

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*

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



Univerzitetni program Gradbeništvo,
Hidrotehniška smer

Kandidatka:

Vanja Ramšak

**Simulacija izmenjave živega srebra med vodo in
zrakom s 3-D modelom PCFLOW3D v
Tržaškem zalivu**

Diplomska naloga št.: 2866

Mentor:

doc. dr. Dušan Žagar

Somentor:

prof. dr. Matjaž Četina

Ljubljana, 27. 1. 2006

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana **VANJA RAMŠAK** izjavljam, da sem avtorica diplomske naloge z naslovom: "**SIMULACIJA IZMENJAVE ŽIVEGA SREBRA MED VODO IN ZRAKOM S 3-D MODELOM PCFLOW3D V TRŽAŠKEM ZALIVU**".

Izjavljam, da se odpovedujem vsem materialnim pravicam iz dela za potrebe elektronske separatoteke FGG.

Celje, 10. 1. 2006

BIBLIOGRAFSKO - DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 504.4:551.46 (043.2)

Avtor: Vanja Ramšak

Mentor: doc.dr. Dušan Žagar

Somentor: izr.prof.dr. Matjaž Četina

Naslov: Simulacija izmenjave živega srebra med vodo in zrakom s 3-D modelom PCFLOW3D v Tržaškem zalivu

Obseg in oprema: 120 str., 29 pregl., 56 sl., 30 en.

Ključne besede: tridimenzionalni model, hidrodinamični model, model izmenjave plinov, izmenjava med vodo in zrakom, živo srebro, Tržaški zaliv, biogeokemični modul

Izvleček

Diplomsko delo obravnava izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu ter njen izračun na dva načina. Osnova obeh načinov računa je Wanninkhofov model izmenjave plinov. Predhodni račun je bil izvršen s pomočjo računalniškega orodja Excel ob upoštevanju merjenih podatkov koncentracij živega srebra v vodi in zraku na območju Tržaškega zaliva. Modelne simulacije so bile izvršene s tridimenzionalnim baroklinim matematičnim modelom PCFLOW3D. Model PCFLOW3D je sestavljen iz modulov, ki omogočajo račun hidrodinamičnih količin, transporta in disperzije lebdečih plavin vključno z resuspendiranjem ter transporta in disperzije živega srebra v raztopljeni obliki in vezanega na delce plavin. Z biogeokemičnim modulom modela simuliramo tudi nekatere transformacijske procese, upoštevamo lahko izmenjavo s sedimentom na dnu, izmenjavo z atmosfero, metilacijo, demetilacijo, redukcijo in oksidacijo. Zbrani in obdelani so podatki o temperaturnih in slanostnih razmerah, vetru, depoziciji in koncentracijah živega srebra v Tržaškem zalivu ter pretokih, temperaturi in vsebnosti različnih zvrsti živega srebra v reki Soči. Iz podatkov so izračunane povprečne sezonske vrednosti parametrov, ki skupaj z vložki kratkega trajanja predstavljajo vhodne podatke modela. Na podlagi teh podatkov je izdelan scenarij za celoletno simulacijo. Rezultati opravljenih simulacij se ujemajo z rezultati predhodnega računa v okviru faktorja 2. Z rezultati predhodnega računa in modelnih simulacij smo uspeli izboljšati tudi točnost letne masne bilance živega srebra v Tržaškem zalivu.

BILIOGRAPHIC - DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 504.4:551.46 (043.2)
Author: Vanja Ramšak
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Dušan Žagar
Cosupervisor: Assoc. Prof. Dr. Matjaž Četina
Title: Simulation of mercury evasion between air and water with 3-D model PCFLOW3D in the Gulf of Trieste
Notes: 120 p., 29 tab., 56 fig., 30 en.

Key words: three-dimensional model, hydrodynamic model, gas exchange model, evasion, mercury, Gulf of Trieste, biogeochemical module

Abstract

This diploma paper focuses on evasion of mercury in the Gulf of Trieste and its calculation which is made in two ways. Preliminary simulation was performed by the use of the Excel tool with measured mercury concentrations in the water and air of the Gulf of Trieste area. Modelling simulations were performed by a three-dimensional baroclinic mathematical model PCFLOW3D. Both calculations are based on Wanninkhof's gas exchange model (GEM). The PCFLOW3D model consists of modules which can calculate hydrodynamics, transport and dispersion of suspended sediment including resuspension and transport as well as the dispersion of mercury in its dissolved and particulate forms. In the biogeochemical module we can simulate some transformation processes. The exchange with the bottom sediment and the atmosphere, methylation, demethylation, reduction and oxidation can be taken into account. The data about temperature and salinity conditions, wind, deposition and mercury concentrations in the Gulf of Trieste as well as in the Soča River discharges, temperatures and concentrations of different mercury species were collected and interpreted. On the basis of the seasonally averaged parameters and values in a few shorter sequences, a scenario of one-year simulations was established. The agreement within a factor of two was achieved between the results of the model and the preliminary simulations. Both sets of results helped to improve the annual mercury mass balance of the Gulf of Trieste.

ZAHVALA

Za izdatno pomoč pri nastajanju diplomske naloge se zahvaljujem somentorju izr.prof.dr. Matjažu Četini, še posebej pa mentorju doc.dr. Dušanu Žagarju.

Zahvalila bi se tudi družini, ki je z mano prebrodila vsa dolga leta študija, sestri Anji za pomoč pri lektoriranju in fantu Domnu, ki mi je pomagal pri oblikovanju diplome in trpel z mano.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Splošno o živem srebru	1
1.2	Živo srebro v Tržaškem zalivu	3
1.3	Dosedanje delo v Tržaškem zalivu	5
1.4	Živo srebro v vodnem okolju	12
1.5	Cilji	14
2	MODEL PCFLOW3D	16
2.1	Hidrodinamični modul	16
2.1.1	Osnovne enačbe	16
2.1.2	Model turbulence in upoštevanje stratifikacije	21
2.1.3	Metoda reševanja	23
2.2	Transportno-disperzijski modul	25
2.2.1	Osnovna enačba	25
2.2.2	Metoda reševanja	26
2.3	Sedimentacijski modul (modul za transport plavin)	26
2.4	Biogeokemični modul	28
2.5	Izmenjava živega srebra med vodo in zrakom	29
2.5.1	Dvoslojni model izmenjave plina (Stumm in Morgan,1981)	31
2.5.2	Povezava med hitrostjo vetra in izmenjavo plinov nad oceanom in GEM -model izmenjave plinov (Wannikhof,1992)	33

3	RAČUN IZMENJAVE ŽIVEGA SREBRA MED VODO IN ZRAKOM S POMOČJO WANNINKHOFOVEGA MODELA IZMENJAVE PLINOV IN PROGRAMSKEGA ORODJA EXCEL	36
3.1	Podatki	36
3.1.1	Podatki o hitrosti in trajanju vetra	36
3.1.2	Podatki o temperaturi vode na površini (T_w) in Schmidtovem številu za živo srebro (Sc_{Hg})	40
3.1.3	Henryjeva konstanta	42
3.1.4	Podatki o koncentraciji TGM	42
3.1.5	Podatki o koncentraciji DGM	46
3.2	Račun	49
3.2.1	Postopek izračuna	49
3.3	Rezultati in komentarji	51
4	MODELIRANJE IZMENJAVE ŽIVEGA SREBRA MED VODO IN ZRAKOM	58
4.1	Podatki	60
4.1.1	Veter	61
4.1.1.1	Sezonski vetrovi	61
4.1.1.2	Vložki vetra	62
4.1.2	Soča	62
4.1.2.1	Sezonski pretoki	63
4.1.2.2	Visokovodni vložki Soče	64
4.1.2.3	Temperatura in slanost Soče na ustju	65
4.1.2.4	Živo srebro	66
4.1.3	Tržaški zaliv	66
4.1.3.1	Plimovanje	66
4.1.3.2	Temperatura in slanost	67
4.1.3.3	Začetno stanje (koncentracije Hg^{2+}, Hg^0 in MMHg v zalivu)	68
4.1.3.4	Depozicija živega srebra in koncentracija TGM	69
4.1.3.5	Koeficienti reakcij	70
4.2	Izračun masne bilance raztopljenega živega srebra v Tržaškem zalivu	71

4.3	Simulacije, rezultati in komentarji	74
4.3.1	Simulacije	74
4.3.2	Rezultati in primerjava z ročnim računom in meritvami	78
4.3.2.1	Hidrodinamika	78
4.3.2.2	Primerjava izmenjave živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu, izračunane z modelom PCFLOW3D in z ročnim računom	95
4.3.2.3	Koncentracije živega srebra	96
4.3.2.4	Primerjava izračunanih koncentracij različnih zvrsti živega srebra z meritvami	114
5	ZAKLJUČKI IN NAPOTKI ZA NADALJNJE DELO	118
5.1	Zaključki	118
5.2	Napotki za nadaljnje delo	119
VIRI		121

KAZALO PREGLEDNIC

- Preglednica 1: Trajanje posameznih hitrosti vetra; zima
- Preglednica 2: Trajanje posameznih hitrosti vetra; pomlad
- Preglednica 3: Trajanje posameznih hitrosti vetra; poletje
- Preglednica 4: Trajanje posameznih hitrosti vetra; jesen
- Preglednica 5: Podatki o temperaturi vode in Schmidtovem številu živega srebra za posamezno sezono
- Preglednica 6: Vrednosti Henryjeve konstante za posamezne sezone v odvisnosti od temperature
- Preglednica 7: Koncentracije TGM za pomlad 2004
- Preglednica 8: Koncentracije TGM za poletje 2004
- Preglednica 9: Meritve DGM za pomlad 2005
- Preglednica 10: Koncentracije DGM in RHg poleti 2003
- Preglednica 11: Koncentracije DGM jeseni 2004
- Preglednica 12: Račun za zimo
- Preglednica 13: Račun za pomlad
- Preglednica 14: Račun za poletje; merjena vrednost TGM
- Preglednica 15: Račun za poletje; $TGM = 1,8 \text{ ng/m}^3$
- Preglednica 16: Račun za jesen
- Preglednica 17: Letna količina živega srebra, ki se v Tržaškem zalivu izmenja med vodo in zrakom - merjene vrednosti
- Preglednica 18: Letna količina živega srebra, ki se v Tržaškem zalivu izmenja med vodo in zrakom - poletje ($TGM=1,8 \text{ ng/m}^3$)
- Preglednica 19: Sezonske vrednosti koncentracij živega srebra v Soči
- Preglednica 20: Začetne koncentracije po slojih
- Preglednica 21: Sezonske količine depozicije živega srebra in koncentracije TGM v Tržaškem zalivu
- Preglednica 22: Sezonske količine depozicije živega srebra v Tržaškem zalivu
- Preglednica 23: Sezonske koncentracije in skupna količina raztopljenega živega srebra v Tržaškem zalivu

Preglednica 24: Količina živega srebra, ki pride v Tržaški zaliv z vtokom Soče, z depozicijo in količina, ki se izmenja med vodo in zrakom

Preglednica 25: Porazdelitev sekvenc po sezonah in njihovo trajanje

Preglednica 26: Porazdelitev tipičnega leta na sekvence in sezonsko povprečni parametri

Preglednica 27: Količina izmenjanega živega srebra za posamezne sekvence, izračunane z modelom PCFLOW3D

Preglednica 28: Primerjava sezonskih vrednosti izmenjave izračunanih z modelom PCFLOW3D in z ročnim računom

Preglednica 29: Povprečne koncentracije DGM za posamezne sekvence

KAZALO SLIK

- Slika 1: TGM-pomlad v odvisnosti od časa in povprečna vrednost TGM za pomlad 2004
- Slika 2: TGM-poletje v odvisnosti od časa in povprečna vrednost TGM za poletje 2004
- Slika 3: "Podaljšano" definicijsko območje in linija rezanja.
- Slika 4: Prikaz posameznih sekvenc in sezonsko povprečni parametri v Tržaškem zalivu
- Slika 5: Prikaz posameznih sekvenc in sezonsko povprečni parametri v reki Soči
- Slika 6: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345\text{m}^3/\text{s}$)
- Slika 7: Hitrostno polje na globini 6,5 m (sloj 20); sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345\text{m}^3/\text{s}$)
- Slika 8: Hitrostno polje na globini 10,5 m (sloj 16); sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345\text{m}^3/\text{s}$)
- Slika 9: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345\text{m}^3/\text{s}$)
- Slika 10: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 1 - 3. dan (pretok $1371\text{m}^3/\text{s}$)
- Slika 11: Hitrostno polje na globini 6,5 m (sloj 20); sekvenca 1 - 3. dan (pretok $1371\text{m}^3/\text{s}$)
- Slika 12: Hitrostno polje na globini 10,5 m (sloj 16); sekvenca 1 - 3. dan (pretok $1371\text{m}^3/\text{s}$)
- Slika 13: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 1 - 3. dan (pretok $1371\text{m}^3/\text{s}$)
- Slika 14: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 2
- Slika 15: Hitrostno polje na globini 6,5 m (sloj 20); sekvenca 2
- Slika 16: Hitrostno polje na globini 10,5 m (sloj 16); sekvenca 2
- Slika 17: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 2
- Slika 18: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 4
- Slika 19: Hitrostno polje na globini 6,5m (sloj 20); sekvenca 4

- Slika 20: Hitrostno polje na globini 10,5m (sloj 16); sekvenca 4
- Slika 21: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 4
- Slika 22: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 7
- Slika 23: Hitrostno polje na globini 6,5m (sloj 20); sekvenca 7
- Slika 24: Hitrostno polje na globini 10,5m (sloj 16); sekvenca 7
- Slika 25: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 7
- Slika 26: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 10
- Slika 27: Hitrostno polje na globini 6,5m (sloj 20); sekvenca 10
- Slika 28: Hitrostno polje na globini 10,5m (sloj 16); sekvenca 10
- Slika 29: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 10
- Slika 30: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 1 - 1. dan (pretok 345 m³/s)
- Slika 31: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 1 - 3. dan (pretok 1371 m³/s)
- Slika 32: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 2
- Slika 33: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 4
- Slika 34: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 7
- Slika 35: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 10
- Slika 36: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 11
- Slika 37: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 1 – 3.dan
- Slika 38: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 2
- Slika 39: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 3
- Slika 40: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 4
- Slika 41: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 5
- Slika 42: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 6
- Slika 43: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 7
- Slika 44: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 8
- Slika 45: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 9
- Slika 46: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 10
- Slika 47: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 11
- Slika 48: Koncentracije RHg po 10 dneh, v različnih slojih; sekvenca 2
- Slika 49: Koncentracije DGM po 10 dneh, v različnih slojih; sekvenca 2
- Slika 50: Koncentracije RHg po 90 dneh, v različnih slojih; sekvenca 10
- Slika 51: Koncentracije DGM po 90 dneh, v različnih slojih; sekvenca 10

- Slika 52: Koncentracije DGM v sloju 20; sekvenca 2
Slika 53: Koncentracije DGM v sloju 26; sekvenca 2
Slika 54: Primerjava merjenih in izračunanih koncentracij DGM; sekvenca 9
Slika 55: Primerjava merjenih in izračunanih koncentracij DGM; sekvenca 10
Slika 56: Primerjava merjenih in izračunanih koncentracij DGM; sekvenca 11

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

A	faktor, ki ga dobimo iz Weibullove porazdelitve hitrosti vetra nad oceanom
B	Schmidtovo število CO ₂ v morski vodi pri 20°C
BGK	biogeokemični modul
C	koncentracija
C_a	koncentracija različnih zvrsti reaktivnega živega srebra v zraku
C_g	koncentracija v plinu
C_g^s	koncentracija plina na meji med vodo in zrakom v obeh fazah
C_L	koncentraciji v tekočini
C_L^s	koncentracija tekočine na meji med vodo in zrakom v obeh fazah
C_w	koncentracija različnih zvrsti raztopljenega reaktivnega živega srebra v vodi
D	koeficient difuzije
D_h	horizontalni difuzijski koeficient
D_v	vertikalni difuzijski koeficient
DGM	raztopljeno plinasto živo srebro (dissolved gaseous mercury)
DMHg	dimetil živo srebro
f_i	prostorninska sila na enoto mase v koordinatni smeri i
F	pretok plina v raztopino
$F_{wat/air}$	pretok TGM iz vode v atmosfero
FGG	fakulteta za gradbeništvo in geodezijo
GEM	model izmenjave plinov (gas exchange model)
h	debelina obravnavanega sloja
h_{min}	debelina najtanjšega sloja
H	globina vode od dna do trenutne gladine
H'	Henryjeva konstanta (brezdimenzijska)
$Hg_{evasion}$	izmenjava živega srebra med vodo in zrakom
HD	hidrodinamični modul
Hg ⁰	elementarno živo srebro
Hg ²⁺ (HgII)	dvovalentna oblika-nemetilirano živo srebro
Hg ^p	partikularno živo srebro

HgS	cinabarit
IJS	Inštitut Jožef Štefan
k_{av}	hitrost izmenjave plinov (cm/h)
k_g	koeficient izmenjave med vodo in zrakom, velja za plinsko fazo
k_L	koeficient izmenjave med vodo in zrakom, velja za kapljevinsko fazo
k_w	hitrost izmenjave plinov
K_a	koeficient izmenjave plina skozi atmosfersko mirujočo plast
K_r	koeficient reakcije (metilacija, demetilacija, oksidacija in redukcija)
K_w	koeficient izmenjave plina skozi mirujočo plast vode
M	molekularna teža topila
M_r	masa reaktanta
M_w	molarna teža vode
MeHg	metilirano živo srebro
MMHg	monometil živo srebro
MMHgD	monometil živo srebro - raztopljeni del
N_h	horizontalni kinematični koeficient turbulentne viskoznosti
N_v	vertikalni kinematični koeficient turbulentne viskoznosti
p_a	atmosferski tlak na površini vode
P	trenutni tlak
R	plinska konstanta
Ri	Richardsovo število
RHg	reaktivno živo srebro
Sc	Schmidtovo število
Sc_{Hg}	Schmidtovo število za živo srebro
SRC	izvorno/ponorni člen, odvisen od vrste polutanta oz. procesov, ki jih želimo opisati
ST	sedimentacijski modul
S_ϕ	izvorni člen skalarja Φ
t	čas
T	temperatura topila
T_w	temperatura vode na površini

TD	transportno-disperzijski modul
TGM	živo srebro v zraku (total gaseous mercury)
u, v, w	časovno povprečene vrednosti komponent hitrosti v koordinatnih smereh X, Y in Z
u_{av}	hitrost vetra povprečena po dolgem času
u_{10}	hitrost vetra normalizirana 10m nad morjem
U_i	trenutne hitrosti v posameznih koordinatnih smereh
V	molarni volumen topljenca v točki vrelišča
V_c	kritični volumen
w	vertikalna hitrost
w_b	vertikalna hitrost na spodnjem robu obravnavanega sloja
w_t	vertikalna hitrost na gornjem robu obravnavanega sloja
W_s	hitrost usedanja delcev (sedimentacijska hitrost)
WHO	svetovna zdravstvena organizacija (World Health Organisation)
x_i	posamezne koordinatne smeri
z_b	kota dna
η	viskoznost topila
ν	kinematični koeficient laminarne viskoznosti
ρ	gostota
ρ_w	gostota vode
τ_{bx}, τ_{by}	strižna napetost zaradi trenja ob dnu v smereh X in Y
τ_{wx}, τ_{wy}	strižna napetost na površini vode v smereh X in Y
ξ	odmik gladine od referenčne srednje vrednosti
ΔM_i	sprememba v masi produkta reakcije (Hg^0 , Hg^{2+} in MMHg)
Φ	trenutna vrednost skalarja (koncentracije C, temperature T, slanosti s ipd.)
Φ	asociacijski faktor topila
Γ_Φ	laminarna difuzija skalarja Φ

SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK

advekcija	prenos snovi v tekočini v smeri toka, ne da bi se spremenila koncentracija snovi
aktiven polutant	vpliva na gostoto vode (primer: slanost, temperatura)
demetilacija	proces pretvorbe monometil živega srebra (MMHg) v nemetilirano živo srebro (Hg^{2+})
difuzija	širjenje, medsebojno premikanje plinov ali tekočin; tisti del transporta, ki ga povzročajo molekularne sile ter turbulenca; vzrok difuzije je razlika v koncentracijah snovi med dvema točkama in gibljivosti vodnih molekul
disperzija	razpršitev
lebdeče plavine	lebdeči delci v vodi
konservativen polutant	skupna masa polutanta v opazovanem sistemu ostaja nespremenjena, ni biokemičnih reakcij, ki bi spreminjale količino polutanta v sistemu
metilacija	proces pretvorbe nemetiliranega živega srebra (Hg^{2+}) v monometil živo srebro (MMHg)
nekonservativen polutant	skupna masa polutanta v sistemu se spreminja zaradi biokemičnih reakcij razgradnje in nastajanja (primer: metilirano živo srebro)
oksidacija	proces pretvorbe elementarnega živega srebra (Hg^0) v nemetilirano živo srebro (Hg^{2+})
pasiven polutant	ne vpliva na gostoto vode; voda je neodvisna od koncentracije pasivnih polutantov (primer: raztopljeno živo srebro)
redukcija	proces pretvorbe nemetiliranega živega srebra (Hg^{2+}) v elementarno živo srebro (Hg^0)
resuspendiranje	prehajanje že usedlih delcev z dna nazaj v vodni stolpec zaradi povečanih strižnih napetosti ob dnu, ki so lahko posledica tokov in/ali valovanja
sediment	usedline odložene na dnu

sedimentacija

usedanje

stratificirano stanje

razslojenost po vertikali zaradi različne gostote posameznih
slojev

viskoznost

židkost, lepljivost

1 UVOD

1.1 Splošno o živem srebru

Živo srebro je srebrno-bela kovina, edina, ki je pri sobni temperaturi v tekočem stanju, ima veliko gostoto ($13,456 \text{ g/cm}^3$) in majhno topnost v vodi, ki pa zaradi strupenosti ni zanemarljiva.

