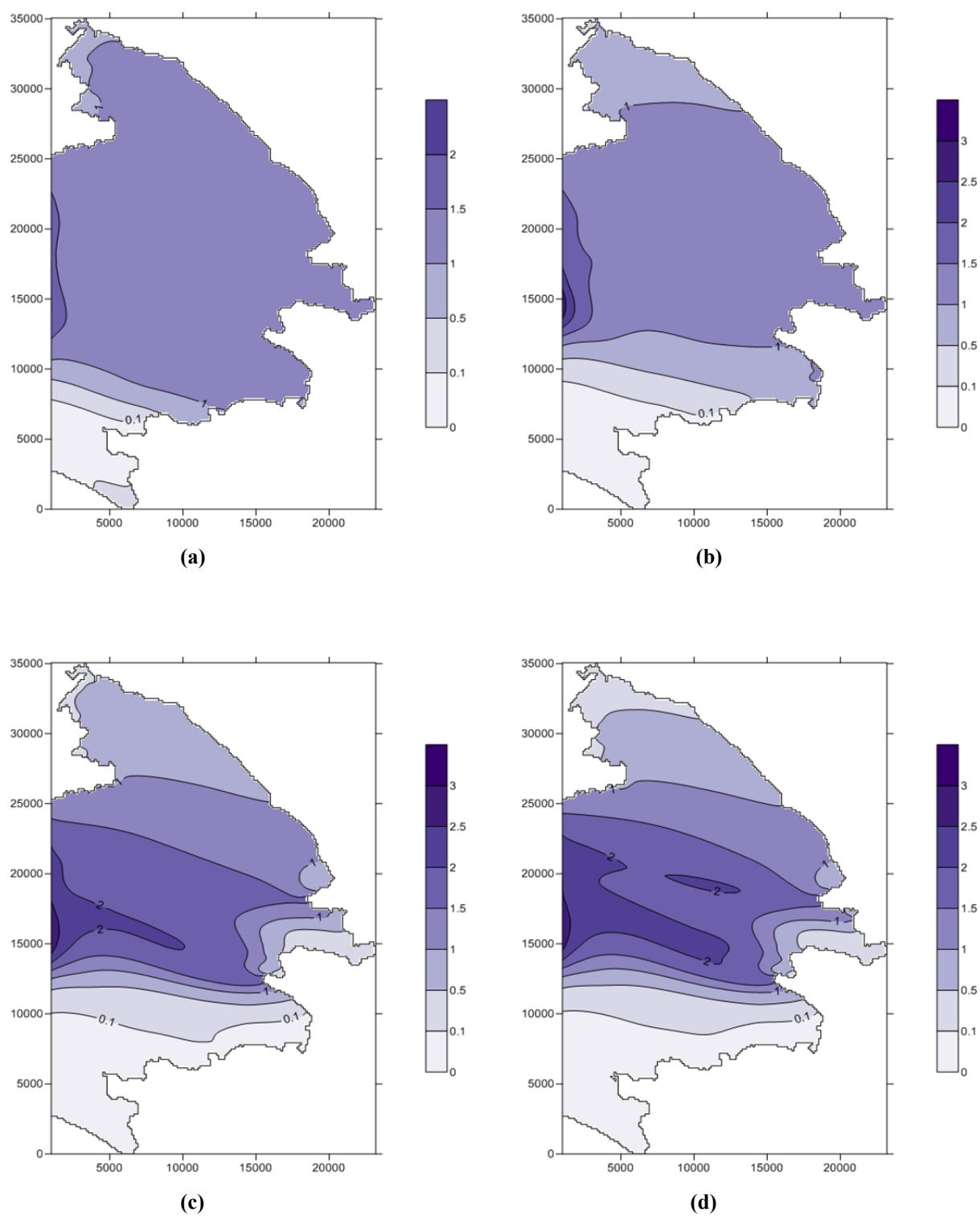
Slika 30: Koncentracije Hg v sedimentu v ng/l po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.

Kot je razvidno s Slike 30, se koncentracije enakomerno zmanjšujejo po celotnem zalivu in so tudi po 90-ih dneh še vedno najvišje ob izlivu Soče, najnižje pa v južnem delu zaliva.

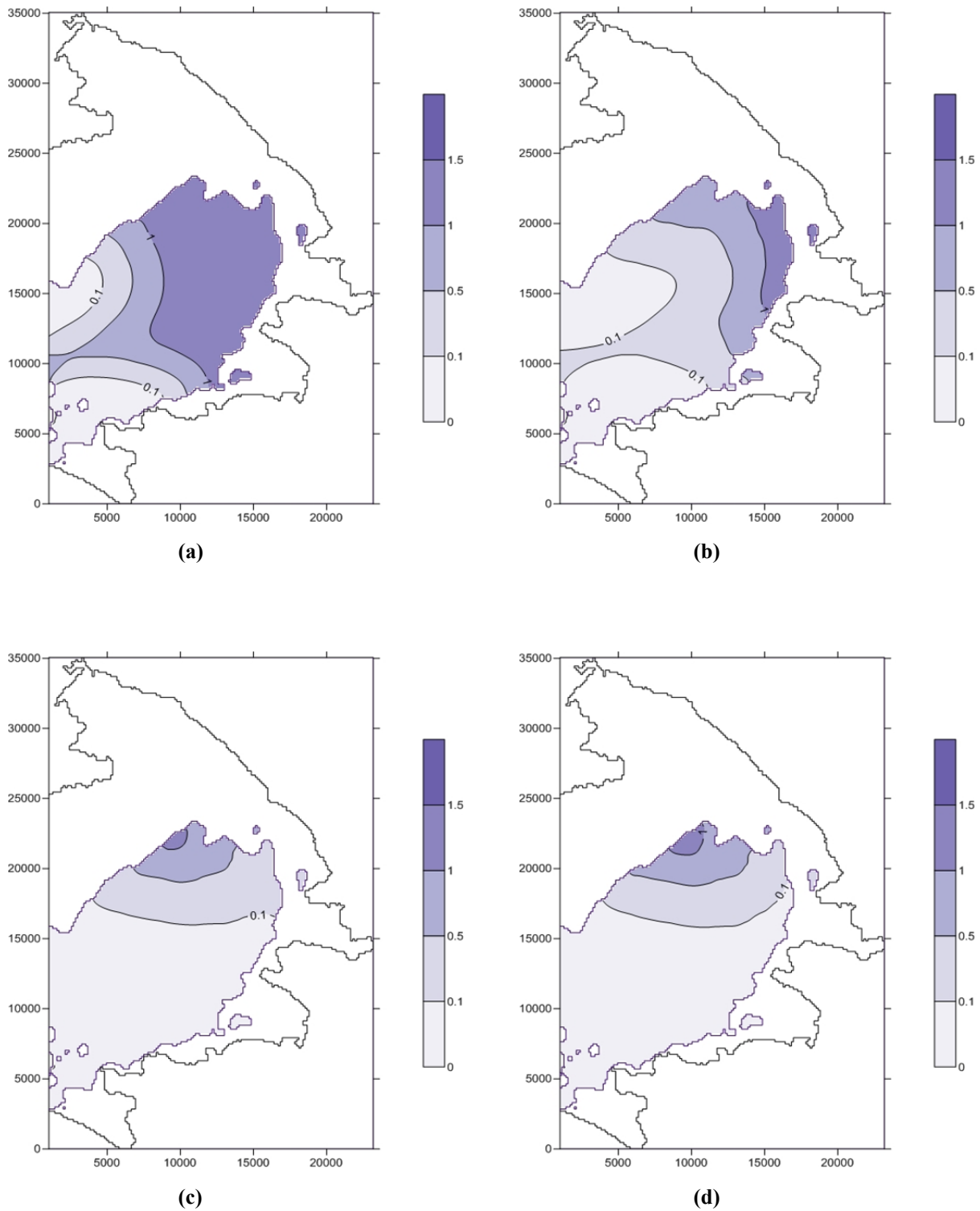
5.2.1.2 *Koncentracije živega srebra v vodi*

Z upadanjem koncentracij živega srebra v sedimentu se seveda povečujejo koncentracije v vodi, kar je lepo vidno na Sliki 31. Razlike so na prvi pogled manj očitne, kot pri sedimentu, saj se živo srebro, izločeno iz pornih vod, razporedi po celotnem vodnem stolpcu. Vpliv stratifikacije ni opazen. Opazna pa je motnja – posledica pomanjkljivosti robnega pogoja na odprtem robu, kjer se zaradi numeričnih vzrokov pokažejo zvišane koncentracije živega srebra v zgornjih slojih vode.

