

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Sušnik, J., 2015. Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo v lagunah Grado in Marano. Diplomaska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Žagar, D.): 69 str.

Datum arhiviranja: 21-07-2015

University
of Ljubljana

Faculty of
Civil and Geodetic
Engineering



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Sušnik, J., 2015. Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo v lagunah Grado in Marano. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Žagar, D.): 69 p.

Archiving Date: 21-07-2015

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



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

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI
PROGRAM GRADBENIŠTVO
HIDROTEHNIČNA SMER

Kandidat:

JAKA SUŠNIK

**IZMENJAVA ŽIVEGA SREBRA MED SEDIMENTOM IN
VODO V LAGUNAH GRADO IN MARANO**

Diplomska naloga št.: 3441/HS

**MERCURY FLUXES BETWEEN SEDIMENT AND
WATER IN THE GRADO AND MARANO LAGOONS**

Graduation thesis No.: 3441/HS

Mentor:

izr. prof. dr. Dušan Žagar

Predsednik komisije:

izr. prof. dr. Janko Logar

Član komisije:

doc. dr. Peter Lipar

izr. prof. dr. Marijan Žura

Ljubljana, 18. 06. 2015

STRAN ZA POPRAVKE, ERRATA

Stran z napako	Vrstica z napako	Namesto	Naj bo
-----------------------	-------------------------	----------------	---------------

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani Jaka Sušnik izjavljam, da sem avtor diplomske naloge z naslovom »Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo v lagunah Grado in Marano«.

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

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v digitalnem repozitoriju.

Ljubljana, 25.5.2015

Jaka Sušnik

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	543.3(450)(043.2)
Avtor:	Jaka Sušnik
Mentor:	izr. prof. dr. Dušan Žagar
Naslov:	Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo v lagunah Grado in Marano
Tip dokumenta:	diplomska naloga – univerzitetni študij
Obseg in oprema:	69 str., 38 pregl., 78 sl., 15 en.
Ključne besede:	živo srebro, izmenjava, sediment, difuzijski tokovi, model PCFLOW3D, laguni Grado in Marano

Izveček

Laguni Grado in Marano v Italiji spadata med najbolj onesnaženi območji z živim srebrom na svetu, saj je v sedimentu nakopičeno kar 251 ton te težke kovine. Živo srebro v veliki meri vpliva na zdravje ljudi, zato smo se v diplomski nalogi osredotočili na modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo zaradi vpliva difuzije s tridimenzionalnim nestacionarnim nelinearnim baroklinim matematičnim modelom PCFLOW3D. Nadgradnjo modela smo izvedli z upoštevanjem časovne in prostorske nestacionarnosti koncentracij celokupnega živega srebra v pornih vodah sedimenta in v sloju vode tik ob dnu, saj smo imeli na razpolago podatke na treh merilnih mestih na obravnavanem območju (MB, MC in BAR). Na točnost izračunov bistveno vpliva pravilna izbira vsakega posameznega parametra. Simulacije so bile izvedene za zimske, spomladanske in poletne razmere za obdobje enega, 10 in 30 dni ter za celotno časovno obdobje med meritvami. Izvedena je bila primerjava rezultatov simulacij z razpoložljivimi meritvami v lagunah Grado in Marano. Z modelom PCFLOW3D izračunana količina živega srebra, ki se v enem letu z difuzijskimi tokovi izloči iz sedimenta v morje, je za 10 % manjša od količine, ki je objavljena v literaturi, zato nadgradnjo modela smatramo kot uspešno. Diplomaska naloga prispeva k boljšemu razumevanju kroženja živega srebra v priobalnem morju severnega Jadrana.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC: 543.3(450)(043.2)
Author: Jaka Sušnik
Supervisor: Assoc. Prof. Dušan Žagar, Ph.D
Title: Mercury fluxes between sediment and water in the Grado and Marano Lagoons
Document type: Graduation Thesis – University studies
Scope and tools: 69 p., 38 tab., 78 fig., 15 eq.
Keywords: mercury, flux, sediment, diffusive fluxes, model PCFLOW3D, Marano and Grado Lagoons

Abstract

The sediments of Grado and Marano lagoons in Italy contain up to 251 tons of mercury which ranks them amongst the most contaminated areas in the world. Mercury greatly influences human health; therefore, the focus of this study was on modelling mercury fluxes between the sediments and overlying water due to diffusion. A three-dimensional nonlinear unsteady-state baroclinic mathematical model PCFLOW3D was applied. We upgraded the model using all available data from three different sampling sites (MB, MC and BAR) taking into account the temporal and spatial variability of concentrations of the total mercury in sediment pore waters and in the overlying water. The accuracy of the calculations is greatly influenced by each parameter; therefore, it is of great importance that they are chosen carefully. The simulations were performed for the winter, spring and summer conditions in time periods 1, 10, and 30 days as well as for the entire seasons between the measurements. The simulation results were compared with available measurements. The annual quantity of mercury calculated with the PCFLOW3D model that is diffused from the sediment into the water column proved to be only 10% smaller than the quantities stated in published references. Therefore, the model upgrade is determined to be successful. This study is a contribution to a better understanding of the mercury cycling in the coastal regions of the northern Adriatic Sea.

ZAHVALA

Zahvaljujem se Dušanu za ves posvečen čas in vso pomoč med pisanjem diplomske naloge.

Hvala Žigi, Davorju, Matiji, Kaji in tudi vsem ostalim za njihovo pomoč in nepozabna študijska leta.

Posebno se zahvaljujem svoji mami za vso podporo tekom študija.

KAZALO VSEBINE

STRAN ZA POPRAVKE, ERRATA	I
IZJAVA O AVTORSTVU	II
BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK	III
BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT	IV
ZAHVALA	V
KAZALO VSEBINE	VI
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK	X
1 UVOD	1
1.1 Opis problema.....	1
1.2 Dosedanje delo	2
1.3 Hipoteza in cilji	3
2 METODE	5
2.1 Laguni Grado in Marano	5
2.2 Živo srebro.....	7
2.3 Opis modela PCFLOW3D.....	8
2.3.1 Hidrodinamični modul.....	9
2.3.2 Transportno disperzijski modul	9
2.3.3 Sedimentacijski modul	10
2.3.4 Biogeokemični modul	10
2.4 Procesi prehajanja živega srebra iz sedimenta v vodo.....	13
2.4.1 Enostavna (Fickova) difuzija.....	13
2.4.2 Difuzijski koeficient	15
2.4.3 Račun difuzijskih tokov po 1. Fickovem zakonu	17
2.5 Določanje sezonskih difuzijskih koeficientov	21
2.6 Enostavni izračuni izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo s programskim orodjem Excel	26
2.7 Modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo z modelom PCFLOW3D.....	28
2.7.1 Veter	29
2.7.2 Poroznost.....	32
2.7.3 Difuzijski koeficient	32
2.7.4 Živo srebro v pornih vodah sedimenta	33
2.7.5 Živo srebro v vodi	35
3 REZULTATI	37
3.1 Sezonski difuzijski koeficienti.....	37

3.2 Enostavni izračuni izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo s programskim orodjem Excel.....	39
3.2.1 Zima	39
3.2.2 Pomlad	43
3.2.3 Poletje.....	47
3.3 Simulacije izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo z modelom PCFLOW3D	51
3.3.1 Zima	51
3.3.2 Pomlad	55
3.3.3 Poletje.....	58
3.4 Primerjava rezultatov simulacij modela PCFLOW3D z enostavnimi izračuni narejenimi s programskim orodjem Excel	61
3.5 Primerjava rezultatov simulacij modela PCFLOW3D z meritvami.....	63
3.6 Prispevek difuzijskih tokov k letni masni bilanci živega srebra v lagunah Grado in Marano	64
4 ZAKLJUČEK.....	65
VIRI.....	66

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Difuzijski koeficient in koncentracije THg v prvem centimetru pornih vod sedimenta na točki MB v laguni Marano (Emili in sod., 2012).....	18
Preglednica 2: Difuzijski koeficient in koncentracije THg v prvem centimetru pornih vod sedimenta na točki MC v laguni Marano (Emili in sod., 2012).....	18
Preglednica 3: Difuzijski koeficient in koncentracije THg v prvem centimetru pornih vod sedimenta na točki BAR v laguni Grado (Covelli in sod., 2008; Emili in sod., 2011).....	18
Preglednica 4: Difuzijski koeficient in koncentracije THg v prvem centimetru pornih vod sedimenta na točki ART v laguni Grado (Covelli in sod., 2008)	18
Preglednica 5: Difuzijski in bentoški tokovi na merilnih mestih MB, MC, BAR in ART (Prirejeno po Emili in sod., 2011; Covelli in sod., 2008; Emili in sod., 2012)	20
Preglednica 6: Poroznost, difuzijski koeficienti in koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki MB v laguni Marano (Emili in sod., 2012)	21
Preglednica 7: Poroznost, difuzijski koeficienti in koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki MC v laguni Marano (Emili in sod., 2012)	22
Preglednica 8: Poroznost, difuzijski koeficienti in koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki BAR v laguni Grado (Covelli in sod., 2008; Emili in sod., 2011)	23
Preglednica 9: Poroznost, difuzijski koeficienti in koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki ART v laguni Grado (Covelli in sod., 2008)	24
Preglednica 10: Difuzijski tokovi in časovno spremenljive koncentracije THg v obdobju od septembra '05 do februarja '06 na merilnem mestu BAR v laguni Grado	28
Preglednica 11: Hitrost in smer vetra na območju lagun Grado in Marano (Žagar, 1999).....	30
Preglednica 12: Izračunani sezonski difuzijski koeficienti (D1 in D2) ter izračunani specifični tokovi med sedimentom in vodo po časovnih obdobjih na točki MB v laguni Marano	37
Preglednica 13: Izračunani sezonski difuzijski koeficienti (D1 in D2) ter izračunani specifični tokovi med sedimentom in vodo po časovnih obdobjih na točki MC v laguni Marano	38
Preglednica 14: Izračunani sezonski difuzijski koeficienti (D1 in D2) ter izračunani specifični tokovi med sedimentom in vodo po časovnih obdobjih na točki BAR v laguni Grado	38
Preglednica 15: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh pozimi na merilnem mestu MB	40
Preglednica 16: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh pozimi na merilnem mestu MC	40
Preglednica 17: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 153 dneh pozimi na merilnem mestu BAR	40
Preglednica 18: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh pozimi na merilnem mestu MB ...	42
Preglednica 19: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh pozimi na merilnem mestu MC ...	42

Preglednica 20: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 153 dneh pozimi na merilnem mestu BAR.....	42
Preglednica 21: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu MB.....	44
Preglednica 22: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu MC.....	44
Preglednica 23: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu BAR.....	44
Preglednica 24: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu MB	46
Preglednica 25: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu MC	46
Preglednica 26: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu BAR.....	46
Preglednica 27: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh poleti na merilnem mestu MB	47
Preglednica 28: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh poleti na merilnem mestu MC.....	47
Preglednica 29: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 62 dneh poleti na merilnem mestu BAR.....	48
Preglednica 30: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh poleti na merilnem mestu MB.....	49
Preglednica 31: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh poleti na merilnem mestu MC.....	49
Preglednica 32: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 62 dneh poleti na merilnem mestu BAR.....	50
Preglednica 33: Dolžina posameznih simulacij glede na letni čas	51
Preglednica 34: Primerjava rezultatov testnih izračunov in rezultatov modela PCFLOW3D za zimo 61	
Preglednica 35: Primerjava rezultatov testnih izračunov in rezultatov modela PCFLOW3D za pomlad	62
Preglednica 36: Primerjava rezultatov testnih izračunov in rezultatov modela PCFLOW3D za poletje	62
Preglednica 37: Primerjava rezultatov simulacij modela PCFLOW3D z meritvami	63
Preglednica 38: Ocena prispevka difuzijskih tokov k letni masni bilanci THg v lagunah Grado in Marano	64

KAZALO SLIK

Slika 1: Primerjava celokupnih tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov na točki AA1 v Tržaškem zalivu (Martinčič, 2011, str.59).....	3
Slika 2: Laguni Grado in Marano z označenimi merskimi točkami, Italija (Koron, 2013; Prirejeno po Emili in sod., 2012)	5
Slika 3: Porazdelitev koncentracij živega srebra v površinskem sloju sedimenta v lagunah Grado in Marano (Acquavita in sod., 2012).....	7
Slika 4: Primerjava izračunanih difuzijskih tokov na točki MB z rezultati iz članka Emili in sod. (2012)	19
Slika 5: Primerjava izračunanih difuzijskih tokov na točki MC z rezultati iz članka Emili in sod. (2012)	19
Slika 6: Primerjava izračunanih difuzijskih tokov na točki BAR z rezultati iz članka Covelli in sod. (2008) ter Emili in sod. (2011)	19
Slika 7: Primerjava izračunanih difuzijskih tokov na točki ART z rezultati iz članka Covelli in sod. (2008)	20
Slika 8: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki MB v laguni Marano (Emili in sod., 2012).....	22
Slika 9: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki MC v laguni Marano (Emili in sod., 2012).....	22
Slika 10: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki BAR v laguni Grado (Covelli in sod., 2008).....	23
Slika 11: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki ART v laguni Grado (Covelli in sod., 2008).....	24
Slika 12: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta oktobra v laguni Grado in Marano (Emili in sod., 2012; Covelli in sod., 2008).....	25
Slika 13: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta februarja v laguni Grado in Marano (Emili in sod., 2012; Covelli in sod., 2008).....	25
Slika 14: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta julijav laguni Grado in Marano (Emili in sod., 2012; Covelli in sod., 2008)	25
Slika 15: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (zimske razmere)	30
Slika 16: Hitrostno polje v sloju W1 (zimske razmere).....	31
Slika 17: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (spomladanske razmere)	31
Slika 18: Hitrostno polje v sloju W1 (spomladanske razmere)	31
Slika 19: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (poletne razmere).....	31
Slika 20: Hitrostno polje v sloju W1 (poletne razmere)	32
Slika 21: Prispevne površine merilnih mest MB, MC in BAR	32

Slika 22: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S1 v ng/l za zimo.....	33
Slika 23: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S2 v ng/l za zimo.....	33
Slika 24: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S1 v ng/l za pomlad.....	34
Slika 25: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S2 v ng/l za pomlad.....	34
Slika 26: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S1 v ng/l za poletje.....	34
Slika 27: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S2 v ng/l za poletje.....	35
Slika 28: Začetne koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) v ng/l za zimo	35
Slika 29: Začetne koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) v ng/l za pomlad	36
Slika 30: Začetne koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) v ng/l za poletje	36
Slika 31: Primerjava tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov na točki MB v laguni Marano	37
Slika 32: Primerjava tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov na točki MC v laguni Marano	38
Slika 33: Primerjava tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov na točki BAR v laguni Grado.....	39
Slika 34: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MB oktobra '08 ter časovni potek difuzije	41
Slika 35: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MC oktobra '08 ter časovni potek difuzije	41
Slika 36: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu BAR septembra '05 ter časovni potek difuzije.....	41
Slika 37: Difuzijski tokovi pozimi na merilnem mestu MB.....	43
Slika 38: Difuzijski tokovi pozimi na merilnem mestu MC.....	43
Slika 39: Difuzijski tokovi pozimi na merilnem mestu BAR.....	43
Slika 40: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MB februarja '09 ter časovni potek difuzije	44
Slika 41: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MC februarja '09 ter časovni potek difuzije	45
Slika 42: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu BAR februarja '05 ter časovni potek difuzije	45
Slika 43: Difuzijski tokovi spomladi na merilnem mestu MB	46
Slika 44: Difuzijski tokovi spomladi na merilnem mestu MC	46
Slika 45: Difuzijski tokovi spomladi na merilnem mestu BAR	47
Slika 46: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MB julija '09 ter časovni potek difuzije	48
Slika 47: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MC julija '09 ter časovni potek difuzije	48

Slika 48: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu BAR julija '05 ter časovni potek difuzije.....	49
Slika 49: Difuzijski tokovi poleti na merilnem mestu MB	50
Slika 50: Difuzijski tokovi poleti na merilnem mestu MC	50
Slika 51: Difuzijski tokovi poleti na merilnem mestu BAR	50
Slika 52: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 1 dnevu v ng/l pozimi	52
Slika 53: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 10, 30 in 120 dneh v ng/l pozimi	52
Slika 54: Koncentracije THg v sloju W1 po 10 dneh v ng/l pozimi	52
Slika 55: Koncentracije THg v sloju W1 po 120 dneh v ng/l pozimi	53
Slika 56: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 1 dnevu v ng/l pozimi	53
Slika 57: Koncentracije THg v sloju W0 (supenatant) po 10, 30 in 120 dneh v ng/l pozimi	53
Slika 59: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) v ng/(m ² dan) po 1 dnevu pozimi..	54
Slika 60: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) v ng/(m ² dan) po 10, 30 in 120 dneh pozimi.....	54
Slika 61: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 1 dnevu v ng/l spomladi.....	55
Slika 62: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 10, 30 in 150 dneh v ng/l spomladi.....	55
Slika 64: Koncentracije THg v sloju W1 po 10 dneh v ng/l spomladi	56
Slika 65: Koncentracije THg v sloju W1 po 150 dneh v ng/l spomladi	56
Slika 66: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 1 dnevu v ng/l spomladi	56
Slika 67: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 10, 30 in 150 dneh v ng/l spomladi	57
Slika 69: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) v ng/(m ² dan) po 1 dnevu spomladi	57
Slika 70: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) v ng/(m ² dan) po 10, 30 in 150 dneh spomladi	57
Slika 71: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 1 dnevu v ng/l poleti	58
Slika 72: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 10, 30 in 90 dneh v ng/l poleti	58
Slika 73: Koncentracije THg v sloju W1 po 10 dneh v ng/l poleti.....	59
Slika 74: Koncentracije THg v sloju W1 po 90 dneh v ng/l poleti.....	59
Slika 75: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 1dnevu v ng/l poleti.....	59
Slika 76: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 10, 30 in 90 dneh v ng/l poleti.....	60
Slika 77: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) v ng/(m ² dan) po 1 dnevu poleti....	60
Slika 78: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) v ng/(m ² dan) po 10, 30 in 90 dneh poleti.....	60

1 UVOD

1.1 Opis problema

Problem onesnaženja okolja z živim srebrom je izredno aktualen v Sredozemlju, saj se na tem območju nahaja kar 65 % vseh zalog živega srebra na Zemlji (Bernhard in Buffoni, 1981). Primarni viri živega srebra v morskem okolju so rečni pritoki in morski tokovi, ki s seboj prinašajo v vodi raztopljene živosrebrove spojine in kontaminirane plavine z onesnaženih območij. Po rekah se živo srebro prenaša vezano na delce plavin, ki se usedejo na morsko dno.

Zdravju in okolju najnevarnejše in najbolj strupene so organske živosrebrove spojine. Monometil živo srebro (MMHg) ima močno sposobnost bioakumulacije in biomagnifikacije, kar pomeni, da se kopiči v vodnih organizmih. Z zaužitjem kontaminiranih morskih organizmov lahko zaužijemo prevelike količine metil živega srebra, ki povzročata okvare centralnega živčnega sistema, nevrološke motnje in vpliva na dedni material (Černe, 2009; Magos, 1997). MMHg je večinoma vezano na delce, ki tvorijo morski sediment in nastaja z mikrobnou metilacijo, predvsem na prehodu med oksidnimi in anoksidnimi območji oziroma v anaerobnem okolju z nizko slanostjo (Fitzgerald in sod., 2007).

Laguni Grado in Marano se nahajata v severozahodnem delu Jadranskega morja in pokrivata območje 160 km². Narejene so študije (Emili in sod., 2012; Covelli in sod., 2008; Covelli in sod., 2012; Acquavita in sod., 2012), ki natančno opisujejo območje, sestavo tal in onesnaženost z živim srebrom. Podrobnejši opis je podan v nadaljevanju v poglavju 2.1 Laguni Grado in Marano.

Laguni sodita poleg Tržaškega zaliva med najbolj kontaminirana območja na svetu. Po nekaterih ocenah naj bi bilo v sedimentu v lagunah Grado in Marano približno 251 ton živega srebra. Glavna vira onesnaženja lagun sta (Acquavita in sod., 2012):

- rudnik živega srebra v Idriji, ki je obratoval 500 let. Reka Idrijca spira velike količine te kovine in jo odnaša v reko Sočo, ta pa naprej v Tržaški zaliv in preko morskih tokov v laguni;
- sistem rek Aussa-Corno (Hg kot del odpadnih vod tekstilne industrije, klor-alkalne industrije in industrije celuloze, ki so bile še posebno intenzivne v obdobju od 1949 do 1984).

Koncentracije Hg so še posebno visoke v vrhnjem sloju sedimenta (0-1 cm) in so bistveno višje v laguni Grado. To nam pove, da morski sediment služi kot sekundaren, a izredno pomemben vir te težke kovine, saj se pod vplivi procesov erozije, sorpcije, konsolidacije, bioturbacije in difuzije živo srebro sprošča iz usedlin v morsko vodo in v prehranjevalno verigo. Laguni sta tema številnih znanstvenih raziskav ter del mednarodnih projektov, kot je bil MIRACLE (Mercury interdisciplinary research for appropriate clam farming in a lagoon environment). Za območji so značilni izredna

biološka raznovrstnost, intenzivni ribolov, obsežne ribogojnice in školjčičišča (Acquavita in sod., 2012; Covelli in sod., 2012).

Glavni namen projektov, kot je MIRACLE, je spoznati izločanje količin živega srebra iz sedimenta (kot dela kroženja živega srebra v okolju), kar je pomembna informacija pri oceni vpliva onesnaženja s Hg na okolje. Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo je aktivnejša v laguni Grado, zato je laguna Marano primernejša za školjčičišča in ribogojnice (Emili in sod., 2012). Eden izmed procesov sproščanja Hg iz sedimenta v vodni stolpec je difuzija, ki bo tudi glavna tema te diplomske naloge. Da bi dobili realne vrednosti količin živega srebra, sproščenega iz sedimenta v morsko vodo zaradi difuzije, bi potrebovali veliko število meritev na obravnavanem območju, ki pa so zahtevne in drage. Posledično izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo modeliramo z matematičnimi modeli, kot je model PCFLOW3D. Natančnost izračunov je mogoče izboljšati z nadgradnjo modela, in sicer z upoštevanjem prostorske nestacionarnosti, ki jo dobimo iz več merjenih točk.

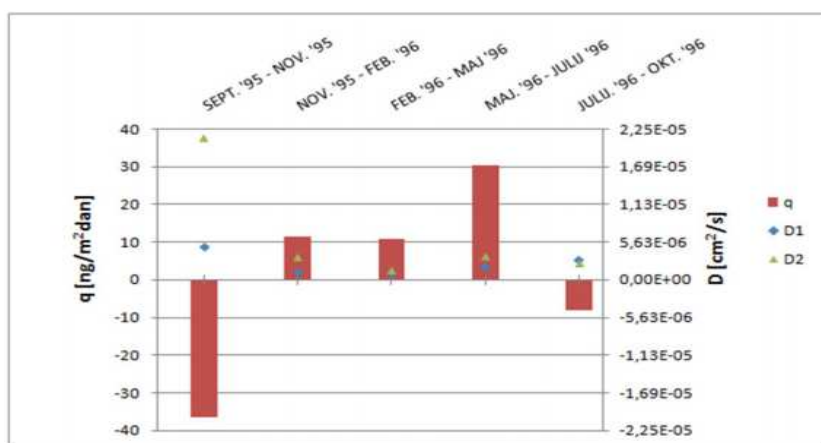
1.2 Dosedanje delo

Več dosedanjih člankov (Covelli in sod., 2008; Covelli in sod., 2012; Emili in sod., 2011; Emili in sod., 2012; Acquavita in sod., 2012) opisuje preučevanje problema onesnaženosti sedimenta z živim srebrom v lagunah Grado in Marano. Opisujejo količino živega srebra, nakopičenega v sedimentu, speciacijo in porazdelitev ter vplive na okolje, saj je obravnavano območje bogato s školjčičišči in ribogojnicami. Glavni poudarek pa je na izmenjavi živega srebra med sedimentom in vodo, pri čemer sta obravnavana celokupno in metil živo srebro. Rezultati iz naštetih raziskav kažejo, da je v lagunah Grado in Marano 251 ton živega srebra. V laguni Grado so vrednosti koncentracij THg, vezanega na sediment, tudi do 4-krat višje kot v laguni Marano (slika 3). Tokovi živega srebra iz sedimenta v vodo so bili merjeni z bentoško komoro ali izračunani po prvem Fickovem zakonu na podlagi merjenih koncentracij in poroznosti sedimenta. Difuzijski tokovi so večji v laguni Grado. Na letni ravni naj bi se iz sedimenta izločilo kar 445 kg živega srebra. Kot posledica manjših količin MeHg v sedimentu, so tudi tokovi metil živega srebra manjši, vendar pa so močno odvisni od letnih časov. Najvišji so poleti, ko je višja temperatura, nižje koncentracije kisika in večja dejavnost mikrobnih bakterij.

Razviti so bili tudi številni matematični modeli, s katerimi je mogoče simulirati transport in procese pretvorb živega srebra. Znan je model PCFLOW3D, ki je bil razvit na Katedri za mehaniko tekočin UL FGG (Četina, 1992; Rajar in Širca, 1998; Rajar in sod., 2000; Žagar, 1994; Žagar in sod., 2007). Uporablja se za simulacije pretvorb Hg, pri čemer je mogoče upoštevati izmenjavo na stiku voda-zrak ter sediment-voda. Slednjo je mogoče modelirati na osnovi predhodno določenih difuzijskih tokov, ki so konstantni v času in prostoru (Žagar in sod., 2007; Ramšak, 2007). Rezultate je bilo mogoče izboljšati z vgraditvijo sezonskih difuzijskih koeficientov v biogeokemični modul modela. Tako

izpopolnjen model na podlagi znanih koncentracij Hg v sedimentu in vodi nad dnom, poroznosti sedimenta in difuzijskih koeficientov izračuna difuzijske tokove, ki niso več konstantni (Martinčič, 2011).

V seminarski nalogi (Martinčič, 2011) so bili določeni okvirni sezonski difuzijski koeficienti za Tržaški zaliv na dva načina: z uporabo meritev na površini sedimenta in v vodi ob dnu (*D1*) ter meritev na površini sedimenta in 1 cm pod površino (*D2*). Sezonski difuzijski koeficienti so bili določeni na podlagi izračunanih dejanskih tokov živega srebra med sedimentom in vodo, kjer pa niso bili upoštevani procesi metilacije, konsolidacije, bioturbacije in resuspenzije (slika 1). Dobljenih rezultatov ni mogoče posplošiti za celoten Tržaški zaliv, saj so bile meritve in izračuni izvedeni le v eni točki zaliva.



Slika 1: Primerjava celokupnih tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov na točki AA1 v Tržaškem zalivu (Martinčič, 2011, str.59)

V okviru diplomske naloge (Martinčič, 2011) je bila narejena nadgradnja modela PCFLOW3D s potrebnimi enačbami za račun izmenjave celokupnega živega srebra, raztopljenega v pornih vodah sedimenta in vodo ob dnu (račun difuzijskih tokov in ovrednotenje difuzije pri izmenjavi). Nadgrajeni model je bil preizkušen na simulacijah v Tržaškem zalivu za zimske in poletne razmere, kjer so bili poleg zgoraj naštetih parametrov zajeti tudi vplivi temperature, slanosti in vetra (tokov). Ugotovljeno je bilo, da difuzijski tokovi predstavljajo majhen del živega srebra, ki se med letom sprosti iz sedimenta in da bi za natančnejše rezultate potrebovali večje število merilnih mest v zalivu, kjer bi pridobili več nujno potrebnih parametrov za nadaljne simulacije.