Poleg klasične kovinske oblike se živo srebro v naravi nahaja tudi v obliki ionov in organskih ter anorganskih spojin. Glavne zvrsti živega srebra, ki jih lahko najdemo v naravi so:

- Hg^0 ; elementarno živo srebro, je nevtralno in hlapljivo. Zaradi hlapljivosti je prevladujoča oblika v atmosferi.
- Hg^{2+} (HgII); dvovalentna oblika - nemetilirano živo srebro; sem spadajo vse nemetilirane spojine z dvovalentnim živim srebrom, raztopljene ali vezane na trdne delce. Tvori močno vez z žveplom in se kot mineral cinabarit (HgS) nahaja v litosferi. Lahko je v organski ali anorganski obliki. Je prevladujoča oblika v naravi.
- CH_3Hg^+ ; monometil živo srebro (MMHg); vse spojine, kjer je CH_3Hg^+ raztopljen ali vezan na trdne delce. Je prevladujoča oblika živega srebra v ribah. Lahko je v organski ali anorganski obliki, vendar je organska oblika bolj hlapljiva in se lažje bioakumulira v ribah.
- $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$; dimetil živo srebro (DMHg); hlapljiva in v zraku nestabilna oblika, ki se pojavlja predvsem v morju. Nastane z biološko metilacijo pri visokih pH ali iz MMHg v anaerobnih pogojih.

Vse naštetе zvrsti živega srebra so toksične, vendar sta le za organske značilni bioakumulativnost in biomagnifikacija. Ciljni organ zastrupitve z MMHg je centralni živčni sistem, pri čemer so prizadete vidne, slušne in gibalne funkcije, pride pa lahko tudi do paralize in smrti. Še pomembnejši je vpliv na genetski material, ki se pokaže v naslednjih generacijah.

Ljudje smo za MMHg najbolj dovzetni pri prehranjevanju z morskimi ribami in ribjimi izdelki, pri tem pa je potrebno poudariti, da višje, kot je riba v prehranjevalni verigi, večja je lahko koncentracija MMHg v njenem mesu. Standard svetovne zdravstvene organizacije (WHO-World Health Organisation) dovoljuje vnos 0,47 $\mu\text{g}/\text{kg}$ MMHg na dan. Povprečna koncentracija živega srebra v sladkovodnih in morskih ribah je 0,2 mg/kg. V praksi to pomeni, da bi lahko oseba, težka 60 kg, na dan pojedla le 30 g rib (Mahafey et al., 1997). Vendar je pri tem potrebno poudariti, da so resnično ogroženi le ljudje, ki jim ribe in ribji izdelki predstavljajo glavni vir prehrane.

Svetovna javnost se je nevarnosti zastrupitve z živim srebrom zavedla šele po katastrofi v mestu Minamata na Japonskem, v petdesetih letih prejšnjega stoletja, ko je umrlo več kot 140 ljudi, predvsem ribičev in njihovih družin, še več pa jih je ostalo trajno prizadetih. Lokalni prebivalci so se prehranjevali pretežno z morsko hrano iz zaliva, kamor so se stekale odpadne vode iz tovarne acetaldehida, ki so vsebovale komponente monometil živosrebrovega klorida.

Zaradi številnih biokemijskih pretvorb in sprememb ter hlapljivosti večine oblik živega srebra, velik del le tega aktivno kroži med oceani, ozračjem in kopnim, zato ima živo srebro značaj globalnega polutanta. Morja, jezera in reke pokrivajo več kot 70% zemeljskega površja, zaradi česar prejmejo največji del tega onesnaženja.

Vnos živega srebra v biosfero poteka po naravni in antropogeni poti. Naravni vnos poteka z razplinjanjem zemeljske skorje, vulkanskimi emisijami in izparevanjem iz površinskih vod ter cinabaritnih območij. Glavni antropogeni viri vnosa živega srebra v okolje so rudarjenje in predelovanje živosrebrove rude, izgorevanje fosilnih goriv, industrijska poraba in uporaba živega srebra za amalgamacijo pri pridobivanju zlata in srebra. Tako naravno kot antropogeno

kroženje živega srebra sta odvisna od izmenjave z atmosfero. V atmosferi pride do fizikalnih in kemičnih sprememb, nato pa se živo srebro z mokrim ali suhim odlaganjem izloči iz zraka.

Okolje	Vir	Emisija
ZRAK	Izgorevanje goriv	0,7-3,8
	Industrijska proizvodnja	0,1-0,2
	Sežig odpadkov	0,2-2,1
	Skupaj	1,0-6,1
VODA	Direktni izpusti	0,1-6,7
	Kanalizacijske odplake	0,1-0,3
	Atmosfersko odlaganje	0,4-1,8
	Skupaj	0,6-8,8
KOPNO	Direktni izpusti	1,0-10,7
	Atmosfersko odlaganje	0,6-4,3
	Skupaj	1,6-15,0

Globalen vnos antropogenega živega srebra v okolje [10^3 ton/leto], na osnovi ocen Pacyna (1996) ter Nriagu in Pacyna (1988) (Kotnik, 2000, str. 24)

1.2 Živo srebro v Tržaškem zalivu

Tržaški zaliv je skrajni severovzhodni odrastek Jadranskega morja, ki se zajeda v celino med Istro in Padsko nižino. Njegova površina je približno 600 km^2 , največja globina 25 m in povprečna globina 16 m. Rob Tržaškega zaliva je razčlenjen s štirimi manjšimi zalivi, na njegovem severnem ustju pa je plitva Gradeška laguna. V zaliv se izlivajo vodotoki Soča, Timav, Rižana in Dragonja.

Sredozemlje, katerega glavni del sta tudi Jadransko morje in Tržaški zaliv, je eno izmed najbolj obremenjenih območij z živim srebrom na svetu, saj se tu na 1% zemeljskega površja nahaja 65% svetovnih zalog živega srebra. Vsi ti viri so zgoščeni le na šestih območjih: Almaden (Španija), Idrija (Slovenija), Monte Amiata (Italija), Izmir in Konya (Turčija) ter Ismailia (Tunizija).

Območje Sredozemskega morja ni samo pod vplivom živega srebra, sproščenega v bližini, ampak je tudi pod vplivom z živim srebrom bogatih zračnih mas, ki prihajajo iz severne in severovzhodne Evrope, zato je potrebno pri proučevanju živega srebra upoštevati tako bližnje kot daljne vire živega srebra. To je še posebej pomembno za elementarno in partikularno živo srebro, ki lahko potuje daleč od vira, preden pride do depozicije (Pirrone et al., 2003).

Meritve v Tržaškem zalivu kažejo močno povišane koncentracije živosrebrovih spojin v vodi in vodnih organizmih. Novejše raziskave kažejo, da je glavni vir onesnaženja Tržaškega zaliva z živim srebrom rudnik živega srebra v Idriji, ki je po količini izkopane rude drugi na svetu. Ocenjuje se, da je bilo v obdobju 500-letnega delovanja rudnika izkopanih 12 500 000 ton rude, od tega prodano 107 000 ton živega srebra; v okolje pa naj bi se izgubilo 37 000 ton živega srebra (Dizdarević, 2002). Z živim srebrom onesnaženi deponija žgalniških ostankov in naravno onesnažena zemljina v okolici rudnika sta še danes stalni in izdatni vir živega srebra za povodje Idrijce, spodnji tok Soče in Tržaški zaliv, saj reki Idrijca in Soča še vedno izpirata velike količine živega srebra, ki ga v raztopljeni obliki ali vezanega na delce plavin odnašata v Tržaški zaliv. Raziskave so namreč pokazale, da se kljub temu, da je rudnik zaprt že več kot 10 let, koncentracije živega srebra v vodi, rečnih plavinah in sedimentu na dnu Tržaškega zaliva niso bistveno znižale (Horvat et al., 1999).

Poslabšanje kvalitete vode v Tržaškem zalivu, predvsem občasne anoksije v poletnih stratificiranih razmerah, lahko povzroči povečano metilacijo v sedimentu in sproščanje živega srebra v vodni stolpec. Prevladujoča oblika tako sproščenega živega srebra je MMHg, ki se kopiči v morski prehranjevalni verigi in tako posredno predstavlja nevarnost predvsem okoliškim prebivalcem.



Pregledna karta Tržaškega zaliva ter povodij Idrijce in Soče (Širca, 1996, str. 4)

1.3 Dosedanje delo v Tržaškem zalivu

Danes se vse bolj uveljavlja interdisciplinarni pristop k reševanju problemov, ki upošteva tudi socialno-ekonomske vidike in ki posledice dogajanja vrednoti po različni scenarijih. Za vrednotenje potrebujemo znanstveno podlago, ki jo dobimo z meritvami in predvsem z uporabo matematičnih modelov. Tako je tudi onesnaženje z živim srebrom že desetletja predmet različnih ekoloških raziskav po celem svetu, ki zaradi izredne kompleksnosti velikokrat potekajo v obliki mednarodnih projektov.

Zaradi poznavanja učinkov organskih oblik živega srebra na zdravje ljudi in zavedanja potencialne nevarnosti, ki jo predstavljajo prisotne koncentracije živosrebrovih spojin v Tržaškem zalivu, se je pokazala potreba po dolgoročnejši napovedi sprememb povezanih z živim srebrom. Tako so se v Sloveniji in Italiji oblikovale raziskovalne skupine, ki so izvedle precejšnje število meritev koncentracij živega srebra v vodi in sedimentu Tržaškega zaliva.

V letih od 1990 do 1999 so bile v Tržaškem zalivu, na različnih lokacijah opravljene meritve koncentracij celokupnega živega srebra, skupnega raztopljenega živega srebra, celokupnega in raztopljenega metiliranega živega srebra. Preučeni so bili porazdelitev, viri in pretvorba živega srebra v Tržaškem zalivu. Le-ta naj bi bil učinkovita "past" za celokupno živo srebro in vir metiliranega živega srebra (MeHg). Na osnovi meritev je bila narejena masna bilanca metiliranega živega srebra (MeHg) in sicer naj bi reka Soča letno prinesla 1,5 kg MeHg vezanega na delce ter 0,14 kg raztopljenega MeHg. S sedimentacijo naj bi izgubili 24 kg na leto, torej mora MeHg nastajati v Tržaškem zalivu in sicer z resuspenzijo gre v vodni stolpec 114 kg MeHg na leto, tako za odtok v Severni Jadran ostane 1,4 kg na leto (Faganeli et al., 2003).

Za potrebe ocenitve razsežnosti onesnaženja z živim srebrom v Tržaškem zalivu po zaprtju rudnika v Idriji so bile v letih od 1995 do 1997 opravljene meritve celokupnega živega srebra in metil živega srebra, v različnih ekosistemih, od morske in sladke vode do sedimentov in organizmov (Horvat et al., 1999). Na osnovi teh meritev je bilo ugotovljeno, da so koncentracije živega srebra, kljub zaprtju rudnika še vedno zelo visoke. Prav tako so v letih 1998 in 2000 na različnih lokacijah v Sredozemskem morju, na različnih globinah in ob različnih urah, merili različne geofizikalne in ekološke parametre ter koncentracije različnih vrsti živega srebra (Horvat et al., 2003).

V okviru projekta MED-OCEANOR so bile med 14. julijem in 9. avgustom 2000, v Sredozemskem morju merjene koncentracije DGM (dissolved gaseous mercury - raztopljeno plinasto živo srebro) in TGM (total gaseous mercury - celokupno plinasto živo srebro v zraku), s pomočjo katerih je bila ocenjena izmenjava živega srebra med vodo in zrakom (Gårdfeldt et al., 2003).

V letih 2003 in 2004 so bile v Tržaškem zalivu v okviru projekta Mercyms (Interno poročilo o meritvah v okviru projekta Mercyms, Horvat et al., 2004; osebni vir), opravljene sezonske meritve koncentracij različnih zvrsti živega srebra, med drugim tudi za nas pomembnih DGM in TGM, prav tako so bile opravljene meritve živega srebra na reki Soči (Kotnik, 2005, osebni vir).

Meritve živega srebra v Jadranskem morju in s tem tudi v Tržaškem zalivu so bile opravljene tudi jeseni 2004 in poleti 2005, ponovno v okviru projekta Mercyms (Kotnik, 2005; osebni vir)

Meritve so, še posebej če gre za nizke koncentracije, zelo drage in zahtevne, vendar pa so nujno potrebne za umerjanje in preverjanje matematičnih modelov, s katerimi simuliramo transport in biogeokemijske procese na večjih območjih v daljšem času.

Za modeliranje živega srebra v naravnem okolju je bilo uporabljenih že več nič- ali eno-dimenzijskih modelov, ki dajejo realistične rezultate v rekah in nekaterih jezerih v vertikalni smeri. Dober primer 1D modela, je bil model, razvit in uporabljen za simulacijo transporta in procesov pretvorb živega srebra v reki Carson v Nevadi (Caroll et al., 2000, Caroll in Warwick, 2001). Omenjen model upošteva tako fizikalne procese transporta oz. disperzije kot tudi procese pretvorbe živega srebra. Model je bil v nekoliko spremenjeni in dopolnjeni obliki uporabljen tudi za modeliranja transporta in procesov pretvorb na rekah Idrijci in Soči (Žagar et al. 2006).

V oceanih in tudi v obalnih morjih, 1D modeli niso primerni za simulacije, zato se je pojavila potreba po uporabi 2D in 3D modelov, čeprav je za njihovo kalibracijo potrebno veliko število meritev. Za njihovo uporabo je bilo več razlogov:

1. Tržaški zaliv je prevelik in advekcijski transport zaradi tokov preveč pomemben za opis pojava z 0- ali 1D modelom.

2. S pomočjo modelov se lahko določi primernejši načrt lokacij in terminov meritev vseh pomembnih parametrov.
3. Večdimenzionalni modeli naj bi dali tako odgovore na vprašanja v zvezi s transportom in disperzijo raztopljenega in partikularnega živega srebra v Tržaškem zalivu, kot tudi dolgoročne trende onesnaženosti zaliva z živim srebrom.
4. Za opis procesov, ki so izrazito neenakomerni po globini, je primerna samo uporaba 3D modela.
5. Z modelom PCFLOW3D je bil transport celokupnega živega srebra v Tržaškem zalivu že simuliran (Žagar, 1999, Rajar et al., 2000), v zadnjem času pa je bil biogeokemični modul modela izpopolnjen tudi s procesi pretvorb živega srebra (Končno poročilo projekta Mecyms, 2005). PCFLOW3D je tudi edini obstoječi 3D model, ki omogoča hkratno simulacijo hidrodinamičnih parametrov, transporta in procesov pretvorb živega srebra v vodnem okolju.

Za simulacijo transporta in pretvorb živega srebra v Tržaškem zalivu je bil leta 1996 na FGG izdelan dvodimenzionalni stacionarni matematični model STATRIM, ki je bil eden prvih večdimenzionalnih modelov živega srebra v svetovnem merilu (Širca, 1996). V model so bile vgrajene enačbe metilacije, demetilacije, sedimentacije, redukcije in vnosa iz atmosfere. Živo srebro je bilo razdeljeno na nemetilirano (Hg^{2+}) in monometil živo srebro (MMHg) in obravnavano v treh različnih oblikah: raztopljeni, vezani na delce lebdečih plavin (partikularno) in vezani na plankton (planktonsko).

Rezultati dvodimenzionalnega modela so bili vzpodbudni, saj je bilo kljub poenostavitvam in razmeroma majhnemu številu meritev za kalibracijo in verifikacijo modela doseženo ujemanje rezultatov v okviru istega velikostnega razreda, z dodatno kalibracijo modela (Širca in Rajar, 1997) pa celo ujemanje s faktorjem 3 in pravilnimi trendi sprememb koncentracij v celotnem zalivu. Skupaj z meritvami je dal odgovore na nekatera ključna vprašanja v zvezi z nadaljnjim modeliranjem:

1. Glavni vir celokupnega živega srebra v Tržaškem zalivu je reka Soča.

2. Večji del metil živega srebra nastane v zalivu samem.
3. Večina živega srebra, ki prihaja v zaliv je vezana na delce lebdečih plavin, zato je pomemben kvaliteten sedimentacijski model.
4. Pokazal je, katere meritve so potrebne za nadaljnja modeliranja, kdaj in kako jih izvajati ter kakšen model potrebujemo za nameravane bodoče simulacije.

Kljub temu pa je imel le-ta nekaj pomanjkljivosti: z njim ni mogoče simulirati porazdelitve posameznih parametrov po globini, simulacije so bile omejene na stacionarno stanje, kot vhodni podatki pa so bile uporabljene povprečne letne vrednosti vseh parametrov, ki vplivajo na transport, disperzijo in procese pretvorb. S takšnim modelom prav tako ni mogoče simulirati enkratnih ekstremnih dogodkov, pomanjkljivost pa je bila tudi v preredki numerični mreži ob ustju Soče, zato je bilo ujemanje rezultatov na tem območju najslabše.

Kot najboljša rešitev je bil uporabljen nelinearni tridimenzionalni baroklini matematični model PCFLOW3D, razvit in nadgrajen na FGG (Četina,1992). Sprva je bil sestavljen le iz treh modulov in sicer hidrodinamičnega, transportnega in sedimentacijskega modula (Rajar in Četina, 1997). Uporabljen je bil za matematično modeliranje hidromehanike in transporta konservativnih polutantov v morskem in sladkovodnem okolju, tako je bilo izvedeno 3D modeliranje transporta in disperzije nutrienta v Bohinjskem jezeru, 2D modeliranje kroženja živega srebra v Tržaškem zalivu ter dolgotrajne 3D simulacije disperzije radioaktivnih polutantov v Japonskem morju (Rajar et al., 1997). Kasneje je bil nadgrajen z novima moduloma za račun transporta lebdečih plavin in živega srebra v morskem okolju. Izvedene so bile simulacije treh primerov (Žagar, 1999), za katere so bili zagotovljeni dovolj kvalitetni vhodni podatki in sicer:

- Transport in disperzija celokupnega živega srebra v obdobju med 1. novembrom 1994 in 25. junijem 1995. Rezultati simulacij so bil primerjani z rezultati meritev opravljenih 25. junija 1995.

- Transport in disperzija lebdečih plavin in na delce vezanega živega srebra v času trajanja visokovodnega vala Soče novembra 1997. Izvedena je bila kvalitativna primerjava rezultatov simulacije z merjenimi koncentracija živega srebra v sedimentu na dnu Tržaškega zaliva.
- Simulacija resuspendiranja sedimenta z dna zaliva z računom debeline erozije med dvodnevni obdobjem močne burje, ki je pihala s hitrostjo 13 m/s. Rezultati simulacij so bili ponovno primerjani z izmerjenimi koncentracijami živega srebra v sedimentu na dnu zaliva.