Zaradi cirkulacije vode, ki jo povzroča veter, se ob dnu ustvari tok, ki spodnji sloj vode pomika v nasprotni smeri delovanja vetra. Vodna masa ob dnu tako potuje od odprtega roba (izven območja modeliranja so koncentracije Hg v vodi enake nič) proti notranjosti in vzhodni obali zaliva, kjer se dviga proti gladini ("upwelling"). Dotok "čiste" vode, ki prodira proti notranjosti zaliva, je opazen tudi na Sliki 32.



Slika 31: Koncentracije Hg v površinskem sloju vode v ng/l po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.

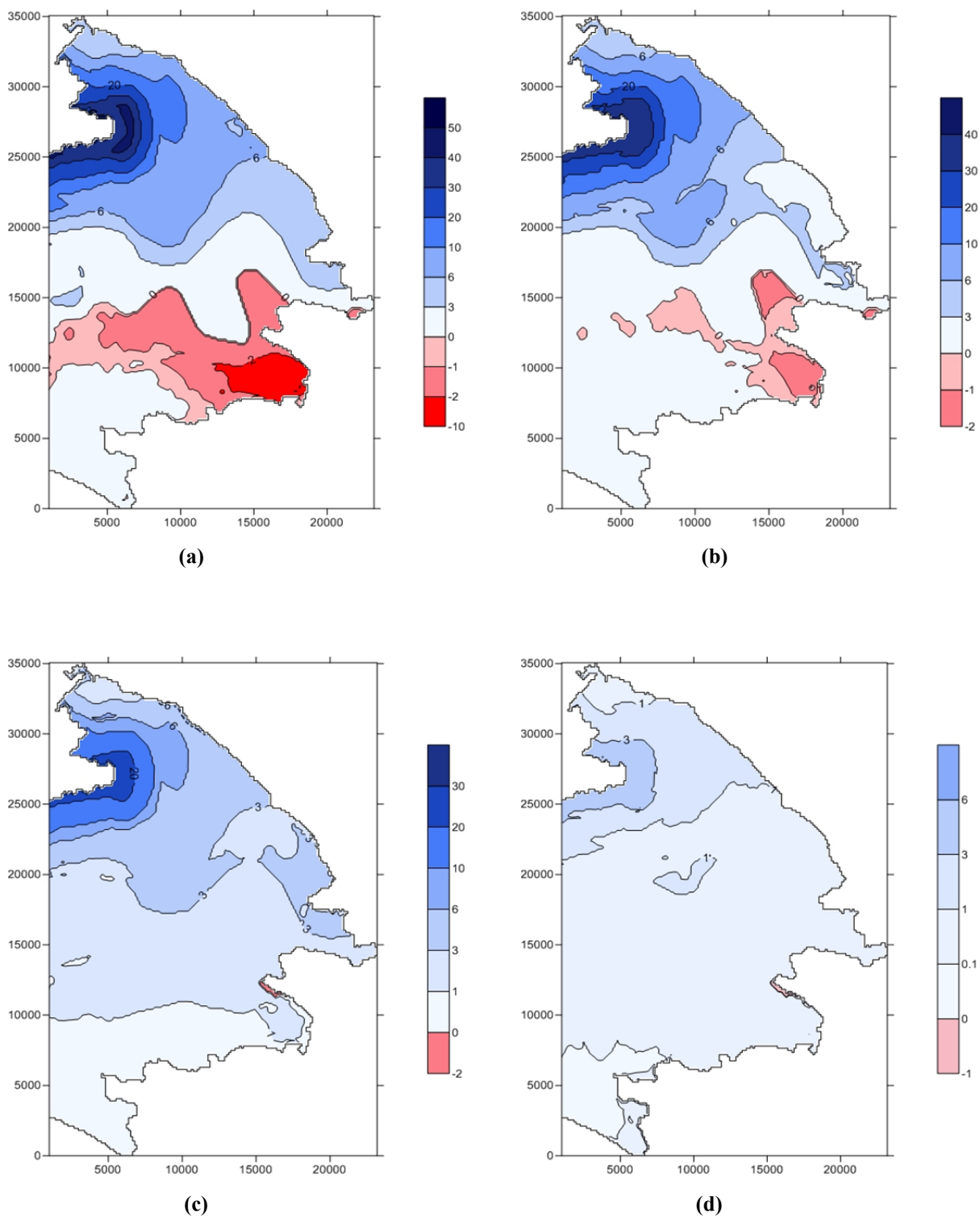


Slika 32: Koncentracije Hg v vodi v ng/l na globini 20 m po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.

5.2.1.3 *Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo*

Difuzijski tokovi so največji na območjih, kjer se zaradi razlike med koncentracijami živega srebra v sedimentu in v vodi pojavi največji gradient. V Tržaškem zalivu je območje največjega gradienta ob ustju Soče, saj so tam najvišje koncentracije živega srebra v sedimentu, ki za red velikosti presegajo koncentracije v vodi. Posledično se v tem delu zaliva tvorijo močni tokovi iz sedimenta v vodo. S časom se razlike v koncentracijah zmanjšajo, zaradi česar upadejo tudi difuzijski tokovi, ki so po 90-ih dneh ob izlivu Soče desetkrat manjši kot po prvih 5-ih dneh (Sliki 33a in 33d).

V južnem delu Tržaškega zaliva, kjer so koncentracije v pornih vodah bistveno nižje, pa se v podanih razmerah (prostorsko povprečne koncentracije Hg v vodnem stolpcu) pojavi tok iz vode v sediment. Ta območja so označena z rdečo barvo, smer toka pa je ponazorjena z negativnim predznakom. Difuzijski tokovi v sediment sčasoma zaradi zmanjšanja koncentracijskega gradienta prav tako upadajo, obenem pa se zmanjšuje tudi površina, na kateri se pojavljajo (Slika 33).