1.3 Hipoteza in cilji

Model PCFLOW3D je bil že preizkušen za modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo na območju Tržaškega zaliva. Difuzijski tokovi so bili računani na osnovi štirih parametrov

(koncentracija Hg v pornih vodah sedimenta in vodi, poroznosti sedimenta, sezonskih difuzijskih koeficientov) z upoštevanjem časovne nestacionarnosti. Simulacije so bile izvedene na osnovi meritev v eni točki Tržaškega zaliva.

Model PCFLOW3D želimo nadgraditi in preveriti s simulacijami na območju, kjer so bile opravljene meritve v več sezonah in več različnih točkah. V lagunah Grado in Marano so bile meritve narejene na treh merilnih mestih (MB, MC in BAR). S tem lahko preverimo delovanje modela, ki poleg časovne, upošteva tudi prostorsko nestacionarnost (prostorsko neenakomerno porazdelitev koncentracij Hg v pornih vodah sedimenta in morju).

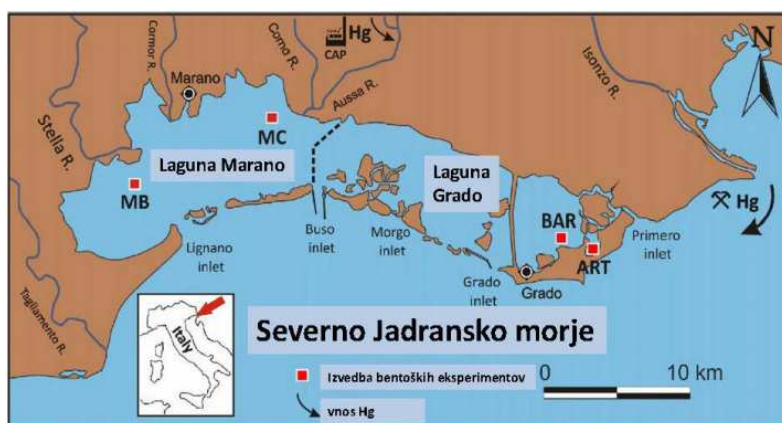
Cilji diplomske naloge so:

- določiti sezonske difuzijske koeficiente v lagunah Grado in Marano,
- izračunati letne difuzijske tokove živega srebra med sedimentom in vodo z enostavnim modelom izdelanim z orodjem Microsoft Excel,
- nadgraditi model PCFLOW3D z upoštevanjem prostorske nestacionarnosti,
- izračunati letne difuzijske tokove živega srebra med sedimentom in vodo z modelom PCFLOW3D,
- primerjati rezultate obeh modelov z razpoložljivimi rezultati meritev in oceniti difuzijske tokove kot del letne masne bilance živega srebra v lagunah Grado in Marano.

2 METODE

2.1 Laguni Grado in Marano

Laguni Grado in Marano (slika 2) se nahajata v severnem delu Jadranskega morja in se raztezata med izlivom reke Tagliamento (Tilment) na zahodu in izlivom reke Soče na vzhodu. Na jugu sta omejeni z manjšimi otoki. Območje zavzema 160 km² s povprečno širino 5 km in dolžino 35 km. Laguna Grado se nahaja na vzhodnem delu in obsega 76 km². Je izredno plitva, saj povprečna globina znaša manj kot 1 m. Laguna Marano leži na zahodnem delu in obsega območje 84 km². Ločuje ju 8 m globok kanal. Na tem delu je tudi največji prtok celinske vode, 70-80 m³/s, iz rečnega omrežja Aussa-Corno. Slanost morske vode na območjih vtokov rek znaša od 2 do 7 ‰, na ostalem delu pa se giblje med 24 in 36 ‰. Poleti lahko temperatura vode preseže 28 °C, pozimi se spusti do 9 °C, v primeru močne burje pa celo do 5 °C (Emili in sod., 2012; Covelli in sod., 2008).



Slika 2: Laguni Grado in Marano z označenimi merskimi točkami, Italija (Koron, 2013; Prirejeno po Emili in sod., 2012)

Kljub urbanemu obalnemu območju ter intenzivni industriji in turizmu sta laguni eni najbolj ohranjenih močvirnih regij v Sredozemskem morju, hkrati pa tudi najbolj onesnaženi z živim srebrom. Zgodovinsko poznamo dva glavna vira prisotnosti visokih količin živega srebra v morski vodi in sedimentu. Z območja nekdanjega živosrebrovega rudnika v Idriji reka Idrijca spira velike količine te kovine in jo odnaša v reko Sočo (Covelli in sod., 2001; Faganeli in sod., 2003), ta pa naprej v Tržaški zaliv in z morskimi tokovi v laguni Grado in Marano. Po nekaterih ocenah naj bi bilo v 500-letni zgodovini v okolje sproščenega 35.000 ton živega srebra, pretežno kot cinabarit. Posledično najdemo višje koncentracije Hg v morski vodi in sedimentu v vzhodnem delu (Grado). Drugi pomembni vir je sistem rek Aussa-Corno, kjer je živo srebro pritekalo v laguni kot del odpadnih vod industrije (klor-alkalna, tekstilna industrija in industrija celuloze). V letih od 1949 do 1984 naj bi z rekama prešlo v morje 186 ton Hg (Acquavita in sod., 2012).

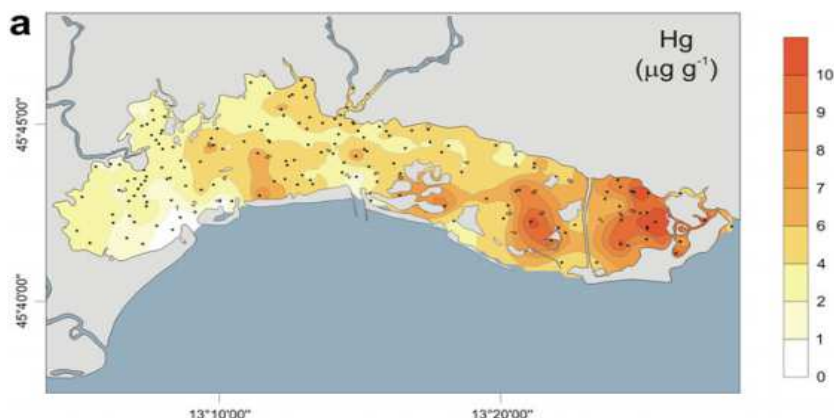
Primarni viri živega srebra v morskem okolju obeh lagun so torej rečni pritoki in morski tokovi, ki s seboj prinašajo v vodi raztopljene živosrebrove spojine in kontaminirane plavine z onesnaženih območij. Ker se na fino zrnate delce lahko veže velika količina kovin (predvsem Hg), sediment služi kot sekundarni vir (rezervoar) živega srebra. Po nekaterih ocenah naj bi bilo v sedimentu v lagunah Grado in Marano 251 ton Hg, od tega kar 176 ton v laguni Grado.

Glavni problem je torej onesnaženost morskega sedimenta v lagunah, iz katerega se Hg sprošča v vodni stolpec in vstopa v prehranjevalno verigo. Živo srebro se iz sedimenta sprošča s procesi resuspenzije, desorpcije in bioturbacije (kot posledica elektrokemičnih vplivov, valovanja, plimovanja, delovanja vetra, morskih tokov in morskih organizmov). Iz pornih vod sedimenta pa Hg v vodni stolpec prehaja tudi preko difuzijskih tokov.

Odloženi sediment v obrežnem pasu in ob ustjih rek v večini sestavljata melj in zaglinjen melj, kot posledica transporta sedimenta v morje preko sistema rek Aussa-Corno. V osrednjem delu in delu ob otokih pa dno sestavljata pesek in zameljeni pesek, kot posledica vnosa sedimenta z morskimi tokovi in erozije otokov (Covelli in sod., 2012).

Izvedeno je bilo 14 meritev sestave morskega sedimenta na celotnem območju lagun. Za površinski sloj (0-1 cm) je v laguni Grado v osrednjem in južnem delu odstotek peska med 47 % in 53 %, v obrežnem delu pa odstotek melja med 78,6 % in 81,3 % ter odstotek gline med 5 % in 10,4 %. V laguni Marano v osrednjem delu odstotek peska znaša med 64,4 % in 76,2 % in pada proti obrežju, hkrati pa se povečuje delež melja in gline. Za celotno območje je značilen padec vsebnosti peska po globini in posledično večanje deleža melja in gline. Povprečna gostota sedimenta je okoli 2,55 g/cm³ (Acquavita in sod., 2012; Covelli in sod., 2012).

Prav tako so bile opravljene meritve količine Hg v sedimentu. Rezultati so pokazali, da je sediment najbolj kontaminiran do globine 10 cm, še posebno pa površinski sloj do globine 1 cm. Z globino se koncentracije celokupnega Hg in metil živega srebra vezanega na trdne delce, zmanjšujejo. V površinskem sloju sedimenta vrednosti celokupnega živega srebra (THg) v laguni Grado znašajo $6,63 \pm 2,7$ µg/g in v laguni Marano $2,69 \pm 1,41$ µg/g (slika 3). V laguni Grado delež HgS (cinabarita) znaša 45 %, na nekaterih delih pa celo 65 % (Acquavita in sod., 2012; Covelli in sod., 2012).



Slika 3: Porazdelitev koncentracij živega srebra v površinskem sloju sedimenta v lagunah Grado in Marano (Acquavita in sod., 2012)

Kot navajajo Covelli in sod. (2009), lahko sklepamo, da količina THg v sedimentu ni odvisna od sestave tal (zrnatosti), ampak je odvisna od virov (nanosov) živega srebra. Količina monometil živega srebra (MMHg), ki je okolju najbolj škodljivo, je največja v fino zrnatem sedimentu ob obrežnem pasu, predvsem ob ustjih rek, saj imajo delci melja in gline v sedimentu zaradi velike površine v primerjavi z volumnom večjo sposobnost vezave kovin (Covelli in sod., 2009). Količina MMHg ni odvisna od vrednosti celokupnega Hg v sedimentu, ampak od intenzivnosti metilacije, na katero vplivajo predvsem temperatura morske vode, svetloba, prisotnost kisika in bakterij (Emili in sod., 2012).

Podobna porazdelitev živega srebra je tudi v površinskem sloju sedimenta v Tržaškem zalivu. Koncentracije THg in MMHg so najvišje ob izlivu reke Soče v Tržaški zaliv (do 23 µg/g THg) in se zmanjšujejo proti jugu (0,1 µg/g THg). Metil živo srebro tudi tam večinoma nastaja v zalivu samem, saj Soča prispeva zanemarljive količine (Covelli in sod., 2001; Širca in sod., 1999).

2.2 Živo srebro

Živo srebro je kemijski element z atomskim številom 80 in atomsko maso 200,59 ter spada med prehodne kovine. Je visoko toksična kovina s kompleksnim biokemijskim kroženjem in veliko verjetnost pretvorbe v še bolj toksično obliko monometil živo srebro (Emili in sod., 2012). V Sredozemlju se nahaja kar 65 % vseh zalog te kovine na Zemlji. V naravi se nahaja v različnih oblikah (Širca, 1996):

- **elementarno živo srebro (Hg^0):** hlapljivo, predstavlja največji delež Hg v ozračju;
- **reaktivno živo srebro (Hg^{2+}):** kot del različnih organskih in anorganskih spojin, prisotno predvsem v sedimentu, vodi in prsti;
- **cinabarit (HgS):** najpogostejša oblika v naravi, tudi v obliki kristalov. Vsebuje 86,2 % živega srebra in 13,8 % žvepla;

- **monometil živo srebro (MMHg):** prevladuje v vodnih organizmih kot del organskih in anorganskih spojin, je izredno toksično in nastaja z mikrobno metilacijo;
- **dimetil živo srebro (DMHg):** hlapno, prisotno predvsem v morski vodi. Lahko se tvori tudi iz metil živega srebra ob prisotnosti prostega žvepla.

Živo srebro prehaja iz ene zvrsti v drugo. Pri tem so najpomembnejše pretvorbe med posameznimi zvrstmi (Fitzgerald in sod., 2007):

- **oksidacija:** Hg° v atmosferi oksidira v Hg^{2+} , ki se veže na delce in odlaga na površje ter oceane. Reakcija poteka pod vplivom sončne svetlobe in ob prisotnosti spojin raztopljenega organskega ogljika;
- **redukcija:** okrog 90 % živega srebra, odloženega na površje in v vode, reducira nazaj v Hg° in vrne v ozračje. Biotsko redukcijo povzročajo vodni organizmi, fotokemično pa UV žarki;
- **metilacija:** okrog 10 % živega srebra, odloženega v vodo in morske sedimente, se pretvori z mikrobno metilacijo v monometil živo srebro, ki se kopiči v vodnih organizmih. Optimalni pogoji za nastanek MMHg so na prehodu med oksičnimi in anoksičnimi območji, ki se običajno pojavijo na meji med sedimentom in morsko vodo. Ugodni pogoji za metilacijo so v anaerobnem okolju pri nizki slanosti;
- **demetilacija:** razgrajevanje MeHg ob prisotnosti mikroorganizmov. Nastaja Hg^{2+} in Hg° .

Na ljudi ima najbolj škodljiv vpliv metil živo srebro, ki ga zaužijemo z morsko hrano. Vstopa v kri in se kopiči v tkivih in organih. Nakopičenje MMHg v morski hrani je povezano z biomagnifikacijo, procesom, pri katerem organizmi višje v prehranjevalni verigi privzemajo vedno več živega srebra, saj se v plenilcih kopiči tudi živo srebro, ki ga je akumuliral njihov plen. Metil živo srebro lahko povzroča nevrološke motnje, okvare centralnega živčnega sistema in bolezni srca ter ožilja (Černe, 2008; Magos, 1997). Ker so v lagunah Grado in Marano obsežna ribolovna območja, školjčičišča in ribogojnice, je še toliko pomembneje, da nenehno spremljamo vsebnost vseh oblik živega srebra v morski vodi in sedimentih, saj se MeHg v veliko večji meri kot v raztopljeni pojavlja v na delce vezani obliki (Covelli in sod., 2012).

2.3 Opis modela PCFLOW3D

Za simulacije onesnaženja v vodnih okoljih uporabljamo različne integrirane numerične in konceptualne modele. Eden izmed numeričnih modelov je tudi PCFLOW3D, ki je bil razvit na Katedri za mehaniko tekočin na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani. Je nestacionarni nelinearni tridimenzionalni baroklini matematični model s hidrostatično aproksimacijo. Z njim lahko na podlagi predhodnih meritev ali simulacij potrebnih vhodnih parametrov modeliramo tudi transport in nekatere enostavne procese pretvorb onesnažil (predvsem živega srebra) v vodnih telesih. Sestavljen

je iz hidrodinamičnega (HD), transportno-disperzijskega (TD), sedimentacijskega (SD) in biogeokemičnega (BGK) modula, ki je bil razvit prav za simulacije pretvorb živega srebra. Model je natančno opisan v številnih virih: Rajar in sod. (1997, 2000, 2004), Širca in sod. (1999a), Četina in sod. (2000), Žagar (1999) ter Žagar in sod. (2007).

2.3.1 Hidrodinamični modul

Z njim na podlagi kontinuitetne, dinamične, advekcijsko-difuzijske enačbe in enačbe stanja določamo gostoto vode, polja hitrosti in porazdelitev temperature, onesnažil ter slanosti. Vgrajeni so tudi različni modeli turbulence (Prandtlov, Koutitasov, Mellor-Yamada, Smagorinsky-horizontalno in Smagorinsky-vertikalno).

Diferencialne enačbe se v tem modelu rešujejo po Eulerjevi metodi končnih volumnov. Definijsko območje v horizontalni smeri razdelimo na mrežo celic z dimenzijami Δx in Δy . Po vertikali pa je območje razdeljeno na sloje, kjer ima vsak izmed njih ves čas konstantno debelino, izjema je le površinski sloj, kjer se debelina lahko spreminja tako časovno kot krajevno (Četina, 1992). Reševanje kontinuitetne in dinamičnih enačb poteka v vseh treh smereh, pri tem pa se določijo komponente hitrosti u , v in w na mejah med celicami. Izračunane hitrosti se vstavijo v advekcijsko-difuzijske enačbe, ki v središču kontrolnih volumnov določijo porazdelitev temperature, slanosti in/ali poljubnega onesnažila (Četina, 1992; Rajar in Četina, 1997). Diferencialne enačbe z integracijo znotraj kontrolnih volumnov pretvorimo v diferenčne, pri tem se za diskretizacijo v posamezni smeri uporabljajo različne numerične sheme. Najnatančnejša trenutno vgrajena je numerična shema QUICK, ki je drugega reda točnosti (Žagar in sod., 2007).

2.3.2 Transportno disperzijski modul

V model sta vgrajeni dve advekcijsko-difuzijski enačbi, s katerima je mogoče računati transport in disperzijo temperature in slanosti ali poljubnih onesnažil, če ne računamo temperature in slanosti. V modelu so vgrajene še 3 dodatne advekcijsko-difuzijske enačbe, s katerimi lahko simuliramo transport in disperzijo treh zvrsti živega srebra. Model omogoča vgradnjo poljubnega dodatnega števila enačb za onesnažila (Žagar, 1999). Pri simulacijah transporta in disperzije lahko uporabimo metodo kontrolnih volumnov (MKV) ali metodo sledenja delcev (MSD). Za simulacijo izmenjave med sedimentom in vodo je primernejša in bolj učinkovita MKV, saj je pri tej lažje definirati robne pogoje, računski čas pa je bistveno krajši v primerjavi z MSD (Širca, 1992; Žagar, 1999).

2.3.3 Sedimentacijski modul

Omogoča računanje transporta nekohezivnih delcev plavin v vodnih telesih, transporta na delce vezanih onesnažil (npr. živo srebro, ki se pojavlja v partikularni obliki) in modeliranje geomorfoloških procesov. Modul je nestacionaren in lahko upošteva tudi stratifikacijo, plimovanje, veter in valovanje (Žagar, 1999).

Reševanje osnovnih enačb poteka po istem principu kot reševanje enačb v HD modulu, upoštevati je potrebno le nekaj dodatnih predpostavk, kot so: na dnu ni mogoče doseči neerodibilne podlage, resuspenzija je vedno mogoča, odložen sediment sestavljajo nesprijeti delci, zato erozija ni odvisna od kohezivskih sil, usedanje in resuspenzija ne vplivata na lastnosti toka, sediment ima enako sestavo kot lebdeči delci, koncentracija lebdečih delcev vpliva na sedimentacijsko hitrost, ne pa tudi na lastnosti toka in gostoto ter viskoznost vode (Žagar, 1999). Točno določeni so tudi robni pogoji za odprti rob, obalo in prosto gladino (Četina, 1992; Žagar, 1999).

2.3.4 Biogeokemični modul

Modul je bil osnovan in razvit z namenom simulacij prenosa in pretvorb živega srebra v Sredozemskem morju. V modul je že vgrajena izmenjava med vodo in zrakom (Ramšak, 2007), izmenjava med sedimentom in vodo (Martinčič, 2011) pa potrebuje še dodatno nadgradnjo.

Z modulom je mogoče na osnovi hitrostnih polj (izračunanih s HD modulom) modelirati tri zvrsti živega srebra: elementarno (Hg^0), reaktivno (Hg^{2+}) in monometil živo srebro (MMHg), v partikularni, plinasti in raztopljeni obliki. Model upošteva nekatere pretvorbe (redukcijo, oksidacijo, metilacijo in demetilacijo) in tokove med okoljskimi segmenti (izmenjavo sediment-voda in izmenjavo voda-zrak) (Žagar in sod., 2007).

Za vsako posamezno zvrst Hg je izvorno-ponorni člen advekcijsko-difuzijske enačbe v vsakem kontrolnem volumnu podan z enačbo (Žagar in sod., 2007):

$$\Delta M_i = K_r \cdot M_r \cdot \Delta t \quad (1)$$

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

Izmenjava med vodo in zrakom

Izmenjava poteka z izhlapevanjem elementarnega živega srebra v plinasti obliki s površine vodnih teles in s suhim ter mokrim odlaganjem različnih zvrsti Hg. Z mokrim odlaganjem se v vodo vnašajo raztopljene Hg^{2+} in Hg° spojine. S suhim odlaganjem in izpiranjem pa tudi živo srebro v partikularni obliki (Žagar in sod., 2007).

Izmenjavo izračunamo po Wanninkhofovem modelu (1992):

$$Hg_{evasion} = k_w \left(DGM - \frac{TGM}{H'(T_w)} \right) \quad (2)$$

kjer je,

k_w	hitrost izmenjave plinov
DGM	raztopljeno plinasto živo srebro
TGM	živo srebro v zraku
H'	Henryjeva konstanta
T_w	temperatura vode na površini

Pri tem se hitrost izmenjave plinov določi po enačbi (Wanninkhof, 1992):

$$k_w = \frac{A u_{10}^2}{\left(\frac{Sc_{Hg}}{B} \right)^{0,5}} \quad (3)$$

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

Izmenjava med sedimentom in vodo

Na izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo vplivajo difuzija, usedanje, resuspenzija, sorpcija, bioturbacija in konsolidacija sedimenta ter številni drugi procesi v vodi in sedimentu. Vse našteje procese bi bilo potrebno pri modeliranju upoštevati. Poleg omenjenih procesov na tokove med sedimentom in vodo vplivajo še oksidacija, redukcija, metilacija, demetilacija, spreminjanje temperature, primankljaj kisika in toplotna stratifikacija. Tokove med sedimentom in vodo težko realno ocenimo, zato uporabljamo dva približka.

Prvi primer približka je določanje količin iz masne bilance, kjer se v določenem časovnem obdobju iz sedimenta sprosti meritvam ustrezna koncentracija posameznih zvrsti živega srebra (omenjen princip bo uporabljen tudi v tej diplomski nalogi). To dosežemo z izračunom ploščine med krivuljama koncentracij dveh zaporednih meritev, ki jih delimo s številom dni med meritvama (Martinčič, 2011). Kot rezultat dobimo specifične tokove [$\text{ng}/\text{m}^2\text{dan}$] med sedimentom in vodo, ki so osnova za izračun sezonskih difuzijskih koeficientov po enačbi (Martinčič, 2011):

$$D_{sez} = q \frac{dz}{dC} \quad (4)$$

kjer je,

D_{sez} sezonski difuzijski koeficient

q specifični difuzijski tok med sedimentom in vodo v določenem časovnem obdobju

dC razlika koncentracij živega srebra v zgornjem sloju sedimenta in v vodi nad njim

dz razdalja med sredino zgornjega sloja sedimenta in sredino sloja vode ob dnu

Ta princip ne upošteva sorbcije, procesov pretvorb med posameznimi zvrstmi in difuzijskih tokov v horizontalni smeri.

Drugi način temelji na izredno dragih in zahtevnih meritvah z bentoško komoro, kjer pa so rezultati velikokrat nezanesljivi in nerealni, saj naprava bistveno spremeni razmere v sedimentu. Izmerjeni tokovi so največkrat močno precenjeni, saj naprava zaradi posega v sediment povzroči izločanje večje količine živega srebra iz pornih vod, kot v realnih razmerah (Covelli in sod., 2008).

Najbolj praktičen bi torej bil račun tokov med sedimentom in vodo na osnovi štirih parametrov: poroznosti sedimenta, koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta in v vodi nad dnem ter difuzijskih koeficientov, s katerimi bi lahko celo zajeli sezonsko nihanje velikosti tokov Hg kot posledica bioturbacije.

2.4 Procesi prehajanja živega srebra iz sedimenta v vodo

Težke kovine se v sediment odlagajo sočasno z usedanjem suspendiranega materiala. Procesi erozije, sorpcije, resuspenzije, bioturbacije in difuzije povzročajo izhajanje težkih kovin iz sedimenta, vstopanje v vodni stolpec in posledično v prehranjevalno verigo.

Najpogostejši procesi prehajanja živega srebra iz pornih vod sedimenta v morsko vodo in sproščanje iz odloženih trdnih delcev so:

- **sorpcijsko ravnotežje:** sorpcija je sestavljena iz absorpcije (raztapljanje substance v nekem agregatnem stanju v snovi, ki se nahaja v drugem agregatnem stanju) in adsorpcije (molekule ene substance se vežejo na površino druge). Desorpcija se pojavi, ko je porušeno sorpcijsko ravnotežje, to je, ko koncentracija Hg v vodi upade, zato se začne vanjo sproščati Hg, ki je vezano na trdne delce sedimenta (Lick, 2009);
- **usedanje in resuspenzija:** sta obratna procesa. Pri resuspenziji pride do dviganja trdnih delcev sedimenta v vodni stolpec. To se zgodi, ko strižne napetosti ob dnu pod vplivom morskih tokov, vetra ali plimovanja presežejo kritično vrednost za določen tip sedimenta (van Rijn, 1990);
- **bioturbacija:** povzročajo jo bentoški organizmi v sedimentu, ki delujejo v vertikalni smeri (hranjenje organizmov v globini in transport ter odlaganje izločkov na površini sedimenta) (Lick, 2009);
- **konsolidacija:** ker se suspendiran material odlaga na površini sedimenta, pride do iztiskanja pornih vod in plinov ter posedanja v nižjih plasteh (Martinčič, 2011);
- **molekularna difuzija:** predstavlja glavni proces sproščanja Hg iz površinskega sloja sedimenta v vodni stolpec morske vode (Žagar, 1999). Potrebno je upoštevati, da se poroznost in difuzijski koeficient z globino spreminjata (Lick, 2009);
- **enostavna difuzija:** predstavlja prenos snovi v eni sami (pri nas vertikalni) smeri in velja samo za molekularno difuzijo nereaktivnih snovi (Lick, 2009).

2.4.1 Enostavna (Fickova) difuzija

Enostavno difuzijo imenujemo tudi Fickova difuzija in pomeni širjenje toplote ali snovi iz območja z višjo koncentracijo v območje z nižjo (poteka v vseh agregatnih stanjih). Za njen potek je nujen koncentracijski gradient. Je glavni način sproščanja živega srebra iz pornih vod sedimenta v vodni stolpec (prenos snovi v vertikalni smeri) (Lick, 2009).