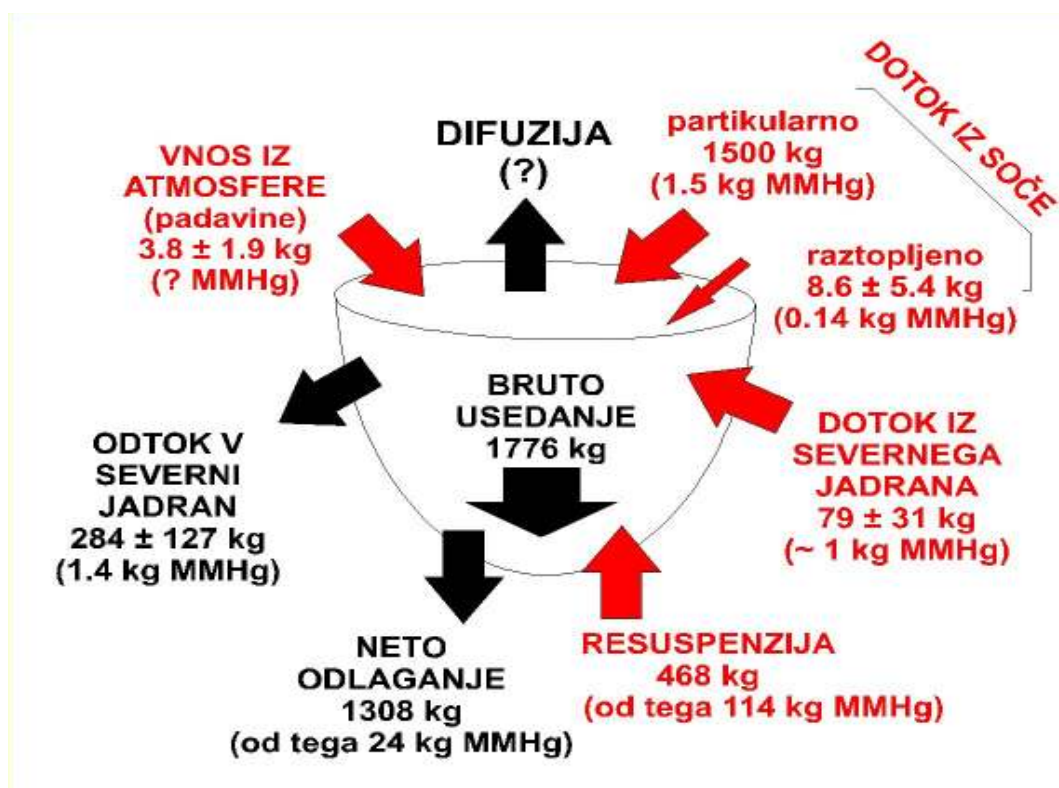
Na osnovi simulacij, ki so bile izvedene s pomočjo kombinacije modeliranja in meritev so bili ugotovljeni naslednji zaključki:

- Večina živega srebra, ki doteka v zaliv, je vezanega na delce lebdečih plavin.
- Izmerjene koncentracije živega srebra v sedimentu na dnu zaliva so nižje od koncentracij v rečnih plavinah Soče.
- Glavni vzrok visokih koncentracij živega srebra ob severni obali zaliva je veter, ki povzroča resuspendiranje sedimenta ob ustju Soče in transport le-tega ob severni obali proti zahodu.
- Kratki vložki močnega vetra in visokovodnih valov Soče so zelo pomembni za pravilen izračun transporta živega srebra v Tržaškem zalivu. Resuspendiranje se dogaja ob močnih vetrovih, večina lebdečih plavin na njih vezanega živega srebra pa doteka v zaliv ob višjih pretokih Soče.
- Izločanje živega srebra iz pornih vod v sedimentu na dnu zaliva (benthic flux) je pomembno in ga je v bodoče potrebno vključiti v model.

- Simulacije so prikazale dobro kvalitativno ujemanje rezultatov, kvantitativno pa je v mejah faktorja dve.

Leta 1996 je bila narejena prva letna bilanca dotokov in odtokov živega srebra v Tržaškem zalivu, vendar je bila pomanjkljiva, saj je bila narejena na takrat dosegljivih meritvah in literaturi (Širca, 1996). Na osnovi novih meritev je bila narejena nova masna bilanca živega srebra v zalivu (Širca et al., 1999), ki je prikazana na spodnji sliki.

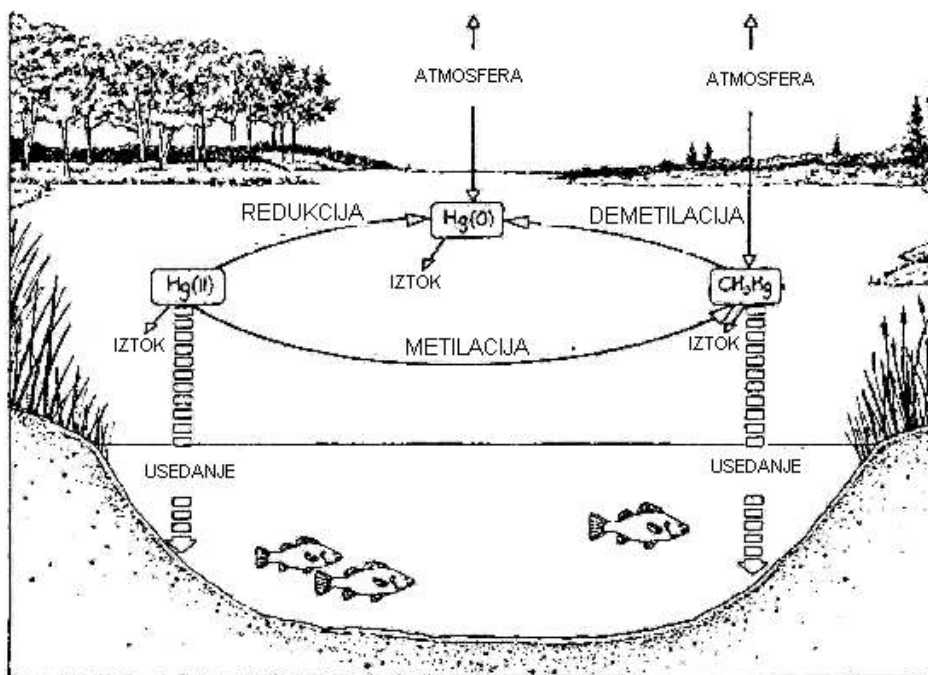
Iz slike je razvidno, da količina živega srebra, ki se izmenja med vodo in zrakom doslej še ni bila določena, zato smo to postavili kot glavni cilj diplomske naloge. Količino izmenjave smo želeli določiti na osnovi dosegljivih podatkov tako z "ročnim računom" kot tudi s simulacijami s pomočjo modela PCFLOW3D.



Masna bilanca živega srebra v Tržaškem zalivu (Širca et al., 1999, str. 82).

1.4 Živo srebro v vodnem okolju

Prevladujoča oblika živega srebra v morskem okolju je reaktivno živo srebro Hg^{2+} , ki pride vanj iz atmosfere ali pa privre na površje iz obalnih vod. Biološko pogojeni procesi, povezani predvsem s primarno produkcijo, povzročijo prerazporeditev oz. pretvorbo reaktivnega živega srebra. Velik del le-tega se reducira v elementarno živo srebro Hg^0 , ki izhlapi nazaj v atmosfero, preostali del pa se z metilacijo pretvori v monometil živo srebro (MMHg) in dimetil živo srebro (DMHg). Metilacija v vodi in sedimentu je pretežno biološki proces, ki ga izvajajo aerobne in anaerobne bakterije. Druga skupina bakterij demetilira MMHg najprej v Hg^{2+} , nato pa v Hg^0 (Širca, 1996).



Poenostavljen prikaz kroženja živega srebra v vodnem okolju (Kotnik, 2000, str. 27)

Zaradi aktivnega kroženja atmosferskega živega srebra morje oz. ocean predstavlja tako izvor, kot tudi ponor atmosferskega živega srebra (Fitzgerald in Mason, 1996; Mason in Fitzgerald, 1996). Študije so pokazale, da obe metilirani zvrsti živega srebra (MMHg in DMHg) nastajata primarno v globokem morju in da največ spojin monometil živega srebra (MMHg) v obalnih

območji privre na površje iz globokomorskih vod, nastajajo pa tudi z "in situ" metilacijo v obalnih vodah (Cossa et al., 1996; Mason et al., 1995).

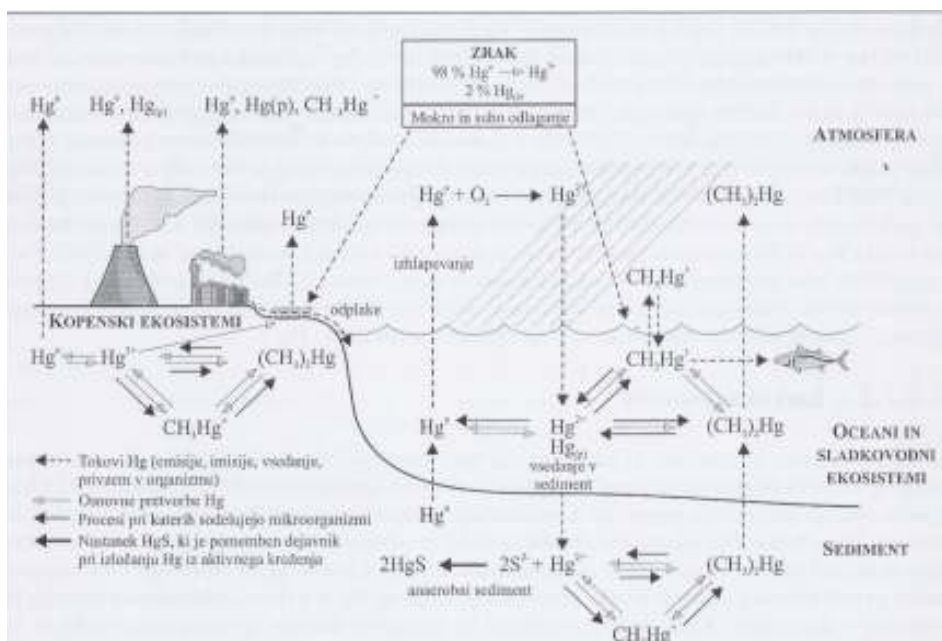
Vsi procesi potekajo v okolju z zelo nizkimi koncentracijami različnih zvrsti živega srebra, kljub temu je vsebnost strupenega MMHg v morskih organizmih visoka, saj je ta oblika živega srebra sposobna bioakumulacije in biomagnifikacije. Največji vir živega srebra v obalnem območju so reke, ki ga prinašajo v partikularni (vezani na delce plavin) obliki. To je nereaktivno živo srebro, ki se hitro odlaga vezano na plavine, ki se usedejo v priobalnem pasu, vendar pa reke prinašajo le majhen del reaktivnega živega srebra (Hg^{2+}) (Cossa et al., 1996).

Koncentracija raztopljenega živega srebra v morskih vodah je zelo nizka, ponavadi pod 1ng/l , del tega živega srebra je v obliki raztopljenih spojin s klorom, del pa je vezan na delce plavin. Ostale oblike živega srebra v morskih vodah so elementarna oblika živega srebra (Hg^0), prisotna predvsem v visoko produktivnih površinskih vodah in organski obliki živega srebra (MMHg in DMHg), ki ju najdemo v bolj globokih vodah (Mason et al., 1995; Cossa et al., 1994, 1996). Dimetil živo srebro (DMHg) je v morskem okolju prevladujoča metilirana oblika živega srebra, v sladkovodnem pa je monometil živo srebro (MMHg). Predvideva se tudi, da naj bi v morjih dimetil živo srebro bilo glavni vir monometil živega srebra.

Koncentracije živega srebra so zaradi velikih količin partikularnega živega srebra in njegove depozicije (odlaganja) v obalnih vodah višje kot na odprtem morju (Cossa et al., 1996).

Velika količina živega srebra, približno 2000 ton na leto, pride v atmosfero iz naravnih vodnih sistemov (Mason et al., 1994). Glavni vir živega srebra v atmosferi je izmenjava med kopnim in zrakom, ki naj bi bila 6- do 8-krat večja od izmenjave med vodo in zrakom, vendar glede na to, da je razmerje površin med oceani in kopnim približno 2,4, emisije iz vodnih površin predstavljajo drugi najpomembnejši vir živega srebra (Ferrara et al., 2000). Ocene emisije plinastega živega srebra iz vodnih sistemov v atmosfero predvidevajo, da izmenjava med oceanom in zrakom predstavlja v globalnem merilu približno 30% celotne količine živega srebra v atmosferi (Mason et al., 1994).

Izmenjava živega srebra je pomembna tudi zato, ker lahko zračne mase, bogate z (elementarnim) živim srebrom, prepotujejo velike razdalje, kar pomeni, da tudi če na določenem območju ni virov živega srebra, lahko prihaja do depozicije iz zraka.



Biogeokemično kroženje živega srebra (Knap., 2004a, str. 7)

1.5 Cilji

V okviru večih mednarodnih sodelovanj (bilateralno sodelovanje z Japonsko, projekt Mercyms) in meritev, ki jih izvajata Inštitut Jožef Štefan ter Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani (Morska biološka postaja Piran), je bilo v zadnjih letih zbranih dovolj podatkov, da je bilo mogoče izračunati letno izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu.

Za izračun izmenjave živega srebra med vodo in zrakom smo se odločili predvsem zaradi aktualnosti problema, saj je živo srebro v eni izmed svojih oblik (MMHg) še posebej strupeno in predstavlja zaradi bioakumulacije in biomagnifikacije problem za vse vrste ekosistemov. V Evropi in Ameriki je bilo v letih 1996 do 2001 opravljenih več raziskav izmenjave živega

srebra med vodo in zrakom, kar samo kaže na pomembnost izmenjave v kroženju živega srebra (Gårdfeldt et al., 2003).

Cilji naloge so bili:

- Zbrati in urediti razpoložljive podatke o vetru, geofizikalnih parametrih v zalivu ter koncentracijah različnih zvrsti živega srebra v zalivu in reki Soči.
- Izdelati scenarij za dolgotrajno simulacijo hidrodinamičnih parametrov ter transporta in pretvorb živega srebra v zalivu. Izračun izmenjave želimo izvesti s pomočjo dolgotrajne simulacije, ki temelji na sezonsko povprečenih parametrih in sicer tako, da tipično leto razdelimo na več sekvenc, glede na letni čas oz. vložke močnega vetra in visoke pretoke Soče. Podoben način je bil uporabljen že za račun transporta živega srebra v Tržaškem zalivu (Žagar, 1999)
- Izračunati letno izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom na dva načina: (1) ročno, s pomočjo programskega orodja Excel in (2) s pomočjo matematičnega modela PCFLOW3D, pri čemer izrabimo vse možnosti, ki jih model ponuja, torej račun hidrodinamike, transporta, pretvorb in izmenjave sočasno.
- Na osnovi obeh izvedenih računov dopolniti masno bilanco živega srebra v Tržaškem zalivu, saj do sedaj še ni bila izračunana količina izmenjave živega srebra med vodo in zrakom.

2 MODEL PCFLOW3D

PCFLOW3D je tridimenzionalni nestacionarni nelinearni baroklini matematični model, ki je bil razvit na katedri za mehaniko tekočin na FGG. Model je sestavljen iz štirih modulov: hidrodinamičnega modula (HD), transportno-disperzijskega modula (TD), sedimentacijskega modula (ST) in biogeokemičnega modula (BGK).

Model PCFLOW3D je bil uporabljen že pri večih praktičnih problemih disperzije polutanta, tako v Sloveniji kot tudi v tujini (Rajar in Širca, 1996; Rajar et al., 1997; Rajar in Širca, 1998; Rajar et al., 2000; Rajar et al., 2004). Verificiran in validiran je bil za hidrodinamiko (Rajar et al., 1997, Rajar et al., 2000), za transport plavin (Žagar, 1999); tako v laboratorijskih razmerah, kot v naravnem okolju, kjer so bile na voljo meritve (Bohinjsko jezero v Sloveniji, Minamata Bay/Yatsusiro Sea na Japonskem), biogeokemični modul pa za transport (Žagar, 1999) in kombinirane račune transporta in procesov pretvorb (Žagar et al., 2005a in b). Pri računih, povezanih z živim srebrom, je bilo ugotovljeno kvalitativno dobro ujemanje merjenih in izračunanih rezultatov. Procesi pretvorb so bili verificirani zgolj kvalitativno, podrobne primerjave z meritvami pa za simulacijo pretvorb živega srebra še ni bilo.

2.1 Hidrodinamični modul

2.1.1 Osnovne enačbe

Enačbe, ki jih rešujemo s hidrodinamičnim modulom so:

- kontinuitetna enačba

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.1)$$

- dinamična enačba

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial U_i U_j}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j \partial x_j} + f_i \quad (2.2)$$

- advekcijsko-disperzijska enačba za temperaturo, slanost in/ali poljuben polutant, ki vpliva na spremenljivo gostoto vode

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial U_i \Phi}{\partial x_i} = \Gamma_\Phi \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_i} + S_\Phi \quad (2.3)$$

- enačba stanja

$$\rho = \rho(T, s, C) \quad (2.4)$$

kjer je:

$U_i(i=1,2,3)$	trenutne hitrosti v posameznih koordinatnih smereh
P	trenutni tlak
x_i	posamezne koordinatne smeri
t	čas
ν	kinematični koeficient laminarne viskoznosti
ρ	gostota
f_i	prostorninska sila na enoto mase v koordinatni smeri i
Φ	trenutna vrednost skalarja (koncentracije C , temperature T , slanosti s ipd.)

S_Φ	izvorni člen skalarja Φ
Γ_Φ	laminarna difuzija skalarja Φ

Če enačbe (2.1) - (2.3) povprečimo po času in integriramo znotraj posameznih slojev debeline h ter upoštevamo hidrostatično razporeditev tlakov, dobimo kontinuitetno in dinamične enačbe v posameznih koordinatnih smereh v naslednji obliki:

- kontinuitetna enačba za posamezni sloj debeline h

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial(hu)}{\partial x} + \frac{\partial(hv)}{\partial y} + w_t - w_b = 0 \quad (2.5)$$

kjer je:

u, v, w	časovno povprečene vrednosti komponent hitrosti v koordinatnih smereh X, Y in Z
h	debelina obravnavanega sloja
w_t	vertikalna hitrost na gornjem robu obravnavanega sloja
w_b	vertikalna hitrost na spodnjem robu obravnavanega sloja

- kontinuitetna enačba za vse sloje (račun gladine)

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} + \int_{z_b}^{z_b+H} \left(\frac{\partial(uh)}{\partial x} + \frac{\partial(vh)}{\partial y} \right) dz = 0 \quad (2.6)$$

kjer je:

z_b	kota dna
H	globina vode od dna do trenutne gladine
ξ	odmik gladine od referenčne srednje vrednosti

- dinamična enačba v X smeri

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hu)}{\partial t} + \frac{\partial(hu^2)}{\partial x} + \frac{\partial(huv)}{\partial y} + \frac{\partial(huw)}{\partial z} = +fvh - \frac{h\partial p}{\rho\partial x} + \\ + \frac{\partial}{\partial x} \left(hN_h \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(hN_h \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hN_v \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{1}{\rho} \tau_{wx} - \frac{1}{\rho} \tau_{bx} \end{aligned} \quad (2.7)$$

- dinamična enačba v Y smeri

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hv)}{\partial t} + \frac{\partial(huv)}{\partial x} + \frac{\partial(hv^2)}{\partial y} + \frac{\partial(hvw)}{\partial z} = -fuh - \frac{h\partial p}{\rho\partial x} + \\ + \frac{\partial}{\partial x} \left(hN_h \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(hN_h \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hN_v \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \frac{1}{\rho} \tau_{yx} - \frac{1}{\rho} \tau_{by} \end{aligned} \quad (2.8)$$

- dinamična enačba v Z smeri

$$\frac{\partial p}{\partial z} + \rho g = 0 \rightarrow p = p_a + g \int_{z_b}^{z_b+H} \rho dz \quad (2.9)$$

kjer je:

h	debelina posameznega sloja
H	celotna gladina vode od dna do trenutne gladine
u, v	vertikalno povprečene horizontalne hitrosti v posameznem sloju
w	vertikalna hitrost
p_a	atmosferski tlak na površini vode
N_h	horizontalni kinematični koeficient turbulentne viskoznosti
N_v	vertikalni kinematični koeficient turbulentne viskoznosti

τ_{wx}, τ_{wy} strižna napetost na površini vode v smereh X in Y

τ_{bx}, τ_{by} strižna napetost zaradi trenja ob dnu v smereh X in Y

- adveksijsko-disperzijska enačba za temperaturo T

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hT)}{\partial t} + \frac{\partial(huT)}{\partial x} + \frac{\partial(hvT)}{\partial y} + \frac{\partial(hwT)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(hD_h \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(hD_h \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hD_v \frac{\partial T}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

- adveksijsko-disperzijska enačba za slanost s

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hs)}{\partial t} + \frac{\partial(hus)}{\partial x} + \frac{\partial(hvs)}{\partial y} + \frac{\partial(hws)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(hD_h \frac{\partial s}{\partial x} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(hD_h \frac{\partial s}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hD_v \frac{\partial s}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

kjer je:

D_h horizontalni difuzijski koeficient

D_v vertikalni difuzijski koeficient

Difuzijska koeficienta sta s turbulentno viskoznostjo povezana prek Prandtlovega (σ_T) in Schmidtovega (σ_S) števila, ki se gibljeta med 0,5 in 1,0, po enačbah:

$$D_h = \frac{N_h}{\sigma_T} \text{ oz. } D_h = \frac{N_h}{\sigma_S} \quad (2.12a)$$

$$D_v = \frac{N_v}{\sigma_T} \text{ oz. } D_v = \frac{N_v}{\sigma_S} \quad (2.12b)$$

Enačbi (2.10) in (2.11) sta napisani za konzervativna polutanta, t.j. za primer, ko v tekočini ni izvorov ali ponorov za obravnavani količini. Po naravi spadata v transportno-disperzijski modul, ki je opisan v poglavju 2.2, vendar pa sta v modelu PCFLOW3D obravnavani tudi v hidrodinamičnem modulu, saj je potrebno celoten sistem enačb reševati istočasno, ker porazdelitev temperature in slanosti vpliva na gostoto, ta pa nazaj na hidrodinamične količine, ki so končni rezultat hidrodinamičnega modula.