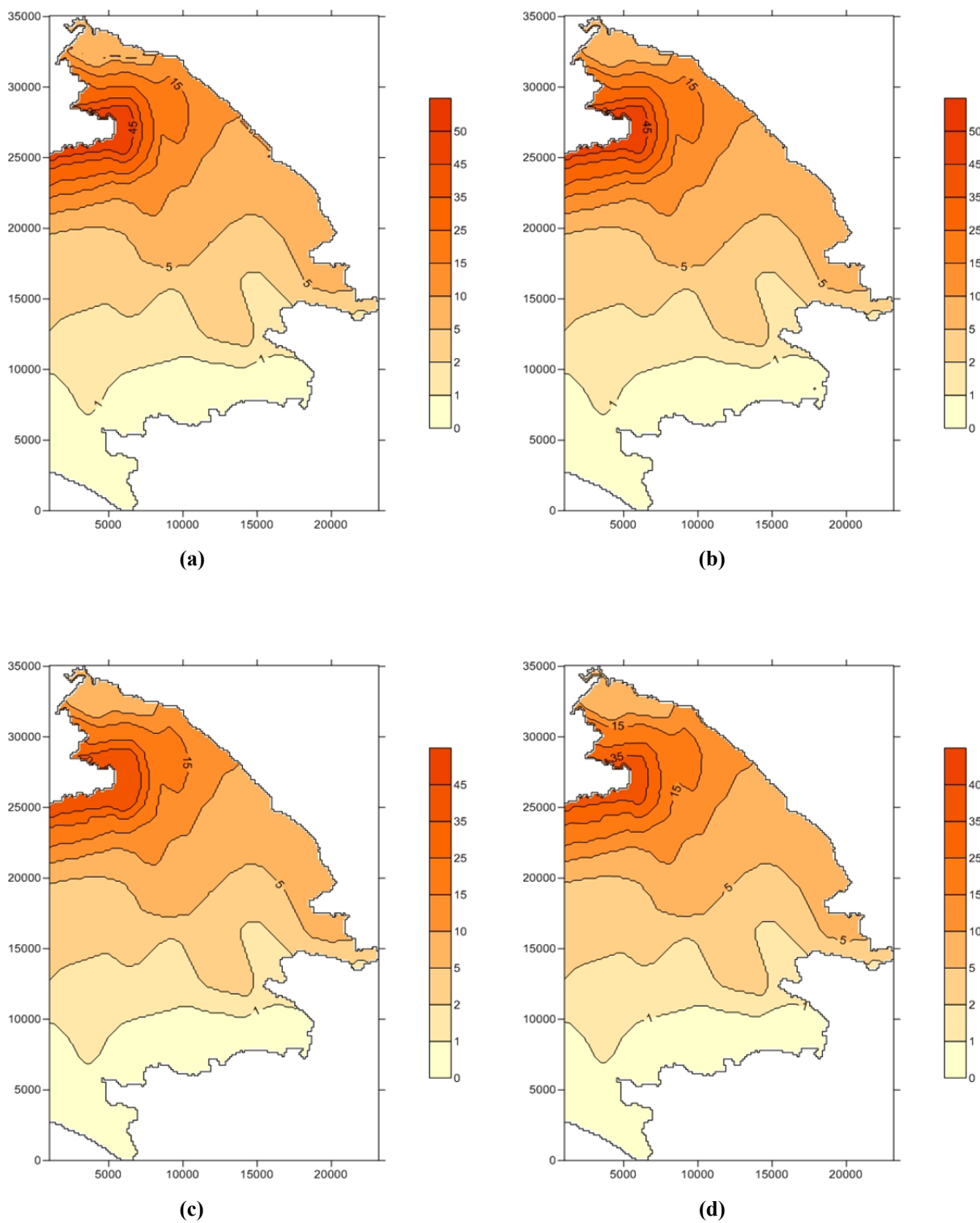


Slika 33: Difuzijski tokovi Hg med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.

5.2.2 Zima

5.2.2.1 *Koncentracije živega srebra v sedimentu*

Kljub temu, da so začetne koncentracije živega srebra v sedimentu pozimi precej višje kot poleti, so spremembe počasnejše, kar je v tem primeru posledica nižjih temperatur in manjšega difuzijskega koeficienta. Kot lahko razberemo s Slike 34, se v prvih 30-ih dneh razporeditev koncentracij po zalivu bistveno ne spremeni. Večje razlike so opazne po 90-ih dneh, ko koncentracije ob ustju Soče upadejo za približno 20 %, medtem ko v južnem delu zaliva ostajajo praktično nespremenjene (Slika 34d).



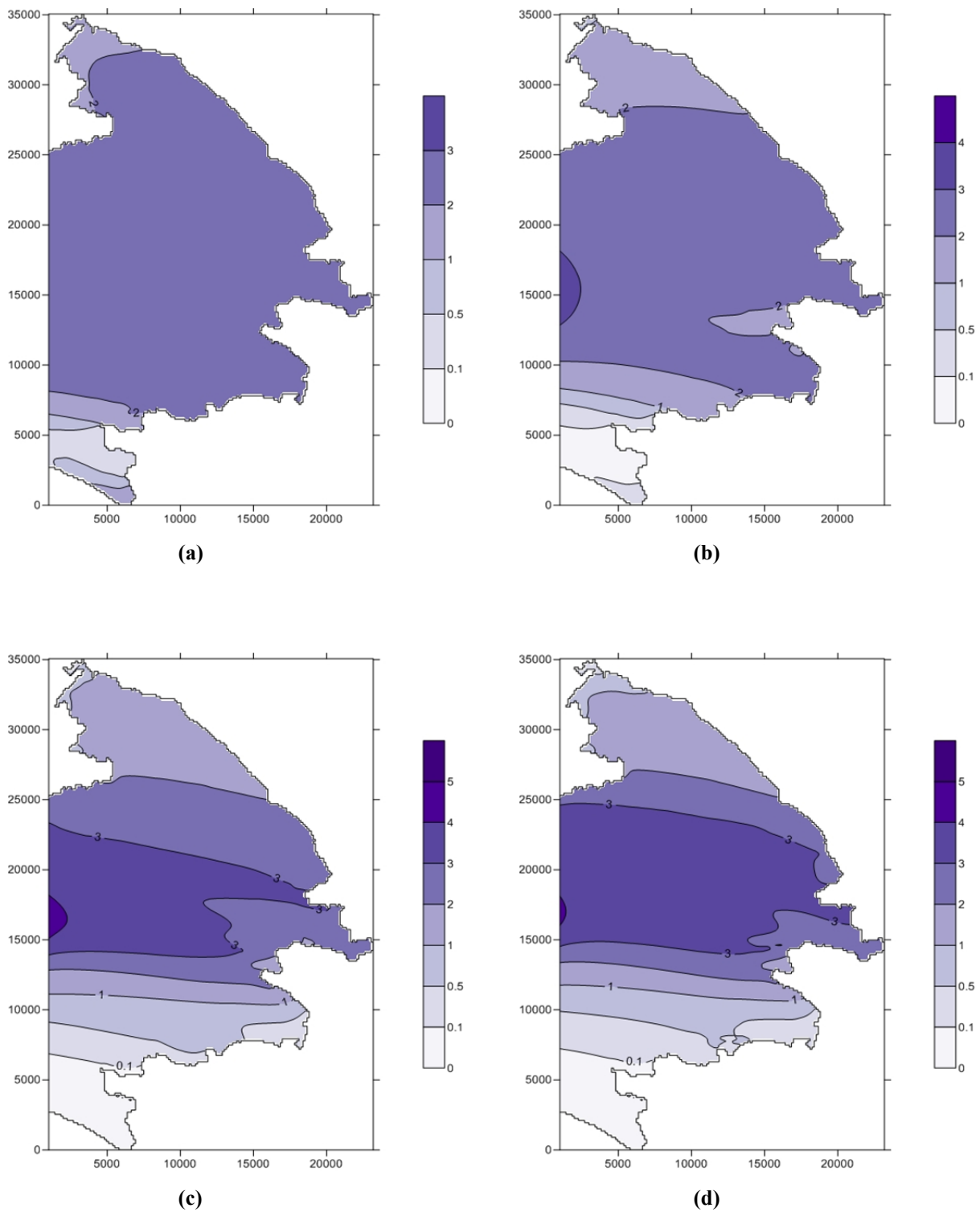
Slika 34: Koncentracije Hg v sedimentu v ng/l po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.