Prvi Fickov zakon opisuje stacionarno difuzijo, kjer se tok s časom ne spreminja in velja:

$$J = D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5)$$

kjer je:

J difuzijski tok
 D difuzijski koeficient

$\frac{\partial C}{\partial z}$ koncentracijski gradient

Prvi Fickov zakon lahko zapišemo tudi v odvisnosti od poroznosti sedimenta φ . Za določanje difuzijskih tokov med sedimentom in vodo se običajno uporablja naslednja, prirejena oblika (Ullman in Aller, 1982):

$$J = -\varphi D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (6)$$

kjer je:

φ poroznost sedimenta, predstavlja razmerje med prostornino por (V_{por}) in celotno prostornino (V_{cel}) nekega vzorca
 D difuzijski koeficient

Drugi Fickov zakon pa upošteva spreminjanje razmer s časom (Lick, 2009):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (7)$$

Na osnovi začetnih koncentracij v sedimentu in vodi ter izračunanih difuzijskih tokov (ki so spremenljivi s časom in odvisni od koncentracij v sedimentu in vodi) lahko določimo nove koncentracije živega srebra v sedimentu in vodi v izbranem časovnem koraku. Za spremembe koncentracij v vodi, zapisane v diferenčni obliki velja:

$$C_w(t + \Delta t) = C_w(t) + J \Delta t \frac{A_c}{V_{cw}} = C_w(t) + J \frac{\Delta t}{hw} \quad (8)$$

za spremembe koncentracij v pornih vodah sedimenta:

$$C_s(t + \Delta t) = C_s(t) - J \Delta t \frac{A_c}{V_{cs}} = C_s(t) - J \frac{\Delta t}{h_s} \quad (9)$$

pri čemer so pozitivni tokovi iz sedimenta v vodo in kjer je:

A_c	površina stika med vodo in sedimentom
V_{cw}	volumen celice vode
V_{cs}	volumen porne vode v celici 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

2.4.2 Difuzijski koeficient

Difuzijski koeficient se določa s korekcijo koeficienta molekularne difuzije D_0 . Kot korekcijski faktor nastopa tortuoznost (Ullamn in Aller, 1982), ki jo lahko po naslednji enačbi izračunamo iz poroznosti (Ogrinc in sod., 2007; Boudreau, 1996):

$$\theta = 1 - \ln(\varphi^2) \quad (10)$$

$$D_s = \frac{D_0}{\theta^2} \quad (11)$$

kjer je:

D_0	koeficient molekularne difuzije, za živo srebro v morski vodi znaša $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Gobeil in Cossa, 1993)
θ	tortuoznost, dejanska razdalja, ki jo opravi delec v poroznem mediju na enoto dolžine tega medija

Difuzijski koeficient pa lahko računamo tudi direktno iz poroznosti po sledečih enačbah (Ullman in Aller, 1982):

Za sedimente s $\varphi \geq 0,7$ velja:

$$D_S = \varphi^2 D_0 \quad (12)$$

Za sedimente s $\varphi < 0,7$ velja:

$$D_S = \varphi D_0 \quad (13)$$

Difuzijski koeficient je odvisen od temperature, viskoznosti tekočine in velikosti delcev in ga lahko določimo tudi po Stokes-Einsteinovi enačbi (Clark, 1996):

$$D_{AB} = \frac{kT}{3\pi\mu d} \quad (14)$$

kjer je:

D_{AB} difuzijski koeficient substance A v tekočini B

k Boltzmannova konstanta

T temperatura

d premer iona, molekule ali delca

μ dinamična viskoznost

Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo je bila v modelu PCFLOW3D sprva modelirana v obliki podanih difuzijskih tokov, ki so bili podani kot konstantni v prostoru in času na celotnem obravnavanem območju. Nadaljnja možnost so bili tokovi, podani v obliki krajevno in/ali časovno spremenljivih matrik za posamezne zvrsti živega srebra (Ramšak, 2007). Difuzijski tokovi so se po nadgradnji modela (Martinčič, 2011) lahko izračunali iz podanih poroznosti sedimenta, difuzijskega koeficienta ter koncentracij v eni plasti sedimenta in spodnjem sloju vode. Naš namen pa je omogočiti določanje difuzijskih tokov živega srebra med sedimentom in vodo z dodatno nadgradnjo modela PCFLOW3D pri enakem osnovnem postopku, ko na podlagi znanih koncentracij v sedimentu in vodi, poroznosti sedimenta in sezonskih difuzijskih koeficientov, določenih za različne letne čase (v nadaljevanju) izračunamo tokove. Sediment bomo tako razdelili na dva sloja, v spodnjem, debelejšem, bodo koncentracije nespremenljive s časom, v zgornji, tanjši sloj sedimenta pa bo Hg prehajalo iz

spodnjega sloja ali iz tankega sloja vode tik nad sedimentom (supernatant), kamor advekcija (tok vode) na seže. V supernatant prehaja Hg iz zgornjega sloja sedimenta ali iz spodnjega sloja vode, ki ga obravnavamo s polnimi enačbami modela PCFLOW3D.

2.4.3 Račun difuzijskih tokov po 1. Fickovem zakonu

Načeloma so koncentracije živega srebra v pornih vodah sedimenta bistveno višje, kot v tankem sloju vode tik nad dnom (supernatantu). Posledično imajo difuzijski tokovi veliko vlogo pri izhajanju Hg iz sedimenta.

V lagunah Grado in Marano so bile opravljene sezonske meritve na štirih točkah. V laguni Marano sta dve merilni mesti, poimenovani MB in MC, v laguni Grado pa BAR in ART (slika 2). Na osnovi razpoložljivih podatkov iz člankov in enačbe (15) smo izračunali difuzijske tokove ter jih primerjali z izračunanimi rezultati iz člankov (Covelli in sod., 2008; Emili in sod., 2011; Emili in sod., 2012):

$$q = \frac{D}{h} (C_s - C_w) \quad (15)$$

kjer je,

q	difuzijski tok
D	difuzijski koeficient
h	debelina sloja
C_w	koncentracija THg raztopljenega v supernatantu
C_s	koncentracija THg raztopljenega v pornih vodah sedimenta

Na sliki 2 so prikazana vsa merilna (raziskovalna) mesta v lagunah Grado in Marano. Njihove geografske koordinate so sledeče:

- MB: 45,725° sgš in 13,125° vgd
- MC: 45,75° sgš in 13,217° vgd
- BAR: 45,708° sgš in 13,4° vgd
- ART: 45,69° sgš in 13,44° vgd

Vsi podatki o koncentracijah se nanašajo na celokupno živo srebro (THg). V preglednicah 1, 2 in 3 so prikazane izmerjene koncentracije THg na površini in 1 cm pod površino sedimenta v treh različnih mesecih. Debelina sloja h tako znaša 1 cm. Difuzijski koeficient je bil določen po enačbah (10) in (11)

v odvisnosti od poroznosti sedimenta. Na merilnem mestu ART so meritve pomanjkljive in so bile izvedene le v februarju 2004 (preglednica 4). Merilna mesta MC, MB in BAR predstavljajo naravne razmere v laguni, točka ART pa razmere na območju ribogojnice.

Preglednica 1: Difuzijski koeficient in koncentracije THg v prvem centimetru pornih vod sedimenta na točki MB v laguni Marano (Emili in sod., 2012)

MB	C [ng/l]			D [cm ² /s]
	z [cm]	okt. '08	feb. '09	
0	5.8	7.0	230.0	3.44E-06
1	8.0	12.0	500.0	3.35E-06

Preglednica 2: Difuzijski koeficient in koncentracije THg v prvem centimetru pornih vod sedimenta na točki MC v laguni Marano (Emili in sod., 2012)

MC	C [ng/l]			D [cm ² /s]
	z [cm]	okt. '08	feb. '09	
0	19.0	14.0	130.0	3.44E-06
1	13.5	23.5	190.0	3.35E-06

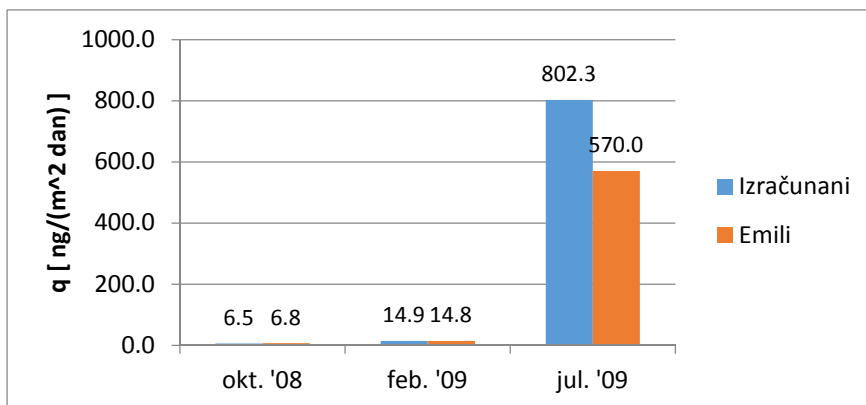
Preglednica 3: Difuzijski koeficient in koncentracije THg v prvem centimetru pornih vod sedimenta na točki BAR v laguni Grado (Covelli in sod., 2008; Emili in sod., 2011)

BAR	C [ng/l]			D [cm ² /s]
	z [cm]	feb. '04	jul. '05	
0	20.0	15.0	14.0	3.07E-06
1	5.0	70.0	30.0	2.99E-06

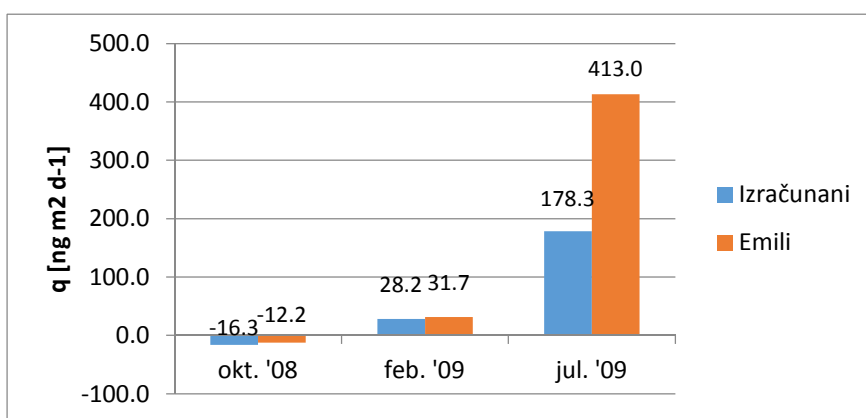
Preglednica 4: Difuzijski koeficient in koncentracije THg v prvem centimetru pornih vod sedimenta na točki ART v laguni Grado (Covelli in sod., 2008)

ART	C [ng/l]	D [cm ² /s]
	z [cm]	
0	50.0	3.84E-06
1	100.0	3.73E-06

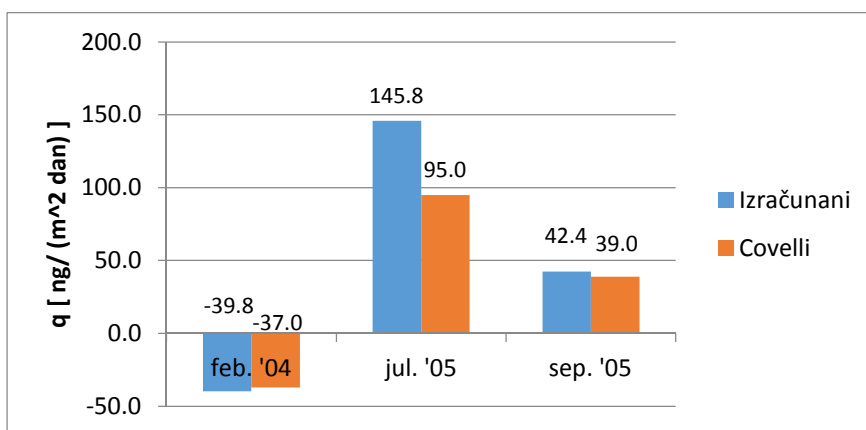
Izračunani difuzijski tokovi se nekoliko razlikujejo od vrednosti, prikazanih v člankih (Emili in sod., 2011; Covelli in sod., 2008; Emili in sod., 2012). Avtorji člankov so za določanje difuzijskih tokov uporabili enačbo (6), mi pa smo računali po enačbi (15). Nedvomno svoj del k razliki v rezultatih prispeva tudi napaka pri odčitavanju vrednosti koncentracij celokupnega živega srebra iz grafov, ki so bili glavni vir podatkov za naše izračune. Rezultati so prikazani na slikah 4, 5, 6 in 7. Na merilnih mestih MB, MC in BAR je odstopanje največje (do 40 %) v mesecu juliju, v vseh ostalih mesecih pa so odstopanja manjša od 8 %. Julija so na vseh merilnih mestih vrednosti koncentracij THg v pornih vodah sedimenta in difuzijskih tokov tudi za razred večje od ostalih mesecev.



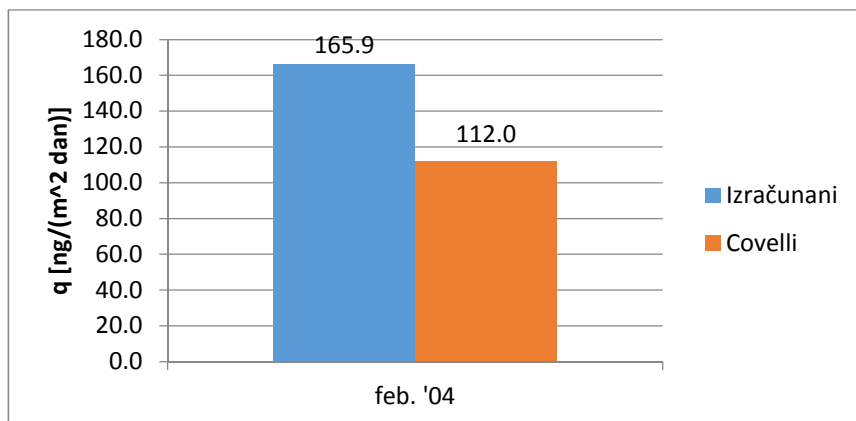
Slika 4: Primerjava izračunanih difuzijskih tokov na točki MB z rezultati iz članka Emili in sod. (2012)



Slika 5: Primerjava izračunanih difuzijskih tokov na točki MC z rezultati iz članka Emili in sod. (2012)



Slika 6: Primerjava izračunanih difuzijskih tokov na točki BAR z rezultati iz članka Covelli in sod. (2008) ter Emili in sod. (2011)



Slika 7: Primerjava izračunanih difuzijskih tokov na točki ART z rezultati iz članka Covelli in sod. (2008)

Covelli in sod. (2008) omenjajo tri pristope določanja izmenjave sediment-voda:

- račun difuzijskih tokov na osnovi merjenih koncentracij v pornih vodah sedimenta in v vodi tik nad dnom (supernatant),
- meritve bentoških tokov z bentoško komoro na samem merilnem mestu,
- meritve bentoških tokov v laboratoriju v oksičnih in anoksičnih pogojih.

Podatki za bentoške tokove, določene v laboratoriju, so prikazani v člankih Emili in sod. (2011), Covelli in sod. (2008) ter Emili in sod. (2012). Avtorji so zapisali, da so podatki pomanjkljivi, meritve z bentoško komoro pa dajejo nerealne rezultate (preglednica 5), ki so do dva razreda večji od izračunanih difuzijskih tokov, saj pri uporabi bentoške komore ustvarimo nerealne, preveč ugodne pogoje za izmenjavo živega srebra med sedimentom in vodo (Covelli in sod., 2008).

Preglednica 5: Difuzijski in bentoški tokovi na merilnih mestih MB, MC, BAR in ART (Prirejeno po Emili in sod., 2011; Covelli in sod., 2008; Emili in sod., 2012)

Merilno mesto	Mesec	Difuzijski tokovi [ng / m ² dan]	Bentoški tokovi [ng / m ² dan]
MB	okt. '08	6.8	2354
	feb. '09	14.8	11163
	jul. '09	570.0	4933
MC	okt. '08	-12.2	2843
	feb. '09	31.7	2796
	jul. '09	413.0	4136
BAR	feb. '04	-37.0	7660
	jul. '05	95.0	33200
	sep. '05	39.0	5900
ART	feb. '04	112.0	6890
	jul. '05		41080
	sep. '05		14920

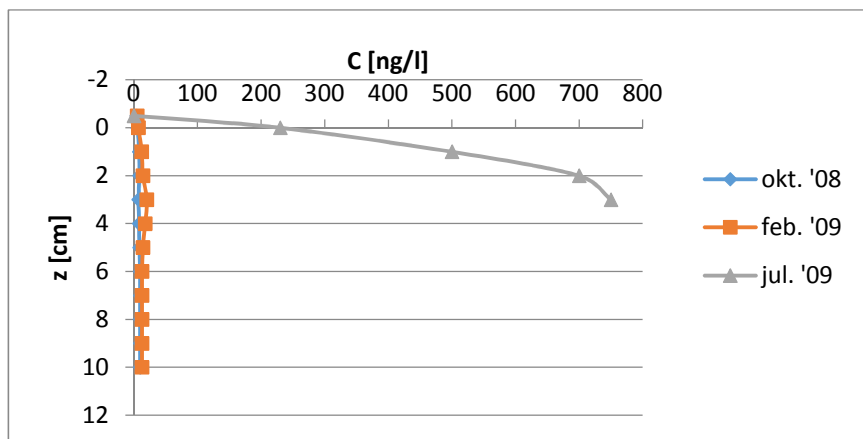
2.5 Določanje sezonskih difuzijskih koeficientov

Difuzijski tokovi so proces prehajanja živega srebra med sedimentom in vodo, ki ga je najenostavneje modelirati, saj na vse druge procese vpliva veliko število dejavnikov, ki jih ne poznamo in ne znamo opisati z enačbami (npr. bioturbacija). Za modeliranje difuzijskih tokov pa moramo poznati sezonske difuzijske koeficiente, ki jih želimo določiti na osnovi meritev koncentracij THg v sedimentu. Dejanska količina Hg, ki se sprosti iz sedimenta, je po vseh razpoložljivih podatkih bistveno večja od količine, zajete v difuzijskih tokovih.

Preglednice 6, 7, 8, 9 in slike 8, 9, 10 in 11 prikazujejo podatke iz člankov o koncentracijah THg v pornih vodah sedimenta do globine 6 oz. 8 cm in v vodi nad dnem ter poroznost sedimenta. Poroznost je bila podana samo za površino sedimenta in globino 6 oz. 8 cm. Za vse ostale sloje smo jo določili z linearno interpolacijo. Pripadajoči difuzijski koeficienti so bili izračunani po enačbah (10) in (11). Upoštevati pa je potrebno tudi prispevek sedimenta pod globino 6 cm. Pri tem smo privzeli, da se koncentracije celokupnega živega srebra od globine, kjer je bila opravljena zadnja meritev, do globine $z = 10$ cm ne spreminjajo veliko, zato smo na tem odseku vzeli konstantne vrednosti koncentracij THg in poroznosti sedimenta.

Preglednica 6: Poroznost, difuzijski koeficienti in koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki MB v laguni Marano (Emili in sod., 2012)

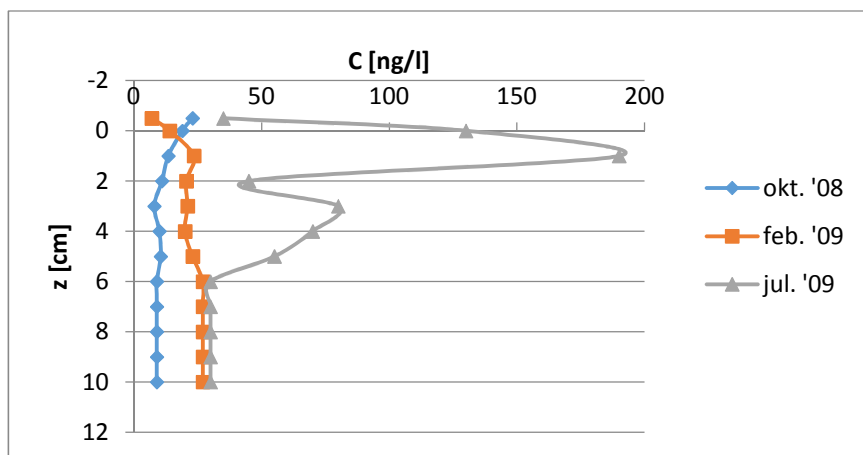
MB	C [ng/l]			Poroznost [-]	D [cm ² /s]	
	z [cm]	okt. '08	feb. '09			jul. '09
-0.5		4.0	5.0	0.0		
0		5.8	7.0	230.0	0.797	3.44E-06
1		8.0	12.0	500.0	0.781	3.35E-06
2		8.5	14.0	700.0	0.766	3.26E-06
3		7.2	20.0	750.0	0.750	3.17E-06
4		8.0	17.5		0.734	3.09E-06
5		8.5	14.0		0.719	3.01E-06
6		9.5	12.5		0.703	2.93E-06
7		9.5	12.5		0.703	2.93E-06
8		9.5	12.5		0.703	2.93E-06
9		9.5	12.5		0.703	2.93E-06
10		9.5	12.5		0.703	2.93E-06



Slika 8: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki MB v laguni Marano (Emili in sod., 2012)

Preglednica 7: Poroznost, difuzijski koeficienti in koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki MC v laguni Marano (Emili in sod., 2012)

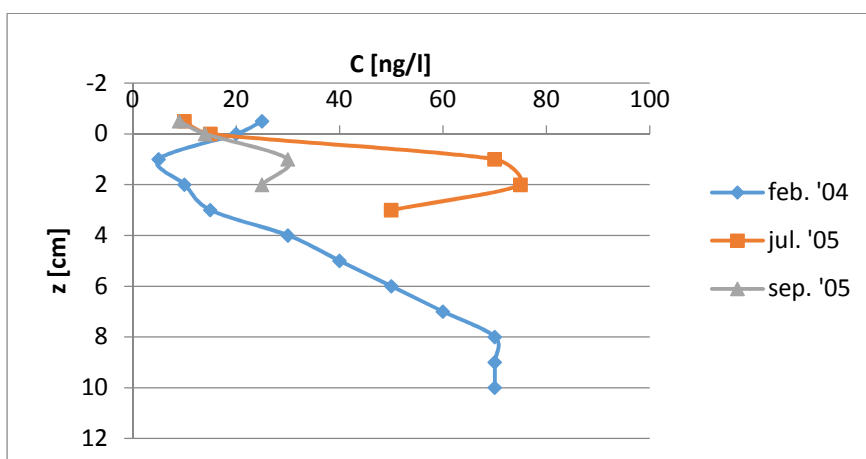
MC z [cm]	C [ng/l]			Poroznost [-]	D [cm ² /s]
	okt. '08	feb. '09	jul. '09		
-0.5	23.0	7.0	35.0		
0	19.0	14.0	130.0	0.797	3.44E-06
1	13.5	23.5	190.0	0.781	3.35E-06
2	11.0	20.5	45.0	0.766	3.26E-06
3	8.0	21.0	80.0	0.750	3.17E-06
4	10.0	20.0	70.0	0.734	3.09E-06
5	10.5	23.0	55.0	0.719	3.01E-06
6	9.0	27.0	30.0	0.703	2.93E-06
7	9.0	27.0	30.0	0.703	2.93E-06
8	9.0	27.0	30.0	0.703	2.93E-06
9	9.0	27.0	30.0	0.703	2.93E-06
10	9.0	27.0	30.0	0.703	2.93E-06



Slika 9: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki MC v laguni Marano (Emili in sod., 2012)

Preglednica 8: Poroznost, difuzijski koeficienti in koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki BAR v laguni Grado (Covelli in sod., 2008; Emili in sod., 2011)

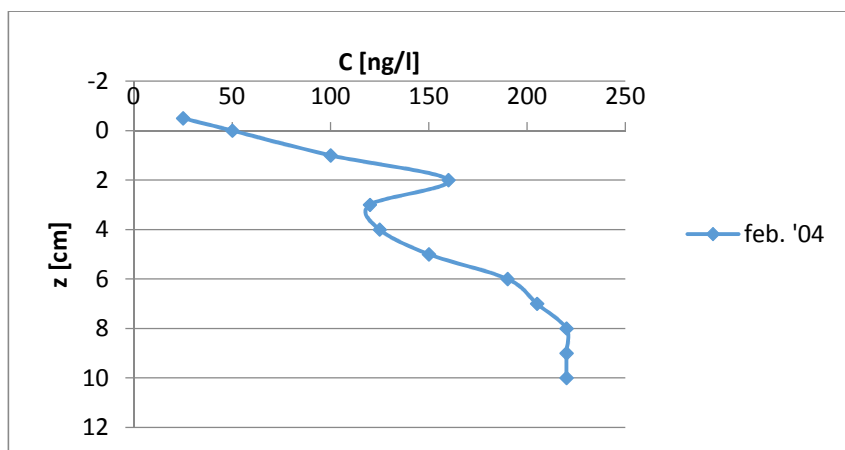
BAR	C [ng/l]			Poroznost [-]	D [cm ² /s]
	z [cm]	feb. '04	jul. '05		
-0.5		25.0	10.0	9.0	
0		20.0	15.0	14.0	0.730
1		5.0	70.0	30.0	0.715
2		10.0	75.0	25.0	0.700
3		15.0	50.0		0.685
4		30.0			0.670
5		40.0			0.655
6		50.0			0.640
7		60.0			0.625
8		70.0			0.610
9		70.0			0.595
10		70.0			0.580



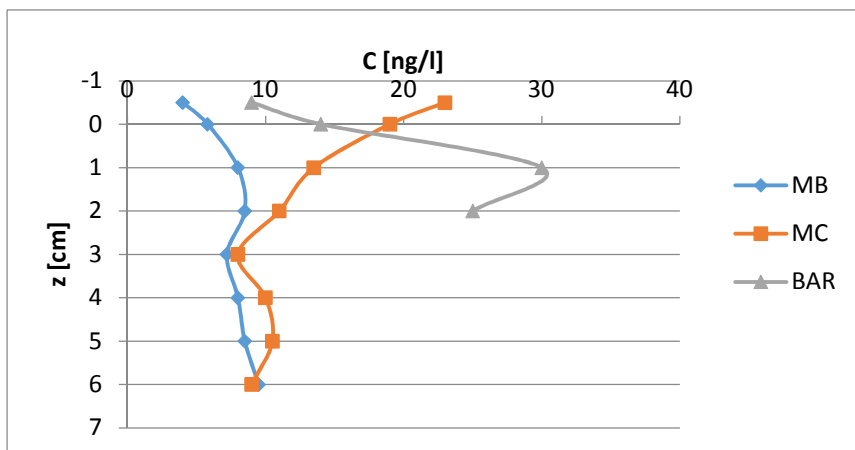
Slika 10: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki BAR v laguni Grado (Covelli in sod., 2008)

Preglednica 9: Poroznost, difuzijski koeficienti in koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki ART v laguni Grado (Covelli in sod., 2008)

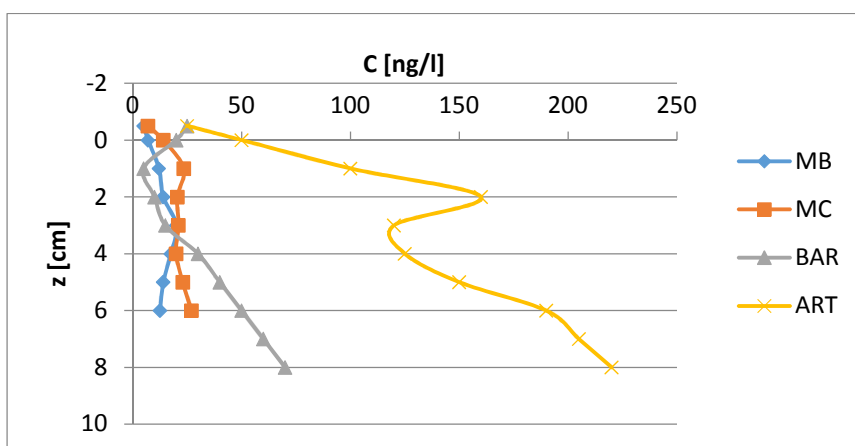
ART	C [ng/l]	Poroznost	D
z [cm]	feb. '04	[-]	[cm ² /s]
-0.5	25.0		
0	50.0	0.860	3.84E-06
1	100.0	0.844	3.73E-06
2	160.0	0.828	3.63E-06
3	120.0	0.812	3.53E-06
4	125.0	0.796	3.43E-06
5	150.0	0.780	3.34E-06
6	190.0	0.764	3.25E-06
7	205.0	0.748	3.16E-06
8	220.0	0.732	3.08E-06
9	220.0	0.716	3.00E-06
10	220.0	0.700	2.92E-06

**Slika 11:** Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta na točki ART v laguni Grado (Covelli in sod., 2008)

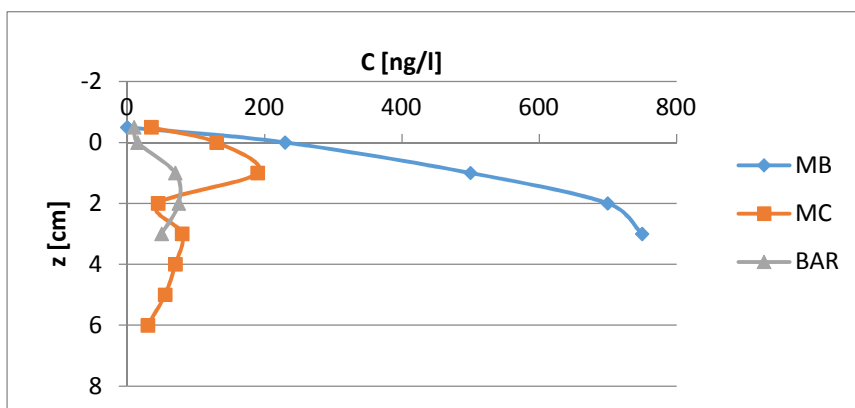
Na slikah 12, 13 in 14 so prikazane koncentracije THg v pornih vodah sedimenta v različnih sezonah. V vsaki sezoni izrazito izstopa meritev na enem izmed merilnih mest. Oktobra so to koncentracije v pornih vodah sedimenta na točki BAR, februarja na točki ART v laguni Grado in julija na točki MB v laguni Marano. Opazimo tudi, da so koncentracije na vseh merilnih mestih najvišje v mesecu juliju. Ne glede na to, da so meritve iz različnih let, nam prav slednji podatek daje slutiti, da obstaja »sezonska« dinamika parametrov, koncentracij in posledično tokov. Da so torej julijski parametri vsako leto približno enaki in smemo v prvih izračunih, ki jih bomo izvedli z namenom nadgradnje in umerjanja modela, uporabiti parametre iz iste sezone različnih let.