Z danimi enačbami in upoštevanjem robnih pogojev (Četina,1992) izračunamo hidrodinamične količine u , v , w , ξ , p in ρ ter porazdelitev slanosti in temperature, ki so osnova za izračun transporta in koncentracij poljubnega polutanta.

2.1.2 Model turbulence in upoštevanje stratifikacije

Turbulenco v vodnem mediju povzročajo strižne sile med sloji tekočine in na stiku med tekočino in obalo. Zaradi pojava turbulence se pojavljajo vrtinci, zaradi katerih prihaja do izgub energije, ki se povečujejo sorazmerno s kvadratom hitrosti.

Vpliv turbulence opišemo s tako imenovanimi modeli turbulence, s katerimi izračunamo koeficiente turbulentne viskoznosti in turbulentne difuzije. Koeficienti turbulentne viskoznosti so odvisni od lastnosti toka in ne tekočine, zato so odvisni od kraja in časa v toku, koeficienti turbulentne difuzije pa upoštevajo vpliv mikroturbulence in jih potrebujemo za račun turbulentnega transporta snovi in toplote.

Koeficienti turbulentne difuzije in viskoznosti so v modelu PCFLOW3D obravnavani ločeno v horizontalni in vertikalni smeri, saj se v plitvem priobalnem morju, kjer je velika razlika med globino in horizontalnima dimenzijama območja, koeficienti v obeh smereh razlikujejo za red velikosti ali več. V Tržaškem zalivu je največja globina 25 m, horizontalni dimenziji območja pa sta okrog 30 km, razmerje dimenzij je tako 1:1000.

Izračun lahko zajema tudi vpliv izmenjave toplote med tekočino in okoliškim zrakom; ta fizikalni proces je pomemben v časovno dolgih simulacijah, pri katerih nenehno segrevanje in

ohlajanje ozračja povzroča spremembo temperature in posledično gostote vode, ki povzroča horizontalno in tudi vertikalno gibanje vode - gostotne tokove.

Za določitev koeficientov turbulentne difuzije in viskoznosti imamo v modelu na izbiro več modelov turbulence, ki jih delimo glede na število v model vgrajenih transportnih enačb. Uporabimo tisti model, ki ga je, glede na želeno natančnost, smiselno uporabiti in ki je v preteklosti pri podobnih problemih že dal zadovoljive rezultate. Vsi modeli, ki so opisani v nadaljevanju, se uporabljajo za izračun koeficientov turbulentne viskoznosti, koeficiente turbulentne difuzije pa dobimo tako, da izračunano vrednost delimo z neko konstanto, Prandtlovim oz. Schmidtovim številom.

V modelu PCFLOW3D so vgrajene naslednje metode oz. modeli za določanje turbulentne difuzije in viskoznosti:

- Konstantne vrednosti turbulentnih koeficientov v vertikalni in/ali horizontalni smeri lahko uporabimo pri velikih vodnih telesih, kot so jezera in morja; to je model brez transportnih enačb. Natančnost je običajno zadostna za preliminarne oz. približne izračune, pogoj pa so pravilno izbrane oz. ocenjene vrednosti koeficientov.
- Koutitasov model je model z eno transportno enačbo, ki je namenjen izračunu vertikalnih koeficientov turbulence. Običajno ga uporabljamo v kombinaciji s konstantnimi vrednostmi ali z modelom Smagorinski v horizontalni smeri. Primeren je v situacijah, kjer je glavna gonilna sila veter. Po Koutitasovi metodi se predpostavi parabolično porazdelitev vertikalnega koeficienta turbulentne viskoznosti N_v po globini, z vrednostjo nič ob dnu in na površini ter maksimalno vrednostjo na globini, ki je odvisna od hitrosti vetra na gladini in največje globine vode v opazovani vertikali. Podrobnosti so opisane v Četina (1992).
- Model Smagorinski je poenostavljen model z dvema transportnima enačbama, za izračun turbulentnih koeficientov v horizontalni smeri, N_h in D_v , ki ga običajno uporabljamo v kombinaciji s Koutitasovim modelom za vertikalno smer.

- Model Mellor-Yamada je model z dvema transportnima enačbama, ki omogoča izračun koeficientov turbulence v vertikalni smeri, z njim nadomestimo Koutitasov model za vertikalne vrednosti koeficientov turbulence. Model je glede na število uporabljenih enačb podoben modelu "k- ϵ ", njegova prednost pa je v tem, da lahko določamo red polinoma uporabljenih enačb in tako vplivamo na hitrost in natančnost računa. Običajno se uporablja v kombinaciji z modelom Smagorinski, ki izračuna koeficiente v horizontalni smeri.

Pri modeliranju procesov v naravnem okolju je vpliv stratifikacije oz. vzgonskih efektov zelo pomemben. Vertikalna koeficienta turbulentne viskoznosti N_v oz. difuzije D_v , se lahko v primeru stabilne stratifikacije bistveno zmanjšata. V modelu je stopnja stratifikacije opisana z Richardsovim številom Ri , natančne enačbe za gostotno in toplotno stratifikacijo pa so opisane v Četina (1992).

2.1.3 Metoda reševanja

Za reševanje enačb uporabimo metodo kontrolnih volumnov, izpeljanko numerične metode končnih razlik. Definijsko območje razdelimo po vertikali na posamezne sloje (vsi, razen površinskega imajo konstantno debelino, ki je lahko od sloja do sloja različna), v horizontalni smeri pa na mrežo celic. Numerična mreža je premaknjena v horizontalni in vertikalni smeri. Spremenljivke P , ρ , s in C računamo v središču kontrolnega volumna, hitrosti u , v in w pa na premaknjenih pozicijah, kar zagotavlja boljše rezultate.

Diferencialne enačbe nato spremenimo v diferenčne, tako da jih integriramo znotraj kontrolnih volumnov, za diskretizacijo v posamezni smeri uporabimo izbrano numerično shemo. V modelu PCFLOW3D sta na voljo dve numerični shemi:

- Upwind je shema gorvodnih razlik - enostavna interpolacijska shema prvega reda točnosti.

- Quick je kompleksnejša shema drugega reda točnosti, ki povzroča manjšo napako zaradi numerične difuzije, kot shema Upwind.

Pomembna je pravilna izbira števila in debeline slojev, teoretično bi bilo najbolje računati s čimveč zelo tankimi, enako debelimi sloji. Prav tako je pomembna tudi pravilna izbira optimalnega, kratkega, časovnega koraka, s pomočjo katerega zagotovimo numerično stabilnost. Pri prekratkem časovnem koraku je namreč skupni čas nesprejemljivo dolg, numerične napake iz posameznih časovnih korakov pa se seštevajo in lahko precej vplivajo na končno točnost računa, navzgor pa je časovni korak računa zaradi stabilnosti uporabljene numerične metode omejen z naslednjim pogojem:

$$\Delta t \leq \frac{h_{\min}^2}{2 \cdot N_v} \quad (2.13)$$

kjer je:

h_{\min} debelina najtanjšega sloja
 N_v koeficient turbulentne viskoznosti v vertikalni smeri

Enačba 2.13 velja v primeru, ko se koeficienti turbulentne viskoznosti računajo po Koutitasu in so po celem sloju enaki. Pri tem je lahko Courantovo število veliko večje od 1, tja do 15.

Pri modelu turbulence Mellor-Yamada pa so vertikalni koeficienti v posameznih celicah istega sloja različni in je ponavadi Δt potrebno zmanjšati, sicer postane metoda hitro nestabilna in je potrebno vsaj približno izpolniti Courant-Friedrich-Levyjev pogoj, pri tem je Courantovo število lahko makismalno 3 do 5.

Pri modeliranju se običajno računa z 10 do 25 sloji, kar je odvisno od vrste obravnavanega problema, globine vode, točnosti vhodnih podatkov in zahtevane točnosti računa.

2.2 Transportno-disperzijski modul

2.2.1 Osnovna enačba

Osnovna enačba transportno-disperzijskega modula je advekcijsko-disperzijska enačba, zapisana za koncentracijo nekonservativnega polutanta C :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hC)}{\partial t} + \frac{\partial(huC)}{\partial x} + \frac{\partial(hvC)}{\partial y} + \frac{\partial(hwC)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(hD_h \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(hD_h \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hD_v \frac{\partial C}{\partial z} \right) + SRC \end{aligned} \quad (2.14)$$

kjer je:

C	koncentracija nekonservativnega polutanta
SRC	izvorno/ponorni člen, odvisen od vrste polutanta oz. procesov, ki jih želimo opisati; pri konservativnih polutantih odpade

Osnovni model PCFLOW3D vsebuje dve advekcijsko-disperzijski enačbi (2.10, 2.11), ki sta bili prvotno namenjeni računu transporta in disperzije temperature in slanosti, dveh aktivnih konservativnih polutantov. Temperatura in slanost nato preko enačbe stanja (2.4) vplivata na gostoto in posredno na hidrodinamične količine. Enačbi sta bili lahko uporabljeni tudi za račun transporta in disperzije poljubnega polutanta, vendar samo v primeru, če enačbi še nista bili uporabljeni za račun temperature in slanosti. Zato so bile v model naknadno vgrajene dodatne advekcijsko-disperzijske enačbe (2.14) za simulacijo treh dodatnih polutantov (Žagar, 1999).

2.2.2 Metoda reševanja

Advekcijsko-disperzijsko enačbo za aktivne polutante rešujemo sočasno z enačbami hidrodinamičnega modula, saj izračunana porazdelitev temperature, slanosti in/ali poljubnega polutanta, ki lahko vpliva na gostoto vode, hkrati vpliva na hidrodinamične količine. Za pasivne polutante pa enačbo rešujemo v okviru transportno-disperzijskega modula, pri čemer sta nam na voljo dve metodi: metoda kontrolnih volumnov (MKV) in metoda sledenja delcev (MSD), ki sta podrobneje opisani v literaturi (Četina, 1992; Širca, 1996).

2.3 Sedimentacijski modul (modul za transport plavin)

S sedimentacijskim modulom, ki temelji na enačbah iz literature (van Rijn, 1993), so mogoče simulacije za nekohezivne delce lebdečih plavin.

Osnova je tridimenzionalna advekcijsko-disperzijska enačba za račun lebdečih plavin v posameznem sloju debeline h :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(hC)}{\partial t} + \frac{\partial(huC)}{\partial x} + \frac{\partial(hvC)}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} [(w - W_s)hC] = \frac{\partial}{\partial x} \left(hD_h \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(hD_h \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(hD_v \frac{\partial C}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

kjer je:

C koncentracija lebdečih plavin

W_s hitrost usedanja delcev (sedimentacijska hitrost)

Enačbo rešujemo enako, kot enačbe transportno-disperzijskega modula, način reševanja je podrobneje opisan v poglavju 2.1.3 in v literaturi (Četina, 1992). Poleg ostalih parametrov potrebujemo še razporeditev hitrosti usedanja delcev plavin W_s , za katero vzamemo empirično rešitev za hitrost usedanja delcev (van Rijn, 1993), in enačbe robnih pogojev, ki so podrobneje opisane v literaturi (Žagar, 1999).

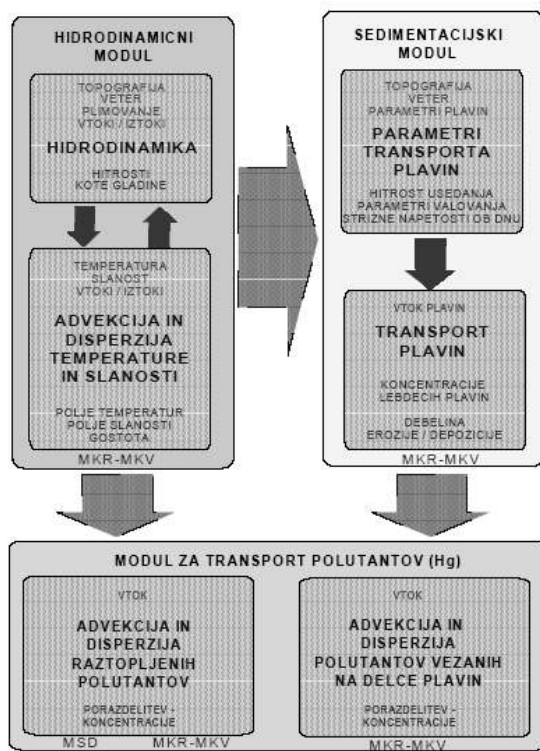


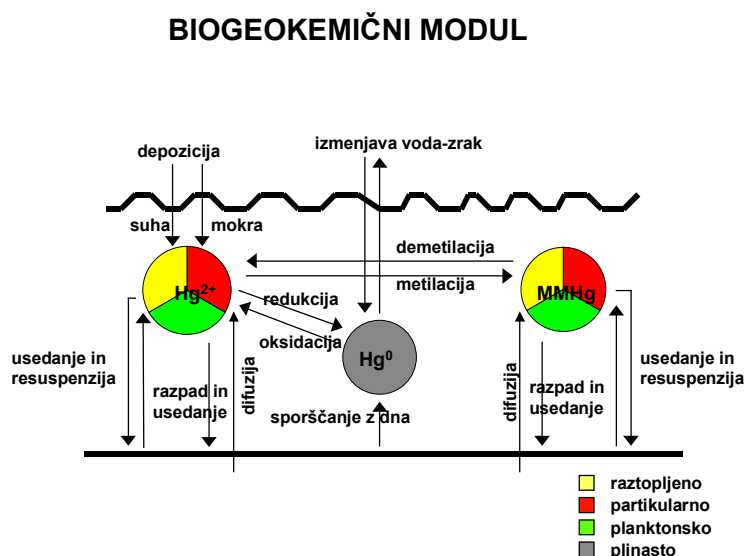
Diagram poteka modela PCFLOW3D brez biogeokemičnega dela (Žagar et al., 2001, str. 29)

Modeliranje transporta in procesov pretvorb živega srebra v vodnem okolju zahteva točno poznavanje količine in razporeditve lebdelih plavin v vertikalni smeri, raziskave namreč kažejo, da je večina živega srebra vezana na delce plavin. Tik nad dnom in še posebej v sedimentu pa se pojavlja proces metilacije, ki je iz ekološkega stališča najpomembnejši med procesi pretvorb živega srebra (Žagar, 1999).

Reševanje transportno-disperzijske enačbe za lebdede plavine (2.15), ob ustreznih robnih pogojih, poteka enako kot reševanje enake enačbe za temperaturo, slanost ali koncentracijo poljubnega polutanta.

2.4 Biogeokemični modul

Biogeokemični modul, ki je vgrajen v model PCFLOW3D, se ukvarja s tremi različnimi vrstmi živega srebra: elementarnim (Hg^0), divalentnim (Hg^{2+}) in monometil (MMHg) živo srebro v raztopljeni, plinski, planktonski in partikularni (na delce vezani) obliki. Na osnovi hidrodinamičnih količin (polj hitrosti), izračunanih s hidrodinamičnim modulom, lahko izračunamo transport zaradi advekcije in disperzije vsake izmed oblik živega srebra, prav tako pa lahko simuliramo nekatere transformacijske procese. Pri tem lahko upoštevamo izmenjavo s sedimentom na dnu, izmenjavo z atmosfero, metilacijo, demetilacijo, redukcijo in oksidacijo.



Biogeokemični modul modela PCFLOW3D (Žagar et al., 2005a, str. 2393)

Uporabljene so zelo preproste transformacijske enačbe; v vsakem kontrolnem volumnu lahko za vsako izmed oblik živega srebra izračunamo izvorno/ponorni člen v advekcijsko-disperzijski enačbi:

$$\Delta M_i = K_r \cdot M_r \quad (2.16)$$

kjer je:

ΔM_i sprememba v masi produkta reakcije (Hg^0 , Hg^{2+} in MMHg)

K_r reakcijski koeficient (metilacija, demetilacija, oksidacija in redukcija)

M_r masa reaktanta

Zaradi kompleksnosti transformacij živega srebra in enostavnosti uporabljenih enačb, je bilo prostorsko in časovno spremenljive reakcijske koeficiente K_r potrebno določiti z meritvami, ki so bile v zadnjih letih v okviru evropskih projektov MAMCS ter MERCYMS izvedene tako v globokem morju, kot tudi v nekaterih priobalnih območjih Sredozemskega morja. Koeficienti procesov pretvorb za globoko morje so bili v okviru projekta MercyMS določeni po dveh metodah, z uporabo umetne inteligence (metode strojnega učenja) in tako imenovanim reverznim modeliranjem, kjer na podlagi razlike koncentracij v različnih časih iščemo krajevno in časovno porazdelitev koeficientov pretvorb (Žagar et al., 2005a).

Na osnovi letne masne bilance živega srebra v Sredozemskem morju (Žagar et al., 2005b) je vidno, da predstavlja atmosfera za Sredozemlje največji izvor, kot tudi največji ponor živega srebra. Iz tega razloga je bilo potrebno razviti in modelu PCFLOW3D dodati model izmenjave plinov med vodo in zrakom.

2.5 Izmenjava živega srebra med vodo in zrakom

Izmenjavo med vodo in zrakom lahko delimo na izmenjavo elementarnega živega srebra (Hg^0) in odlaganje (depozicijo), ki se deli na mokro in suho. Izmenjava elementarnega živega srebra se vrši predvsem navzgor, saj je gornja plast vode običajno supersaturirana z elementarnim živim srebrom. Mokro odlaganje se nanaša na raztopljene kemične oblike živega srebra (Hg^{2+} in nekaj Hg^0) in na izpiranje partikularnega živega srebra (Hg^p), suho odlaganje pa se nanaša na odlaganje divalentnega (Hg^{2+}) in partikularnega živega srebra.

Izmenjava elementarnega živega srebra predstavlja najpomembnejši del v izmenjavi med vodo in zrakom. Izračunamo jo lahko z modelom izmenjave plinov (GEM), ki ga je razvil Wanninkhof (1992).

Za račun izmenjave živega srebra med vodo in zrakom je bilo doslej izdelanih več teorij oz. modelov in sicer:

- Dvoslojni model izmenjave plina (Stumm in Morgan, 1981), v katerem predpostavimo dve tanki mirujoči plasti, ena je v vodi, druga pa v zraku preko katerih prihaja do izmenjave plinov.
- Model izmenjave plinov (GEM) (Wanninkhof, 1992), kjer je dvoslojni model (Liss in Slater, 1974) dopolnjen z empiričnimi podatki. Količina izmenjave plina med vodo in zrakom je odvisna predvsem od hitrosti vetra.
- Model Liss in Merlivat (1986), katerega empirične povezave temeljijo na eksperimentalnih rezultatih (Wanninkhof, 1992).
- Model, ki ga je predlagal Smethie (1985) in temelji na analizi podatkov o izmenjanem plinu, ki so bili dobljeni s pomočjo metode računa deficita radona v ekvatorialnem Atlantiku.

Ti modeli temeljijo na prehajanju plinov neposredno preko površine morja, ki je najbolj poznan in najlažje razumljen proces izmenjave.