5.2.2.2 *Koncentracije živega srebra v vodi*

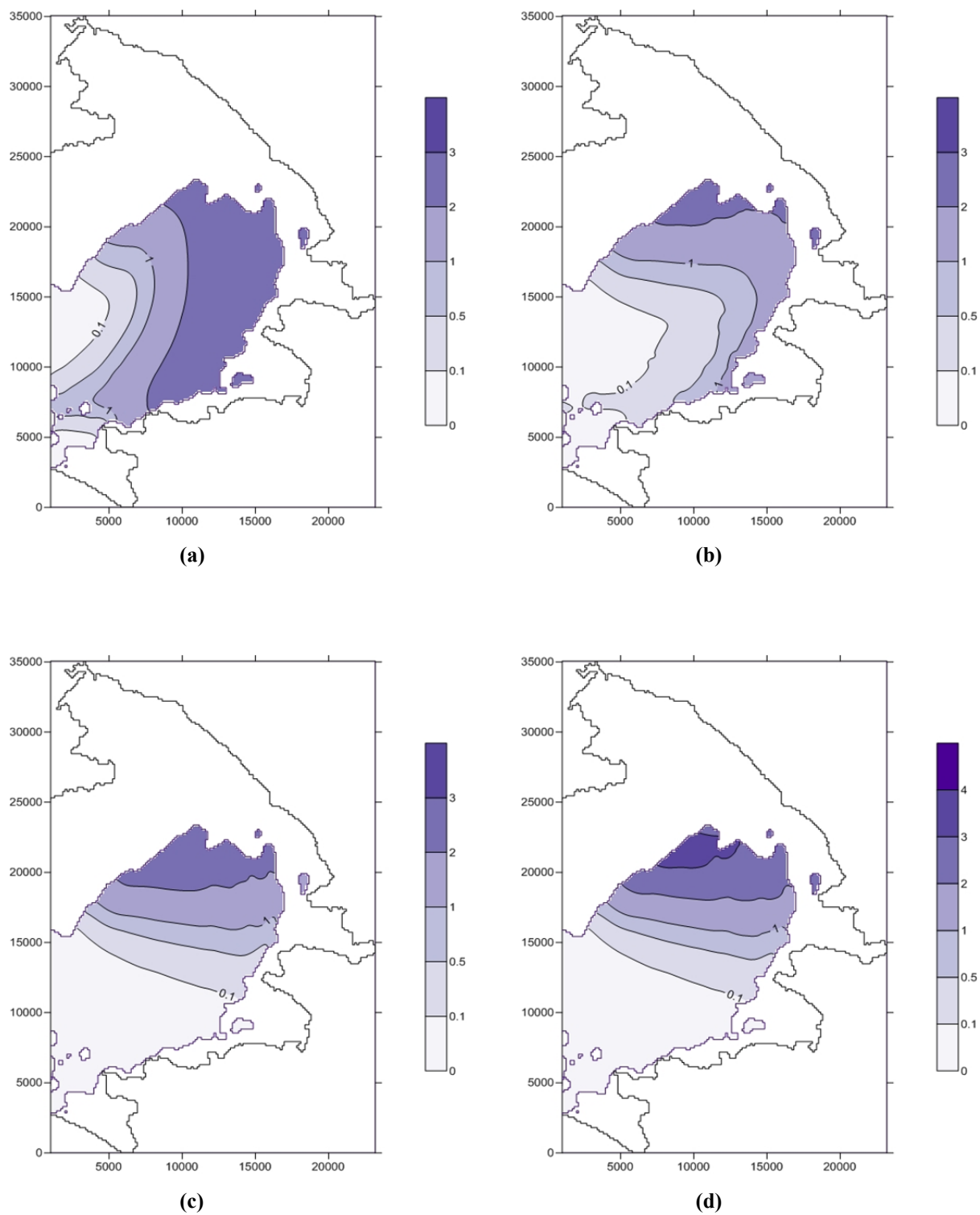
Tudi na Sliki 35 je opazno naraščanje koncentracij živega srebra v vodi. V primerjavi s poletjem so nekoliko višje, kar je pričakovan rezultat, saj so bile že izhodiščne vrednosti koncentracij v vodi višje, kot pri poletnih simulacijah.

Ponovno je opazen vpliv robnega pogoja na odprtem robu, ki je razmeroma slabo prepusten. Zaradi tega koncentracije v vodi niso najvišje na območju ob izlivu Soče, temveč v osrednjem delu in ob zahodnem robu Tržaškega zaliva. Robni pogoj predstavlja pomanjkljivost modela, ki jo bo potrebno v prihodnje odpraviti.

Na Sliki 36 je dobro viden pojav premikanja vodnih mas ob dnu v nasprotni smeri delovanja vetra. Opazno je tudi naraščanje koncentracij proti severnemu delu zaliva, kjer je v sedimentu tudi po 90-ih dneh še vedno prisotnega veliko več živega srebra, kot v južnem delu (Slika 36d) in vpliv dotoka vodnih mas prek odprtega roba zaliva, kar smo omenili že pri poletnih simulacijah.



Slika 35: Koncentracije Hg v površinskem sloju vode v ng/l po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.

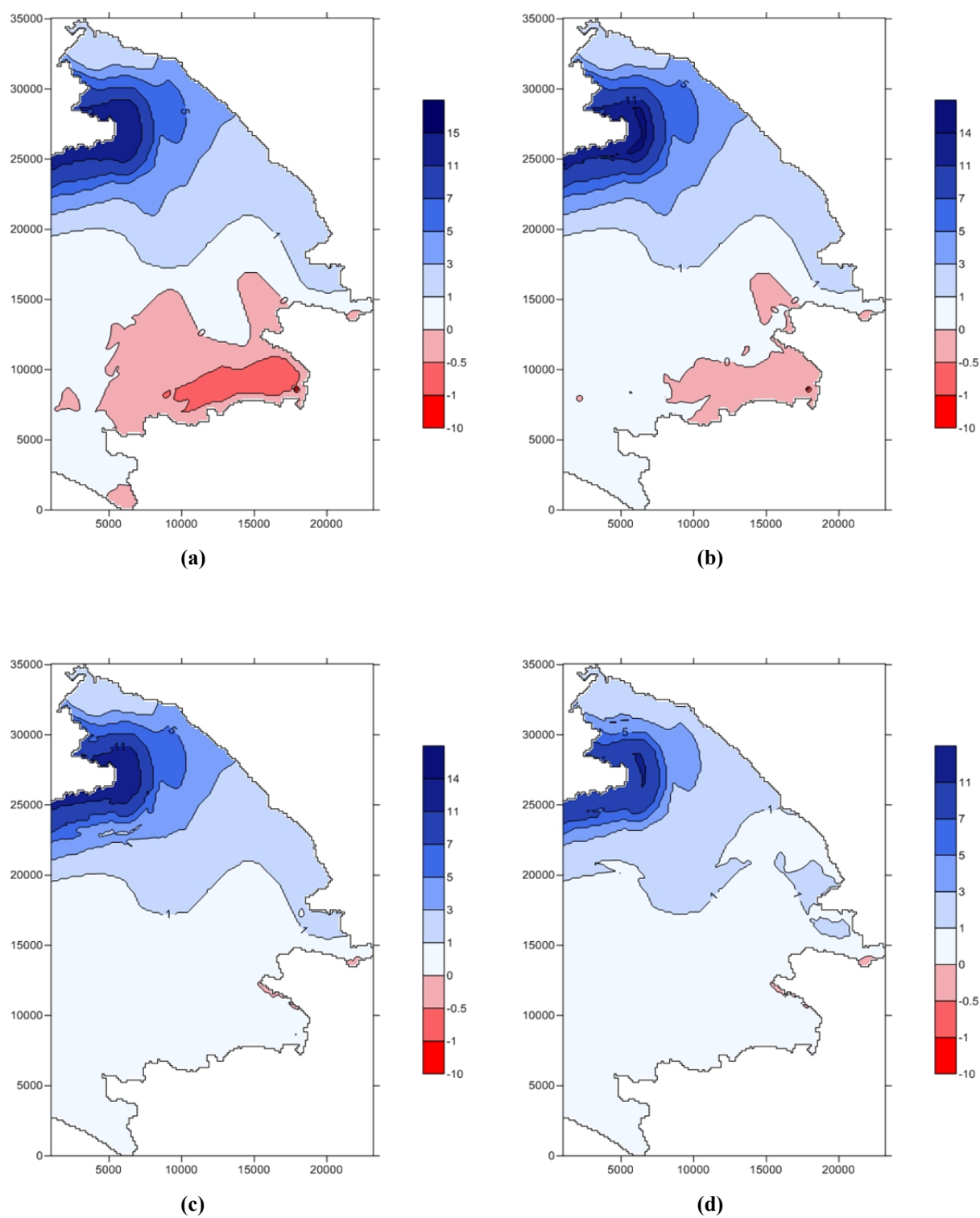


Slika 36: Koncentracije Hg v vodi v ng/l na globini 20 m po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.