Slika 12: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta oktobra v lagunih Grado in Marano (Emili in sod., 2012; Covelli in sod., 2008)



Slika 13: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta februarja v lagunih Grado in Marano (Emili in sod., 2012; Covelli in sod., 2008)



Slika 14: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta julijev lagunih Grado in Marano (Emili in sod., 2012; Covelli in sod., 2008)

Zanimala nas je količina THg sproščenega v vodo med posameznimi meseci, v katerih so bile opravljene meritve. Računsko to pomeni določitev ploščine med krivuljama koncentracij v dveh obravnavanih mesecih. Ploščino smo nato delili s številom dni med dvema zaporednima meritvama, kot rezultat pa smo dobili specifične tokove [$\text{ng}/\text{m}^2\text{dan}$] med sedimentom in vodo. Enako kot v Martinčič (2011) je bilo privzeto, da so bile meritve opravljene na isti dan v mesecu. Zanimarili smo prispevek usedanja novih količin živega srebra s svežim sedimentom. Ker so koncentracije v sedimentu razmeroma visoke in izvirajo iz časov, ko so bili doprinosi s svežim sedimentom večji, sodimo, da s tem na letni ravni ne naredimo bistvene napake. Za daljše (večletne) račune ali bolj zahtevne račune masne bilance Hg v lagunah pa bi morali poleg usedanja svežega sedimenta, upoštevati še druge tokove med okoljskimi segmenti in pretvorbe med posameznimi vrstami Hg. Pozitivne vrednosti specifičnih tokov pomenijo izhajanje THg iz sedimenta, negativne pa usedanje v sediment. Privzeli smo tudi, da so vrednosti koncentracij v pornih vodah sedimenta bistveno ne razlikujejo v dveh zaporednih letih, torej v oktobru '08 in oktobru '09 ter v februarju '05 in februarju '06. Na ta način smo lahko izračunali sezonske difuzijske koeficiente na merilnih mestih MB, MC in BAR za tri časovna obdobja (celo leto), namesto samo za dve časovni obdobji. Meritve na merilnem mestu ART so bile izvedene samo v februarju '04, zato tam nismo mogli določiti časovno spremenljivih tokov in sezonskih difuzijskih koeficientov.

Sezonske difuzijske koeficiente med sedimentom in vodo smo določili na dva različna načina (Martinčič, 2011) po enačbi (15):

- prvi način: upoštevamo meritve na površini sedimenta $z = 0$ cm in v sloju vode tik nad dnom $z = -0,5$ cm ($D1$),
- drugi način: upoštevamo meritve v pornih vodah sedimenta pri $z = 1$ cm in na površini $z = 0$ cm ($D2$).

2.6 Enostavni izračuni izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo s programskim orodjem Excel

S programskim orodjem Excel smo izračunali difuzijske tokove ter časovno spreminjanje koncentracij živega srebra v sedimentu in v morski vodi zaradi vpliva difuzije, in sicer za posamezna časovna obdobja med izvršenimi meritvami na merilnih mestih MB, MC in BAR. Vrednosti koncentracij THg v sedimentu in vodi na merilnih mestih so podane v preglednicah 6, 7 in 8. Povzete so po Emili in sod. (2011), Emili in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2008).

Sediment in vodni stolpec smo razdelili na 4 sloje, katerim smo pripisali značilne lastnosti. Pri tem smo upoštevali, da je lokalni koordinatni sistem obrnjen navzdol in da je $z = 0$ na stiku med sedimentom in supernatantom, torej na meji med slojem S1 in slojem W0:

- **sloj W1:** nahaja se med 1 cm in 106 cm nad morskim dnom. Vrednosti koncentracij THg v morski vodi ($z = -1,5$ cm) so predpostavljene po podatkih iz literature (**referenca**) in pozimi znašajo 5 ng/l, poleti in jeseni pa 10 ng/l;
- **sloj W0 (supernatant):** nahaja se med površino sedimenta in 1 cm nad morskim dnom. Vrednosti koncentracij THg so enake vrednostim pri $z = -0,5$ cm;
- **sloj S1:** nahaja se med površino sedimenta ($z = 0$ cm) in globino $z = 1$ cm. Na globini 0,5 cm je vrednost koncentracij THg enaka povprečni vrednosti pri $z = 0$ cm in $z = 1$ cm;
- **sloj S2:** nahaja se med globino $z = 1$ cm in $z = 6$ oz. 8 cm. Na globini 1,5 cm je vrednost koncentracij THg enaka povprečju vseh vrednosti med globino $z = 1$ cm in $z = 6$ oz. 8 cm.

Določili smo tudi začetni in robna pogoja. Za posamezno obdobje ob času $t = 0$ začetne koncentracije predstavljajo izmerjene koncentracije THg za začetni mesec obravnavanega časovnega obdobja. Za zgornji robni pogoj smo predpostavili, da so koncentracije THg v sloju W1 v celotnem časovnem obdobju konstantne. Za spodnji robni pogoj smo predpostavili, da so vrednosti THg v sloju S2 prav tako konstantne in enake povprečju vseh vrednosti med globino $z = 1$ cm in $z = 6$ oz. 8 cm.

Porne vode se ne pretakajo po celotni površini ploskve med dvema slojema sedimenta oziroma med sedimentom in vodo, ampak le po stični površini. Določimo jo tako, da dejansko površino korigiramo s poroznostjo. Zato smo difuzijske tokove med slojem S1 in S2 (q_{S1S2}) ter med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) računali po enačbi (6), med slojem W0 in W1 (q_{W0W1}) pa po enačbi (15). Med vsemi sloji poteka samo enostavna (Fickova v z smeri) difuzija. Časovno spremenljive koncentracije THg v pornih vodah sedimenta smo računali po enačbi (9), v morski vodi pa po enačbi (8). Diferenčni enačbi (8) in (9) sta eksplicitni (vrednosti v naslednjem časovnem koraku se računajo izključno iz vrednosti v prejšnjem časovnem koraku), zato smo izbrali majhen časovni korak $\Delta t = 10$ min.

V preglednici 10 so prikazani izračuni difuzijskih tokov med vsemi sloji ter časovno spremenljive koncentracije celokupnega živega srebra v pornih vodah sedimenta in supernatantu v prvih treh časovnih korakih, po enem, 10 in 30 dneh ter na koncu časovnega obdobja od septembra '05 do februarja '06 na merilnem mestu BAR.

Preglednica 10: Difuzijski tokovi in časovno spremenljive koncentracije THg v obdobju od septembra '05 do februarja '06 na merilnem mestu BAR v laguni Grado

t	C _{S2}	q _{S1S2}	C _{S1}	q _{S1W0}	C _{W0}	Q _{W0W1}	C _{W1}
[min]	[ng/l]	[ng/m ² dan]	[ng/l]	[ng/m ² dan]	[ng/l]	[ng/m ² dan]	[ng/l]
0	27.5	10.2	22.0	25.2	9.0	17.3	5.0
10	27.5	10.2	22.0	25.1	9.0	17.3	5.0
20	27.5	10.2	22.0	25.1	9.0	17.3	5.0
30	27.5	10.2	22.0	25.1	9.0	17.4	5.0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
1 dan	27.5	12.4	20.8	21.9	9.5	19.4	5.0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
10 dni	27.5	17.1	18.3	17.6	9.1	17.9	5.0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30 dni	27.5	17.5	18.1	17.5	9.0	17.5	5.0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
153 dni	27.5	17.5	18.1	17.5	9.0	17.5	5.0

V poenostavljenih izračunih s programskim orodjem Excel nismo upoštevali vplivov parametrov vetra, slanosti, valovanja, morskih tokov in procesov resuspenzije, desorpcije, bioturbacije in lateralnih difuzijskih tokov v horizontalni smeri, ki tudi prispevajo k izločanju THg iz sedimenta. Prav tako nismo upoštevali prispevka usedanja novih količin živega srebra s svežim sedimentom. Ker so koncentracije v sedimentu razmeroma visoke in izvirajo iz časov, ko so bili doprinosi s svežim sedimentom večji, sodimo, da s tem na letni ravni ne naredimo bistvene napake.

2.7 Modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo z modelom PCFLOW3D

Območje lagune Grado in Marano smo poenostavili v obliko pravokotnega bazena dimenzij 24.000 x 7.000 x 1,05 m brez dotoka in odtoka. Nahaja se med 45,7119° in 45,7694° sgš ter med 13,0725° in 13,6361° vgd. Numerično mrežo smo razdelili na celice dimenzij 250 x 250 m.

Izbrali smo koordinatni sistem, ki je vgrajen v model PCFLOW3D in je drugačen kot pri poenostavljenih računih. Pozitivna z os je obrnjena navzgor in izhodišče $z = 0$ je na stiku med supernatantom in vodo, na meji med slojema W0 in W1. Sediment in vodo smo razdelili na 6 slojev:

- **sloj W3:** nahaja se med 71 cm in 106 cm nad morskim dnom, z debelino 0,35 m;
- **sloj W2:** nahaja se med 36 cm in 71 cm nad morskim dnom, z debelino 0,35 m;
- **sloj W1:** nahaja se med 1 cm in 36 cm nad morskim dnom, z debelino 0,35 m;

- **sloj W0 (supernatant):** nahaja se tik ob dnu, z debelino 1 cm in ima pomembno vlogo pri izmenjavi živega srebra med porno vodo sedimenta in vodnim stolpcem. Je aktivni sloj vode, kamor advekcija ne seže;
- **sloj S1:** nahaja se med površino sedimenta ($z = -1$ cm) in globino $z = -2$ cm. Je aktivni sloj, kjer se koncentracije spreminjajo zaradi delovanja difuzijskih tokov;
- **sloj S2:** nahaja se med $z = -2$ cm in $z = -11$ cm, z debelino 10 cm.

V slojih W0, S1 in S2 so privzete enake lastnosti ter začetne vrednosti koncentracij celokupnega živega srebra kot pri poenostavljenih izračunih s programskim orodjem Excel. V sloju S2 so koncentracije THg konstantne v vseh časovnih obdobjih. Vrednosti THg v vodnem stolpcu (v slojih W1, W2 in W3) niso več konstantne, saj se spreminjajo zaradi vpliva hidrodinamike morja. Med sloji W1, W2 in W3 poteka advekcija in turbulentna difuzija, medtem ko je difuzija med nižje ležečimi sloji zgolj enostavna (Fickova v z smeri).

Nadgradnjo modela predstavljata poleg uvedbe novih slojev W0 in S2 tudi prostorska in časovna spremenljivost poroznosti, difuzijskih koeficientov in koncentracij živega srebra na celotnem območju. Pri modeliranju izmenjave Hg med sedimentom in vodo je uporabljena numerična shema QUICK, v model pa sta vgrajena modela turbulence Smagorinsky v horizontalni in Mellor-Yamada v vertikalni smeri (Žagar in sod., 2007).

Simulacije so bile izvedene za zimske, spomladanske in poletne razmere za obdobja 1, 10, 30 dni in za celotno časovno obdobje med posameznimi meritvami. Vse simulacije so bile narejene tako z upoštevanjem kot tudi brez upoštevanja hidrodinamike morja. Za posamezno časovno obdobje smo privzeli vrednosti parametrov, ki predstavljajo značilne razmere za to obdobje.

Daljše simulacije ne potekajo v realnih pogojih, saj niti hidrodinamične količine niti parametri izmenjave ne ostanejo nespremenjeni 10 ali več dni. Ne vemo pa, na kakšen način in kako pogosto se ti parametri spreminjajo, saj bi potrebovali bistveno pogostejše (najbolje vsakourne) meritve parametrov na vsaj enem merilnem mestu, ki pa se zaradi zahtevnosti in velikih stroškov ne izvajajo. Tudi to je eden od vzrokov, zakaj smo računali po t.i. kvazi-stacionarnem pristopu in niti hidrodinamike niti izmenjave živega srebra nismo poskusili simulirati v realnem času.

2.7.1 Veter

Kot za številne druge simulacije na območju Tržaškega zaliva, smo tudi za naše izračune podatke o značilnih sezonskih vetrovnih razmerah izračunali iz merjenih podatkov nekdanje meteorološke

postaje Beli križ (Žagar, 1999; Rajar in sod., 2000; Ramšak, 2007). Najpogostejši veter je burja, ki piha iz smeri sever-severovzhod do vzhod-severovzhod.

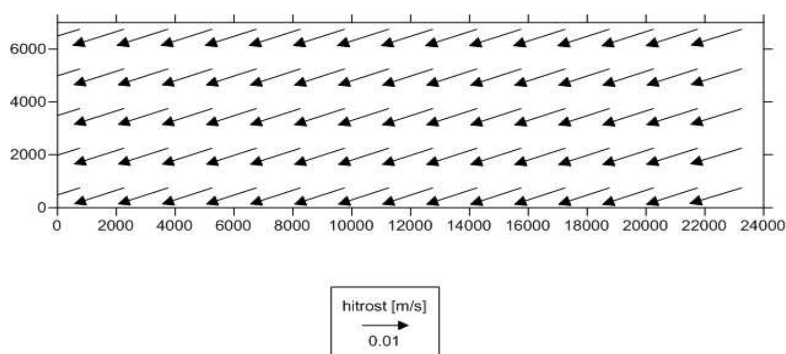
V preglednici 11 je glede na letni čas podana hitrost in smer vetra na območju lagun Grado in Marano ter komponenti hitrosti (u_w in v_w) v x in y smeri. Kot α poteka od ordinate proti abscisi v 1. kvadrantu koordinatnega sistema. Obravnavali smo samo 3 letne čase, saj za izvedbo simulacij za jesenske razmere nismo imeli na voljo dovolj podatkov o koncentracijah celokupnega živega srebra v pornih vodah sedimenta in v vodi.

Preglednica 11: Hitrost in smer vetra na območju lagun Grado in Marano (Žagar, 1999)

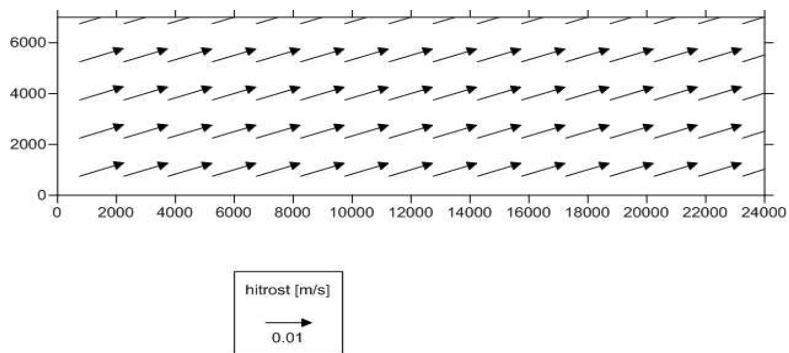
Letni čas	Hitrost [m/s]	α [°]	u_w [m/s]	v_w [m/s]
Zima	2.2	66.6	-2.02	-0.87
Pomlad	1.1	101.6	-1.07	0.22
Poletje	1.1	64.7	-0.99	-0.47

S sezonsko povprečnim vetrom smo izračunali stacionarna hitrostna polja tokov. Stacionarne hidrodinamične razmere se na območju izbranih dimezij vzpostavijo po približno treh dneh.

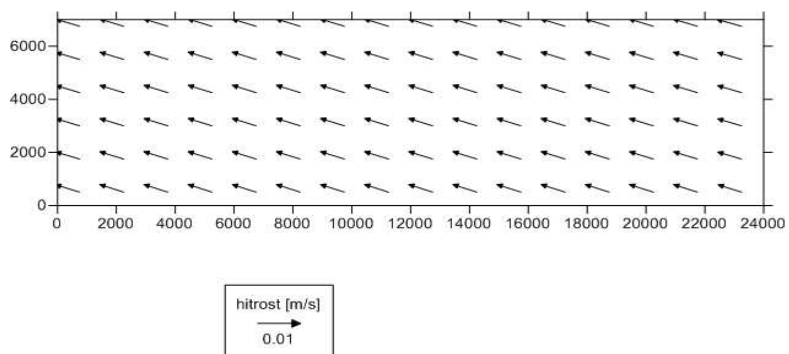
Hitrostno polje v površinskem (W3) in pridnenem sloju vode (W1), ki ga oblikuje veter, je za zimske razmere prikazano na slikah 15 in 16, za spomladanske na slikah 17 in 18, in poletne na slikah 19 in 20. Opazimo, da je smer gibanja vode ob dnu nasprotna smeri na gladini morja, in da so ob dnu hitrosti nekoliko manjše. Hitrosti in smer gibanja vode so v posameznih simulacijah različne in odvisne od jakosti in smeri vetra.



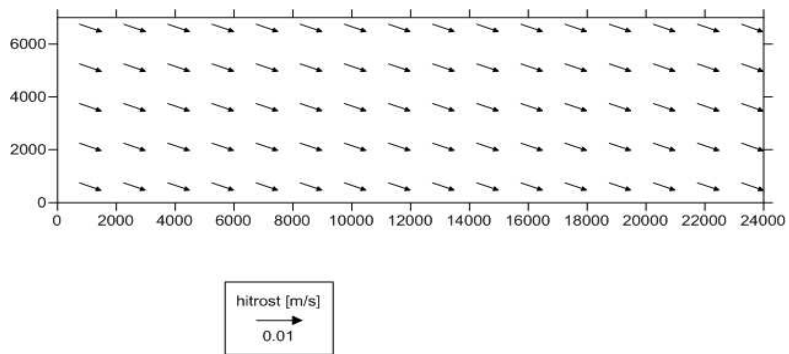
Slika 15: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (zimske razmere)



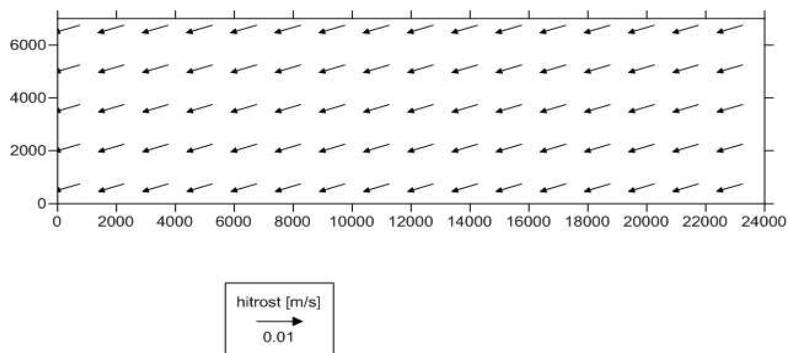
Slika 16: Hitrostno polje v sloju W1 (zimske razmere)



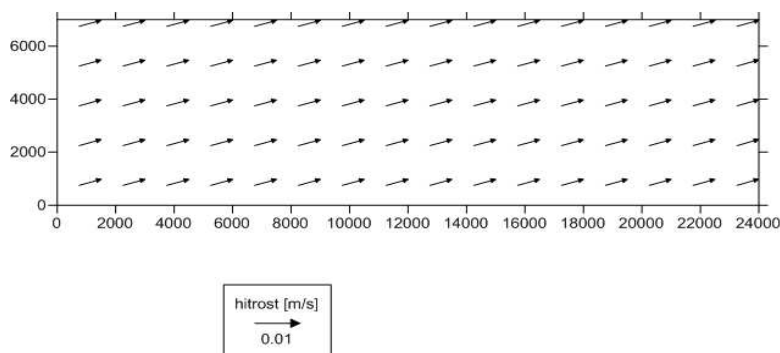
Slika 17: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (spomladanske razmere)



Slika 18: Hitrostno polje v sloju W1 (spomladanske razmere)



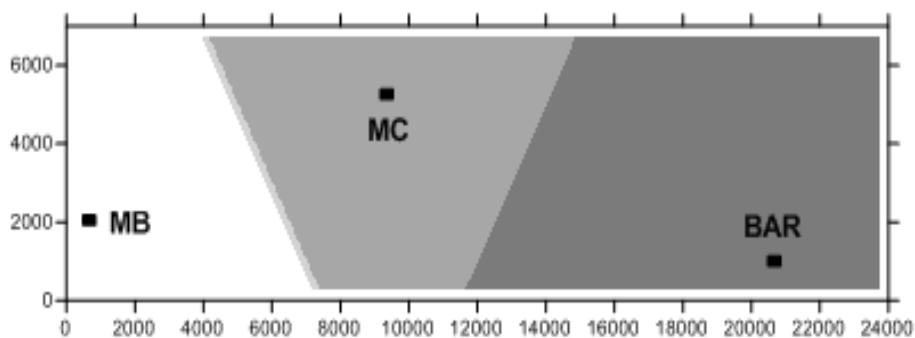
Slika 19: Hitrostno polje v površinskem sloju vode (poletne razmere)



Slika 20: Hitrostno polje v sloju W1 (poletne razmere)

2.7.2 Poroznost

Podatke o poroznosti sedimenta na merilnih mestih MB, MC in BAR smo pridobili iz člankov Emili in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2008) in jih podali v obliki matrik. Predpostavili smo, da je poroznost enaka na celotni prispevni površini posamezne merilne točke, ki znaša za točko MB 40 km^2 , za MC 52 km^2 in za BAR 76 km^2 . Na sliki 21 so prikazane prispevne površine posameznega merilnega mesta. Prispevna površina merilnega mesta MB je obarvana belo, merilnega mesta MC sivo in merilnega mesta BAR temno sivo. V površinskem sloju sedimenta (S1) znaša poroznost na merilnem mestu MB in MC 0,797 ter na BAR 0,73 in je višja kot v nižje ležečem sloju (S2), kjer je poroznost na točki MB in MC 0,781 ter na točki BAR 0,715.



Slika 21: Prispevne površine merilnih mest MB, MC in BAR

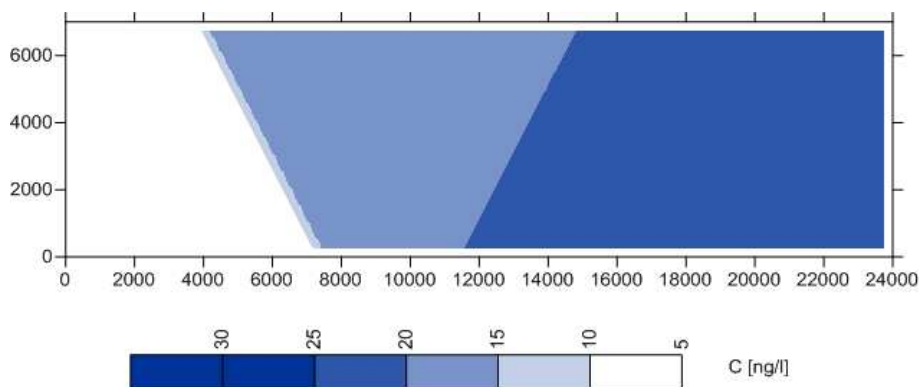
2.7.3 Difuzijski koeficient

Difuzijske koeficiente smo izračunali po enačbah (10) in (11) na osnovi podatkov o poroznosti sedimenta. V površinskem sloju sedimenta (S1) na točki MB in MC znaša difuzijski koeficient $3,44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ter na točki BAR $3,07 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. V sloju S2 pa so izračunani koeficienti na merilnem mestu MB in MC $3,35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ter na BAR $2,99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Podobno kot pri poroznosti

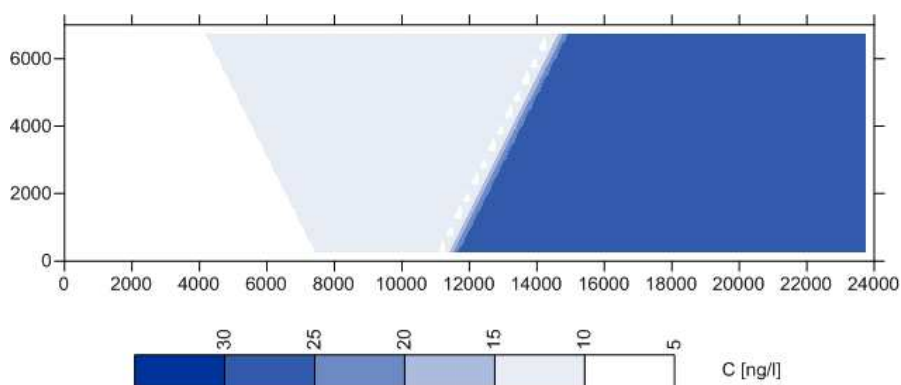
sedimenta, smo tudi pri difuzijskih koeficientih predpostavili, da so enaki na celotni prispevni površini posamezne merilne točke ter jih podali v obliki matrik.

2.7.4 Živo srebro v pornih vodah sedimenta

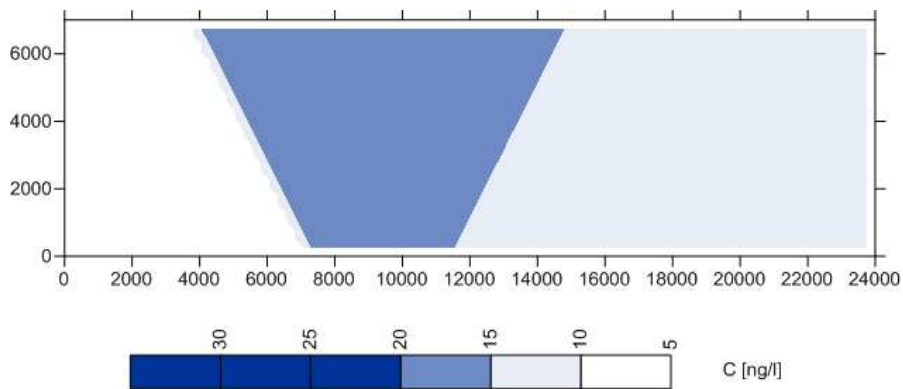
Vhodne matrike koncentracij raztopljenega celokupnega živega srebra v pornih vodah površinskega sloja sedimenta (S1) in sloja pod njim (S2) smo pripravili na podlagi podatkov iz člankov Emili in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2008). Predpostavili smo, da so koncentracije v sloju S2 konstantne v celotnem časovnem obdobju. Koncentracije THg za zimo so prikazane na slikah 22 in 23, za pomlad na slikah 24 in 25 ter poletje na slikah 26 in 27.