Poleg ostalih modelov, ki so predstavljeni v literaturi, je potrebno povedati tudi to, da bi bilo pri modelih za izmenjavo plinov med vodo in zrakom potrebno upoštevati tudi vpliv mehurčkov, ki ne vplivajo le na izmenjavo plinov, ampak tudi na izmenjavo delcev. Eden od razlogov, da modeli za izmenjavo plinov še niso dovolj izpopolnjeni, je verjetno prav v tem, da je slabo opisan vpliv mehurčkov na izmenjavo (Žabkar, 2002).

V nadaljevanju sta podrobneje opisana dvoslojni model izmenjave plinov Stumma in Morgana ter Wanninkhofov model izmenjave plinov.

2.5.1 Dvoslojni model izmenjave plina (Stumm in Morgan,1981)

Predpostavimo dve tanki mirujoči plasti, eno v oceanu (tekoča faza) in drugo v atmosferi (plinasta faza). Enakomeren pretok plina v raztopino je podan kot:

$$F = k_g (C_g - C_g^s) = k_L (C_L^s - C_L) \quad (2.17)$$

kjer je:

F	pretok plina v raztopino
C_g	koncentracija v plinu
C_L	koncentraciji v tekočini
C_g^s	koncentracija plina na meji v obeh fazah
C_L^s	koncentracija tekočine na meji v obeh fazah
k_g	koeficienta izmenjave (cm/s)
k_L	koeficienta izmenjave (cm/s)

Ravnotežni pogoj dvoslojne faze za transportirano vrsto lahko izrazimo kot obliko Heryjevega zakona:

$$H' = \frac{C_g^s}{C_L^s} \text{ (brezdimenzijsko)} \quad (2.18)$$

Po ureditvi dobimo enačbo za pretok, ki se glasi:

$$F = K_L \left(\frac{C_g}{H'} - C_L \right) \quad (2.19)$$

kjer je:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H'k_g} \quad (2.20)$$

Če upoštevamo teorijo dveh mirujočih tankih plasti in Henryjev zakon, dobimo enačbo za izračun izmenjave živega srebra med vodo in zrakom:

$$F_{wat/air} = \frac{(H' \cdot C_w) - C_a}{\left(\frac{1}{K_a} + \frac{H'}{K_w} \right)} \quad (2.21)$$

kjer je:

$F_{wat/air}$	pretok TGM (živo srebro v zraku - total gaseous mercury) iz vode v atmosfero (ng/m ² h)
H'	Henryjeva konstanta (brezdimenzijska)
C_w	koncentracija različnih vrst raztopljenega reaktivnega živega srebra v vodi (ng/m ³)
C_a	koncentracija različnih vrst reaktivnega živega srebra v zraku (ng/m ³)
K_a	koeficient izmenjave plina skozi atmosfersko mirujočo plast
K_w	koeficient izmenjave plina skozi mirujočo plast v oceanu

Vrednosti koeficientov izmenjave plinov so bile določene eksperimentalno v vetrovnikih, s pomočjo merjenja mase opazovanega plina (sledilca) v vodi, za različne pline v odvisnosti od vetra in temperature (Žabkar, 2002). Vpliv vetra se pri dvoslojnem modelu računa s pomočjo metode imenovane "whitecapping", ki bazira na računu strižnih hitrosti vetra, uporabna pa je tudi za Wanninkhofov model izmenjave plinov pri nizkih hitrostih vetra.

Dvoslojnega modela v našem izračunu nismo uporabili, saj smo se odločili za uporabo enostavnejšega Wanninkhofovega modela izmenjave plinov, (opisan je v naslednjem

poglavju), ki je splošno priznan in se pogosto uporablja za izračun izmenjave plinov med vodo in zrakom (Gårdfeldt et al., 2003).

2.5.2 Povezava med hitrostjo vetra in izmenjavo plinov nad oceanom in GEM -model izmenjave plinov (Wannikhof,1992)

Hitrost vetra ni edini faktor, ki vpliva na hitrost izmenjave plinov, saj nanjo vplivajo tudi turbulenca na meji voda-zrak, stabilnost mejnih plasti in mehurčki. Nekateri izmed teh parametrov niso povezani s hitrostjo vetra, zato bi bilo napačno, če bi pri hitrosti izmenjave plinov upoštevali samo hitrost vetra.

Na osnovi poskusov v vetrovniku je bila predpostavljena kvadratna odvisnost med izmenjavo plinov in hitrostjo vetra. Ta odvisnost nima fizikalnega ozadja, vendar pa predstavlja zadovoljivo ujemanje z eksperimentalnimi rezultati. Predlagana odvisnost ima veliko skupnega z tistimi, ki so jih predlagali drugi avtorji.

Faktor proporcionalnosti f , v zvezi med hitrostjo izmenjave plinov in hitrostjo vetra na kvadrat ($k_{av} = fu_{av10}^2$), je bil ugotovljen s pomočjo podatkov o oceanski izmenjavi plina ^{14}C (Broecker et al., 1985; Cember, 1989). Dobljena enačba s Schmidtovim številom se glasi:

$$k_{av} = 0,39 \cdot u_{av}^2 (Sc / 660)^{-0,5} \quad (2.22)$$

kjer je:

k_{av}	hitrost izmenjave plinov (cm/h)
u_{av}	hitrost vetra povprečena po dolgem času (m/s)
Sc	Schmidtovo število plina
660	Schmidtovo število CO_2 v morski vodi pri 20°C
600	Schmidtovo število CO_2 v sladki vodi pri 20°C

Za stalne vetrove in za meritve "in situ" z uporabe ladijskih anemometrov, merilcev razpršenosti ali radiometrov, velja naslednja enačba:

$$k = 0,31 \cdot u^2 (Sc / 660)^{-0,5} \quad (2.23)$$

V modelu je pomemben časovni interval, v katerem so določene hitrosti vetra.

Kemično povečanje izmenjave CO₂ pri nizkih hitrostih vetra je bilo zanemarjeno pri vseh povezavah med izmenjavo plina in hitrostjo vetra.

Za nas je pomemben model izmenjave plinov, saj je le ta vgrajen tudi v matematični model PCFLOW3D, s katerim bomo poskušali izvesti simulacijo izmenjave živega srebra med vodo in zrakom. Model je kombinacija dvoslojnega oceanskega modela, ki sta ga razvila Liss in Slater (1974), in empiričnih podatkov o izmenjavi. Meritve, ki so potrebne za izračun izmenjave živega srebra med vodo in zrakom po tej metodi so: TGM, DGM, temperatura vode (T_w) in hitrost vetra (u). Ko imamo te meritve, lahko izračunamo izmenjavo živega srebra ($Hg_{evasion}$) v (fg/cm² h) med vodo in zrakom po enačbi:

$$Hg_{evasion} = k_w (DGM - TGM / H'(T_w)) \quad (2.24)$$

kjer je:

DGM dissolved gaseous mercury - raztopljeno plinasto živo srebro (ng/m³)

TGM total gaseous mercury - živo srebro v zraku (ng/m³)

k_w hitrost izmenjave plinov; po Wanninkhofu (1992) v (cm/h) je enaka:

$$k_w = Au_{10}^2 (Sc_{Hg} / B)^{-0,5} \quad (2.24a)$$

kjer je:

Sc_{Hg} Schmidtovo število živega srebra

- B Schmidtovo število CO₂ v morski vodi pri 20°C (660)
 A faktor, ki ga dobimo iz Weibullove porazdelitve hitrosti vetra nad oceanom (0,39)
 u_{10} hitrost vetra normalizirana 10m nad morjem

$$u_{10} = \frac{10,4u_z}{\ln(z) + 8,1} \quad (2.24a1)$$

kjer je:

z izmerjena višina

- H' Henryjeva konstanta (porazdelitveni koeficient za elementarno živo srebro (Hg⁰) med vodo in zrakom); v naši enačbi mora biti brezdimenzijska; za njen izračun uporabimo enačbo, ki jo je določil Sanemasa (1975):

$$H' = \frac{M_w (10^{-1078/T+6,250})}{R \rho_w T_w} \quad (2.24b)$$

kjer je:

- M_w molarna teža vode (18,01*10⁻³ kg/mol)
 R plinska konstanta (8,2058*10⁻² bar l/Kmol)
 ρ_w gostota vode (kg/l)
 T_w temperatura vode na površini (K)

Opisani model izmenjave plinov je vgrajen tudi v matematični model PCFLOW3D, s katerim smo izvedli simulacijo izmenjave živega srebra med vodo in zrakom.

3 RAČUN IZMENJAVE ŽIVEGA SREBRA MED VODO IN ZRAKOM S POMOČJO WANNINKHOFOVEGA MODELA IZMENJAVE PLINOV IN PROGRAMSKEGA ORODJA EXCEL

Kljub velikemu številu meritev, ki so se v zadnjem desetletju izvajale na območju Tržaškega zaliva, je meritev koncentracij elementarnega živega srebra v vodi in zraku razmeroma malo. Šele razpoložljivi podatki meritev v okviru projekta Mercyms (Kotnik, 2004 in Kotnik 2005, osebni vir) so omogočili izračun izmenjave Hg^0 med vodo in zrakom. Ker je veter nad Tržaškim zalivom zelo spremenljiv in občasno doseže tudi zelo visoke hitrosti, smo raje kot dvoslojni model izmenjave plina (Stumm in Morgan, 1981), ki je opisan v poglavju 2.5.1, uporabili Wanninkhofov model izmenjave in programsko orodje Microsoft Excel, izračun pa poteka po enačbah in postopku opisanem v poglavju 2.5.2.

3.1 Podatki

Iz enačb (2.24, 2.24a, 2.24b) je razvidno, katere podatke potrebujemo za izračun. Medtem, ko so nekateri faktorji že vnaprej določene konstante, so drugi podatki merjeni. V okviru diplomske naloge smo zbrali in uredili razpoložljive podatke meritev.

3.1.1 Podatki o hitrosti in trajanju vetra

Veter je najpomembnejši faktor, ki vpliva na gibanje vode in disperzijo polutantov, prav tako pa tudi na izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom.

Podnebje Tržaškega zaliva je sredozemsko, vendar je redno pod vplivom hladnih zračnih mas iz bližnjega alpskega območja. V hladnejši sezoni, od pozne jeseni do pomladi, piha močna, sunkovita burja, ki piha iz smeri NNE do E. Drugi karakterističen veter, jugo, ki je manj intenziven in bolj enakomeren pa piha iz SE do SSW.

V letih od 1975 do 1990 so bile na postaji Beli Križ, nad Portorožem, opravljene meritve hitrosti in smeri vetra, ki jih je opravil hidrometeorološki zavod (sedaj Agencija Republike Slovenije za okolje). Meritve opravljene na tej postaji so reprezentativne za vetrovne razmere na južni strani Tržaškega zaliva (Širca, 1996; Širca et al., 1999). Za tipično leto je bilo izbrano leto 1988, saj so le za to leto bili na voljo popolni podatki urnih smeri in hitrosti vetra. Žal je bila postaja Beli Križ leta 1990 zaradi ekonomskih razlogov opuščena in se meritve od takrat naprej izvajajo na letališču v Portorožu, ki je zaradi svoje lege bistveno manj ugoden za opis vetrovnih razmer v širši okolici.

Na vzhodni obali zaliva, v Trstu, je blizu morja locirana druga merilna postaja, vendar je v urbanem okolju in pod hribom, tako da je vprašljiva reprezentativnost meritev pridobljenih na njej. Zaradi te pomanjkljivosti in nedostopnosti dodatnih meritev (npr. boji v Tržaškem zalivu, ki ju upravlja Morska biološka postaja Piran in OGS - L'Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale v Trstu), je bilo odločeno, da se za potrebe računa uporabijo meritve iz Belega Križa za celoten Tržaški zaliv, ki so bili uporabljeni že pri modeliranju vpliva vetra na povprečno cirkulacijo in dolgoročno disperzijo polutanta v Tržaškem zalivu (Širca, 1996).

Veter (urne povprečne vrednosti za opazovano leto), smo razdelili po intervalih in izračunali dolžino posameznega obdobja, v katerem je pihal veter določene jakosti. Iz preglednic je razvidno, da je prvi interval hitrosti vetra od 0 do 4 m/s, ker privzamemo, da je pri hitrostih vetra manjših od 4 m/s, izmenjava živega srebra med vodo in zrakom konstanta in majhna (Wanninkhof, 1992). Isti princip je uporabljen tudi v modelu PCFLOW3D, kjer za hitrosti vetra manjše od 4 m/s privzamemo slednjo vrednost, saj poteka izmenjava med vodo in zrakom tudi zaradi termodinamičnih vplivov pri nizkih hitrostih vetra.

V nadaljevanju so podana trajanja posameznih hitrosti vetra, za vsako sezono posebej.

Preglednica 1: Trajanje posameznih hitrosti vetra; zima

Hitrost [m/s]	Trajanje [h]
0-4	1328
4-5	169
5-6	121
6-7	123
7-8	129
8-9	98
9-10	86
10-11	47
11-12	42
12-13	22
13-14	12
14-15	7
15-16	1

Preglednica 2: Trajanje posameznih hitrosti vetra; pomlad

Hitrost [m/s]	Trajanje [h]
0-4	1373
4-5	233
5-6	223
6-7	147
7-8	89
8-9	53
9-10	19
10-11	14
11-12	17
12-13	7
13-14	3
14-15	4
15-16	0
16-17	2

Preglednica 3: Trajanje posameznih hitrosti vetra; poletje

Hitrost [m/s]	Trajanje [h]
0-4	1509
4-5	160
5-6	134
6-7	95
7-8	96
8-9	75
9-10	58
10-11	36
11-12	23
12-13	9
13-14	7
14-15	2
15-16	4

Preglednica 4: Trajanje posameznih hitrosti vetra; jesen

Hitrost [m/s]	Trajanje [h]
0-4	1429
4-5	169
5-6	135
6-7	94
7-8	74
8-9	60
9-10	59
10-11	68
11-12	40
12-13	33
13-14	20
14-15	13
15-16	10
16-17	3
17-18	1

3.1.2 Podatki o temperaturi vode na površini (T_w) in Schmidtovem številu za živo srebro (Sc_{Hg})

Količina izmenjave živega srebra med vodo in zrakom je odvisna tudi od površinske temperature vode, saj sta od le te odvisna tako Schmidtovo število živega srebra (v nadaljevanju Sc_{Hg}), ki nastopa v enačbi za izračun hitrosti izmenjave plinov (2.24a), kot tudi Henryjeva konstanta (H'), ki nastopa v enačbi 2.24.

Meritve temperature vode v Tržaškem zalivu so bile opravljene v 27 točkah na več globinah (Žagar, 1999), kar je bolj natančno opisano v nadaljevanju v poglavju 4.1.3.2. Pri računu izmenjave živega srebra med vodo in zrakom po enačbi 2.24 je uporabljena povprečna sezonska površinska temperatura vode v zalivu. Glede na to, da tudi za koncentracijo DGM v zalivu upoštevamo eno samo vrednost za celoten Tržaški zaliv, je podatek zadovoljivo točen.

Sc_{Hg} je razmerje med kinematično viskoznostjo vode in difuzijo Hg^0 . Vrednosti Sc_{Hg} izračunamo s pomočjo metode Wilke-Chang, ki je opisana v Reid et al. (1987) (Gårdfeldt; osebni vir).

Kinematično viskoznost 3,5% slane vode dobimo tako, da kinematično viskoznost destilirane vode pomnožimo z naslednjim faktorjem:

$$1,052 + 0,0013T_w + 0,000005T_w^2 - 0,0000005T_w^3$$

kjer je:

T_w temperatura vode v °C (Krummel, 1907)

Koeficient difuzije je bil izračunan po enačbi:

$$D = 7,4 * 10^{-8} (\Phi M)^{0,5} T / \eta V^{0,6} \quad (3.1)$$

kjer je:

D	koeficient difuzije (cm^2/s)
M	molekularna teža topila (vode)
T	temperatura topila (K)
Φ	asociacijski faktor topila; 2,6 za vodo
η	viskoznost topila (cP)
V	molarni volumen topljenca v točki vrelišča (cm^3/mol)

$$V = 0,285V_c^{1,048} \quad (3.2)$$

kjer je:

V_c kritični volumen; $V_c(\text{Hg}) = 42,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$
To nam po enačbi 3.2 da: $V(\text{Hg}) = 14,57 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Na osnovi zgornjih enačb in podatkov o faktorjih, ki v teh enačbah nastopajo, je bila narejena preglednica Sc_{Hg} (Gårdfeldt; osebni vir), v odvisnosti od temperature vode, s pomočjo katere smo na osnovi danih sezonskih temperatur interpolirali sezonske vrednosti Sc_{Hg} .

Preglednica 5: Podatki o temperaturi vode (površina) in Schmidovem številu živega srebra za posamezno sezono

	T_w [°C]	T [K]	Sc_{Hg}
Zima	7,8	280,95	761
Pomlad	15,8	288,95	493
Poletje	25,1	298,25	312
Jesen	15,9	289,05	491

3.1.3 Henryjeva konstanta

Henryjeva konstanta predstavlja porazdelitveni koeficient za elementarno živo srebro (Hg^0) med vodo in zrakom. To je brezdimenzijski parameter, ki ga izračunamo po enačbi (2.24b). Iz enačbe je razvidno, da je Henryjeva konstanta odvisna tako od konstant, ki se ne spreminjajo glede na sezono, kot tudi od površinske temperature vode, ki se v različnih sezonah spreminja. Tako smo po enačbi (2.24b) izračunali sezonske vrednosti Henryjeve konstante, ki smo jih nato uporabili v izračunu. Prikazane so v preglednici 6.

Preglednica 6: Vrednosti Henryjeve konstante za posamezne sezone v odvisnosti od temperature

Sezona	T [K]	H' brezdim.
Zima	280,95	0,2022
Pomlad	288,95	0,2511
Poletje	298,25	0,3180
Jesen	289,05	0,2517

3.1.4 Podatki o koncentraciji TGM

Za vrednosti koncentracij TGM smo vzeli sezonske meritve, izvedene v sklopu projekta Mercyms, (Poročilo IJS-Inštitut Jožef Štefan o meritvah v okviru projekta Mercyms, Ljubljana 2004), opravljene v letu 2004, na območju Tržaškega zaliva. Meritve TGM so bile opravljene samo spomladi (april in maj 2004) in poleti (julij in avgust 2004), zato smo za vrednost koncentracije TGM jeseni in pozimi prevzeli kar vrednosti izmerjene spomladi. Meritve so trajale tri tedne v vsaki sezoni, za račun z Excelom in Wanninkhofovim modelom pa smo potrebovali sezonsko reprezentativno vrednost. Merjene vrednosti smo zato povprečili oz. izračunali aritmetično sredino.

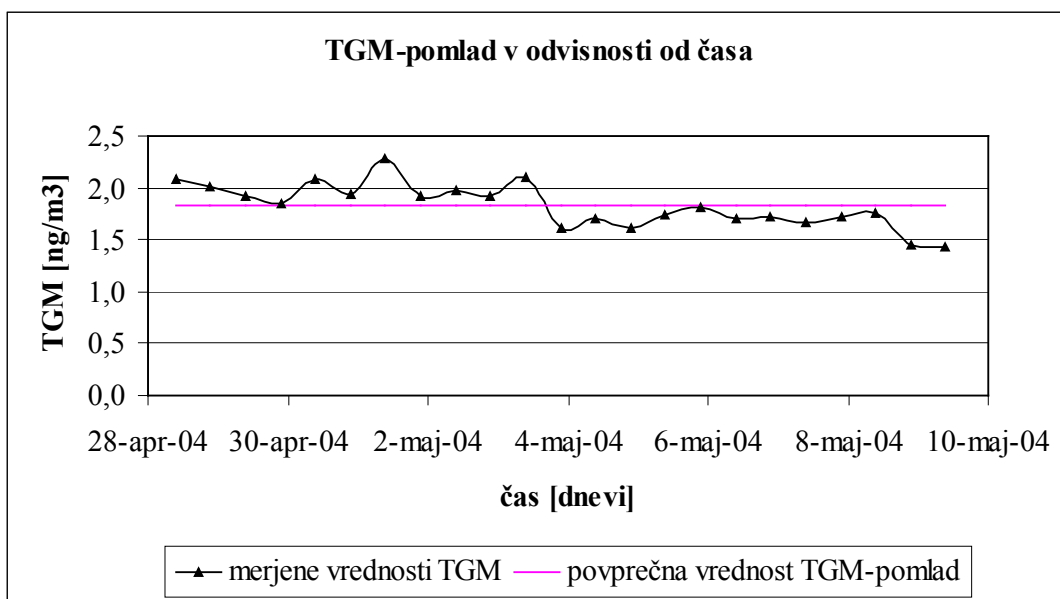
Iz meritev, ki so podane v preglednici 7, smo izračunali aritmetično sredino, tako smo za vrednost koncentracije TGM za pomlad privzeli vrednost:

TGM-pomlad = 1,83 ng/m³.