5.2.2.3 *Difuzijski tokovi živega srebra med sedimentom in vodo*

Difuzijski tokovi iz sedimenta v vodo so po 5 dneh kar za 70 % manjši kot pri poletnih simulacijah (Slika 37a), vendar pa se zaradi počasnejšega upadanja gradienta ne zmanjšujejo tako hitro in tudi po 90-ih dneh ob ustju Soče še vedno znašajo $11 \text{ ng}/(\text{m}^2\text{dan})$, kar je dobrih 50 % več kot poleti (Slika 37d).

Enako kot pri poletnih simulacijah se tokovi iz vode v sediment ter površina, na kateri se pojavljajo, s časom zmanjšujejo. Le v eni točki tokovi ostajajo visoki, kar pa je zaradi majhne površine zanemarljivo.



Slika 37: Difuzijski tokovi Hg med sedimentom in vodo v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 5-ih (a), 10-ih (b), 30-ih (c) in 90-ih (d) dneh.

5.2.3 Primerjava rezultatov simulacij z meritvami in ocena masne bilance

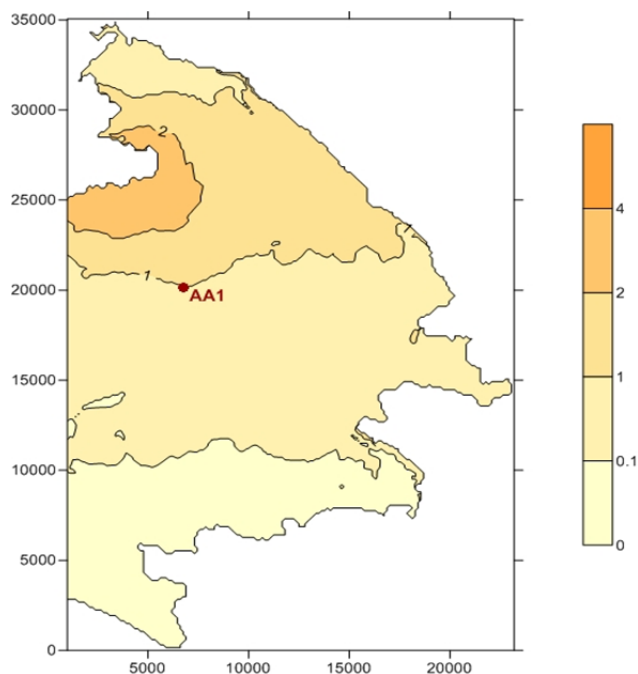
Za primerjavo rezultatov smo uporabili meritve koncentracij raztopljenega živega srebra v sedimentu, ki so jih v različnih letnih časih med letoma 1995 in 1996 opravili Covelli in sod. (1999). Meritve so bile izvedene v merski točki AA1, ki se nahaja v osrednjem delu zaliva. Rezultate 90-dnevne simulacije za poletje, ki se je začela z avgustom, smo primerjali z meritvijo v oktobru (Preglednica 7). Ker za april meritev ni bila opravljena, smo 90-dnevno simulacijo za zimo (začetek v februarju) primerjali s povprečno vrednostjo koncentracij, izmerjenih v februarju in maju, ki znaša 7 ng/l.

Preglednica 7: Izmerjene koncentracije raztopljenega živega srebra v površinskem sloju sedimenta v merski točki AA1 (Covelli in sod., 1999).

mesec	sept. '95	nov. '95	feb. '96	maj '96	julij '96	okt. '96
C [ng/l]	10	9	10	4	0	8

Na Slikah 38 in 39 so prikazani rezultati 90-dnevnih simulacij za poletje in zimo, označena pa je tudi točka AA1, v kateri so bile izvedene referenčne meritve. Glede na rezultate simulacije za poletne razmere znaša koncentracija živega srebra v točki AA1 po 90-ih dneh 1 ng/l, kar je sicer še v istem velikostnem razredu kot odgovarjajoča meritev v oktobru (8 ng/l), čeprav je vrednost, dobljena z modeliranjem, kar osemkrat manjša od izmerjene. Razlog za takšno razliko je najverjetneje neupoštevanje številnih dejavnikov, ki pomembno vplivajo na količino živega srebra v sedimentu. Mednje nedvomno sodi pritek Soče, v katero reka Idrija z območja nekdanjega rudnika živega srebra v Idriji prinaša z živim srebrom onesnažen material, ki nato s Sočo potuje v Tržaški zaliv. Velik vpliv na izmenjavo med sedimentom in vodo ima tudi resuspenzija, ki je izrazita predvsem v plitvih priobalnih območjih. Zaradi višjih temperatur, sončne radiacije in višje vsebnosti organskih snovi v morju se poleti intenzivneje odvijajo tudi procesi pretvorb živega srebra, kot npr. metilacija, demetilacija, redukcija in oksidacija (Korthals in Winfrey, 1987; Monperrus in sod., 2007a; Monperrus in sod., 2007b). Sezonsko nihanje temperatur vpliva tudi na bioturbacijo (Aller, 1977; Berner, 1980), zaradi prisotnosti različnih kemičnih komponent, ki so v posameznih letnih časih v

vodi zastopane v spremenljivih deležih, pa ni zanemarljiva niti vloga sorpcije, ki je prav tako nismo upoštevali pri modeliranju.

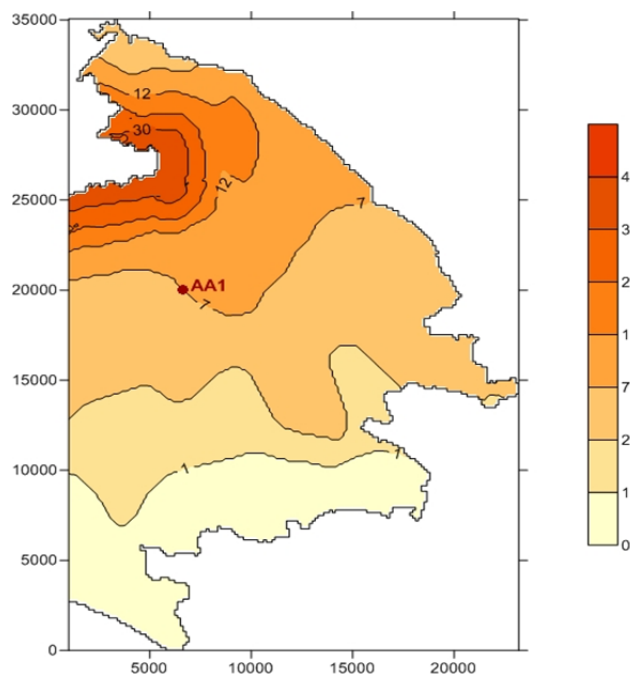


Slika 38: Koncentracija živega srebra v sedimentu v točki AA1 po 90-ih dneh v ng/l (poletne razmere).