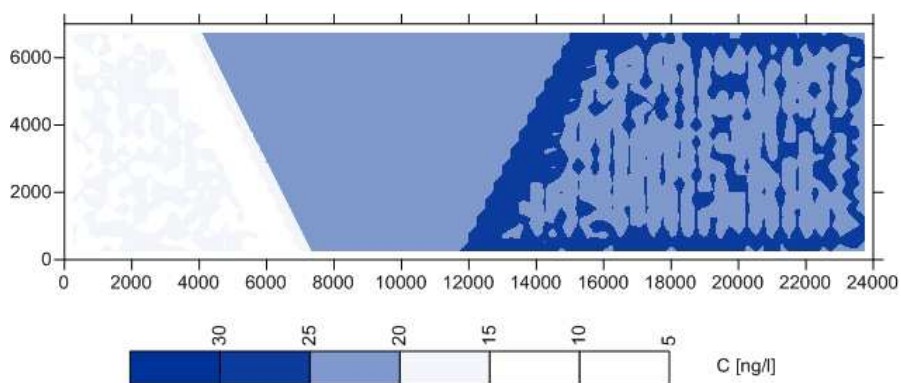
Slika 22: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S1 v ng/l za zimo



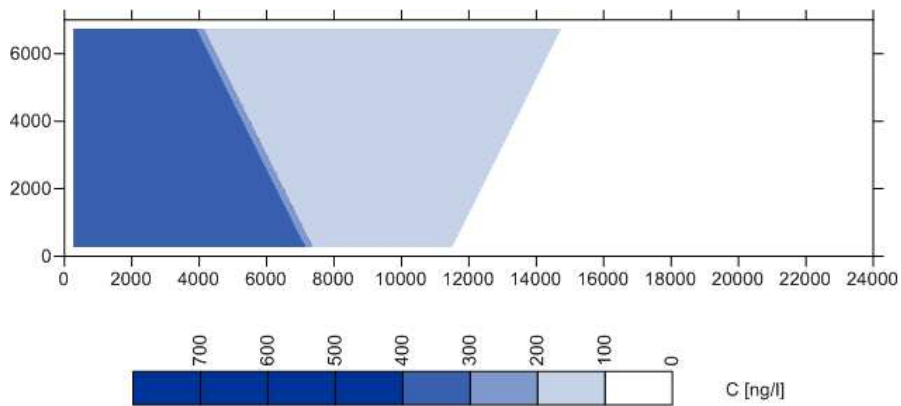
Slika 23: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S2 v ng/l za zimo



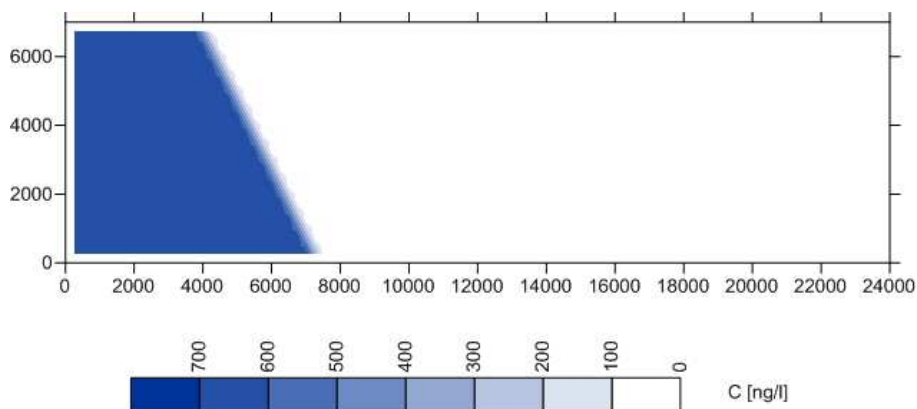
Slika 24: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S1 v ng/l za pomlad



Slika 25: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S2 v ng/l za pomlad



Slika 26: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S1 v ng/l za poletje

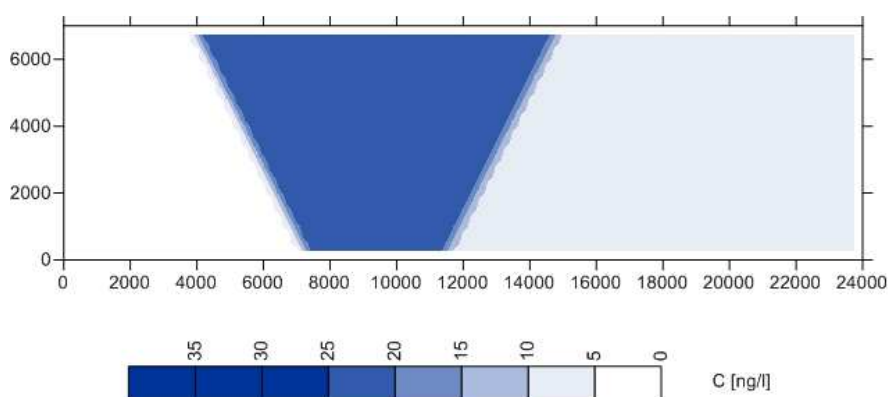


Slika 27: Začetne koncentracije THg v pornih vodah sedimenta sloja S2 v ng/l za poletje

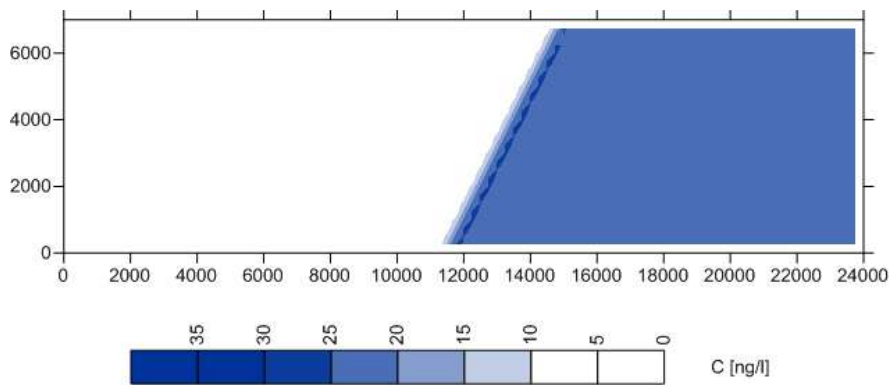
2.7.5 Živo srebro v vodi

Na osnovi člankov Covelli in sod. (2008), Emili in sod. (2012), Acquavita in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2012) smo predpostavili, da začetna koncentracija celokupnega živega srebra v vodnem stolpcu (slojih W1, W2 in W3) pozimi znaša 5 ng/l, spomladi in poleti pa 10 ng/l. Za razliko od enostavnih izračunov s programskim orodjem Excel, koncentracije THg niso konstantne v celotnem časovnem obdobju, saj se spreminjajo zaradi vpliva morskih tokov in turbulence.

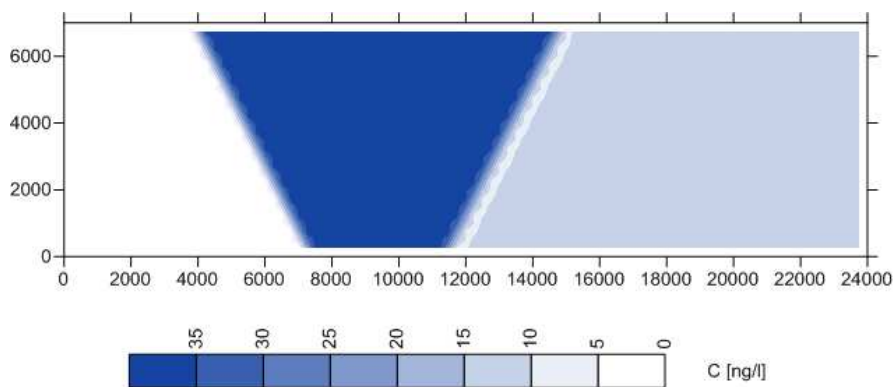
Za sloj vode tik ob dnu (supernatant) pa smo pripravili vhodne matrike koncentracij celokupnega živega srebra. Ustrezne količine smo dobili iz člankov Covelli in sod. (2008) ter Emili in sod. (2012). Koncentracije THg za zimo so prikazane na sliki 28, pomlad na sliki 29 in poletje na sliki 30.



Slika 28: Začetne koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) v ng/l za zimo



Slika 29: Začetne koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) v ng/l za pomlad



Slika 30: Začetne koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) v ng/l za poletje

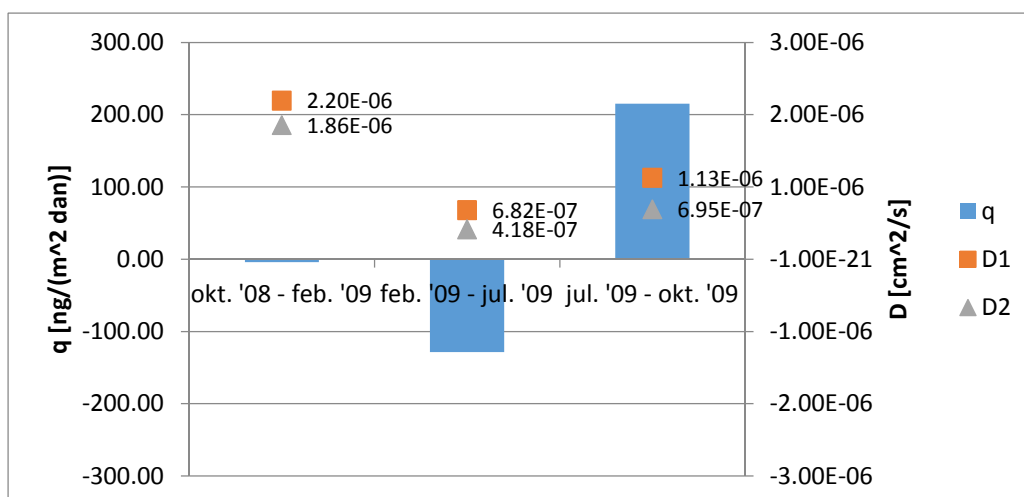
3 REZULTATI

3.1 Sezonski difuzijski koeficienti

Do razlik med difuzijskima koeficientoma $D1$ in $D2$ pride, ker so koncentracije THg pod površino načeloma višje od koncentracij na površini in v sloju vode nad dnom.

Preglednica 12: Izračunani sezonski difuzijski koeficienti ($D1$ in $D2$) ter izračunani specifični tokovi med sedimentom in vodo po časovnih obdobjih na točki MB v laguni Marano

Časovno obdobje	q [ng / m ² dan]	D1 [cm ² /s]	D2 [cm ² /s]
okt. '08 - feb. '09	-4.2	2.20E-06	1.86E-06
feb. '09 - jul. '09	-128.5	6.82E-07	4.18E-07
jul. '09 - okt. '09	215.1	1.13E-06	6.95E-07
Povprečje:		1.34E-06	9.91E-07

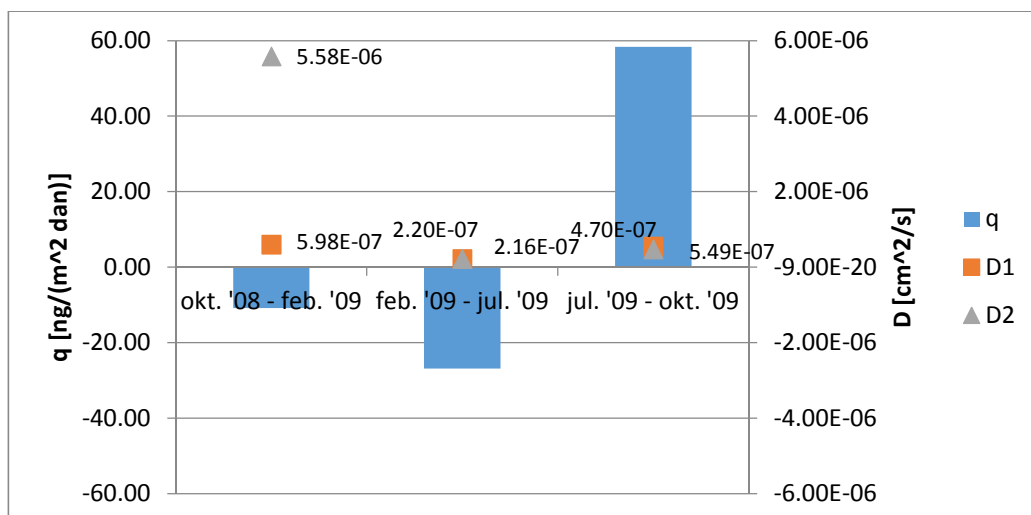


Slika 31: Primerjava tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov na točki MB v laguni Marano

Iz preglednice 12 in slike 31 je razvidno, da koeficienti nihajo glede na letni čas, in da je očitno pomembno računati s sezonskimi in ne s povprečnimi koeficienti. Zelo verjetno se tokovi in koeficienti, ki so posledica številnih okoljskih procesov, odvisnih od številnih okoljskih parametrov, spreminjajo tedensko, dnevno ali celo iz ure v uro, česar pa iz razpoložljivih podatkov ni bilo mogoče določiti. Glavni razlog sezonskih nihanj koeficienta difuzije je zelo različna velikost izračunanih tokov med sedimentom in vodo v posameznem časovnem obdobju. Tako difuzijski koeficient $D1$ kot tudi $D2$ sta dvakrat večja od povprečne vrednosti v obdobju od oktobra '08 do februarja '09. V obdobju od februarja '09 do julija '09 in od julija '09 do oktobra '09 pa sta oba koeficienta nekoliko nižja od povprečne vrednosti.

Preglednica 13: Izračunani sezonski difuzijski koeficienti ($D1$ in $D2$) ter izračunani specifični tokovi med sedimentom in vodo po časovnih obdobjih na točki MC v laguni Marano

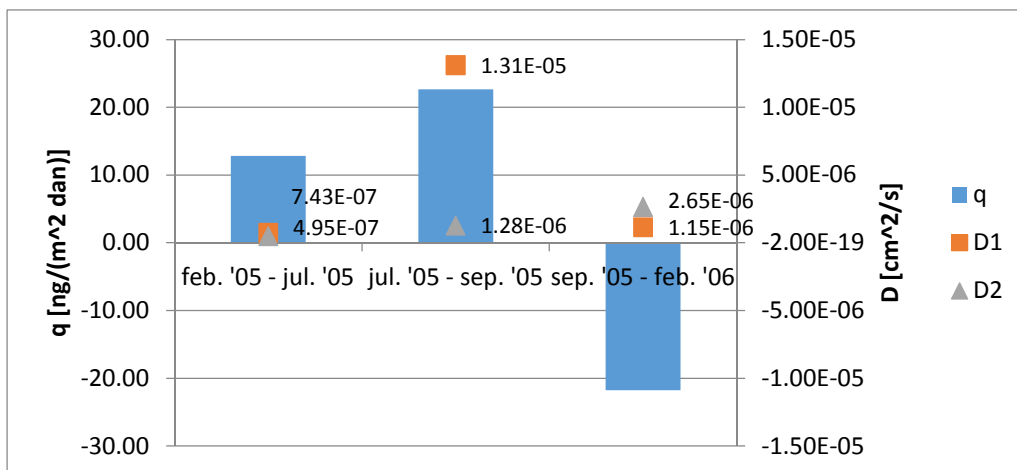
Časovno obdobje	q [ng / m ² dan]	D1 [cm ² /s]	D2 [cm ² /s]
okt. '08 - feb. '09	-10.9	5.98E-07	5.58E-06
feb. '09 - jul. '09	-26.9	2.16E-07	2.20E-07
jul. '09 - okt. '09	58.4	5.49E-07	4.70E-07
Povprečje:		4.55E-07	2.09E-06

**Slika 32:** Primerjava tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov na točki MC v laguni Marano

Iz preglednice 13 in slike 32 vidimo, da difuzijski koeficient $D1$ najbolj odstopa od povprečja v obdobju od oktobra '08 do februarja '09. V preostalih dveh obdobjih pa imata koeficienta $D1$ in $D2$, ki sta sicer manjša od povprečne vrednosti, približno enake vrednosti.

Preglednica 14: Izračunani sezonski difuzijski koeficienti ($D1$ in $D2$) ter izračunani specifični tokovi med sedimentom in vodo po časovnih obdobjih na točki BAR v laguni Grado

Časovno obdobje	q [ng / m ² dan]	D1 [cm ² /s]	D2 [cm ² /s]
feb. '05 - jul. '05	12.8	7.43E-07	4.95E-07
jul. '05 - sep. '05	22.7	1.31E-05	1.28E-06
sep. '05 - feb. '06	-21.8	1.15E-06	2.65E-06
Povprečje:		5.00E-06	1.48E-06



Slika 33: Primerjava tokov med sedimentom in vodo ter difuzijskih koeficientov na točki BAR v laguni Grado

Iz preglednice 14 in slike 33 je razvidno, da na merilnem mestu BAR difuzijski koeficient $D1$ v vseh časovnih obdobjih precej odstopa od povprečne vrednosti (od julija '05 do septembra '05 je višji, v preostalih obdobjih pa nižji), medtem ko je $D2$ preko celega leta približno enak in ni zaznati bistvenih odstopanj od povprečne vrednosti.

Difuzijske koeficiente med sedimentom in vodo moramo pri modeliranju izmenjave sediment-voda ustrezno prilagoditi glede na letni čas oziroma časovno obdobje, v katerem želimo izvesti modeliranje, kakor je ugotovila že Martinčič (2011).

3.2 Enostavni izračuni izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo s programskim orodjem Excel

Zanimale so nas vrednosti difuzijskih tokov in koncentracij THg v pornih vodah sedimenta in v morski vodi. Za zimo so prikazani izračuni na merilnem mestu MB in MC po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh ter na merilnem mestu BAR po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 153 dneh. Za pomlad so na vseh merilnih mestih prikazani izračuni po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh. Za poletje so na merilnem mestu MB in MC prikazani izračuni po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh, na BAR pa po 1 dnevu, 10, 30 in 62 dneh .

3.2.1 Zima

Na preglednicah 15, 16, 17 in slikah 34, 35, 36 so prikazane vrednosti koncentracij THg na posameznih merilnih mestih v obdobju od oktobra oz. septembra do februarja (zima). Vidimo, da so na območju merilnega mesta MB koncentracije živega srebra v sloju vode tik ob dnu nižje od koncentracij v morju in v pornih vodah sedimenta, na območju MC so višje. Na območju merilne točke BAR pa so koncentracije živega srebra v sloju vode tik ob dnu višje od koncentracij v morju in

nižje od koncentracij v pornih vodah sedimenta. Na celotnem območju lagun Grado in Marano je difuzija najizrazitejša v prvih 10 dneh. Prej kot v mesecu dni se vrednosti koncentracij THg v vseh slojih ustalijo in se ne spreminjajo več, kar je pričakovan rezultat, saj proces difuzije teži k izenačevanju koncentracij in se pri stalni koncentraciji v spodnjem sloju sedimenta ter velikem vodnem telesu nad sedimentom (v katerem se koncentracije bistveno ne spremenijo zaradi difuzije iz sedimenta) po določenem času v sistemu pojavi stacionarno stanje.

Preglednica 15: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh pozimi na merilnem mestu MB

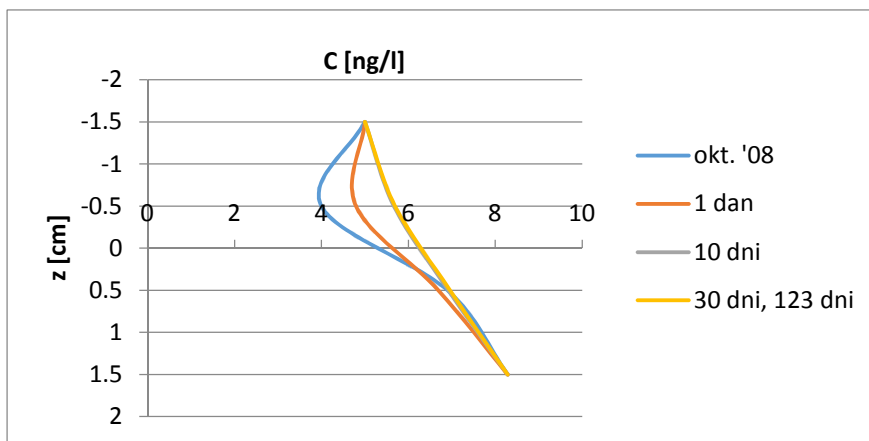
z [cm]	okt. '09	1 dan	10 dni	30 dni	123 dni
1.5	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
0.5	6.9	6.7	6.9	7.0	7.0
-0.5	4.0	4.8	5.7	5.7	5.7
-1.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Preglednica 16: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh pozimi na merilnem mestu MC

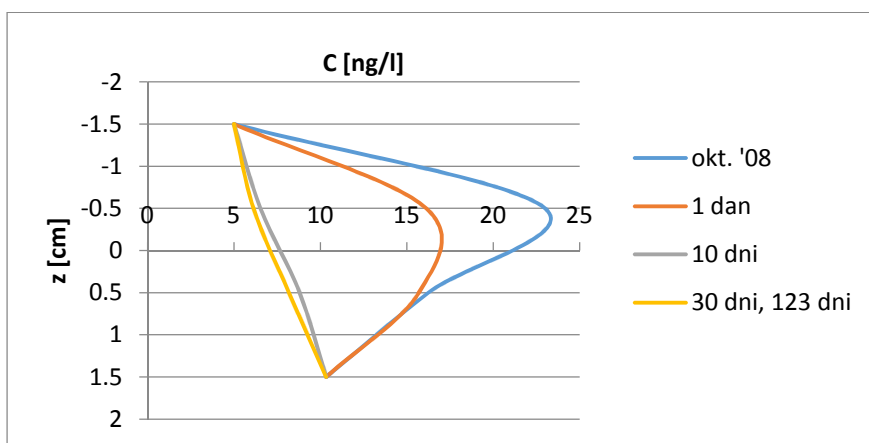
z [cm]	okt. '08	1 dan	10 dni	30 dni	123 dni
1.5	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
0.5	16.3	15.7	8.8	8.2	8.2
-0.5	23.0	16.1	6.5	6.1	6.1
-1.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Preglednica 17: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 153 dneh pozimi na merilnem mestu BAR

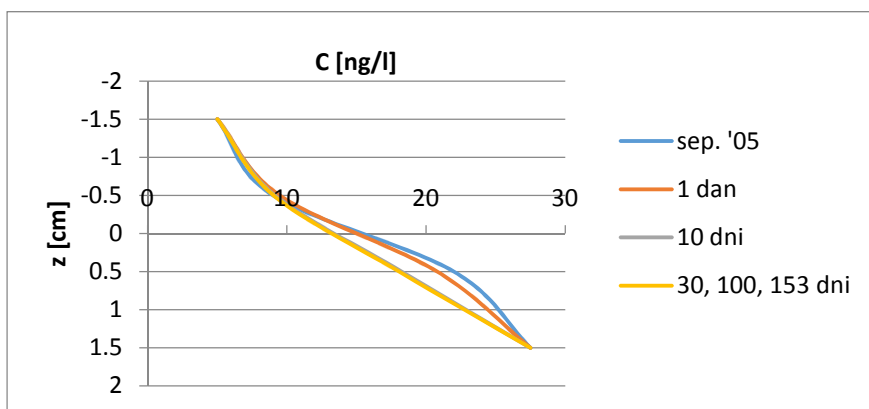
z [cm]	sep. '05	1 dan	10 dni	30 dni	100 dni	153 dni
1.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
0.5	22.0	20.8	18.3	18.1	18.1	18.1
-0.5	9.0	9.5	9.1	9.0	9.0	9.0
-1.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0



Slika 34: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MB oktobra '08 ter časovni potek difuzije



Slika 35: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MC oktobra '08 ter časovni potek difuzije



Slika 36: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu BAR septembra '05 ter časovni potek difuzije

Na preglednicah 18, 19, 20 in slikah 37, 38, 39 so prikazani difuzijski tokovi med slojema sedimenta in vode ter med sedimentom in vodo pozimi. Na območju lagun Grado in Marano so največje razlike

med difuzijskimi tokovi v prvih desetih dneh. Na območju merilnega mesta MB je sprva tok med slojema vode (q_{w0w1}) negativen, v nekaj dneh pa preide v pozitivnega, medtem ko so ostali tokovi ves čas pozitivni. V 13. dnevu se difuzijski tokovi med vsemi sloji ustalijo in izenačijo na vrednosti 3 $\text{ng/m}^2\text{dan}$ ter so konstantni do konca časovnega obdobja. Na območju MC so v prvih nekaj dneh tokovi med slojema sedimenta (q_{s1s2}) ter med sedimentom in vodo (q_{s1w0}) negativni (THg se sprošča iz vode v sediment, saj so vrednosti koncentracij celokupnega živega srebra v vodi večje od koncentracij v sedimentu), s časom pa preidejo v pozitivne. V 25. dnevu se difuzijski tokovi med sloji ustalijo in izenačijo na vrednosti 4,9 $\text{ng/m}^2\text{dan}$ in so konstantni do konca časovnega obdobja. Na območju merilne točke BAR so difuzijski tokovi največji in preko celega obdobja pozitivni. Izenačijo se na vrednosti 17,5 $\text{ng/m}^2\text{dan}$ v 27 dnevu.