Preglednica 7: Koncentracije TGM za pomlad 2004

Datum	Ura	TGM [ng/m ³]
28. april 2004	9:30	2,08
28. april 2004	21:30	2,02
29. april 2004	9:30	1,92
29. april 2004	21:30	1,85
30. april 2004	9:30	2,08
30. april 2004	21:30	1,94
1. maj 2004	9:30	2,28
1. maj 2004	21:30	1,93
2. maj 2004	9:30	1,98
2. maj 2004	21:30	1,93
3. maj 2004	9:30	2,10
3. maj 2004	21:30	1,61
4. maj 2004	9:30	1,70
4. maj 2004	21:30	1,60
5. maj 2004	9:30	1,73
5. maj 2004	21:30	1,80
6. maj 2004	9:30	1,71
6. maj 2004	21:30	1,72
7. maj 2004	9:30	1,66
7. maj 2004	21:30	1,72
8. maj 2004	9:30	1,76
8. maj 2004	21:30	1,44
9. maj 2004	9:30	1,43

Na sliki 1 so prikazane meritve TGM v odvisnosti od časa in povprečna vrednost TGM za pomlad.



Slika 1: TGM-pomlad v odvisnosti od časa in povprečna vrednost TGM za pomlad 2004

Pri podatkih o meritvah TGM za poletje sta dva podatka posebej izstopala, saj sta bila glede na ostale zelo visoka, zato smo ju (v soglasju z avtorji meritev) izločili, saj takšna odstopanja običajno predstavljajo kratkotrajen lokalni vir ali napako pri meritvi.

S preostalimi podatki, ki so podani v preglednici 8, smo po enakem postopku, kot pri meritvah za pomlad, tudi tu izračunali vrednost, ki predstavlja koncentracijo TGM za poletje:

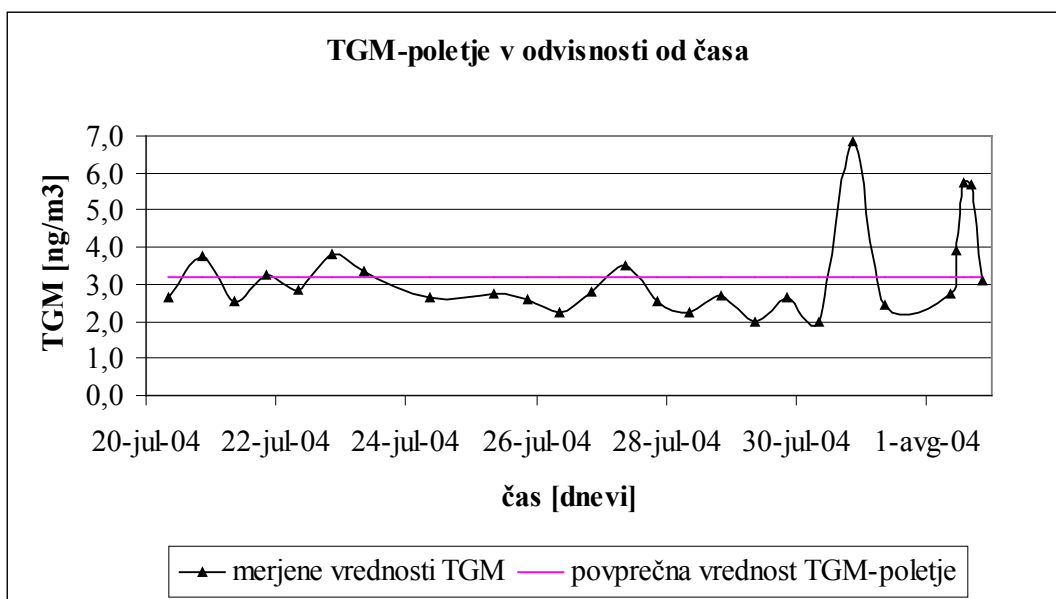
$$\text{TGM-poletje} = 3,20 \text{ ng/m}^3.$$

Iz rezultata je razvidno, da je vrednost TGM razmeroma visoka, saj naj bi se glede na razpoložljive podatke v literaturi na tej geografski širini gibala nekje znotraj intervala $1,8 \text{ ng/m}^3$ in $2,0 \text{ ng/m}^3$ (Slemr et al., 1995). Račun za poletje smo zato izvedli tudi z vrednostjo TGM $1,8 \text{ ng/m}^3$, saj smo na ta način hkrati določili tudi občutljivost modela na spreminjanje koncentracije TGM.

Preglednica 8: Koncentracije TGM za poletje 2004

Datum	Ura	TGM [ng/m³]
20. julij 2004	8:30	2,62
20. julij 2004	20:30	3,76
21. julij 2004	8:30	2,54
21. julij 2004	20:30	3,24
22. julij 2004	8:30	2,85
22. julij 2004	20:30	3,80
23. julij 2004	8:30	3,37
24. julij 2004	20:30	2,62
25. julij 2004	8:30	2,72
25. julij 2004	20:30	2,61
26. julij 2004	8:30	2,21
26. julij 2004	20:30	2,81
27. julij 2004	8:30	3,49
27. julij 2004	20:30	2,55
28. julij 2004	8:30	2,24
28. julij 2004	20:30	2,70
29. julij 2004	8:30	2,00
29. julij 2004	20:30	2,64
30. julij 2004	8:30	1,98
30. julij 2004	20:30	6,86
31. julij 2004	8:30	2,45
1. avgust 2004	8:30	2,72
1. avgust 2004	11:00	3,93
1. avgust 2004	13:20	5,75
1. avgust 2004	16:20	5,66
1. avgust 2004	20:30	3,08

Meritve TGM za poletje v odvisnosti od časa in povprečna vrednost TGM, so prikazane na sliki 2.



Slika 2: TGM-poletje v odvisnosti od časa in povprečna vrednost TGM za poletje 2004

Za jesen in zimo ni bilo razpoložljivih meritev, ki bi jih lahko uporabili v našem računu, zato smo za vrednost TGM prevzeli vrednost za pomlad, ki se nam je zdela bolj reprezentativna, tako le ta znaša:

$$\text{TGM} = 1,83 \text{ ng/m}^3.$$

3.1.5 Podatki o koncentraciji DGM

Tudi meritev DGM v Tržaškem zalivu je razmeroma malo, zato se je bilo potrebno zadovoljiti s tistimi, ki so na voljo. Pri izračunu smo tako uporabili podatke za pomlad 2005, ki so bili zbrani na ekspediciji Uranije junija 2005 (Kotnik, 2005; osebni vir). Za poletje smo imeli na voljo podatke meritev septembra 2003 (Poročilo IJS o meritvah v okviru projekta Mercyms, Ljubljana, 2004), za jesen pa meritve opravljene novembra 2004 (Kotnik, 2005; osebni vir).

V preglednicah, ki sledijo v nadaljevanju, so podane meritve koncentracij DGM in RHg za različne globine. Za račun izmenjave smo upoštevali samo meritve v površinskem sloju, saj te koncentracije v največji meri vplivajo na izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom.

Za vrednost koncentracije DGM za pomlad vzamemo povprečje površinskih meritev, ki so podane v preglednici 9, v krepkem tisku, in tako dobimo vrednost:

$$\text{DGM-pomlad} = 153,5 \text{ pg/l.}$$

Preglednica 9: Meritve DGM za pomlad 2005

Datum	Globina [m]	DGM [pg/l]
25. junij 2005	0	138,2
25. junij 2005	0	168,9
25. junij 2005	7	104,9
25. junij 2005	17	196,3

Za poletje prav tako vzamemo povprečje površinskih meritev, ki so bile opravljene septembra 2003 in so prikazane v preglednici 10. Koncentracija DGM, ki jo uporabimo za račun v poletnih pogojih, tako znaša:

$$\text{DGM-poletje} = 246,4 \text{ pg/l.}$$

Na enak način smo izračunali površinsko koncentracijo DGM, in jo nato uporabili v računu:

$$\text{DGM-jesen} = 150 \text{ pg/l.}$$

Preglednica 10: Koncentracije DGM in RHg poleti 2003

Datum	Globina [m]	DGM [pg/l]	RHg [pg/l]
23. september 2003	0	211	850
23. september 2003	5	235	1950
23. september 2003	10	123	1820
26. september 2003	1	185	920
26. september 2003	9	233	294
26. september 2003	1	201	210
26. september 2003	8	272	594
26. september 2003	17	214	448
26. september 2003	1	185	528
26. september 2003	8	149	406
26. september 2003	16	193	650
26. september 2003	1	450	474
26. september 2003	8	231	960
26. september 2003	14	255	970

Preglednica 11: Koncentracije DGM jeseni 2004

Datum	Globina [m]	DGM [pg/l]
2. november 2004	2	150
2. november 2004	5	204
2. november 2004	10	198
2. november 2004	15	212

Za zimo ni na voljo meritev o koncentraciji DGM, ki bi jo potrebovali za izračun, zato smo za koncentracije DGM privzeli vrednost, ki je enaka povprečju dveh sosednjih sezon, tako smo vzeli povprečje DGM-jesen in DGM-pomlad in dobljena vrednost znaša:

$$\text{DGM-zima} = 151,8 \text{ pg/l.}$$

3.2 Račun

3.2.1 Postopek izračuna

Za posamezne sezone smo na osnovi podatkov, ki so podrobneje opisani v poglavju 3.1., izračunali izmenjavo živega srebra, nato smo dobljene vrednosti za potrebe Tržaškega zaliva pomnožili s približno površino Tržaškega zaliva, ki znaša 600 km². Da bi dobili vrednost, ki predstavlja izmenjavo v enem letu, smo te vrednosti še sešteli. Tako smo izračunali količino izmenjave živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu v enem letu.

Prikazan je primer izračuna z osnovnimi enačbami Wanninkhofovega modela, ki smo jih nato vstavili v Excel in izvedli izračun.

Primer prikazuje račun izmenjave za pomlad, podatki pa so naslednji:

$$u_{10} = 0 - 4 \text{ m/s, kar pomeni, da računamo z vrednostjo } 4 \text{ m/s}$$

$$T_w = 288,95 \text{ K}$$

$$Sc_{Hg} = 493$$

$$TGM = 1,83 \text{ ng/m}^3$$

$$DGM = 153,5 \text{ pg/l}$$

Zgornje podatke in konstante, opisane v poglavju 2.5.3 smo vstavili v enačbe za izračun izmenjave:

$$Hg_{\text{evasion}} = k_w (DGM - TGM / H'(T))$$

$$Hg_{\text{evasion}} = 7,2185(153,5 - 1,83 / 0,2511) * 0,01 = \underline{10,55} \text{ ng/m}^2/\text{h}$$

$$H' = \frac{M_w (10^{-1078/T+6,250})}{R \rho_w T}$$

$$H' = \frac{18,01 * 10^{-3} (10^{-1078 / 288,95 + 6,250})}{8,2058 * 10^{-2} * 1 * 288,95} = 0,25109$$

$$k_w = Au_{10}^2 (Sc_{Hg} / B)^{-0,5}$$

$$k_w = 0,39 * 4^2 (493 / 660)^{-0,5} = 7,2185 \text{ cm/h}$$

Vrednost $Hg_{evasion}$ nato pomnožimo še s trajanjem intervala vetra 0 - 4 m/s, to je 1373 ur, nato pa še s površino Tržaškega zaliva, ki znaša približno 600 km². Tako dobimo vrednost, ki predstavlja količino izmenjanega živega srebra med vodo in zrakom spomladi, za veter, ki piha med 0 in 4 m/s, za celoten Tržaški zaliv:

$$Hg_{evasion / pomlad / TZ} = 10,5543 * 1373 * 600 * 10^6 = 8,6946 * 10^{12} \text{ ng} = \underline{8,69} \text{ kg.}$$

Po enakem postopku izračunamo izmenjavo za ostale intervale hitrosti vetra, tako dobimo vrednost za posamezno sezono. To ponovimo še za preostale tri sezone, nato pa vse skupaj seštejemo in dobimo letno vrednost za celoten Tržaški zaliv. Računi za posamezne sezone so prikazani v preglednicah 12 do 16, v njih so prikazane tudi sezonske vrednosti izmenjave živega srebra za Tržaški zaliv.

Zaradi relativno visoke poletne vrednosti TGM smo račun za poletje izvedli dvakrat, in sicer enkrat z merjeno vrednostjo (3,20 ng/m³), drugič pa z vrednostjo 1,8 ng/m³, ki predstavlja spodnjo mejo intervala, znotraj katerega naj bi se nahajala vrednost TGM. Tako smo dobili dve vrednosti za izmenjavo za poletje, ki smo ju nato upoštevali v seštevku za celo leto in primerjali razliko.

3.3 Rezultati in komentarji

V spodnjih preglednicah so prikazani rezultati izračuna za posamezne sezone, na koncu vsake preglednice pa je v krepkem tisku podana še izračunana sezonska vrednost izmenjave živega srebra med vodo in zrakom za Tržaški zaliv.

Sezonske vsote izmenjave smo sešteli, pri čemer smo za poletje enkrat upoštevali rezultat dobljen z merjeno vrednostjo, podano v preglednici 17, drugič pa tistega z privzeto vrednostjo, podano v preglednici 18, tako smo dobili količino izmenjanega živega srebra med vodo in zrakom za eno leto za Tržaški zaliv:

$$Hg_{\text{evasion / leto / TZ}} = \mathbf{133,37 \text{ kg}}; \text{ upošteevamo merjeno vrednost TGM}$$

$$Hg_{\text{evasion / leto / TZ}} = \mathbf{134,37 \text{ kg}}; \text{ upošteevamo privzeto vrednost za TGM (1,8 ng/m}^3\text{)}$$

Iz teh dveh rezultatov je razvidno, da naj bi v Tržaškem zalivu izmenjava med vodo in zrakom (iz vode v zrak) znašala kar okoli 130 kg živega srebra. Vidimo lahko tudi, da je kljub temu, da so bile v računu uporabljene različne vrednosti za TGM za poletje, razlika med obema rezultatoma samo en kilogram, kar pri velikostnem razredu 100 kg predstavlja minimalno razliko. Iz tega bi lahko sklepali, da je občutljivost Waninkhofovega modela izmenjave plinov na koncentracije TGM razmeroma majhna in torej na količino živega srebra izmenjanega med vodo in zrakom, veliko bolj kot TGM, vpliva DGM.

Tako dobljeni rezultati so sicer samo približna vrednost, saj je za podrobnejši račun na razpolago premalo meritev. V nadaljevanju smo rezultate primerjali tudi z rezultati modela PCFLOW3D, saj je dobljeni rezultat kljub pomanjkljivostim doslej najbolj točna referenčna vrednost, ki za verifikacijo modela PCFLOW3D vsekakor zadošča. Na podlagi dodatne kalibracije modela PCFLOW3D s pomočjo dobljenih rezultatov lahko vidimo tudi, če so izbrani koeficienti pretvorb (reakcij) pravilni.

Preglednica 12: Račun za zimo

Veter (u_{10}) [m/s]	k [cm/h]	DGM [pg/l]	TGM [ng/m ³]	Hg _{evasion} [ng/m ² /h]	Hg _{evasion} za TZ [ng/h]	Trajanje [h]	Hg _{evasion} [ng]	Hg _{evasion} [kg]
0-4	5,8112	151,8	1,83	8,2954E+00	4,9773E+09	1328	6,6098E+12	6,6098E+00
4-5	9,0800	151,8	1,83	1,2962E+01	7,7770E+09	169	1,3143E+12	1,3143E+00
5-6	13,0752	151,8	1,83	1,8665E+01	1,1199E+10	121	1,3551E+12	1,3551E+00
6-7	17,7967	151,8	1,83	2,5405E+01	1,5243E+10	123	1,8749E+12	1,8749E+00
7-8	23,2447	151,8	1,83	3,3182E+01	1,9909E+10	129	2,5683E+12	2,5683E+00
8-9	29,4191	151,8	1,83	4,1996E+01	2,5197E+10	98	2,4693E+12	2,4693E+00
9-10	36,3199	151,8	1,83	5,1846E+01	3,1108E+10	86	2,6753E+12	2,6753E+00
10-11	43,9470	151,8	1,83	6,2734E+01	3,7641E+10	47	1,7691E+12	1,7691E+00
11-12	52,3006	151,8	1,83	7,4659E+01	4,4795E+10	42	1,8814E+12	1,8814E+00
12-13	61,3806	151,8	1,83	8,7621E+01	5,2572E+10	22	1,1566E+12	1,1566E+00
13-14	71,1869	151,8	1,83	1,0162E+02	6,0971E+10	12	7,3166E+11	7,3166E-01
14-15	81,7197	151,8	1,83	1,1665E+02	6,9993E+10	7	4,8995E+11	4,8995E-01
15-16	92,9789	151,8	1,83	1,3273E+02	7,9636E+10	1	7,9636E+10	7,9636E-02
								24,90

Preglednica 13: Račun za pomlad

Veter (u_{10}) [m/s]	k_w [cm/h]	DGM [pg/l]	TGM [ng/m ³]	Hg _{evasion} [ng/m ² /h]	Hg _{evasion} za TZ [ng/h]	Trajanje [h]	Hg _{evasion} [ng]	Hg _{evasion} [kg]
0-4	7,2185	153,5	1,83	1,0554E+01	6,3325E+09	1373	8,6946E+12	8,6946E+00
4-5	11,2789	153,5	1,83	1,6491E+01	9,8946E+09	233	2,3054E+12	2,3054E+00
5-6	16,2416	153,5	1,83	2,3747E+01	1,4248E+10	223	3,1774E+12	3,1774E+00
6-7	22,1066	153,5	1,83	3,2322E+01	1,9393E+10	147	2,8508E+12	2,8508E+00
7-8	28,8739	153,5	1,83	4,2217E+01	2,5330E+10	89	2,2544E+12	2,2544E+00
8-9	36,5435	153,5	1,83	5,3431E+01	3,2059E+10	53	1,6991E+12	1,6991E+00
9-10	45,1154	153,5	1,83	6,5964E+01	3,9578E+10	19	7,5199E+11	7,5199E-01
10-11	54,5897	153,5	1,83	7,9816E+01	4,7890E+10	14	6,7046E+11	6,7046E-01
11-12	64,9662	153,5	1,83	9,4988E+01	5,6993E+10	17	9,6888E+11	9,6888E-01
12-13	76,2451	153,5	1,83	1,1148E+02	6,6887E+10	7	4,6821E+11	4,6821E-01
13-14	88,4262	153,5	1,83	1,2929E+02	7,7574E+10	3	2,3272E+11	2,3272E-01
14-15	101,5097	153,5	1,83	1,4842E+02	8,9051E+10	4	3,5621E+11	3,5621E-01
15-16	115,4955	153,5	1,83	1,6887E+02	1,0132E+11	0	0,0000E+00	0,0000E+00
16-17	130,3836	153,5	1,83	1,9064E+02	1,1438E+11	2	2,2876E+11	2,2876E-01

24,43

Preglednica 14: Račun za poletje; merjena vrednost TGM

Veter (u_{10}) [m/s]	k_w [cm/h]	DGM [pg/l]	TGM [ng/m ³]	Hg _{evasion} [ng/m ² /h]	Hg _{evasion} za TZ [ng/h]	Trajanje [h]	Hg _{evasion} [ng]	Hg _{evasion} [kg]
0-4	9,0819	246,4	3,20	2,1464E+01	1,2878E+10	1509	1,9433E+13	1,9433E+01
4-5	14,1905	246,4	3,20	3,3537E+01	2,0122E+10	160	3,2196E+12	3,2196E+00
5-6	20,4343	246,4	3,20	4,8294E+01	2,8976E+10	134	3,8828E+12	3,8828E+00
6-7	27,8134	246,4	3,20	6,5733E+01	3,9440E+10	95	3,7468E+12	3,7468E+00
7-8	36,3277	246,4	3,20	8,5856E+01	5,1513E+10	96	4,9453E+12	4,9453E+00
8-9	45,9772	246,4	3,20	1,0866E+02	6,5197E+10	75	4,8897E+12	4,8897E+00
9-10	56,7620	246,4	3,20	1,3415E+02	8,0490E+10	58	4,6684E+12	4,6684E+00
10-11	68,6820	246,4	3,20	1,6232E+02	9,7392E+10	36	3,5061E+12	3,5061E+00
11-12	81,7373	246,4	3,20	1,9317E+02	1,1590E+11	23	2,6658E+12	2,6658E+00
12-13	95,9278	246,4	3,20	2,2671E+02	1,3603E+11	9	1,2242E+12	1,2242E+00
13-14	111,2535	246,4	3,20	2,6293E+02	1,5776E+11	7	1,1043E+12	1,1043E+00
14-15	127,7145	246,4	3,20	3,0184E+02	1,8110E+11	2	3,6220E+11	3,6220E-01
15-16	145,3107	246,4	3,20	3,4342E+02	2,0605E+11	4	8,2421E+11	8,2421E-01