Glede na to, da smo pri modeliranju upoštevali samo difuzijo, je presenetljivo, da se koncentracija živega srebra v točki AA1 za zimske razmere, izračunana z modelom PCFLOW3D, popolnoma ujema z vrednostjo, ki smo jo ocenili na podlagi podanih meritev (obe vrednosti znašata 7 ng/l). Tak rezultat je najbrž posledica dejstva, da so zimske razmere zaradi nižjih temperatur nekoliko bolj stabilne in nekateri izrazito sezonski procesi (bioturbacija, metilacija) niso tako intenzivni, kot poleti. Prav tako v obravnavanem obdobju najverjetneje ni prišlo do večjih vremenskih dogodkov (visokovodni val Soče, močne nevihte), ki bi zaradi povečane sedimentacije ali resuspenzije bistveno spremenili sliko koncentracij v površinskem sloju sedimenta, zaradi česar je difuzija predstavljala glavni mehanizem sproščanja živega srebra iz sedimenta.

Seveda ne moremo trditi, da je naša predpostavka o koncentraciji živega srebra v točki AA1 za mesec april pravilna, saj koncentracije v sedimentu precej nihajo glede na posamezne mesece, v katerih so bile opravljene meritve (Preglednica 7). Za primerjavo rezultatov in modeliranje samo bi potrebovali podatke o meritvah (vsaj) za vsak mesec v letu, ki pa jih do

sedaj ni bilo mogoče pridobiti, zato smo primerjavo izvedli z ocenjeno vrednostjo, ki v tem primeru predstavlja edino alternativo merjenim koncentracijam.



Slika 39: Koncentracija živega srebra v sedimentu v točki AA1 po 90-ih dneh v ng/l (zimske razmere).

Po ocenah Covellija in sod. (1999) naj bi se skupno iz sedimenta v Tržaškem zalivu sprostil približno 400 kg celokupnega raztopljenega živega srebra na leto. Ta ocena je bila opravljena na podlagi meritev z bentoško komoro v eni sami točki Tržaškega zaliva (AA1), vendar pa so lahko tokovi izmerjeni z bentoško komoro precenjeni (Covelli in sod., 1999). Vprašljivo pa je tudi posplošenje vrednosti iz ene točke na celotno območje zaliva, saj se koncentracije živega srebra ob ustju Soče od koncentracij v južnem delu zaliva razlikujejo kar za 3 rede velikosti (Covelli in sod., 2001).

Glede na meritve v točki AA1 so bili v okviru istega dela določeni tudi difuzijski tokovi, ki k ocenjeni količini živega srebra, ki se sprosti iz sedimenta, po navedbah avtorjev prispevajo manj kot 1 % (Covelli in sod., 1999), kar znaša 2 kg živega srebra na leto, če vrednosti iz točke AA1 spet privzamemo za celoten zaliv. Količina, ki smo jo izračunali iz rezultatov simulacij pa je še nekoliko nižja (približno 0,5 kg/leto). Vzrok za razhajanje med obema vrednostima je lahko prav posploševanje meritev v eni sami točki na celotno obravnavano območje v primeru podatkov iz omenjenega dela, na rezultate simulacij pa je nedvomno

vplivalo neupoštevanje lateralnih difuzijskih tokov, sorpcije, pretvorb živega srebra in izmenjave živega srebra med vodo in zrakom. Kljub temu pa ujemanje v okviru faktorja 4 pri tovrstnih izračunih še vedno smatramo kot dober rezultat.

6 ZAKLJUČKI

Tridimenzionalni nestacionarni nelinearni baroklini matematični model PCFLOW3D smo nadgradili z enačbami za določanje difuzijskih tokov živega srebra med sedimentom in vodo na osnovi koncentracij živega srebra v pornih vodah sedimenta in v sloju vode ob dnu. Opravili smo verifikacijo modela in občutljivostno analizo, s katero smo ovrednotili vpliv vseh pomembnih parametrov (difuzijski koeficient, poroznost sedimenta, koncentracije Hg v sedimentu in vodi, debelina aktivnega sloja sedimenta in debelina kontaminiranega sedimenta) na izmenjavo živega srebra med vodo in sedimentom zaradi difuzije. Rezultate simulacij, izvedenih pri verifikaciji in občutljivostni analizi, smo primerjali s kontrolnimi izračuni v Excelu. Dosegli smo zelo dobro ujemanje, zato smo nadgradnjo modela smatrali kot uspešno.

Simulacije, opravljene pri občutljivostni analizi, so pokazale, da je za točnost računa pomembna pravilna izbira vsakega posameznega parametra, najbolj občutljivo pa je določanje difuzijskega koeficienta. Difuzijski koeficient je namreč edina količina, ki je izračunana v odvisnosti od temperature, zaradi česar se njegova vrednost spreminja skladno s sezonskim nihanjem temperatur vode. Posledično se lahko difuzijski koeficient pri različnih letnih časih razlikuje tudi za red velikosti, kar močno vpliva na velikost difuzijskih tokov.

To se je pokazalo tudi pri simulacijah izmenjave živega srebra med pornimi vodami sedimenta in vodo v Tržaškem zalivu. Simulacije so bile izvedene za obdobja 5-ih, 10-ih, 30-ih in 90-ih dni za poletne in zimske razmere. Pri tem smo upoštevali značilne sezonske vrednosti temperatur, slanosti in vetra za posamezno sezono. Za temperaturo in slanost smo za poletje uporabili podatke za mesec avgust, za zimo pa podatke za mesec februar. Vpliv temperature smo upoštevali tudi pri določanju difuzijskega koeficienta, ki se za zimo in poletje razlikuje za red velikosti. Koncentracije živega srebra v sedimentu smo določili iz razpoložljivih podatkov o porazdelitvi živega srebra v površinskem sloju sedimenta v Tržaškem zalivu (Covelli in sod., 2001) in sezonskih meritvah v merski točki AA1 (Covelli in sod., 1999), s katerimi smo tudi primerjali rezultate simulacij. Ker pa meritve niso bile

opravljene za vse mesece, smo vrednosti v manjkajočih mesecih določili s povprečenjem koncentracij dveh zaporednih meritev.

Rezultate simulacij za 90 dni smo za poletje primerjali z meritvami v mesecu oktobru, za zimo pa s povprečno vrednostjo koncentracij, izmerjenih v februarju in maju. Izračunana koncentracija živega srebra v točki AA1 za zimske razmere se popolnoma ujema z ocenjeno vrednostjo za mesec april. Med rezultati 90-dnevne simulacije za poletne razmere in meritvijo v mesecu oktobru je prišlo do večjega odstopanja, vendar sta obe vrednosti še vedno znotraj istega velikostnega razreda.

Določili smo tudi količino živega srebra, ki se glede na rezultate simulacij z difuzijskimi tokovi v enem letu izloči iz sedimenta. Dobljena vrednost znaša približno 0,5 kg in je 4x manjša od količine, določene na osnovi difuzijskih tokov, objavljenih v literaturi (Covelli in sod., 1999) in zanemarljiva v primerjavi s celotno količino živega srebra, ki se po ocenah Covellija in sod. (1999) in Širce (1996; in sod., 1999b) sprosti iz sedimenta v enem letu (približno 400 kg).

Izračunani difuzijski tokovi torej predstavljajo le majhen del živega srebra, ki se tekom leta sprosti iz sedimenta v Tržaškem zalivu. Kljub temu dopolnitve modela predstavljajo pomemben napredek pri modeliranju izmenjave onesnažil med sedimentom in vodo, saj lahko na ta način ločimo posamezne procese, ki prispevajo k visokim koncentracijam v vodi in posebej ovrednotimo pomen difuzije pri izhajanju živega srebra iz sedimenta.