Preglednica 18: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh pozimi na merilnem mestu MB

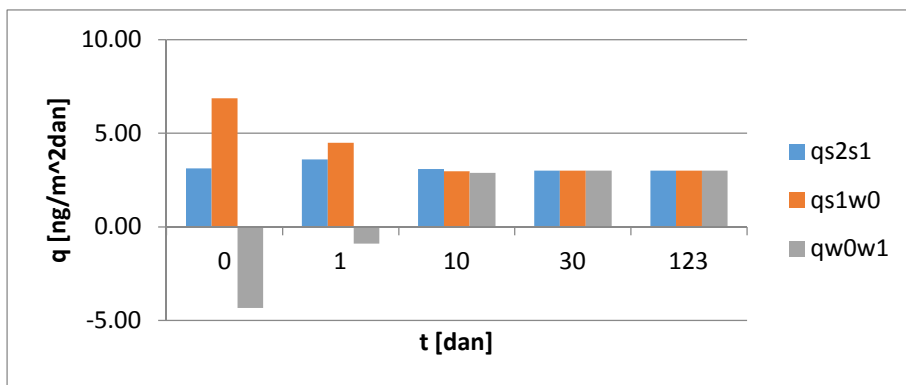
t [dan]	okt. '09	1 dan	10 dni	30 dni	123 dni
q_{s2s1} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	3.1	3.6	3.1	3.0	3.0
q_{s1w0} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	6.9	4.5	3.0	3.0	3.0
q_{w0w1} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	-4.3	-0.9	2.9	3.0	3.0

Preglednica 19: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 123 dneh pozimi na merilnem mestu MC

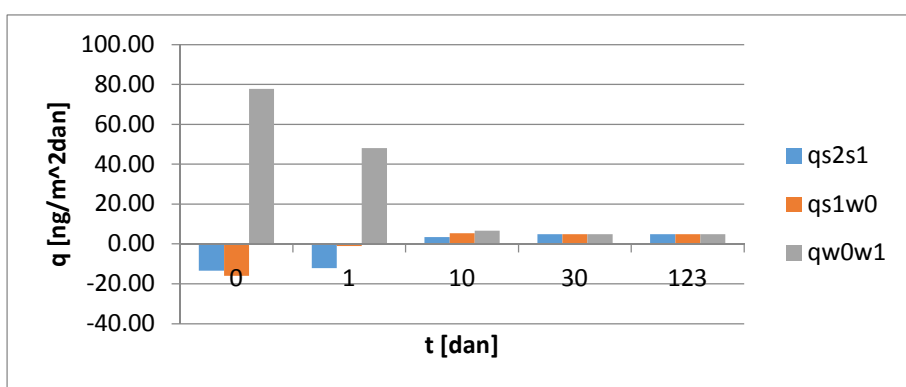
t [dan]	okt. '08	1 dan	10 dni	30 dni	123 dni
q_{s2s1} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	-13.4	-12.1	3.5	4.9	4.9
q_{s1w0} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	-16.0	-1.0	5.4	4.9	4.9
q_{w0w1} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	77.8	48.0	6.6	4.9	4.9

Preglednica 20: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 153 dneh pozimi na merilnem mestu BAR

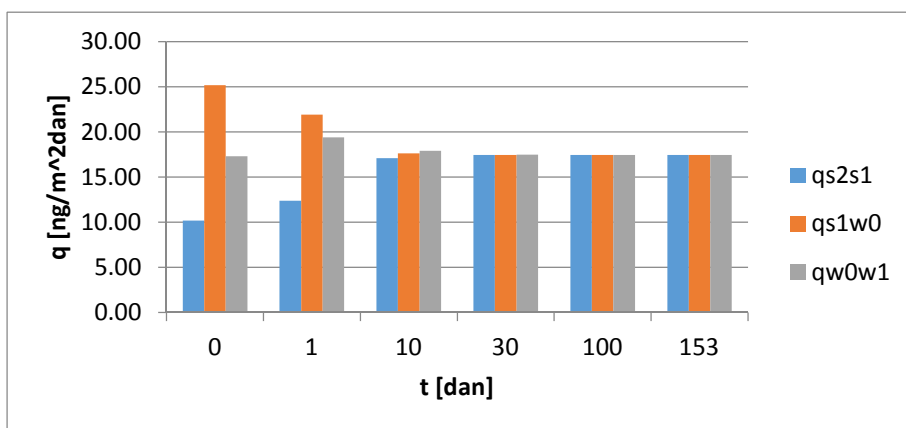
t [dan]	sep. '05	1 dan	10 dni	30 dni	100 dni	153 dni
q_{s2s1} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	10.2	12.4	17.1	17.5	17.5	17.5
q_{s1w0} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	25.2	21.9	17.6	17.5	17.5	17.5
q_{w0w1} [$\text{ng/m}^2\text{dan}$]	17.3	19.4	17.9	17.5	17.5	17.5



Slika 37: Difuzijski tokovi pozimi na merilnem mestu MB



Slika 38: Difuzijski tokovi pozimi na merilnem mestu MC



Slika 39: Difuzijski tokovi pozimi na merilnem mestu BAR

3.2.2 Pomlad

Na preglednicah 21, 22, 23 in slikah 40, 41, 42 so prikazane vrednosti koncentracij THg na posameznih merilnih mestih v obdobju od februarja do julija (pomlad). Opazimo, da so na merilnem mestu MB koncentracije THg v sloju vode tik ob dnu nižje od koncentracij v pornih vodah sedimenta in enake koncentracijam v morju. Na območju MC so koncentracije živega srebra v vodi tik ob dnu

višje od koncentracij v morski vodi in nižje od koncentracij v sedimentu, na merilnem mestu BAR pa so višje. Vidimo, da je tudi v tem časovnem obdobju difuzija na celotnem območju najizrazitejša v prvih 10 dneh, in da se koncentracije v vseh slojih ustalijo prej kot v enem mesecu. Spomladi so si koncentracije celokupnega živega srebra med seboj podobne na celotnem območju lagun Grado in Marano.

Preglednica 21: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu MB

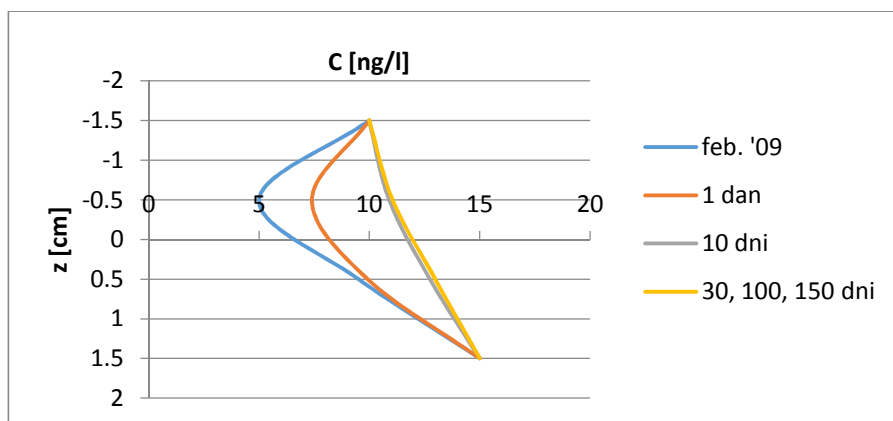
z [cm]	feb '09	1 dan	10 dni	30 dni	100 dni	150 dni
1.5	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
0.5	9.5	9.9	12.7	13.0	13.0	13.0
-0.5	5.0	7.4	10.9	11.1	11.1	11.1
-1.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

Preglednica 22: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu MC

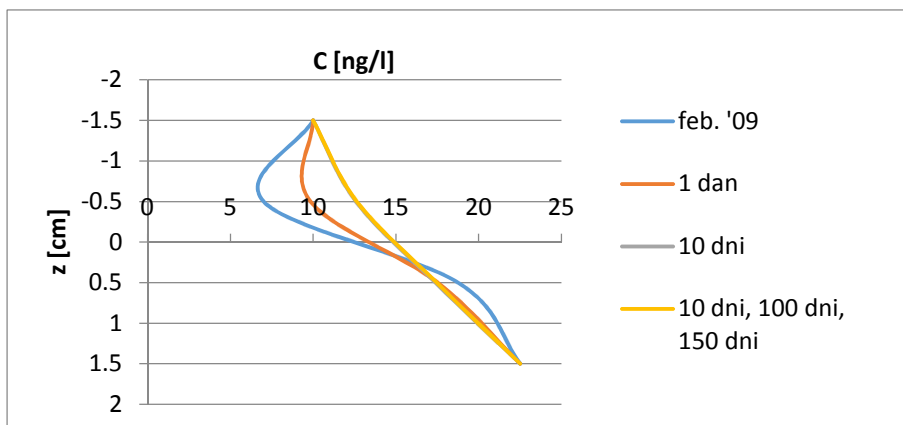
z [cm]	feb. '09	1 dan	10 dni	30 dni	100 dni	150 dni
1.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
0.5	18.8	17.5	17.4	17.5	17.5	17.5
-0.5	7.0	9.8	12.6	12.6	12.6	12.6
-1.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

Preglednica 23: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu BAR

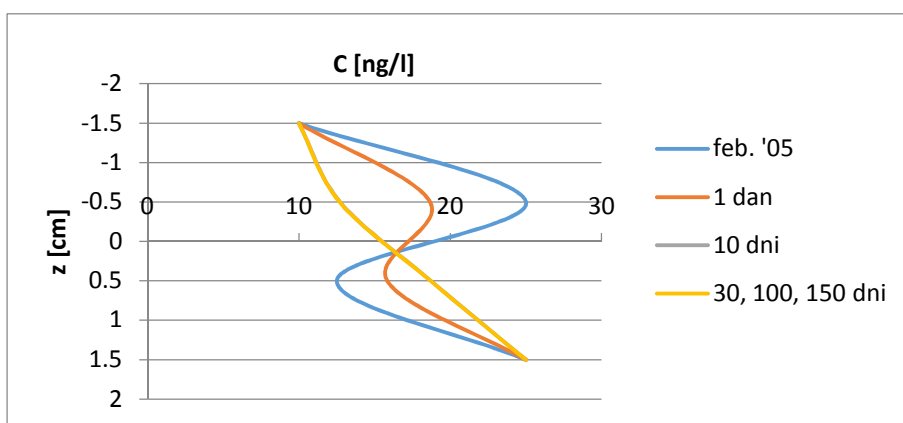
z [cm]	feb '05	1 dan	10 dni	30 dni	100 dni	150 dni
1.5	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
0.5	12.5	15.8	18.7	18.7	18.7	18.7
-0.5	25.0	18.7	12.7	12.7	12.7	12.7
-1.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0



Slika 40: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MB februarja '09 ter časovni potek difuzije



Slika 41: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MC februarja '09 ter časovni potek difuzije



Slika 42: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu BAR februarja '05 ter časovni potek difuzije

Na preglednicah 24, 25, 26 in slikah 43, 44, 45 so prikazani difuzijski tokovi med slojema sedimenta in vode ter med sedimentom in vodo v obdobju od februarja do julija (pomlad). Podobno kot pozimi so tudi v tem obdobju največje razlike med difuzijskimi tokovi v prvih desetih dneh. Na merilnem mestu MB je potek difuzijskih tokov podoben kot pozimi. Ustaliijo se v 24 dnevni pri vrednosti 4,6 $\text{ng/m}^2\text{dan}$. Na območju MC je tok med slojema vode (q_{w0w1}) sprva negativen, medtem ko so ostali tokovi ves čas pozitivni. Difuzijski tokovi se ustalijo v 15 dnevni pri vrednosti 11,4 $\text{ng/m}^2\text{dan}$. Na območju merilnega mesta BAR so tokovi med sedimentom in vodo (q_{s1w0}) v prvih nekaj dneh negativni (THg se sprošča iz vode v sediment). Ustaliijo se v 17 dnevni pri vrednosti 11,6 $\text{ng/m}^2\text{dan}$. Difuzijski tokovi so spomladi najmanjši na območju MB. Zanimivo je, da so vrednosti difuzijskih tokov na območju merilnih mest MC in BAR skoraj identične.

Preglednica 24: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu MB

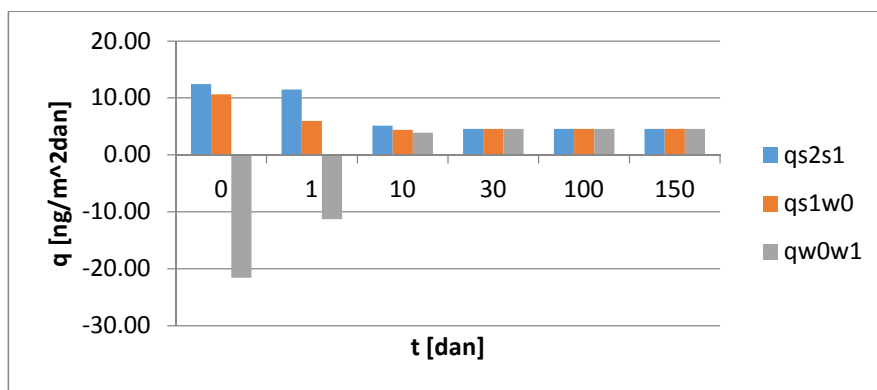
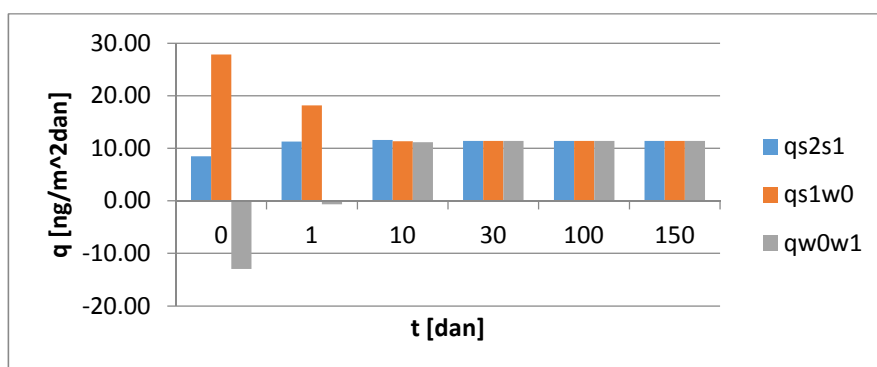
t [dan]	feb '09	1 dan	10 dni	30 dni	100 dni	150 dni
q_{S2S1} [ng/m ² dan]	12.4	11.5	5.1	4.6	4.6	4.6
q_{S1W0} [ng/m ² dan]	10.7	6.0	4.4	4.6	4.6	4.6
q_{W0W1} [ng/m ² dan]	-21.6	-11.3	3.9	4.6	4.6	4.6

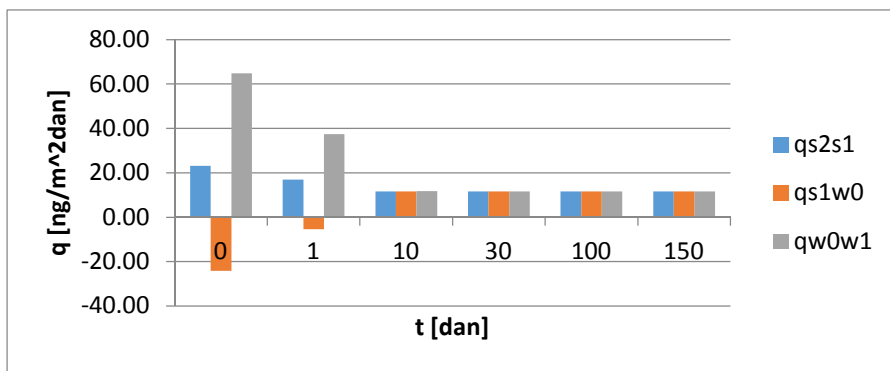
Preglednica 25: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu MC

t [dan]	feb. '09	1 dan	10 dni	30 dni	100 dni	150 dni
q_{S2S1} [ng/m ² dan]	8.5	11.3	11.6	11.4	11.4	11.4
q_{S1W0} [ng/m ² dan]	27.8	18.2	11.3	11.4	11.4	11.4
q_{W0W1} [ng/m ² dan]	-13.0	-0.7	11.2	11.4	11.4	11.4

Preglednica 26: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30, 100 in 150 dneh spomladi na merilnem mestu BAR

t [dan]	feb '05	1 dan	10 dni	30 dni	100 dni	150 dni
q_{S2S1} [ng/m ² dan]	23.1	16.9	11.6	11.6	11.6	11.6
q_{S1W0} [ng/m ² dan]	-24.2	-5.5	11.6	11.6	11.6	11.6
q_{W0W1} [ng/m ² dan]	64.8	37.4	11.7	11.6	11.6	11.6

**Slika 43:** Difuzijski tokovi spomladi na merilnem mestu MB**Slika 44:** Difuzijski tokovi spomladi na merilnem mestu MC



Slika 45: Difuzijski tokovi spomladi na merilnem mestu BAR

3.2.3 Poletje

Na preglednicah 27, 28, 29 in slikah 46, 47, 48 so prikazane vrednosti koncentracij THg na območju lagun Grado in Marano poleti. Na območju merilnega mesta MC so koncentracije THg v supernatantu manjše od koncentracij v pornih vodah sedimenta in višje od koncentracij v morju, na območju MB pa so v obeh primerih nižje. Koncentracije živega srebra na območju BAR so v sloju vode tik ob dnu enake koncentracijam v morju in nižje od koncentracij v sedimentu. Tudi poleti je difuzija najizrazitejša v prvih 10 dneh. Prej kot v enem mesecu se vrednosti koncentracij THg v vseh slojih ustalijo in se ne spreminjajo več. Koncentracije THg so poleti v primerjavi s preostalim delom leta ekstremne. Vrednosti koncentracij se na območju merilnih mest MC in BAR povečajo do 5-krat, na območju MB pa celo do 20-krat.

Preglednica 27: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh poleti na merilnem mestu MB

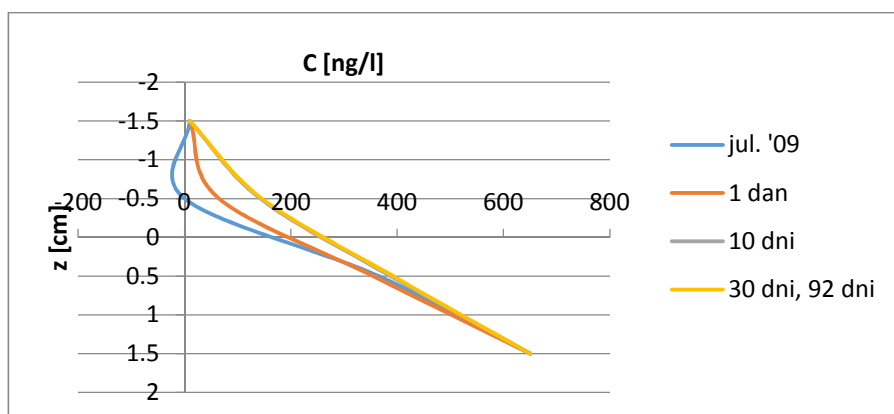
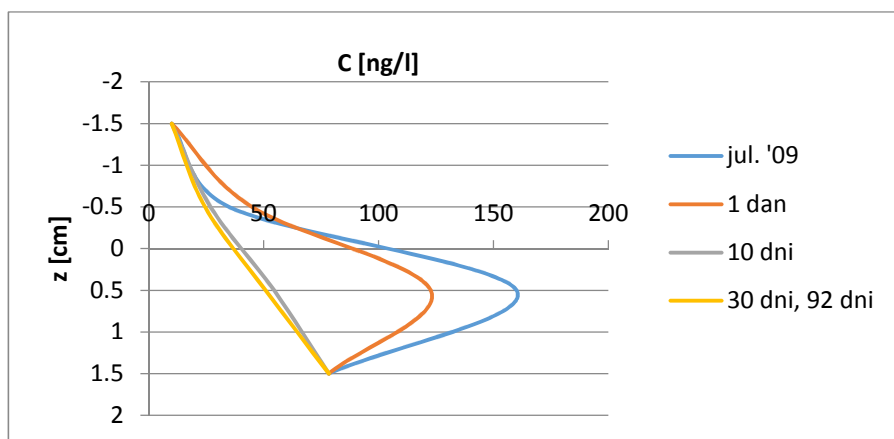
z [cm]	jul. '09	1 dan	10 dni	30 dni	92 dni
1.5	650.0	650.0	650.0	650.0	650.0
0.5	365.0	354.7	387.8	391.7	391.7
-0.5	0.0	65.0	142.6	145.1	145.1
-1.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

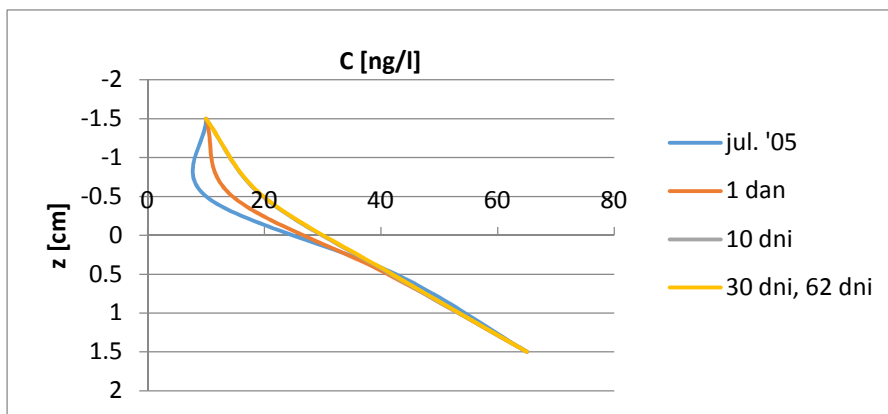
Preglednica 28: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh poleti na merilnem mestu MC

z [cm]	jul. '09	1 dan	10 dni	30 dni	92 dni
1.5	78.3	78.3	78.3	78.3	78.3
0.5	160.0	122.7	54.5	50.8	50.8
-0.5	35.0	44.9	26.9	24.4	24.4
-1.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

Preglednica 29: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi po 1 dnevu, 10, 30 in 62 dneh poleti na merilnem mestu BAR

z [cm]	jul. '05	1 dan	10 dni	30 dni	62 dni
1.5	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
0.5	42.5	41.2	41.7	41.9	41.9
-0.5	10.0	14.6	19.7	19.9	19.9
-1.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

**Slika 46:** Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MB julija '09 ter časovni potek difuzije**Slika 47:** Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu MC julija '09 ter časovni potek difuzije



Slika 48: Koncentracije THg v pornih vodah sedimenta in vodi na merilnem mestu BAR julija '05 ter časovni potek difuzije

Na preglednicah 30, 31, 32 in slikah 49, 50, 51 so prikazani difuzijski tokovi med slojema sedimenta in vode ter med sedimentom in vodo v obdobju od julija do oktobra oz. septembra (poletje). Tudi poleti so največje razlike med difuzijskimi tokovi v prvih desetih dneh. Na območju MB so tokovi pozitivni, vendar pa bistveno večji od preostalih sezon (tudi do 20-krat večji), kar je posledica izredno visokih vrednosti koncentracij THg v pornih vodah sedimenta. Izenačijo se na vrednosti 583,8 ng/m²dan v 31 dnevu. Na območju merilnega mesta MC so difuzijski tokovi razen toka med slojema sedimenta (q_{S1S2}), ki je v prvih nekaj dneh negativen, pozitivni, vendar do 8-krat večji, kot v preostalih sezonah. Izenačijo se na vrednosti 62,3 ng/m²dan v 32 dnevu. Na območju BAR so tokovi med sloji ves čas pozitivni. V 24 dnevu se ustalijo in izenačijo na vrednosti 42,7 ng/m²dan in so konstantni do konca obravnavanega časovnega obdobja.

Preglednica 30: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh poleti na merilnem mestu MB

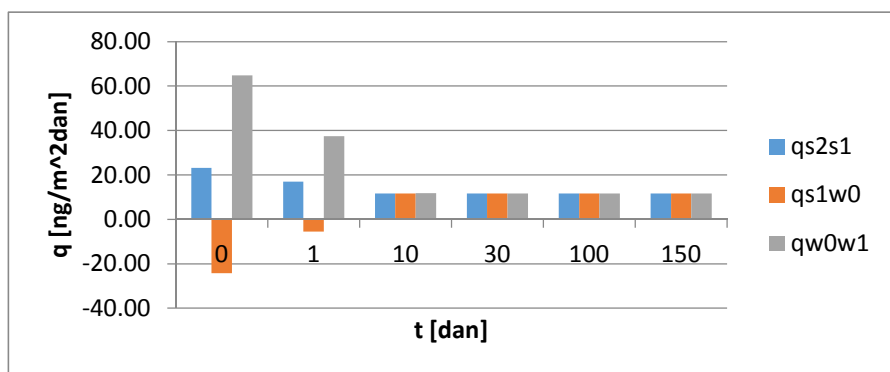
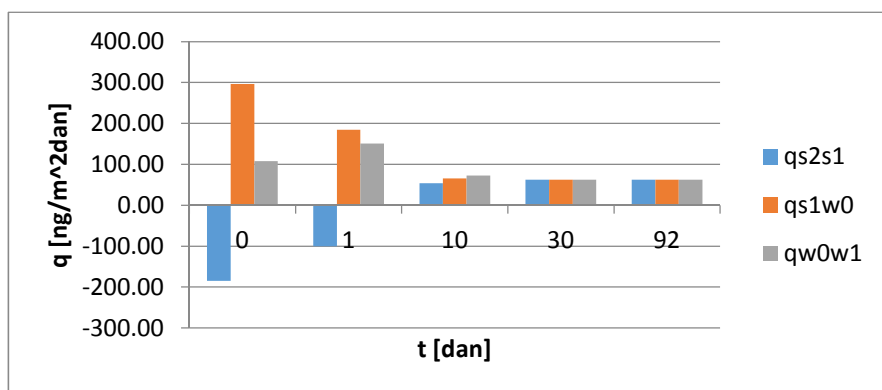
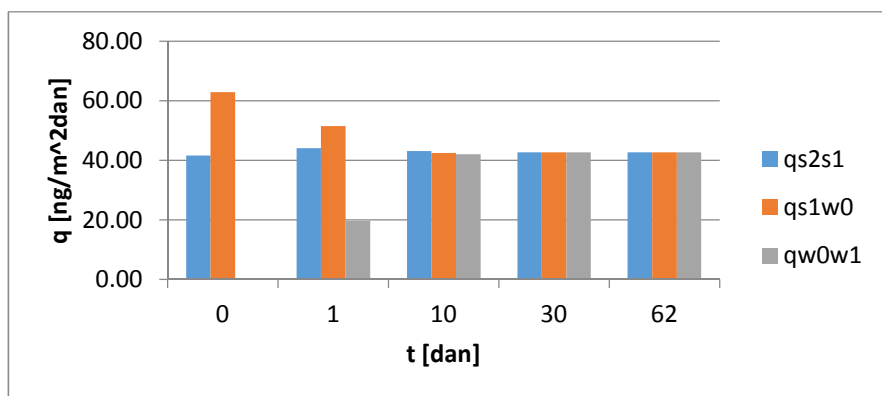
t [dan]	jul. '09	1 dan	10 dni	30 dni	92 dni
q_{S2S1} [ng/m ² dan]	644.1	667.5	592.7	583.9	583.8
q_{S1W0} [ng/m ² dan]	864.4	686.0	580.7	583.8	583.8
q_{W0W1} [ng/m ² dan]	-43.2	237.7	572.6	583.8	583.8

Preglednica 31: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 92 dneh poleti na merilnem mestu MC

t [dan]	jul. '09	1 dan	10 dni	30 dni	92 dni
q_{S2S1} [ng/m ² dan]	-184.6	-100.3	53.9	62.3	62.3
q_{S1W0} [ng/m ² dan]	296.0	184.3	65.4	62.3	62.3
q_{W0W1} [ng/m ² dan]	108.0	150.8	72.9	62.4	62.3

Preglednica 32: Difuzijski tokovi po 1 dnevu, 10, 30 in 62 dneh poleti na merilnem mestu BAR

t [dan]	jul. '05	1 dan	10 dni	30 dni	62 dni
q_{s2s1} [ng/m ² dan]	41.6	44.1	43.1	42.7	42.7
q_{s1w0} [ng/m ² dan]	62.9	51.5	42.5	42.7	42.7
q_{w0w1} [ng/m ² dan]	0.0	19.7	42.1	42.7	42.7

**Slika 49:** Difuzijski tokovi poleti na merilnem mestu MB**Slika 50:** Difuzijski tokovi poleti na merilnem mestu MC**Slika 51:** Difuzijski tokovi poleti na merilnem mestu BAR

Opazimo, da so difuzijski tokovi med sedimentom in vodo na območju lagun Grado in Marano največji poleti, ko so tudi koncentracije THg v pornih vodah sedimenta najvišje. Difuzija je najbolj aktivna v prvih desetih dneh in se ustali prej kot v mesecu dni.

3.3 Simulacije izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo z modelom PCFLOW3D

Z opisanimi vhodnimi podatki smo z modelom PCFLOW3D izvedli po 4 simulacije za zimske, spomladanske in poletne razmere. Dolžine posameznih simulacij so prikazane v preglednici 33. V nadaljevanju so predstavljeni rezultati z upoštevanjem hidrodinamike morja. Prikazane so izračunane koncentracije živega srebra v sedimentu (S1), v supernatantu (W0) in v pridnenem sloju vodnega stolpca (W1) ter difuzijski tokovi med supernatantom in vodnim stolpcem (q_{W0W1}) za vsako posamezno časovno obdobje. Simulacije so prikazane s slikami, ki so narejene s programskim orodjem Surfer.