53,65

Preglednica 15: Račun za poletje; TGM = 1,8ng/m³

Veter (u ₁₀) [m/s]	k _w [cm/h]	DGM [pg/l]	TGM [ng/m ³]	Hg _{evasion} [ng/m ² /h]	Hg _{evasion} za TZ [ng/h]	Trajanje [h]	Hg _{evasion} [ng]	Hg _{evasion} [kg]
0-4	9,0819	246,4	1,8	2,1864E+01	1,3118E+10	1509	1,9795E+13	1,9795E+01
4-5	14,1905	246,4	1,8	3,4162E+01	2,0497E+10	160	3,2796E+12	3,2796E+00
5-6	20,4343	246,4	1,8	4,9193E+01	2,9516E+10	134	3,9552E+12	3,9552E+00
6-7	27,8134	246,4	1,8	6,6958E+01	4,0175E+10	95	3,8166E+12	3,8166E+00
7-8	36,3277	246,4	1,8	8,7455E+01	5,2473E+10	96	5,0374E+12	5,0374E+00
8-9	45,9772	246,4	1,8	1,1069E+02	6,6411E+10	75	4,9808E+12	4,9808E+00
9-10	56,7620	246,4	1,8	1,3665E+02	8,1989E+10	58	4,7554E+12	4,7554E+00
10-11	68,6820	246,4	1,8	1,6534E+02	9,9207E+10	36	3,5714E+12	3,5714E+00
11-12	81,7373	246,4	1,8	1,9677E+02	1,1806E+11	23	2,7155E+12	2,7155E+00
12-13	95,9278	246,4	1,8	2,3094E+02	1,3856E+11	9	1,2471E+12	1,2471E+00
13-14	111,2535	246,4	1,8	2,6783E+02	1,6070E+11	7	1,1249E+12	1,1249E+00
14-15	127,7145	246,4	1,8	3,0746E+02	1,8448E+11	2	3,6895E+11	3,6895E-01
15-16	145,3107	246,4	1,8	3,4982E+02	2,0989E+11	4	8,3957E+11	8,3957E-01
54,65								

Preglednica 16: Račun za jesen

Veter (u_{10}) [m/s]	k_w [cm/h]	DGM [pg/l]	TGM [ng/m ³]	Hg _{evasion} [ng/m ² /h]	Hg _{evasion} za TZ [ng/h]	Trajanje [h]	Hg _{evasion} [ng]	Hg _{evasion} [kg]
0-4	7,2376	150	1,83	1,0330E+01	6,1981E+09	1429	8,8571E+12	8,8571E+00
4-5	11,3087	150	1,83	1,6141E+01	9,6846E+09	169	1,6367E+12	1,6367E+00
5-6	16,2845	150	1,83	2,3243E+01	1,3946E+10	135	1,8827E+12	1,8827E+00
6-7	22,1651	150	1,83	3,1636E+01	1,8982E+10	94	1,7843E+12	1,7843E+00
7-8	28,9503	150	1,83	4,1321E+01	2,4793E+10	74	1,8347E+12	1,8347E+00
8-9	36,6402	150	1,83	5,2297E+01	3,1378E+10	60	1,8827E+12	1,8827E+00
9-10	45,2348	150	1,83	6,4564E+01	3,8738E+10	59	2,2856E+12	2,2856E+00
10-11	54,7341	150	1,83	7,8122E+01	4,6873E+10	68	3,1874E+12	3,1874E+00
11-12	65,1381	150	1,83	9,2972E+01	5,5783E+10	40	2,2313E+12	2,2313E+00
12-13	76,4468	150	1,83	1,0911E+02	6,5468E+10	33	2,1604E+12	2,1604E+00
13-14	88,6602	150	1,83	1,2655E+02	7,5927E+10	20	1,5185E+12	1,5185E+00
14-15	101,7783	150	1,83	1,4527E+02	8,7161E+10	13	1,1331E+12	1,1331E+00
15-16	115,8011	150	1,83	1,6528E+02	9,9170E+10	10	9,9170E+11	9,9170E-01
16-17	130,7286	150	1,83	1,8659E+02	1,1195E+11	3	3,3586E+11	3,3586E-01
17-18	146,5608	150	1,83	2,0919E+02	1,2551E+11	1	1,2551E+11	1,2551E-01

30,39

Preglednica 17: Letna količina živega srebra, ki se v Tržaškem zalivu izmenja med vodo in zrakom - merjene vrednosti

Sezona	Hg _{evasion} [kg]
Zima	24,90
Pomlad	24,43
Poletje	53,65
Jesen	30,39
celo leto	133,37

Preglednica 18: Letna količina živega srebra, ki se v Tržaškem zalivu izmenja med vodo in zrakom; poletje: TGM=1,8 ng/m³

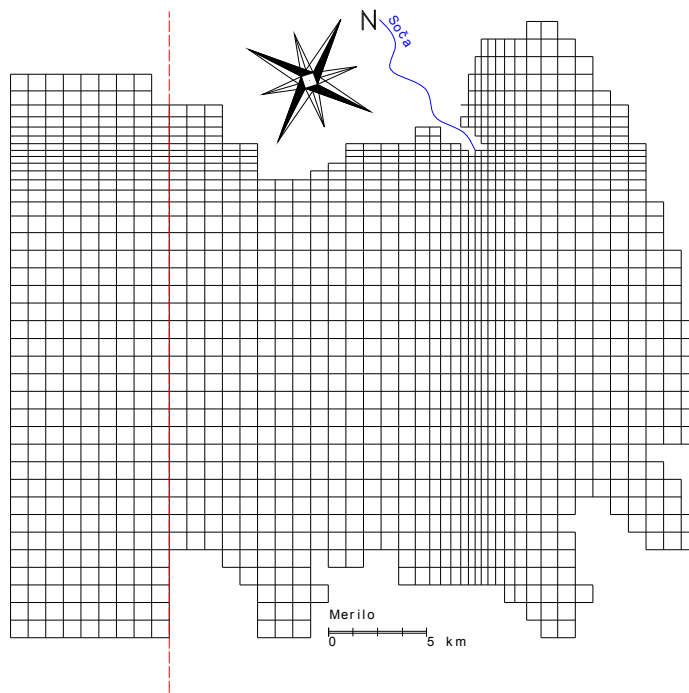
Sezona	Hg _{evasion} [kg]
Zima	24,90
Pomlad	24,43
Poletje	54,65
Jesen	30,39
celo leto	134,37

4 MODELIRANJE IZMENJAVE ŽIVEGA SREBRA MED VODO IN ZRAKOM

Z modelom PCFLOW3D, ki smo ga uporabili, so bile že izvedene simulacije transporta živega srebra v Tržaškem zalivu, vendar z drugačnim ciljem (Žagar, 1999; Rajar et al., 2000). Modeliranje procesov pretvorb in/ali izmenjave elementarnega živega srebra med vodo in zrakom pa je bilo tokrat izvedeno prvič. Rezultate simulacij smo primerjali z rezultati, ki so prikazani v poglavju 3.3.

Pri simulacijah smo uporabili numerično mrežo, ki je prikazana na sliki 3, kjer smo definicijsko območje, Tržaški zaliv, po globini razdelili na 25 slojev debeline 1m, saj se je že pri prejšnjih simulacijah (Žagar, 1999) pokazalo, da sta takšno število in debelina slojev najbolj primerna. V horizontalni smeri smo območje razdelili na celice z dimenzijami od 900×900 m na območjih, kjer je dinamika sprememb koncentracij manjša, do 300×300 m ob ustju reke Soče. Tako je bilo hkrati doseženo natančnejše ujemanje gibalne količine in pretoka na izlivu ter natančnejši račun dogajanja na najbolj kritičnem območju zaliva.

Zaradi težav, ki jih pri modeliranju polodprtih definicijskih območij običajno povzroča odprti rob, smo definicijsko območje ob odprtem robu podaljšali za nekaj celic (iz prvotnih približno 600 km^2 smo površino definicijskega območja povečali na 800 km^2). Na sliki 3 je prikazano "podaljšano" definicijsko območje in linija, ki označuje mejo Tržaškega zaliva. Notranje območje s površino 600 km^2 smo upoštevali pri računu koncentracij, mase živega srebra v zalivu in pri računu izmenjave med vodo in zrakom. Tudi vse slike hitrostnih polj in koncentracij v zalivu so v nadaljevanju izrisane le za notranje definicijsko območje.



Slika 3: "Podaljšano" definicijsko območje in linija rezanja.

Pri modeliranju smo torej poleg popolnoma nestacionarnega modeliranja uporabili tudi tako imenovan kvazi-stacionarni pristop. Način je bil uporabljen že pri računu transporta živega srebra v Tržaškem zalivu (Žagar, 1999; Rajar et al., 2000). Pri tem načinu ob vsaki večji spremembi vhodnih parametrov nekaj časa računamo popolnoma nestacionarno, ko pa se hidrodinamični parametri (hitrosti, potek gladine) ter porazdelitev gostote, temperature in slanosti ustalijo, jih fiksiramo in v nadaljnjem računu upoštevamo kot nespremenljive. Na ta način močno skrajšamo čas računa, saj za račun hidrodinamičnih parametrov z upoštevanjem gostotnih tokov in stratifikacije porabimo okrog 80 odstotkov skupnega časa računa.

Za hidrodinamične simulacije popolnoma nestacionarna simulacija za obdobje več mesecev ni bila izvedljiva, zato smo uporabili že opisani kvazi-stacionarni pristop. Na podlagi uradnih statističnih podatkov smo najprej izdelali scenarij za tipično leto in ga razdelili na štiri glavne sezone, ki bolj ali manj sovpadajo s koledarskimi letnimi časi, zima zajema januar, februar, marec, pomlad april, maj in junij, poletje vključuje julij, avgust, september ter jesen oktober, november in december. Nato smo na podlagi teh podatkov za glavne sezone izračunali

povprečne sezonske vrednosti posameznih parametrov. Glavnim sezonam smo dodali še vložke močnega vetra in visokovodnih valov Soče, ki se z visoko stopnjo verjetnosti pojavljajo vsako leto ob skoraj istem času. Prav ti vložki predstavljajo bistveno izboljšavo v primerjavi s stacionarnim modeliranjem, hkrati pa ne podaljšajo bistveno računskega časa.

Na koncu smo tipično leto razdelili na 11 sekvenc, opisanih v nadaljevanju, ki jih računamo oz. simuliramo zaporedno, in sicer krajše (nekaj dnevne) računamo popolnoma nestacionarno, pri daljših (nekaj tednov do nekaj mesecev) pa uporabimo že omenjeni kvazi-stacionarni pristop.

Za simulacije transporta, procesov pretvorb in izmenjave živega srebra med vodo in zrakom smo uporabili fiksirana polja hitrosti iz prej opisanih simulacij, vse dogajanje v zvezi z živim srebrom pa je bilo izvedeno popolnoma nestacionarno, z upoštevanjem realnega vetra, (urne vrednosti za leto 1988), enako kot pri ročnem računu, opisanem v poglavju 3.

Za pravilno delovanje tridimenzionalnega nestacionarnega modela, kot je PCFLOW3D, je potrebno veliko vhodnih podatkov, zbiranje in priprava le-teh pa se je izkazala za enega najzahtevnejših delov modeliranja.

4.1 Podatki

Za simulacijo so bili potrebni naslednji podatki: hitrost in smer vetra, pretoki in temperatura Soče, koncentracije raztopljenega živega srebra v Soči, temperatura in slanost v Tržaškem zalivu, začetne koncentracije obravnavanih zvrsti živega srebra v zalivu, depozicija živega srebra na območju Tržaškega zaliva in koeficienti reakcij. Vhodni parametri za simulacije hidrodinamike in procesov povezanih z živim srebrom so opisani skupaj v naslednjih poglavjih.

4.1.1 Veter

Pri simulacijah izmenjave živega srebra med vodo in zrakom smo za račun hidrodinamike in za račun izmenjave uporabili različne podatke o vetru. Vzrok je obravnava hidrodinamičnih količin na kvazi-stacionarni način. Za slednje smo uporabili povprečen sezonski veter in vložke po istem principu, kot je opisano že v Žagar (1999). Veter je sicer na priobalnih območjih, kot je Tržaški zaliv, sicer glavni vzrok gibanja vodnih mas, vendar pa smo se iz že opisanih razlogov (računski čas, pomanjkanje ostalih potrebnih podatkov) odločili za kvazi-stacionarne simulacije hidrodinamike. Veter pa je hkrati tudi zelo pomemben dejavnik, ki močno vpliva na izmenjavo, zato računi s povprečnim sezonskim vetrom in vložki, ki so bili uporabljeni pri simulacijah hidrodinamike, ne dajejo pravih rezultatov. Tako smo pri simulacijah, povezanih z izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom, uporabili dejanski merjeni veter s postaje Beli Križ za leto 1988. Podatkov o vetru tokrat nismo rangirali, kot je opisano v poglavju 3.1, temveč smo uporabili dejansko zaporedje urnih merjenih vrednosti za celo leto. V nadaljevanju je zato podan samo opis parametrov vetra, ki smo jih uporabili za modeliranje hidrodinamičnih količin.

4.1.1.1 Sezonski vetrovi

Smer in hitrost sezonskih vetrov, ki sta prikazani v spodnji preglednici, sta bili za postajo Beli Križ določeni s pomočjo metode VECTRA (Širca, 1996), na osnovi urnih vrednosti smeri in hitrosti vetra za obdobje med letoma 1975 in 1990, ki jih je posredovala Agencija Republike Slovenije za okolje in prostor.

Beli Križ se je pri dosedanjem modeliranju (Širca, 1996) izkazal za najbolj reprezentativno merilno postajo v območju Tržaškega zaliva, kar je podrobneje opisano že v poglavju 3.1.1.

Smer in hitrost povprečnih sezonskih vetrov v Tržaškem zalivu (Širca, 1996, str. 45)

Sezona	Smer [°]	Hitrost [m/s]
Zima	66,6	2,2
Pomlad	101,6	1,1
Poletje	64,7	1,1
Jesen	69,8	2,3

4.1.1.2 Vložki vetra

Za simulacije smo kot vložka vetra privzeli dva letna maksimuma trajanja burje (NE), ki se v tipičnem letu pojavita februarja in novembra in skoraj točno sovpadata tudi z obema maksimumoma hitrosti. Vložki vetra so utemeljeni z običajno statistiko za merilno postajo Beli Križ (Žagar, 1999), saj so podatki za druge merilne postaje vprašljivi, kot je opisano že v poglavju 3.1.1.

Vložki vetra; merilna postaja Beli Križ (Žagar, 1999, str. 52)

		Pogostost	Trajanje	Hitrost
Smer	Mesec	[%]	[dni]	[m/s]
NE	februar	37,4	11	6,4
NE	november	32,8	10	6,2

4.1.2 Soča

Sezonski pretoki in visokovodni vložki Soče temeljijo na meritvah, opravljenih na vodomerni postaji Solkan, tik pred slovensko-italijansko mejo, ki je še vedno edina merska postaja v spodnjem toku Soče, za katero je na voljo dovolj podatkov, da je statistična obdelava sploh mogoča.

4.1.2.1 Sezonski pretoki

Povprečni letni pretok znaša 94 m³/s, povprečni mesečni pretoki nihajo med 60 in 70 m³/s v februarju in avgustu, 110 do 120 m³/s v maju in juniju, največji pa je v novembru (140 m³/s), kar je razvidno tudi iz spodnje preglednice. V koledarskem letu se tipično pojavita dve konici, daljša spomladanska (med marcem in junijem), kot posledica padavin in taljenja snega, ter krajša, a mnogo intenzivnejša jesenska (v oktobru in novembru), ki je posledica jesenskega deževja.

Mesečni in sezonski povprečni pretoki Soče (Žagar, 1999, str. 54)

Mesec	Pretoki [m ³ /s]				
	Soča Solkan	Vipava Miren	ΣSoča+ Vipava	Soča na ustju	Sezonski povprečni na ustju
Januar	72	22	94	141	
Februar	70	20	90	135	150
Marec	94	21	115	173	
April	109	20	129	194	
Maj	116	16	132	192	190
Junij	109	13	122	183	
Julij	69	9	78	117	
Avgust	59	7	66	99	120
September	82	14	96	144	
Oktober	109	20	129	194	
November	144	27	171	257	209
December	94	26	120	180	
Povp. letni	94	18	112	168	168

Med Solkanom in izlivom Soče v Tržaški zaliv dotekata v Sočo dva večja pritoka, Vipava in Ter (Torre). Podatki za Vipavo so vidni v spodnji preglednici, hidrologija italijanskega dela Soče pa je slabše raziskana, saj po razpoložljivih podatkih pretokov nihče ne meri. V spodnjem toku Soče obdelavo podatkov otežuje tudi kompleksen sistem nadzemnih in

podzemnih tokov v vzhodnem delu Furlanske nižine in Krasa ob slovensko-italijanski meji. Največja neznanka v tem delu ostaja reka Ter, ki se ji odvisno od gladine talne vode, vzdolž toka pretok povečuje ali zmanjšuje in poleti občasno reka Ter sploh ne priteče do sotočja s Sočo (Mossetti,1983, Širca et al., 1999). Skupna prispevna površina porečja Soče nad Solkanom znaša 2235 km², pod Solkanom pa 1065 km², zato je pretok ob ustju Soče določen kot 1.5-kratni skupni pretok Soče in Vipave. Povprečni letni pretok na izlivu v Tržaški zaliv tako znaša 168 m³/s (Žagar, 1999).

Sezonski povprečni pretoki so določeni iz povprečni mesečnih pretokov, podanih v literaturi, in sicer za Solkan v VGI (1982), za Miren pa v Vodogospodarskih osnovah (ZVSS, 1978).

4.1.2.2 Visokovodni vložki Soče

Kljub temu, da je v prejšnjem poglavju opisana metoda ekstrapolacije pretokov za kratkotrajna obdobja manj zanesljiva, je bil isti princip uporabljen tudi za izračun visokovodnih vložkov Soče. Najprej sta bila iz statističnih podatkov ugotovljeno trajanje in intenziteta tipičnih vložkov. Tipični majski vložek (visokovodni val) traja okrog 5 dni, novembrski pa okrog 4 dni. Intenziteta je bila določena s pomočjo srednjih visokih pretokov, t.j. povprečja visokih pretokov v nekem daljšem obdobju. Na osnovi teh pretokov po verjetnosti analizi in obdelavi odvisnosti med volumnom in pretokom v Solkanu so bili določeni pretoki na ustju Soče (Žagar, 1999), ki smo jih v simulacijah uporabili kot vhodne podatke ob visokovodnih vložki in so prikazani v spodnji preglednici.

Visokovodni vložki Soče na ustju, vhodni podatki za model (Žagar, 1999, str. 56)

Mesec (vložek)	Pretok na ustju [m ³ /s]	Trajanje [dni]
Maj (celoten vložek)	714	5
November (1.dan)	345	1
November (2. in 3.dan)	1371	2
November (3.dan)	345	1

4.1.2.3 Temperatura in slanost Soče na ustju

Za simulacije stratificiranega stanja je pomemben tudi podatek o temperaturi Soče na ustju. Na voljo so bile meritve temperature pod zadnjim mostom pred ustjem Soče, ki je manj kot kilometer od izliva Soče, v približno dvotedenskih razmakih med leti 1974 in 1995. Za simulacije, ki smo jih želeli izvesti s 3D modelom, so bile iz podatkov statistično izračunane povprečne sezonske vrednosti (Žagar, 1999), ki so prikazane v spodnji tabeli.

Pri visokovodnih vložkih smo upoštevali, da se voda v Soči med dežjem nekoliko ohladi, saj je temperatura padavin jeseni in spomladi nižja od temperature rečne vode. V računih smo med pomladanskim visokovodnim vložkom upoštevali temperaturo 10,5 °C in med jesenskim 8 °C.