Vsekakor pa bi bilo potrebno v bodoče pri modeliranju upoštevati tudi ostale procese (resuspenzijo, prtok Soče, pretvorbe živega srebra, izmenjavo med vodo in zrakom, sorpcijo, bioturbacijo in lateralno difuzijo) v povezavi s sezonskim nihanjem temperature in nestacionarnostjo hidrodinamičnih količin. Za takšne račune bi potrebovali veliko število ustreznih vhodnih podatkov o sezonskih (mesečnih, tedenskih...) vrednostih posameznih parametrov in koncentracij živega srebra v vodi in sedimentu, kar pomeni, da bi bilo potrebno meritve izvajati v določenih časovnih intervalih na istih merskih točkah. Na oceanografski boji Piran sicer potekajo redne meritve hitrosti in smeri vetra, vetrnih sunkov nad morsko gladino, temperature in vlažnosti zraka, temperature vode na površini in na dnu, morskih

tokov na različnih globinah, slanosti morja ter višine, periode in smeri valov, vendar pa podatki zaradi lokacije boje niso reprezentativni za celoten zaliv. Prav tako se v rednih intervalih na istih lokacijah ne merijo koncentracije živega srebra v pornih vodah in vodnem stolpcu.

Na splošno se meritve koncentracij Hg zaradi zahtevnosti in visoke cene ne izvajajo pogosto, čeprav predstavljajo ključen podatek za modeliranje. Nekaj meritev je bilo kljub temu izvedenih v okviru programa MIRACLE, vendar doslej rezultati raziskave še niso bili objavljeni in niso na voljo širši javnosti. Tudi v okviru projekta HYDRONET je predvideno izvajanje monitoringa več okoljskih parametrov v Tržaškem zalivu, med katerimi naj bi bile tudi koncentracije živega srebra. Ko bodo podatki iz obeh projektov na voljo, bo mogoče ponoviti opravljene simulacije izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo in nadgraditi delo, predstavljeno v tej diplomski nalogi.

7 VIRI

Aller, R. C. 1977. The influence of macrobenthos on chemical diagenesis of marine sediments. Ph. D. dissertation, Yale University, Connecticut: 600 str.

Atkins, P. W. 1978. Physical Chemistry. W. H. Freeman and Co., San Francisco: 1018 str.

Baeyens, W., Meuleman, C., Muhaya, B., Leermakers, M. 1998. Behaviour and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). *Hydrobiologia*, 366: 63–79.

Barkay, T. 2011. Microbial Mercury Methylation: Historical Perspectives, Current Understandings, and Future Directions. V: Proceedings 11th Int. Conf. ICMGP, July 24-29, 2011, Halifax, Canada: 21 str.

Berner, R. A. 1980. Early Diagenesis, A Theoretical Approach. Princeton University Press. Princeton, New York: 244 str.

Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. 1960. Transport Phenomena. Wiley, New York: 780 str.

Boudreau, B. P. 1996. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 3139–3142.

Brambati, A., 1968. Mixing and settling of fine terrigenous material (<16 μm) in the Northern Adriatic Sea between Venice and Trieste. *Studi Trentini di Scienze Naturali*, sez. A 45, 2: 103–117.

Brambati, A. 1997. Metalli pesanti nelle Lagune di Marano e Grado. Piano di studi finalizzato all'accertamento della presenza di eventuali sostanze persistenti nelle Lagune di Grado e

Marano e al loro risanamento. Ed. Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia. Trieste, Direzione Regionale dell'Ambiente, Servizio dell'Idraulica: 175 str.

Brambati, A. in Venzo, G. A. 1967. Recent sedimentation in the Northern Adriatic Sea between Venice and Trieste. *Studi Trentini di Scienze Naturali*, sez. A 44, 1: 202–274.

Brambati, A., Ciabatti, M., Fanzutti, G. P., Marabini, F., Marocco, R. 1988. Carta sedimentologica dell' Adriatico settentrionale, 1: 250000. Consiglio nazionale delle Ricerche.

Bussani, M., Princi, M. 1979. Mercurio nel Golfo di Trieste. *Bollettino dei Chimici dell'Unione Italiana dei Laboratori Provinciali* 52: 224–237.

Clark, M. M. 1996. *Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists*. New York, John Wiley & Sons, Inc.: 559 str.

Coquery, M., Cossa, D., Sanjuan, J. 1997. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Marine Chemistry* 58: 213–227.

Cossa, D., Martin, J. M. 1991. Mercury in the Rhone delta and adjacent marine areas. *Marine Chemistry* 36: 291–302.

Cossa, D., Coquery, M. 2005. The Mediterranean mercury anomaly, a geochemical or a biological issue. *The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 5K*. Berlin, Springer: 121–130.

Covelli S., Faganeli J., Horvat M., Brambati A. 1999a. Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48: 415–428.

Covelli S., Horvat M., Faganeli J., Planinc R., Brambati A. 1999b. Dynamics of mercury contamination in coastal sediments as a result of a long-term cinnabar mining activity – Gulf

of Trieste, northern Adriatic Sea. V: 5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 23-28 May 1999, Rio de Janeiro, Book of Abstracts: 549 str.

Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A. 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity – Gulf of Trieste, northern Adriatic sea. *Applied Geochemistry* 16: 541–558.

Černe, K. 2009. Toksikologija (težkih) kovin. *Medicinski razgledi* 48: 83–100.

Četina, M., Rajar, R., Širca, A., Žagar, D. 1999. PCFLOW3D: user's Manual, Version 2.1. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Hidrotehnična smer: 296 str.

Četina, M., Rajar, R., Povinec, P., 2000. Modelling of circulation and dispersion of radioactive pollutants in the Japan Sea. *Oceanologica Acta* 23, 7: 819–836.

Deželjin, D. 2001. Oceanografska postaja Piran kot del sistema varne obalne plovbe. Diplomaska naloga, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za pomorstvo in promet: 48 str.

Dorić, E. 2007. Možnosti uporabe modela MIKE 3 v Tržaškem zalivu. Seminarska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Vodarstvo in komunalno inženirstvo: 90 str.

Dorić, E. 2008. Primerjava modelov MIKE 3 in PCFLOW3D za simulacije hidrodinamike v Tržaškem zalivu. Diplomaska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Vodarstvo in komunalno inženirstvo: 76 str.

Faganeli, J., Planinc, R., Pezdič, J., Smodiš, B., Stegnar, P., Ogorelec, B. 1991. Marine geology of the Gulf of Trieste – northern Adriatic: Geochemical aspects. *Marine Geology* 99: 93–108.

Faganeli, J., Horvat, M., Covelli, S., Fajon, V., Logar, M., Lipej, L., Čermelj, B. 2003. Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste – northern Adriatic Sea. *Science of the Total Environment* 304: 315–326.

Ferrara, R., Maserti, B. E. 1992. Mercury concentration in the water, particulate matter, plankton and sediment of the Adriatic Sea. *Marine Chemistry* 38: 237–249.

Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R. 2007. Marine Biogeochemical Cycling of Mercury. A review. *Chemical Reviews* 107: 641–662.

Gårdfeldt, K., Sommar, J., Ferrara, R., Ceccarini, C., Lanzillotta, E., Munthe, J., Wängberg, I., Lindqvist, O., Pirrone, N., Sprovieri, F., Pesenti, E., Strömberg, D. 2003. Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment* 37, 1: 73–84.

Gobeil, C., Cossa, D. 1993. Mercury in Sediments and Sediment Pore Water in the Laurentian Trough. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50: 1794–1800.

Gobeil, C., MacDonald, R. W., Smith, J. N. 1999. Mercury profiles in sediments of the Arctic Ocean basins. *Environmental Science and Technology* 33: 4194–4198.