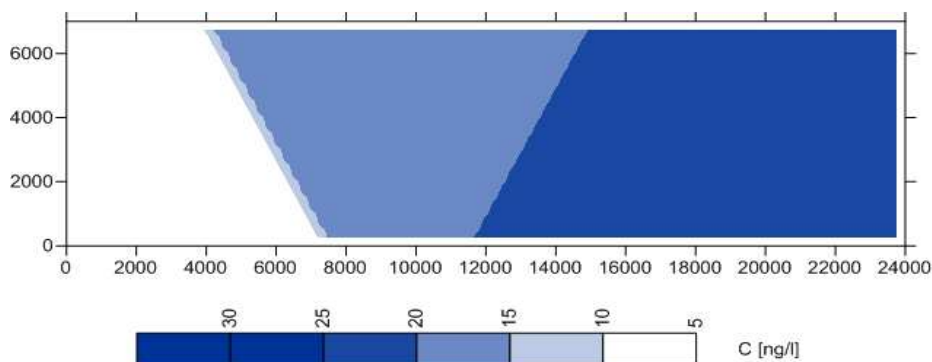
Preglednica 33: Dolžina posameznih simulacij glede na letni čas

Letni čas	Dolžina simulacij [dan]			
zima	1	10	30	120
poletje	1	10	30	150
poletje	1	10	30	90

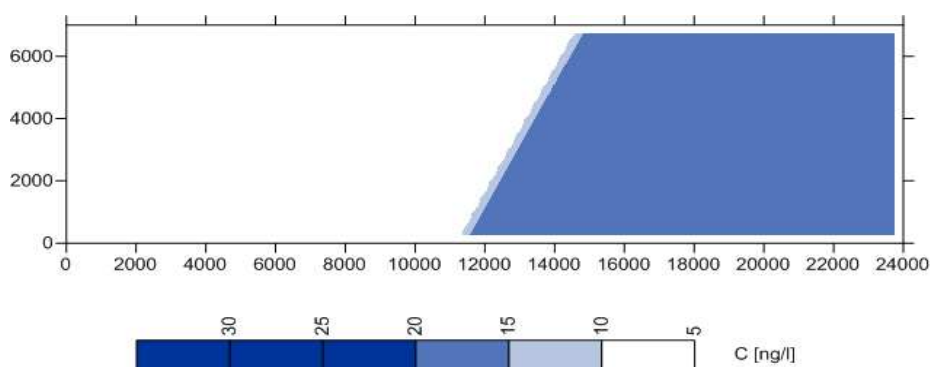
3.3.1 Zima

V sloju S2 so v zimskem obdobju privzete konstantne vrednosti koncentracij THg na prispevni površini merilnega mesta MB 8,28 ng/l, na MC 10,33 ng/l in na BAR 27,5 ng/l.

Sliki 52 in 53 prikazujeta koncentracije celokupnega živega srebra v površinskem sloju (S1) sedimenta. Spremembe začetnih koncentracij (slika 22) so vidne že po enem dnevu (zmanjšanje vrednosti koncentracij THg) in so največje po 10 dneh. Največje razlike se pojavijo na območju merilnega mesta BAR, kar je razumljivo, saj so tam vrednosti THg najvišje. Opazimo, da se na območju merilnega mesta MB preko celotnega časovnega obdobja vrednosti koncentracij THg najmanj spremenijo.

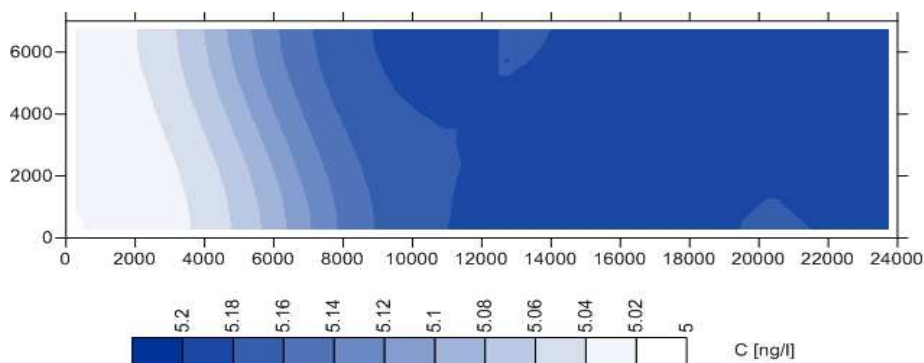


Slika 52: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 1 dnevu v ng/l pozimi

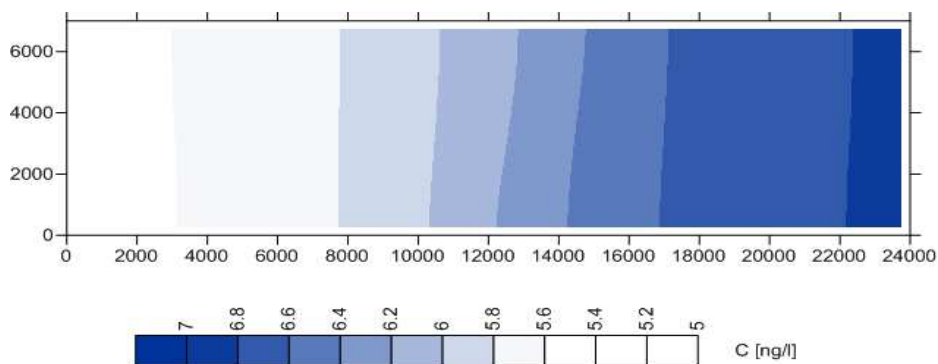


Slika 53: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 10, 30 in 120 dneh v ng/l pozimi

V slojih W1, W2 in W3 v zimskem obdobju začetne vrednosti THg na celotnem območju znašajo 5 ng/l. Preko celotnega časovnega obdobja se spreminjajo zaradi vpliva advekcije in turbulence ter difuzijskega toka iz sedimenta. V sloju W1 so spremembe po 10 dneh komaj opazne (slika 54). Razlike od začetnih koncentracij so nekoliko večje po 120 dneh, a ne presežejo vrednosti 1,8 ng/l (slika 55). Največje spremembe so na območju merilnega mesta BAR in se zmanjšujejo proti MB.

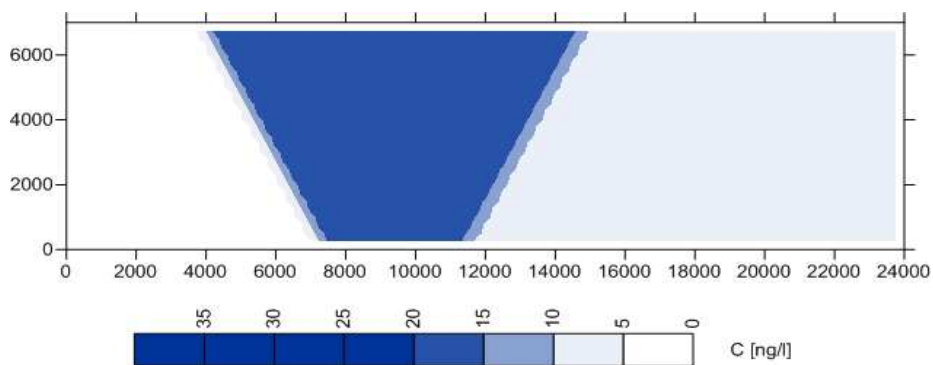


Slika 54: Koncentracije THg v sloju W1 po 10 dneh v ng/l pozimi

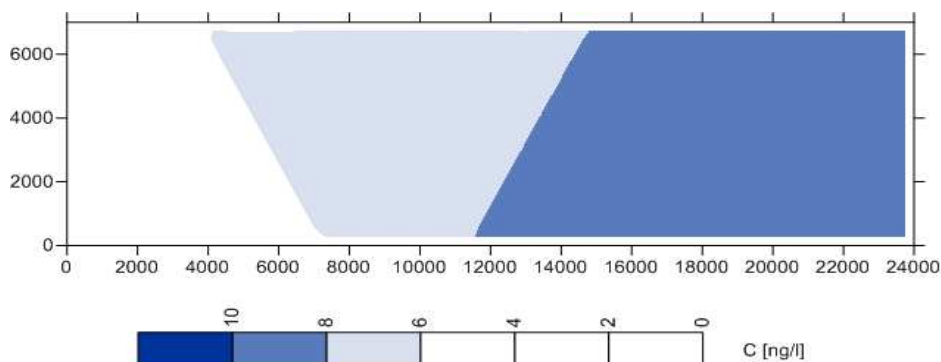


Slika 55: Koncentracije THg v sloju W1 po 120 dneh v ng/l pozimi

Spremembe vrednosti začetnih koncentracij (slika 28) celokupnega živega srebra v sloju W0 (supernatant) so prikazane na slikah 56 in 57. Na območju MB so spremembe v celotnem obdobju zelo majhne, na območju MC pa največje. Razlike so vidne že po enem dnevu in so največje v 10 dnevih, ko se koncentracije THg ustalijo in se do konca časovnega obdobja bistveno ne spreminjajo. Zanimivo je, da se na območju MC koncentracije v supernatantu (W0) preko zime nižajo. Opazimo, da če se koncentracije THg v sedimentu zmanjšajo, ni nujno, da se posledično koncentracije THg v supernatantu povečajo (princip difuzije), saj smo v modelu upoštevali tudi mobilizacijo THg iz spodnjega sloja sedimenta (S2), kjer so vrednosti konstantne preko celotnega časovnega obdobja.



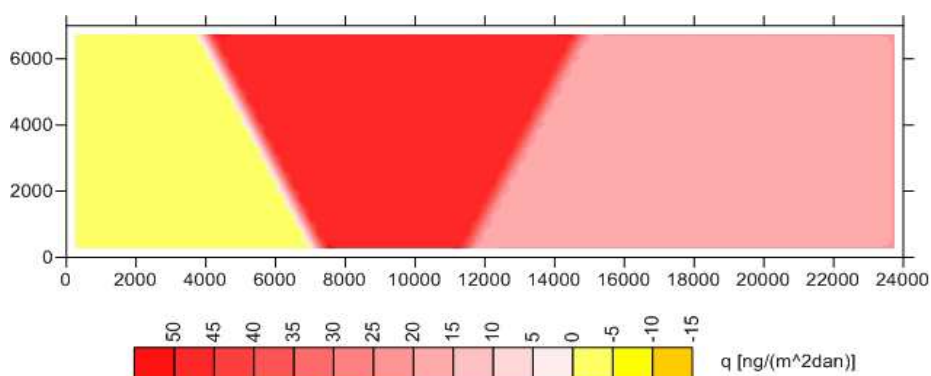
Slika 56: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 1 dnevu v ng/l pozimi



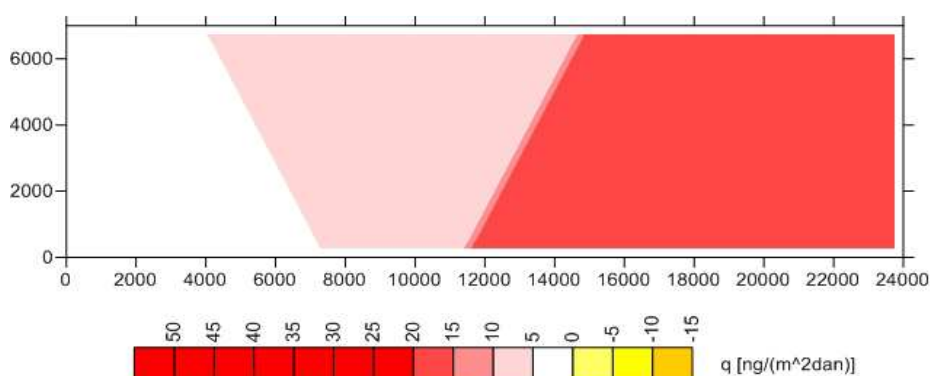
Slika 57: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 10, 30 in 120 dneh v ng/l pozimi

Difuzijski tokovi so največji na območjih, kjer se zaradi razlike med koncentracijami celokupnega živega srebra v sedimentu in vodi pojavi največji gradient. Z modelom smo računali difuzijske tokove med slojem S2 in S1 (q_{S2S1}), med slojem S1 in supernatantom (q_{S1W0}) ter med supernatantom in vodnim stolpcem (q_{W0W1}). V nekaj dneh posamezne sezone se tokovi q_{S2S1} , q_{S1W0} in q_{W0W1} ustalijo na enaki vrednosti. Ker nas najbolj zanima koliko THg se sprosti v vodni stolpec, so v nadaljevanju predstavljeni le difuzijski tokovi q_{W0W1} .

Na celotnem območju lagun Grado in Marano se difuzijski tokovi ustalijo po 10 dneh in ostanejo konstantni do konca časovnega obdobja. Na sliki 59 in 60 vidimo, da so na območju BAR in MC difuzijski tokovi pozitivni (THg se sprošča iz sedimenta v vodo), in da se s časom zmanjšujejo. Na območju MB so difuzijski tokovi sprva negativni (THg se sprošča iz vode v sediment), vendar prej kot v 10 dneh preidejo v pozitivne (preko celotnega časovnega obdobja naraščajo). Največji difuzijski tokovi so po 10 dneh na območju merilnega mesta BAR.



Slika 58: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 1 dnevu pozimi

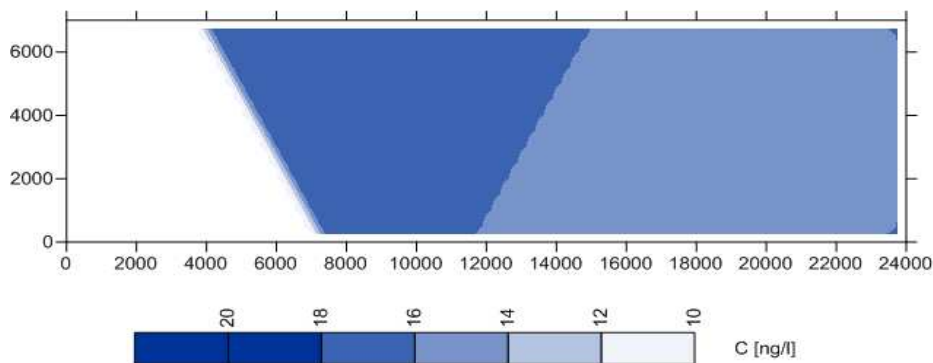


Slika 59: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{S1W0}) v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 10, 30 in 120 dneh pozimi

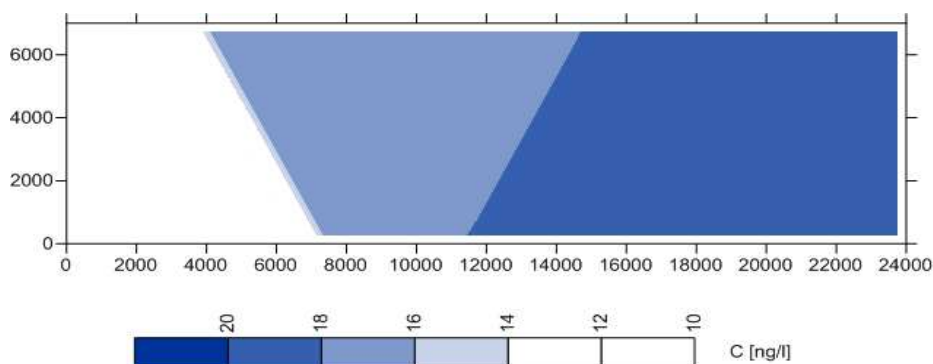
3.3.2 Pomlad

V sloju S2 so v spomladanskem obdobju privzete konstantne vrednosti koncentracij THg na prispevni površini merilnega mesta MB 15 ng/l, MC 22,5 ng/l in BAR 25 ng/l.

Na slikah 61 in 62 so prikazane koncentracije celokupnega živega srebra v površinskem sloju (S1) sedimenta. Na območju lagun Grado in Marano so spremembe začetnih koncentracij (slika 24) v celotnem obdobju zelo majhne. Vrednosti koncentracij THg se spreminjajo do 10. dne, ko se ustalijo in se do konca obravnavanega časovnega obdobja bistveno ne spreminjajo. Koncentracije THg se na območju merilnega mesta MB in BAR višajo, na območju MC pa nižajo. Razlike so opazne že po enem dnevu. Vrednosti koncentracij celokupnega živega srebra so podobne kot v zimskem obdobju.

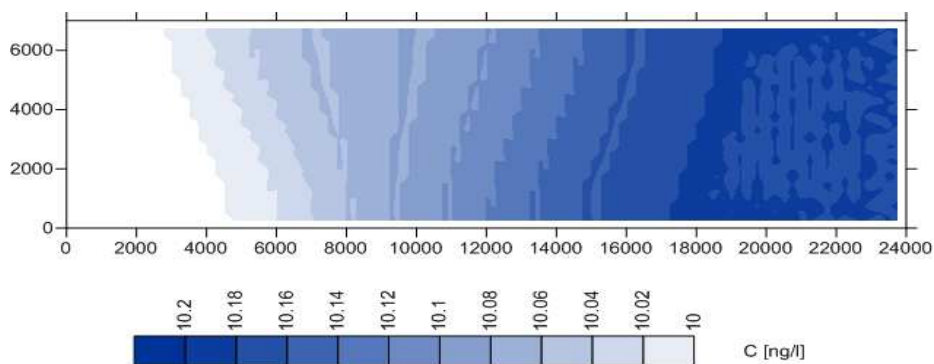


Slika 60: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 1 dnevu v ng/l spomladi

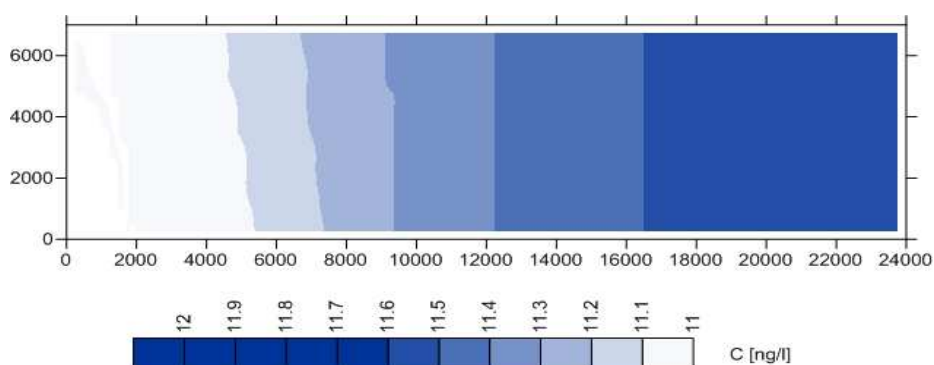


Slika 61: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 10, 30 in 150 dneh v ng/l spomladi

V slojih W1, W2 in W3 v obdobju od februarja do julija začetne vrednosti koncentracij THg na celotnem območju znašajo 10 ng/l. V sloju W1 so spremembe po 10 dneh komaj opazne (slika 64). Nekoliko večje razlike so po 150 dneh, a ne presežejo vrednosti 1,9 ng/l (slika 65). Podobno kot v zimskem obdobju so največje spremembe na območju merilnega mesta BAR in se zmanjšujejo proti območju merilnega mesta MB.

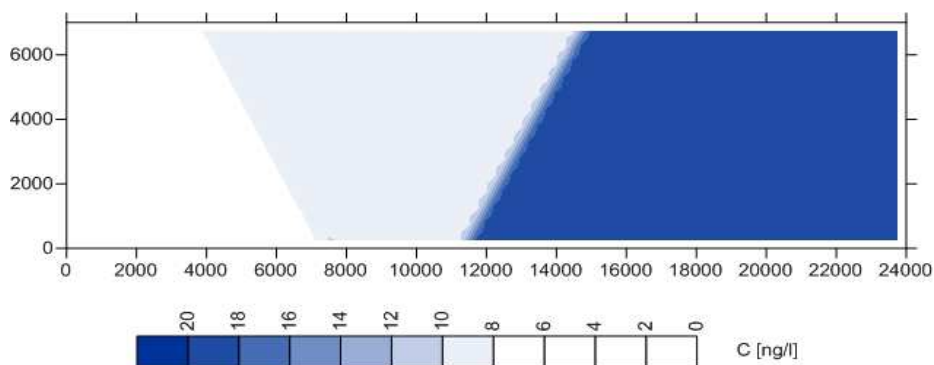


Slika 62: Koncentracije THg v sloju W1 po 10 dneh v ng/l spomladi

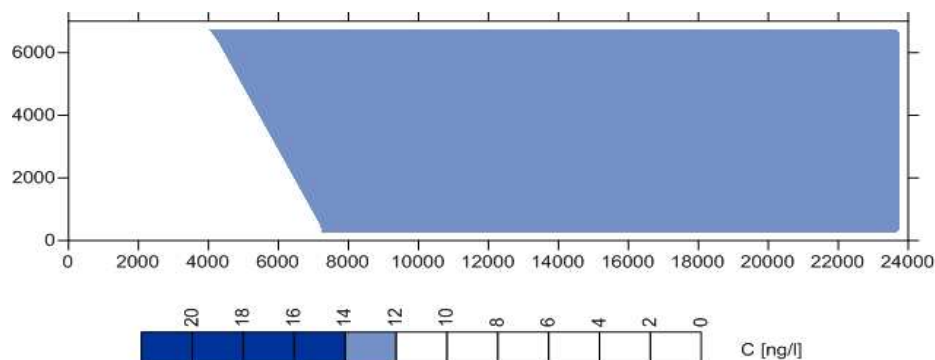


Slika 63: Koncentracije THg v sloju W1 po 150 dneh v ng/l spomladi

Spremembe vrednosti začetnih koncentracij (slika 29) celokupnega živega srebra v sloju W0 (supernatant) so prikazane na slikah 66 in 67. Na območju merilnih mest MB in MC se koncentracije prek celotnega obdobja višajo, na območju BAR pa nižajo. Razlike so opazne že po enem dnevu in so največje na območju BAR, najmanjše pa na MC. Vrednosti koncentracij THg se spreminjajo do 10. dne, ko se ustalijo in se do konca časovnega obdobja ne spreminjajo. Zanimivo je, da koncentracije na območju MC in BAR po 10 dneh dobijo podobno vrednost. Vrednosti koncentracij so nekoliko (do 5 ng/l) višje kot pozimi.

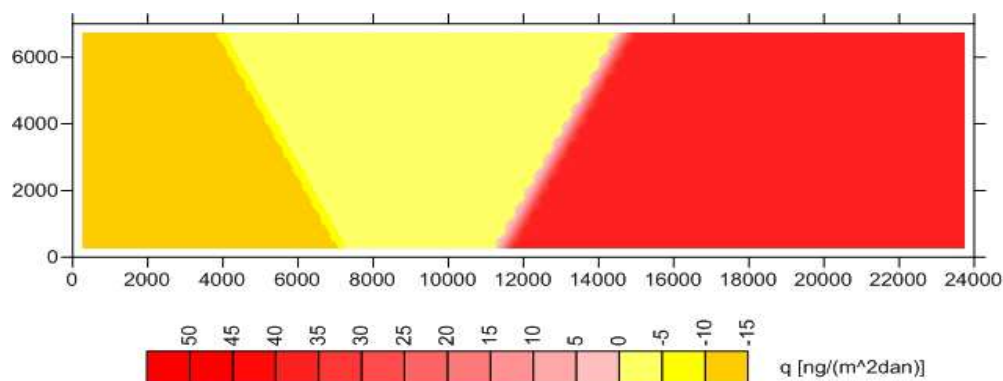


Slika 64: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 1 dnevu v ng/l spomladi

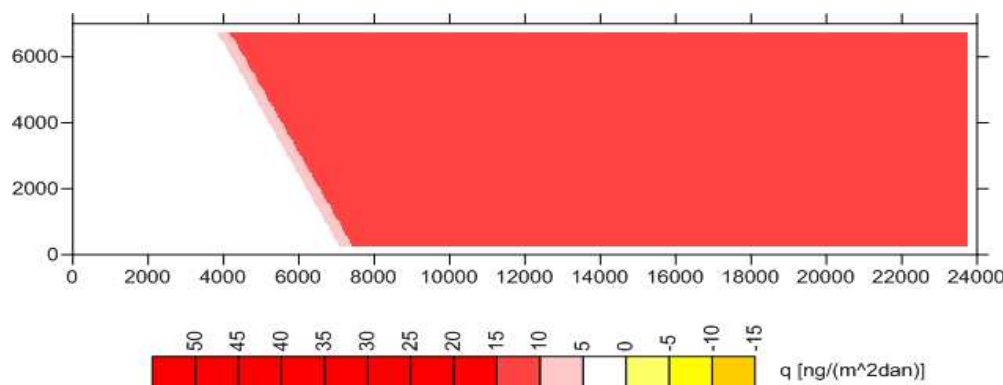


Slika 65: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 10, 30 in 150 dneh v ng/l spomladi

Na celotnem območju lagun Grado in Marano se difuzijski tokovi ustalijo po 10 dneh in ostanejo konstantni do konca časovnega obdobja. Na sliki 69 in 70 vidimo, da so na območju BAR difuzijski tokovi pozitivni (THg se sprošča iz sedimenta v vodo) in da se zmanjšujejo. Na območju MB in MC so difuzijski tokovi sprva negativni (THg se sprošča iz vode v sediment), vendar prej kot v 10 dneh preidejo v pozitivne. Po 10 dneh se difuzijski tokovi na območju MC izenačijo z vrednostmi na BAR. Prek celotnega obdobja so največji difuzijski tokovi na območju merilnega mesta BAR.



Slika 66: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo ($q_{S|W0}$) v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 1 dnevju spomladi

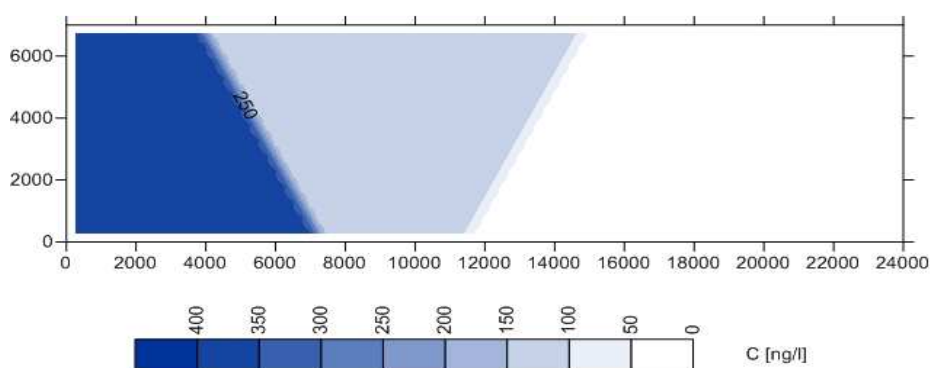


Slika 67: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo ($q_{S|W0}$) v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 10, 30 in 150 dneh spomladi

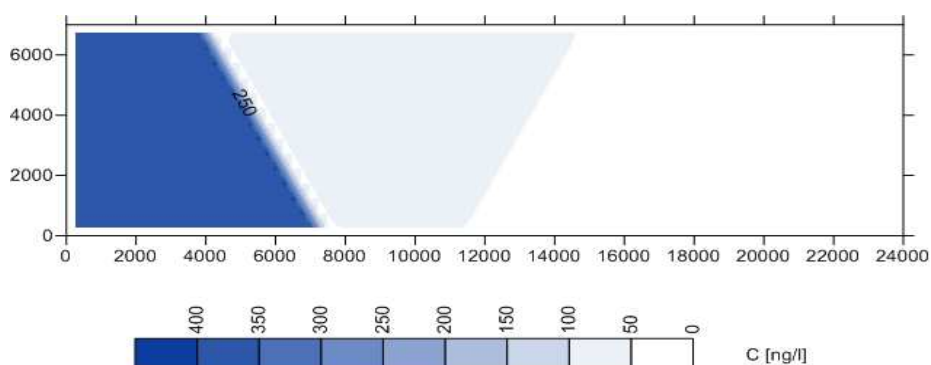
3.3.3 Poletje

V sloju S2 so v poletnem obdobju privzete konstantne vrednosti koncentracij THg na prispevni površini merilnega mesta MB 650 ng/l, MC 78,33 ng/l in BAR 65 ng/l.

Na slikah 71 in 72 so prikazane koncentracije celokupnega živega srebra v površinskem sloju (S1) sedimenta. Koncentracije THg se na celotnem območju nižajo. Začetne vrednosti koncentracij THg (slika 26) se spreminjajo do 10. dne, ko se ustalijo in se do konca časovnega obdobja bistveno ne spreminjajo. Vrednosti koncentracij celokupnega živega srebra so predvsem na območju merilnega mesta MB bistveno večje kot na območju MC in BAR. Na celotnem območju pa so vrednosti koncentracij THg znatno višje kot v zimskem in spomladanskem obdobju.

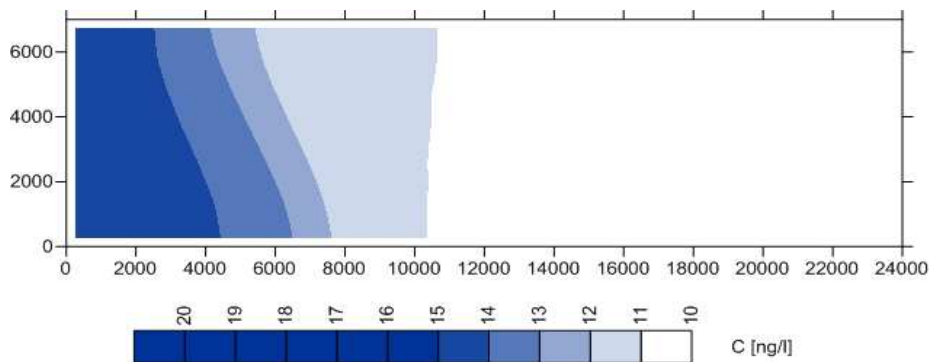


Slika 68: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 1 dnevu v ng/l poleti

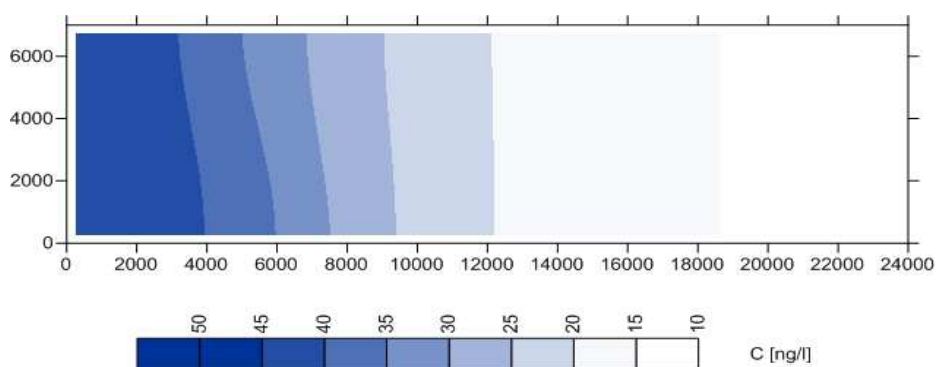


Slika 69: Koncentracije THg v sloju S1 sedimenta po 10, 30 in 90 dneh v ng/l poleti

V slojih W1, W2 in W3 so v poletnem obdobju začetne vrednosti koncentracij THg na celotnem območju enake kot spomladi (10 ng/l). V sloju W1 so spremembe po 10 dneh majhne (slika 73). Bistveno višje koncentracije THg so po 90 dneh, ko dosežejo vrednost 45 ng/l (slika 74). V poletnem obdobju so največje spremembe na območju merilnega mesta MB in upadajo proti območju merilnega mesta BAR.

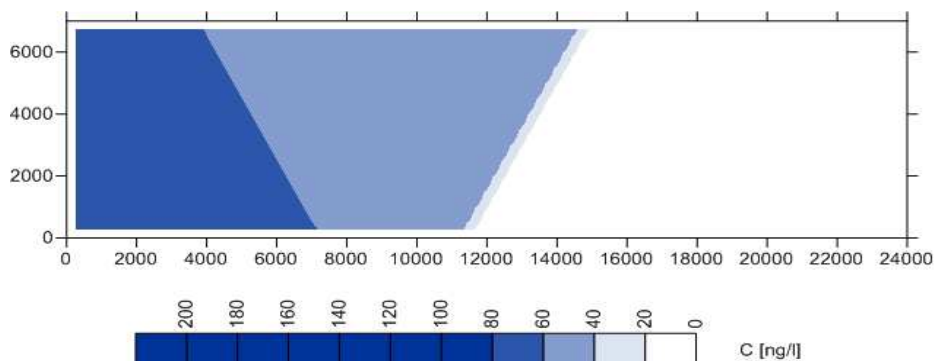


Slika 70: Koncentracije THg v sloju W1 po 10 dneh v ng/l poleti

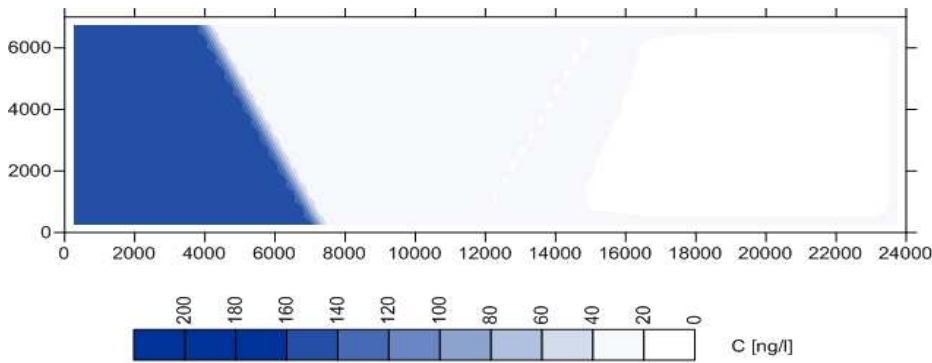


Slika 71: Koncentracije THg v sloju W1 po 90 dneh v ng/l poleti

Spremembe vrednosti začetnih koncentracij (slika 30) celokupnega živega srebra v sloju W0 (supernatant) so prikazane na slikah 75 in 76. Na območju merilnih mest MB in MC se koncentracije prek celotnega obdobja višajo, na območju BAR pa se skoraj ne spremenijo. Razlike so opazne že po enem dnevu in so največje na območju MB, najmanjše pa na BAR. Vrednosti koncentracij THg se spreminjajo do 10. dne, ko se ustalijo.

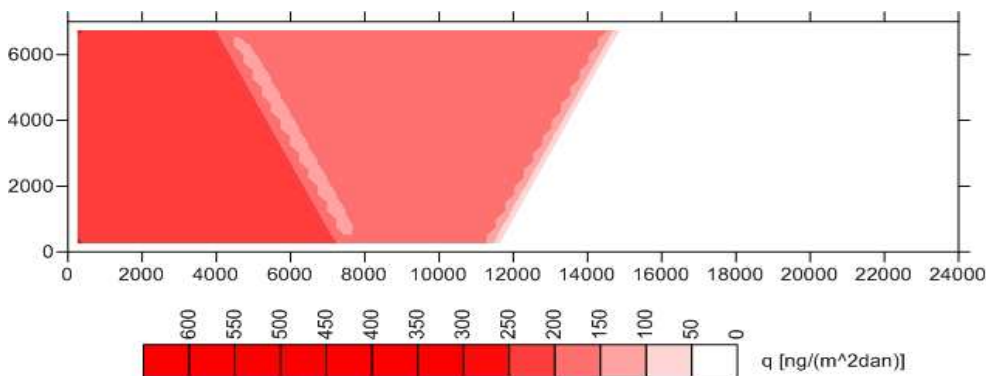


Slika 72: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 1dnevu v ng/l poleti

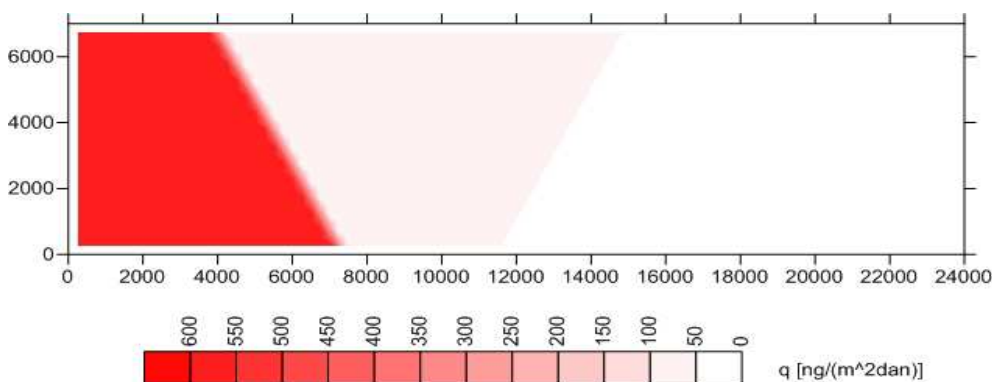


Slika 73: Koncentracije THg v sloju W0 (supernatant) po 10, 30 in 90 dneh v ng/l poleti

Difuzijski tokovi se ustalijo po 10 dneh in ostanejo konstantni do konca časovnega obdobja. Na sliki 77 in 78 vidimo, da so difuzijski tokovi pozitivni (THg se sprošča iz sedimenta v vodo). Na območju merilnih mest MB in BAR se večajo, na MC pa manjšajo. Največji so na območju merilnega mesta MB, kot posledica izredno velikih vrednosti koncentracij THg v površinskem sloju sedimenta (S1). Poleti so difuzijski tokovi na območju MB tudi do 20-krat večji kot pozimi in spomladi.



Slika 74: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{SIW0}) v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 1 dnevu poleti



Slika 75: Difuzijski tokovi THg med sedimentom in vodo (q_{SIW0}) v $\text{ng}/(\text{m}^2\text{dan})$ po 10, 30 in 90 dneh poleti

Iz vrednostih difuzijskih tokov q_{w0w1} lahko sklepamo, da se na obravnavanem območju največ celokupnega živega srebra izloči v vodni stolpec med oktobrom in julijem v laguni Grado, poleti pa v zahodnem delu lagune Marano, kjer so difuzijski tokovi celo do 10-krat višji kot na preostalem območju.

3.4 Primerjava rezultatov simulacij modela PCFLOW3D z enostavnimi izračuni narejenimi s programskim orodjem Excel

Simulacije z enostavnim modelom, izdelanim s programskim orodjem Excel, smo primerjali z rezultati simulacij z matematičnim modelom PCFLOW3D. Primerjali smo difuzijski tok celokupnega živega srebra med supernatantom in vodnim stolpcem (q_{w0w1}), koncentracije THg v pornih vodah površinskega sloja sedimenta (C_{S1}) ter v supernatantu (C_{w0}). Na poenostavljenem območju lagun Grado in Marano smo določili 3 poljubne točke, iz katerih smo pridobili ustrezne parametre za izvedbo primerjave rezultatov simulacij. Prva točka ima geografske koordinate $45,7654^\circ$ sgš in $13,0957^\circ$ vgd ter predstavlja značilne razmere merilnega mesta MB, druga točka z geografskimi koordinatami $45,7654^\circ$ sgš in $13,2991^\circ$ vgd predstavlja razmere na MC, tretja točka z geografskimi koordinatami $45,7654^\circ$ sgš in $13,5896^\circ$ vgd pa leži na prispevni površini merilnega mesta BAR. V preglednicah 34, 35 in 36 so prikazane primerjave za zimo, pomlad in poletje, in sicer po 1, 10 in 30 dneh ter po celotnem časovnem obdobju med meritvami.

Preglednica 34: Primerjava rezultatov testnih izračunov in rezultatov modela PCFLOW3D za zimo

Zima		q_{w0w1} [ng/m ² dan]		C_{S1} [ng/l]		C_{w0} [ng/l]	
		Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D
1 dan	MB	-0.9	-0.9	6.7	6.7	4.8	4.8
	MC	48.0	47.9	15.7	15.7	16.1	16.2
	BAR	19.4	19.3	20.8	20.8	9.5	9.5
10 dni	MB	2.9	2.8	6.9	6.9	5.7	5.7
	MC	6.6	6.4	8.8	8.8	6.5	6.7
	BAR	17.9	17.6	18.3	18.3	9.1	9.3
30 dni	MB	3.0	2.8	7.0	7.0	5.7	5.8
	MC	4.9	4.6	8.2	8.3	6.1	6.3
	BAR	17.5	16.9	18.1	18.2	9.0	9.4
120 dni	MB	3.0	2.4	7.0	7.2	5.7	6.1
	MC	4.9	4.0	8.2	8.5	6.1	6.8
	BAR	17.5	16.0	18.1	18.8	9.0	10.5

Preglednica 35: Primerjava rezultatov testnih izračunov in rezultatov modela PCFLOW3D za pomlad

Pomlad		q_{w0w1} [ng/m ² dan]		C_{s1} [ng/l]		C_{w0} [ng/l]	
		Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D
1 dan	MB	-11.3	-11.2	9.9	9.9	7.4	7.4
	MC	-0.7	-0.6	17.5	17.6	9.8	9.8
	BAR	37.4	37.3	15.8	15.8	18.7	18.7
10 dni	MB	3.9	3.9	12.7	12.7	10.9	10.9
	MC	11.2	11.0	17.4	17.4	12.6	12.6
	BAR	11.7	11.5	18.7	18.8	12.7	12.8
30 dni	MB	4.6	4.4	13.0	13.0	11.1	11.1
	MC	11.4	11.1	17.5	17.6	12.6	12.9
	BAR	11.6	11.2	18.7	18.8	12.7	13.0
150 dni	MB	4.6	3.6	13.0	13.4	11.1	11.8
	MC	11.4	10.1	17.5	18.0	12.6	13.7
	BAR	11.6	10.4	18.7	19.3	12.7	14.0

Preglednica 36: Primerjava rezultatov testnih izračunov in rezultatov modela PCFLOW3D za poletje

Poletje		q_{w0w1} [ng/m ² dan]		C_{s1} [ng/l]		C_{w0} [ng/l]	
		Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D	Excel	PCFLOW3D
1 dan	MB	237.7	236.7	354.7	354.7	65.0	65.0
	MC	150.8	150.2	122.7	122.8	44.9	44.9
	BAR	19.7	19.6	41.2	41.2	14.6	14.6
10 dni	MB	572.6	565.1	387.8	388.7	142.6	145.1
	MC	72.9	71.3	54.5	54.8	26.9	27.6
	BAR	42.1	41.5	41.7	41.7	19.7	19.9
30 dni	MB	583.8	568.6	391.7	396.3	145.1	154.8
	MC	62.4	58.2	50.8	51.8	24.4	26.8
	BAR	42.7	41.4	41.9	42.3	19.9	20.8
90 dni	MB	583.8	552.3	391.7	404.3	145.1	170.2
	MC	62.3	48.6	50.8	55.9	24.4	28.6
	BAR	42.7	39.0	41.9	43.5	19.9	23.2

Pri primerjavi rezultatov difuzijskega toka med supernatantom in vodnim stolpcem (q_{w0w1}) ter koncentracij celokupnega živega srebra v površinskem sloju sedimenta (S1) opazimo, da so odstopanja manjša od 1 %. Nekoliko večja odstopanja (med 3 % in 10 %) opazimo pri primerjavi koncentracij THg v supernatantu, ki se pojavijo po 30 dneh v vseh letnih časih in na vseh merilnih mestih. Poleti v 90 dnevih pa dosežejo vrednost 15 %. Glavni vzrok za odstopanja koncentracij THg v supernatantu je verjetno ta, da pri enostavnih izračunih nismo upoštevali hidrodinamike morja, zaradi katere se v vodnem stolpcu pojavita advekcija in turbulentna difuzija. Zaradi prostorsko različnih koncentracij v vodnem stolpcu tudi tokovi niso enaki na celotnem prispevnem območju posameznega merilnega mesta.

3.5 Primerjava rezultatov simulacij modela PCFLOW3D z meritvami

Na podlagi ugotovitev v poglavju 3.4 smo primerjavo rezultatov modela izvedli tudi z meritvami koncentracij celokupnega živega srebra v supernatantu (sloj W0), ki so jih za različne letne čase in na različnih merilnih mestih na območju lagun Grado in Marano opravili Emili in sod. (2011), Emili in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2008). Rezultate 120-dnevne simulacije z modelom PCFLOW3D za zimo, ki se je začela oktobra, smo primerjali z meritvijo v februarju, 150-dnevne simulacije za pomlad (začela se je februarja) smo primerjali z meritvijo v juliju in rezultate 90-dnevne simulacije za poletje (začela se je julija) pa smo primerjali z meritvijo v oktobru. Primerjave so prikazane v preglednici 37. Vrednosti koncentracij THg v supernatantu, dobljene s simulacijami modela PCFLOW3D, ustrezajo poljubnim točkam, ki smo jih določili v poglavju 3.4.

Preglednica 37: Primerjava rezultatov simulacij modela PCFLOW3D z meritvami

C _{w0} [ng/l]	MB		MC		BAR	
	Meritev	PCFLOW3D	Meritev	PCFLOW3D	Meritev	PCFLOW3D
Zima	5.0	6.1	7.0	6.8	25.0	10.5
Pomlad	0.0	11.8	35.0	13.7	10.0	14.0
Poletje	4.0	170.2	23.0	28.6	9.0	23.2

Rezultati 120-dnevnih simulacij za zimo na merilnem mestu MB, MC in BAR so prikazani na sliki 57, rezultati 150-dnevnih simulacij za pomlad na sliki 67 in rezultati 90-dnevnih simulacij za poletje na sliki 76. Vidimo, da se za zimske razmere rezultati simulacij dobro ujemajo z meritvami (na merilnem mestu BAR je sicer meritev 2,5-krat večja od vrednosti dobljene z modelom PCFLOW3D). Sklepamo lahko, da so vzrok bolj stabilne razmere, saj sezonski procesi (bioturbacija, metilacija) pozimi zelo verjetno niso tako intenzivni, kot v ostalih letnih časih. Spomladi so odstopanja večja kot pozimi, a še vedno v istem velikostnem razredu. Največja odstopanja (rezultati in meritve niso v istem velikostnem razredu) se pojavijo poleti na merilnem mestu MB, medtem ko so na merilnih mestih MC in BAR znotraj istega razreda velikosti. Glavni razlog za takšno razliko v poletnem času je najverjetneje neupoštevanje resuspenzije, bioturbacije in procesov pretvorb živega srebra, na katere vplivajo višja temperatura in sončna radiacija ter višja vsebnost organskih snovi v morju. K odstopanju med rezultati simulacij in meritvami je nedvomno vplivala tudi ekstremno visoka vrednost THg v površinskem sloju sedimenta (S1) na merilnem mestu MB poleti, saj je bila kar 20-krat večja, kot pozimi in spomladi. Kljub temu pa lahko označimo nadgradnjo modela kot uspešno, saj smo z razmeroma enostavnimi enačbami in zelo malo podatki v večini simulacij dobili ujemanje z meritvami v velikosti faktorja 3.

3.6 Prispevek difuzijskih tokov k letni masni bilanci živega srebra v lagunah Grado in Marano

Po ocenah avtorjev Emili in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2012) naj bi se iz sedimenta v lagunah Grado in Marano na leto sprostilo okoli 445 kg celokupnega živega srebra. Difuzijski tokovi prispevajo k ocenjeni količini sproščenega THg okoli 1 %, kar znaša 4,45 kg THg na leto.

V preglednici 38 je prikazana količina celokupnega živega srebra, ki se v enem letu sprosti iz sedimenta v vodni stolpec zaradi delovanja difuzije, dobljena iz enostavnih simulacij narejenih s programskim orodjem Excel in iz simulacij modela PCFLOW3D.

Preglednica 38: Ocena prispevka difuzijskih tokov k letni masni bilanci THg v lagunah Grado in Marano

Časovno obdobje	Excel	PCFLOW3D
okt. - feb.	0.24	1.10
feb. - jul.	0.22	0.29
jul. - okt.	4.27	2.60
Skupaj	4.73	3.99

Pri enostavnih izračunih smo dobili količino celokupnega živega srebra, ki se v letu sprosti iz sedimenta v morje tako, da smo sešteli difuzijske tokove med supernatantom in vodnim stolpcem na merilnem mestu MB, MC in BAR ter jih množili s pripadajočo prispevno površino. Dobili smo vrednost 4,73 kg. Model PCFLOW3D na podlagi začetnih koncentracij THg v vodnem stolpcu določi začetno maso v morju glede na letni čas. Po izvedenih simulacij nam poda novo količino mase THg v morju. Ti dve količini smo enostavno med seboj odšteli in tako dobili letno vrednost THg **4 kg**.

Količina živega srebra, ki se na leto sprosti iz sedimenta v morje, je pri enostavnih izračunih za 6 % višja od navedb v literaturi, količina živega srebra dobljena s simulacijami v modelu PCFLOW3D pa je za 10 % manjša, kot so jo ocenili Emili in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2012). Vzrok za razhajanje med vrednostmi podanih v literaturi in vrednostmi dobljenih z modelom PCFLOW3D ter enostavnimi izračuni je najvejetneje neupoštevanje pretvorb živega srebra in izmenjava THg med vodo in zrakom. Odstopanje med dobljenimi vrednostmi ni veliko, zato lahko ponovno sklepamo, da je nadgradnja modela ustrezna, prav tako pa z načinom simulacij nismo naredili bistvenih napak, ki bi vodile v velika odstopanja med rezultati simulacij in meritev .

4 ZAKLJUČEK

S tridimenzionalnim nestacionarnim nelinearnim baroklinim matematičnim modelom PCFLOW3D smo izvedli simulacije izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo zaradi vpliva difuzije v lagunah Grado in Marano v Italiji. Model smo nadgradili tako, da smo upoštevali poleg časovne tudi prostorsko nestacionanost oz. prostorsko neenakomerno porazdelitev koncentracij Hg v pornih vodah sedimenta in v morju.

Rezultate simulacij smo primerjali z meritvami, ki so jih opravili Emili in sod. (2011), Emili in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2008). Ugotovili smo, da se pozimi in spomladi rezultati simulacij dobro ujemajo z meritvami. Poleti, ko so na obravnavanem območju bistveno bolj nestabilne razmere, pa pride do nekoliko večjih odstopanj, ki pa so še vedno sprejemljiva.

Določili smo tudi prispevek difuzijskih tokov k letni masni bilanci živega srebra v morju. Model PCFLOW3D nam poda vrednost 4 kg Hg, ki je od količine, objavljene v literaturi, manjša za 10 %. Ugotovili smo tudi, da je količina živega srebra, ki se v letu sprosti iz sedimenta v morje zaradi delovanja difuzije zanemarljiva v primerjavi s celotno količino. Ta naj bi po navedbah Emili in sod. (2012) ter Covelli in sod. (2012) znašala kar 445 kg.

Nadgradnjo modela smatramo kot uspešno in ga smemo z uporabo dodatnih podatkov in morebitnimi nadaljnimi nadgraditvami (npr. povečanje števila slojev sedimenta, dodatni procesi pretvorb, dodatni procesi izmenjave med sedimentom in vodo ipd.) uporabiti tudi pri zahtevnejših simulacijah, ko imamo na nekem območju več merilnih mest, natančnejše informacije o hidrodinamiki morja, bolj raznoliko topografijo ter dejansko obliko nekega območja in ne le poenostavljen pravokotni bazen enotne globine.

Model pa je še vedno le slab približek dogajanja v naravi in dejanskim procesom, ki nastopajo v naravnem okolju. Ker se parametri spreminjajo iz ure v uro, bi za natančnejše in bolj realne rezultate potrebovali vsaj eno mersko točko, kjer bi vsak dan merili okoljske parametre ter koncentracije živega srebra v sedimentu in vodi. S tem bi dobili nove povezave med okoljskimi parametri, kar bi omogočilo dodatno nadgradnjo modela. Vendar pa se monitoring živega srebra zaradi visoke cene in zahtevnosti ne izvaja pogosto, zato je potrebno matematični model PCFLOW3D nadgrajevati z novimi spoznanji s področja tokovanja, izmenjave med okoljskimi segmenti in procesov pretvorb živega srebra. To je zelo verjetno edini način, da se z modelskimi simulacijami približamo dogajanju in opisu dejanskih razmer v močno onesnaženem morskem okolju, kot so Tržaški zaliv in laguni Grado in Marano.

VIRI

Acquavita, A., Covelli, S., Emili, A., Berto, D., Faganeli, J., Giani, M., Horvat, M., Koron, N., Rampazzo, F. 2012. Mercury in the sediments of the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea): Sources, distribution and speciation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 113: 20-31.

Bernhard, M., Buffoni, G. 1981. Mercury in the Mediterranean, An Overview. *Proceedings of the International Conference on Environmental Pollution, Sep. 21-25, 1981, Thessaloniki, Greece*: 458-484.

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

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

Covelli, S., Faganeli, J., De Vittor, C., Predonzani, S., Acquavita, A., Horvat, M. 2008. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Applied Geochemistry* 23: 529-546.

Covelli, S., Acquavita, A., Piani, R., Predonzani, S., De Vittor, C. 2009. Recent contamination of mercury in an estuarine environment (Marano Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 82: 273-284.

Covelli, S., Langone, L., Acquavita, A., Piani, R., Emili, A. 2012. Historical flux of mercury associated with mining and industrial sources in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 113: 7-19.

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

Četina, M. 1992. Tridimenzionalni matematični baroklini model za izračun tokov v jezerih in morju. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljana-FAGG (samozaložba M. Četina): 72 f.

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.

Emili, A., Koron, N., Covelli, S., Faganeli, J., Acquavita, A., Predonzani, S., De Vittor, C. 2011. Does anoxia affect mercury cycling at the sediment-water interface in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)? Incubation experiments using benthic flux chambers. *Applied Geochemistry* 26: 194-204.

Emili, A., Acquavita, A., Koron, N., Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Žižek, S., Fajon, V. 2012. Benthic flux measurements of Hg species in a northern Adriatic lagoon environment (Marano and Grado Lagoon, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 113: 71-84.

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.

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

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.

Koron, N. 2013. Povezave med organsko snovjo in živim srebrom v obalnem morju in lagunah. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta (samozaložba N. Koron): 22 str.

Lick, W. 2009. *Sediment and Contaminant Transport in Surface Waters*. IWA Publishing, ZDA, CRC Press.: 342-366.

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: 321-360.

Martinčič, U. 2011. Izmenjava živega srebra med sedimentom in vodo. Seminarska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba U. Martinčič): str. 42, 59.

Martinčič, U. 2011. Modeliranje izmenjave živega srebra med sedimentom in vodo v Tržaškem zalivu. Diplomatska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba U. Martinčič): 1-84.

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

Ramšak, V. 2007. Simulacija izmenjave živega srebra med vodo in zrakom s 3-D modelom PCFLOW3D v Tržaškem zalivu. Diplomatska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba V. Ramšak): 118 str.

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

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

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 Hydrosience and Engineering*, Aug. 31-Sep.3, Cottbus, Germany: 123 str.

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.

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

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.

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.

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 arhitekturo, gradbeništvo in geodezijo (samozaložba D. Žagar): 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 (samozaložba D. Žagar): 113 str.

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.