Harms, I. H. 1997. Water mass transformation in the Barents Sea – application of the Hamburg Shelf Ocean Model (HamSOM). *ICES Journal of Marine Science* 54: 351–365.

Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., Logar, M., Mandić, V., Rajar, R., Širca, A., Žagar, D. 1999. Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. *Science of the Total Environment*, 237/238: 43–56.

HydroNet, Floating Sensorised Networked Robots for Water Monitoring. 2011. <http://www.hydronet-project.eu> (pridobljeno 15. 7. 2011).

Hylander, L. D., Meili, M. 2003. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Science of the Total Environment* 304: 13–27.

Korthals, E. T., Winfrey, M. R. 1987. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an Oligotrophic lake. *Applied and Environmental Microbiology* 53, 10: 2397–2404.

Kovšca, J. 2007. Dopolnitve modela PCFLOW3D za simulacijo tokov in širjenja polutantov. Diplomaska naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 135 str.

Koutitas, C., O'Connor, B. 1980. Modeling three-dimensional wind induced flows. *Journal of the Hydraulics Division*, 106: 1843–1865.

Laurier, F. J. G., Cossa, D., Gonzalez, J. L., Breviere, E., Sarazin, G. 2003. Mercury transformations and exchanges in a high turbidity estuary: The role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 3329–3345.

Leermakers, M., Galletti, S., De Galan, S., Brion, N., Baeyens, W. 2001. Mercury in the Southern North Sea and Scheldt estuary. *Marine Chemistry* 75: 229–248.

Lick, W. 2009. *Sediment and Contaminant Transport in Surface Waters*. IWA Publishing, ZDA, CRC Press. 398 str.

Lin, B., Falconer, R. A. 1996. Numerical modelling of three-dimensional suspended sediment for estuarine and coastal waters. *Journal of Hydraulic Research, IAHR* 34, 4: 435–455.

Magos, L. 1997. Physiology and toxicology of mercury, V: Metal ions in biological systems, 34. Mercury and its effects on environment and biology. Sigel A., Sigel H. (eds.). New York, Basel, Hong Kong, Marcel Dekker, str. 321–360.

Martinčič, U. 2011. Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo. Seminarska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Vodarstvo in komunalno inženirstvo: 83 str.

Matthiesen, H. 1998. Phosphate release from marine sediments: by diffusion, advection and resuspension. Ph.D. Thesis. Faculty of Natural Sciences, Aarhus University, Denmark: 156 str.

The MIRACLE Project: an Interdisciplinary Research on Mercury in the Marano & Grado Lagoon. 2011.

<http://www.geoscienze.units.it/mercurilab/miracle.html> (pridobljeno: 12. 4. 2011).

Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Leynaert, A., Huonnic, P., Donard, O. F. X. 2007a. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107: 49–63.

Monperrus, M., Tessier, E., Point, D., Vidimova, K., Amouroux, D., Guyoneaud, R., Leynaert, A., Grall, J., Chauvaud, L., Thouzeau, G., Donard, O. F. X. 2007b. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau Lagoon: 2. Evaluation of mercury methylation potential in both surface sediment and the water column, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72: 485–496.

Ogorelec, B., Mišič, M., Faganeli, J. 1991. Marine geology of the Gulf of Trieste – northern Adriatic: Sedimentological aspects. *Marine Geology* 99: 79–92.

Ogrin, D. 1995. Podnebje Slovenske Istre. Koper: Zgodovinsko društvo za južno Primorsko: 381 str.

Ogrinc, N., Monperrus, M., Kotnik, J., Fajon, V., Vidimova, K., Amouroux, D., Kocman, D., Tessier, E., Žižek, S., and Horvat, M. 2007. Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107: 31–48.

Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia (RAFVG). 1985. Piano di risanamento del bacino idrografico delle acque marittime costiere. SEADATA-T.E.I., Rapporto conclusivo. Direzione regionale dei lavori pubblici: 173 str.

Rajar, R., Četina, M. 1997. Hydrodynamic and Water Quality Modelling: An Experience. *Ecological Modelling* 101: 195–207.

Rajar, R., Širca, A. 1998. Three-Dimensional Modelling of Thermal Pollution of the River Sava and its Reservoirs. V: Holz, K. P., Bechteler, W., Wang, S. S. Y., Kawahara, M. (Eds.), *Advances in Hydro-science and Engineering. Proc. of 3rd int. Conf. on Hydroscience and Engineering*, Aug. 31 – Sept. 3, Cottbus, Germany: 123 str.

Rajar, R., Četina, M., Širca, A., 1997. Hydrodynamic and Water Quality Modelling: Case Studies. *Ecological Modelling* 101: 209–228.

Rajar, R., Žagar, D., Širca, A., Horvat, M. 2000. Three-dimensional modelling of mercury cycling in the Gulf of Trieste. *Science of the Total Environment* 260: 109–123.

Rajar, R., Žagar, D., Četina, M., Akagi, H., Yano, S., Tomiyasu, T., Horvat, M. 2004. Application of three-dimensional mercury cycling model to coastal seas. *Ecological Modelling* 171: 139–155.

Rajar, R., Četina, M., Horvat, M., Žagar, D. 2007. Mass balance of mercury in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107: 89–102.

Ramšak, V. 2007. Simulacija izmenjave živega srebra med vodo in zrakom s 3-D modelom PCFLOW3D v Tržaškem zalivu. *Diplomska naloga*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 120 str.

Širca, A. 1992. Modeliranje transporta polutantov po metodi sledenja delcev. *Magistrska naloga*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 87 str.

Širca, A. 1996. Modeliranje hidrodinamike in transporta živosrebrovih spojin v Tržaškem zalivu. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 164 str.

Širca, A., Rajar, R. 1997. Modelling the effect of wind on average circulation and long-term pollutant dispersion in the Gulf of Trieste. *Acta Adriatica* 38, 2: 45–59.

Širca, A., Rajar, R., Harris, R., Horvat, M. 1999a. Mercury transport and fate in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic) – a twodimensional modelling approach. *Environmental Modelling and Software* 14: 645–655.

Širca, A., Horvat, M., Rajar, R., Covelli, S., Žagar, D., Faganeli, J., 1999b. Estimation of mercury mass balance in the Gulf of Trieste. *Acta Adriatica* 40, 2: 75–85.

Ullman, W. J., Aller, R. C. 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnology and Oceanography* 27, 3: 552–556.

Van Rijn, L. C. 1990. Principles of Fluid Flow and Surface Waves in Rivers, Estuaries, Seas and Oceans. Aqua Publications, Amsterdam: 335 str.

Van Rijn, L. C. 1993. Principles of sediment transport in rivers, estuaries and coastal seas, Aqua publications, Amsterdam.

Wanninkhof, R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research* 97: 7373–7382.

Žagar, D. 1994. Matematični model za simuliranje razlitja nafte na morju in njegova aplikacija. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 67 str.

Žagar, D. 1999. Razvoj in aplikacija tridimenzionalnega modela za simulacijo transporta in procesov pretvorb živega srebra v Tržaškem zalivu. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 113 str.

Žagar, D., Rajar, R., Širca, A., Horvat, M., Četina, M. 2001. Dolgotrajna 3D simulacija transporta in disperzije živega srebra v Tržaškem zalivu - Long-Term 3D Simulation of the Transport and Dispersion of Mercury in the Gulf of Trieste. *Acta hydrotechnica* 19, 30: 25–43.

Žagar, D., Petkovšek, G., Rajar, R., Sirnik, N., Horvat, M., Voudouri, A., Kallos, G., Četina, M. 2007. Modelling of mercury transport and transformations in the water compartment of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107: 64–88.