Zaradi plimovanja morja in minimalnega padca Soče v zadnjem kilometru pred izlivom se mešanje sladke in slane vode dogaja že pred izlivom v morje. Po razpoložljivih meritvah (Kotnik, 2003) je slanost v Soči tik pred izlivom v morje približno 1,7 %, kar pa velja zgolj za meritve ob nizkih in srednjih pretokih. Meritve ob visokovodnih valovih niso bile na razpolago, zato smo upoštevali bistveno manjše prodiranje slane vode v rečno korito in slanost 0,5 %.

Povprečne sezonske temperature vode v Soči; most pred izlivom (Žagar, 1999, str. 57)

Sezona	T [°C]
Zima	7,7
Pomlad	12,9
Poletje	16,3
Jesen	9,2

4.1.2.4 Živo srebro

Za izračun količin živega srebra, ki ga reka Soča prinese v zaliv med letom, smo potrebovali meritve treh zvrsti živega srebra, in sicer DGM, MMHgD (monometil živo srebro-raztopljen) in RHg (reaktivno živo srebro). Za simulacijo procesov pretvorb in izmenjave med vodo in zrakom je pomembno predvsem raztopljeno živo srebro, ki lahko vstopa v reakcije brez poprejšnjih geokemičnih pretvorb (desorbcija, raztapljanje itd). Uporabili smo meritve, opravljene februarja, maja in avgusta 2002 v več točkah neposredno pred izlivom Soče v morje (Kotnik, 2003). Na voljo so bile meritve za pomlad, poletje in zimo, meritve za jesen pa niso bile opravljene. Zato smo za jesen privzeli vrednosti, ki predstavljajo povprečje meritev obeh sosednjih sezon, poletja in zime.

Preglednica 19: Sezonske vrednosti koncentracij živega srebra v Soči

Sezona	Hg		
	DGM [ng/l]	MMHgD [ng/l]	RHg [ng/l]
Zima	0,90	0,10	7,50
Pomlad	0,17	0,04	10,20
Poletje	0,18	0,27	7,18
Jesen	0,54	0,19	7,34

V preglednici 19 so prikazane koncentracije posameznih oblik živega srebra v Soči, za vsako sezono posebej, ki smo jih kot vhodne podatke uporabili v simulacijah.

4.1.3 Tržaški zaliv

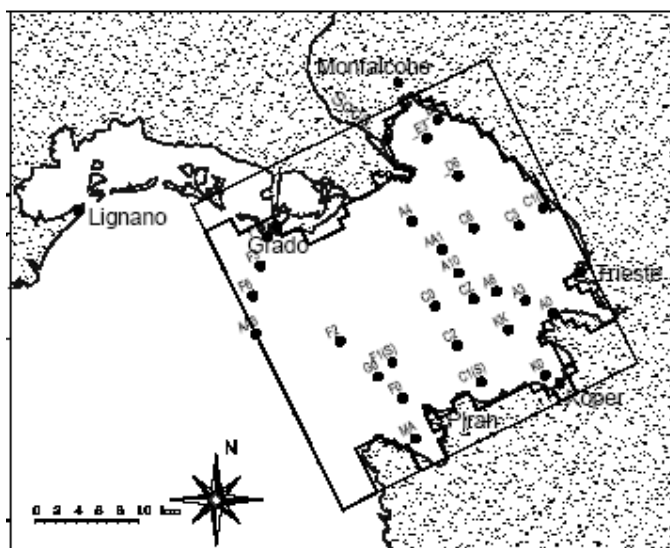
4.1.3.1 Plimovanje

Rezidualni tokovi zaradi plimovanja v Tržaškem zalivu so reda velikosti 1mm/s, hitrosti rezidualnega toka zaradi vpliva vetra pa dosegajo vrednosti 2 do 3 cm/s (Širca, 1996). Vpliva

plimovanja na gibanje vode v zalivu pri simulacijah s 3D modelom nismo upoštevali, saj so rezidualni tokovi zaradi plimovanja v zalivu vsaj za red velikosti manjši od rezidualnih tokov zaradi vetra, ki je glavni vzrok gibanja vode. Hkrati zahteva upoštevanje plimovanja račun v realnem času, ki pa je za daljše časovno obdobje zaradi dolgotrajnosti neizvedljiv (Žagar, 1999).

4.1.3.2 Temperatura in slanost

Za simulacije je bilo potrebno za vsako sezono zagotoviti podatke o porazdelitvi temperatur in slanosti v vseh točkah računske mreže. V celotnem zalivu so bile sredi posameznih letnih časov (februar, maj, avgust, november) izmerjene temperature in slanosti sočasno v 27 točkah zaliva, v 5 metrskih intervalih po globini.



Definicijsko območje modeliranja in merske točke v Tržaškem zalivu (Žagar et al., 2001, str. 26)

Najprej so bile iz podatkov meritve z linearno interpolacijo izračunane temperature in slanosti pod merskimi točkami v vsakem sloju. Nato je bila nad vsakim slojem z uporabo trikotne mreže napeta ploskev temperatur in slanosti z orodjem Quicksurf, s katerim so bile tudi

izvrednotene celotne matrike temperatur in slanosti v vsaki celici definicijskega območja za vse štiri sezone (Žagar, 1999).

Izkušnje z gostotnimi gibanji (Rajar et al., 1997) so pokazale, da je potrebno "glajenje" matrik temperatur in slanosti, dobljenih z interpolacijami meritev, sicer se pri simulacij lahko pojavijo težave s stabilnostjo numerične sheme. Poleg tega bi bila pri simulaciji dolgotrajnih procesov končna slika temperatur in slanosti nerealna tudi zaradi vtoka Soče, gostotnega gibanja in disperzije temperature in slanosti zaradi gibanja vodnih mas.

4.1.3.3 Začetno stanje (koncentracije Hg^{2+} , Hg^0 in MMHg v zalivu)

Koncentracije izbranih zvrsti živega srebra (Hg^{2+} , Hg^0 in MMHg) v raztopljeni obliki so bile merjene le v nekaj ali pa celo v eni sami točki zaliva. Zato smo kot začetno koncentracijo po celotnem zalivu izbrali povprečno vrednost vseh meritev. Kjer je bilo na voljo več meritev po globini, smo vrednosti interpolirali in določili koncentracije v posameznih slojih. Izbrane vrednosti so bile ustrezne, saj smo račun prve sekvence po končanem letnem ciklu ponovili, odstopanje količine živega srebra med obema izvedenima računoma iste sekvence pa je bilo manjše od 10 %.

Preglednica 20: Začetne koncentracije po slojih

	RHg (Hg^{2+})	MMHg	DGM (Hg^0)
Sloj	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
2	2	0,34	0,27
3	2	0,33	0,26
4	2	0,32	0,25
5	2	0,31	0,24
6	2	0,30	0,23
7	2	0,29	0,22
8	2	0,28	0,21
9	2	0,27	0,2
10	2	0,26	0,19

...se nadaljuje

...nadaljevanje

11	2	0,25	0,18
12	2	0,24	0,17
13	2	0,23	0,16
14	2	0,22	0,15
15	2	0,21	0,14
16	2	0,20	0,13
17	2	0,19	0,12
18	2	0,18	0,11
19	2	0,17	0,105
20	2	0,16	0,11
21	2	0,15	0,12
22	2	0,14	0,13
23	2	0,13	0,135
24	2	0,12	0,14
25	2	0,11	0,145
26	2	0,10	0,15

4.1.3.4 Depozicija živega srebra in koncentracija TGM

Depozicija oz. odlaganje živega srebra se vrši iz atmosfere in jo delimo na suho in mokro, mokra je odvisna od količine padlega dežja, ki iz ozračja izpira partikularno in delno tudi plinsko obliko živega srebra. Depozicijo sestavlja pretežno reaktivno živo srebro, ki lahko takoj, ko pride v vodo, vstopa v procese pretvorb (redukcija, metilacija).

Koncentracija TGM predstavlja celotno količino živega srebra v zraku, to je pretežno elementarno živo srebro, na katerega mokra in suha depozicija nimata velikega vpliva.

Kot vhodne podatke za sezonske količino depozicije živega srebra in koncentracije TGM smo vzeli rezultate simulacij, ki so jih izvedli na Univerzi v Atenah, v okviru projekta Mercym (Voudouri in Kallor, osebni vir). Depozicija na območju Tržaškega zaliva namreč nikoli ni bila merjena, zato boljših podatkov ni na razpolago. Ker model zajema celotno Sredozemlje, je na izbranem območju Tržaškega zaliva mogoče tudi odstopanje v okviru faktorja 3 (Kallor, osebni vir). Količino živega srebra, ki se odlaga iz atmosfere, je izračunal že Širca (1999), na

osnovi povprečnih letnih padavin, pri čemer pa suha depozicija ni bila upoštevana. Tako naj bi se iz atmosfere usedalo $17 \text{ ng/m}^2/\text{dan}$ živega srebra. Vrednost se precej razlikuje od sezonskih vrednosti za pomlad in jesen, kljub temu smo za simulacije uporabili podatke dobljene iz grškega modela. Iz preglednice 21 je razvidno tudi, da je depozicija močno odvisna od količine padavin (večji del depozicije torej predstavlja mokra depozicija), saj sta najvišji vrednosti pomladi in jeseni, ko pade tudi največja količina padavin.

Tudi za koncentracije TGM smo uporabili vrednosti iz grškega modela, saj je smiselno uporabljati tako depozicijo kot tudi TGM iz istega vira. Depozicija in koncentracije TGM so predstavljene v preglednici 21.

Preglednica 21: Sezonske količine depozicije živega srebra in koncentracije TGM v Tržaškem zalivu

Sezona	Depozicija [$\text{ng/m}^2/\text{dan}$]	TGM [ng/m^3]
Zima	10,4	1,92
Pomlad	61,2	2,12
Poletje	28,3	1,96
Jesen	70,4	2,14

4.1.3.5 Koeficienti reakcij

Koeficienti reakcij K_r , nastopajo v biogeokemičnem modulu in sicer v enačbi 2.16, to so koeficienti metilacije, demetilacije, oksidacije in redukcije. Povprečne letne koeficiente metilacije in demetilacije za Tržaški zaliv je določil Širca (1996), vendar pa so pri simulacijah, ki smo jih izvršili, navedeni koeficienti prostorsko in časovno spremenljivi in povprečne letne vrednosti lahko služijo le kot okvirna vrednost. Spreminjanje koeficienta redukcije je dobro opisano v literaturi (Rolfhus in Fitzgerald, 2004). V izvedenih simulacijah smo koeficiente reakcij prostorsko in časovno spreminjali po sezonah tako, da so se koncentracije v merskih točkah kar najbolje ujemale z izmerjenimi vrednostmi. V spodnji

tabeli je podan razpon vrednosti za posamezne koeficiente, pri čemer oksidacije zaradi slabega poznavanja procesa nismo upoštevali, ampak smo računali le z neto redukcijo. Tudi redukcijo smo upoštevali le prek povprečnega dnevnega koeficienta redukcije, saj vpliva fotoredukcije, odvisne predvsem od kratkovalovnega sončnega sevanja, ki se spreminja v odvisnosti od intenzitete sončnega sevanja, iz razpoložljivih podatkov, ni bilo mogoče izračunati.

Preglednica 22: Razpon vrednosti za posamezne koeficiente

	Minimum	Maksimum
Vrsta reakcije	[/s]	[/s]
Metilacija	1,0E-15	2,0E-09
Demetilacija	1,0E-09	4,0E-07
Redukcija	7,5E-09	5,0E-07

4.2 Izračun masne bilance raztopljenega živega srebra v Tržaškem zalivu

Na osnovi podatkov o koncentraciji živega srebra v Soči, ki so opisani v poglavju 4.1.2.4 in podani v preglednici 19, ter Tržaškem zalivu (Faganeli et al., 2003), podatkov o depoziciji, ki so prav tako že opisani v poglavju 4.1.3.3 in podani v preglednici 21, ter s pomočjo izračunane izmenjave živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu (poglavje 3.3), smo izračunali masno bilanco raztopljenega živega srebra v Tržaškem zalivu. Želeli smo ugotoviti, koliko živega srebra v raztopljeni obliki ostane v Tržaškem zalivu ob upoštevanju vtokov Soče, depozicije in izmenjave med vodo in zrakom..

V preglednici 23 so prikazani rezultati za manjše definicijsko območje (površina 600 km² in pripadajoč volumen 9436800000 m³), saj je bil ročni račun izmenjave živega srebra med vodo in zrakom opravljen na tem območju in smo le tako imeli na voljo med seboj primerljive rezultate.

Preglednica 23: Sezonske koncentracije in skupna količina raztopljenega živega srebra v Tržaškem zalivu

Sezona	DGM [ng/l]	MMHgD [ng/l]	RHg [ng/l]	DGM [kg]	MMHgD [kg]	RHg [kg]	Vsota [kg]
Zima	0,21	0,25	2,00	1,93	2,36	18,87	23,17
Pomlad	0,21	0,25	2,00	1,93	2,36	18,87	23,17
Poletje	0,19	0,25	2,00	1,79	2,36	18,87	23,03
Jesen	0,22	0,25	2,00	2,08	2,36	18,87	23,31
povprečje po sezonah							23,17

Iz preglednic 23 in 24 je razvidno, da je razlika med vnosom (vtok Soče in depozicija) in izhajanjem (izmenjava med vodo in zrakom) živega srebra v Tržaškem zalivu negativna in razmeroma velika tudi brez upoštevanja večjega iznosa v Severni Jadran, kot pa je vnos iz tega dela Jadranskega morja. Znaša okrog 75 kg na leto, kar presega količino raztopljenega živega srebra v samem zalivu, ki znaša približno 23 kg za približno 200 %. Letni primanjkljaj približno 55 kg raztopljenega živega srebra nadomestimo z difuznim in bentoškim fluksom z dna zaliva, ki sta ga v izračunu masne bilance živega srebra v Tržaškem zalivu omenila že Širca (et al., 1999) in Covelli (et al, 1999). Oba avtorja navajata, da naj bi potom izmenjave s sedimentom na dnu zaliva v vodni stolpec vstopalo 468 kg živega srebra, od tega 114 kg v obliki MMHg. Resuspendiranje materiala zajema tudi partikularno živo srebro, ki v skupni količini ponavadi predstavlja večji del, zato je izračunani deficit ca. 50 kg/leto dokaj ustrezna količina.

Zaradi opisanega deficita raztopljenega živega srebra v Tržaškem zalivu smo pri simulacijah izmenjave živega srebra med vodo in zrakom upoštevali tudi fluks z dna zaliva (okrog 60 kg na leto), ki smo ga enakomerno porazdelili tekom leta, saj podrobnejši podatki o vnosu z dna niso bili na razpolago.

Preglednica 24: Količina raztopljenega živega srebra, ki pride v Tržaški zaliv z vtokom Soče in z depozicijo, ter količina, ki se izmenja med vodo in zrakom

Sezona	Soča					Tržaški zaliv				Razlika [kg]
	Pretok [m ³ /s]	DGM [kg]	MMHgD [kg]	RHg [kg]	Vsota [kg]	Depozicija [ng/m ² /dan]	Depozicija [kg]	Hg _{evapori-600} [kg]		
Zima	150	1,05	0,12	8,75	9,91	10,4	0,56	28,17	-17,70	
Pomlad	190	0,25	0,06	15,07	15,38	61,2	3,30	32,56	-13,88	
Poletje	120	0,17	0,25	6,70	7,12	28,3	1,53	40,66	-32,01	
Jesen	209	0,88	0,31	11,93	13,12	70,4	3,80	29,10	-12,18	
				45,53			9,20	130,49	-75,76	

4.3 Simulacije, rezultati in komentarji

4.3.1 Simulacije

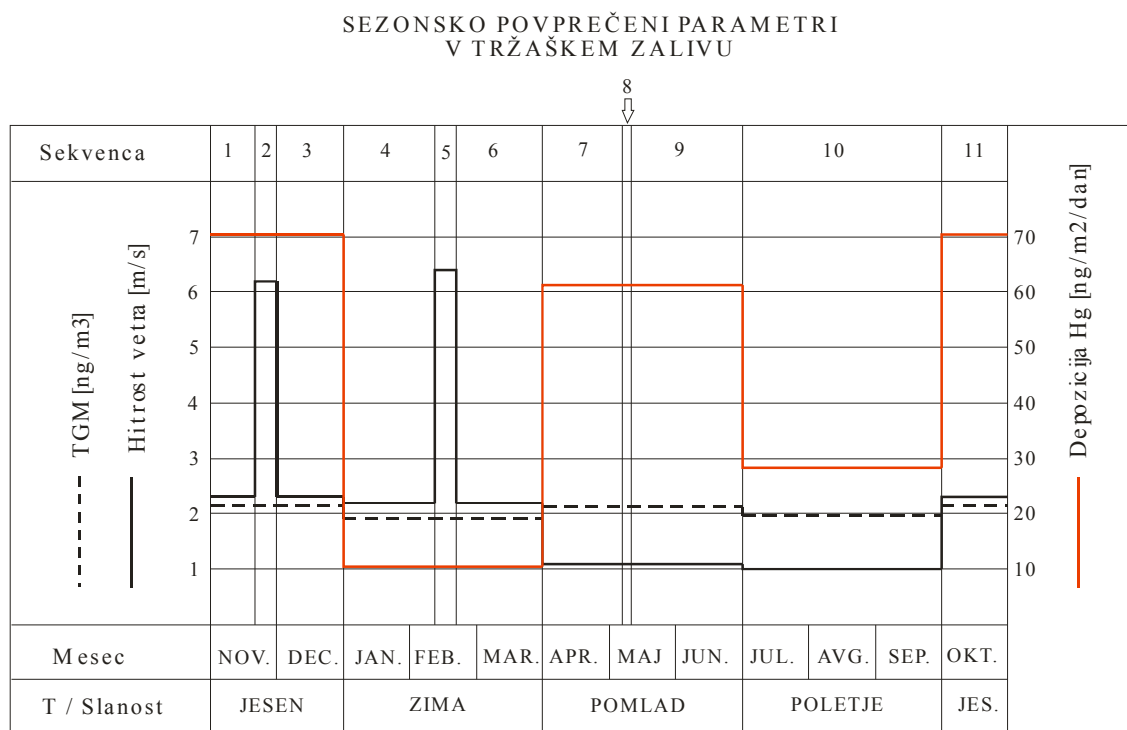
Z zbranimi podatki, ki smo jih predstavili v prejšnjem poglavju, smo izdelali scenarij za simulacije tako, da smo tipično leto razdelili na 11 sekvenc (preglednica 25), ki so podrobneje opisane v preglednici 26. Krajša, nekajdnevna obdobja smo obravnavali povsem nestacionarno, račun je potekal v realnem času, pri daljših pa smo uporabili že opisani kvazistacionarni pristop. Na začetku posameznih daljših sekvenc smo vse parametre obravnavali kot nestacionarne, torej so se v tem začetnem obdobju spreminjale hitrosti, potek gladine, porazdelitev temperature in slanosti ter koncentracije raztopljenega živega srebra v zalivu. Po določen času, ki je v posameznih sekvencah različen in odvisen od pretoka Soče, hitrosti vetra in začetnih temperaturnih ter slanostnih pogojev v zalivu, se je v modelu vzpostavilo kvazistacionarno stanje. V trenutku, ko so se porazdelitev temperatur in slanosti ter hitrostno polje in potek proste gladine ustalili, razlike med posameznimi časovnimi koraki računa pa postale zelo majhne, smo vse našete parametre fiksirali. Začetek nove sekvence je pomenil spremembo vetra, dotoka, in pri različnih letnih časih, tudi temperaturnih in slanostnih razmer v zalivu, zato smo zopet nekaj časa računali vse parametre kot nestacionarne.

Preglednica 25: Porazdelitev sekvenc po sezonah in njihovo trajanje

Sekvenca	Trajanje	Trajanje	Sezona	Vložki
	[datum]	[dni]		
S1	17. 11.-20. 11.	1+2+1	jesen	vložek Soče
S2	21. 11.-30. 11.	10	jesen	vložek vetra
S3	1. 12.-31. 12.	31	jesen	
S4	1. 1.-11. 2.	42	zima	
S5	12. 2.-22. 2.	11	zima	vložek vetra
S6	23. 2.-31. 3.	38	zima	
S7	1. 4.-6. 5.	36	pomlad	
S8	7. 5.-11. 5	5	pomlad	vložek Soče
S9	12. 5.-30. 6.	50	pomlad	
S10	1. 7.-30. 9.	92	poletje	
S11	1. 10.-16. 11.	47	jesen	

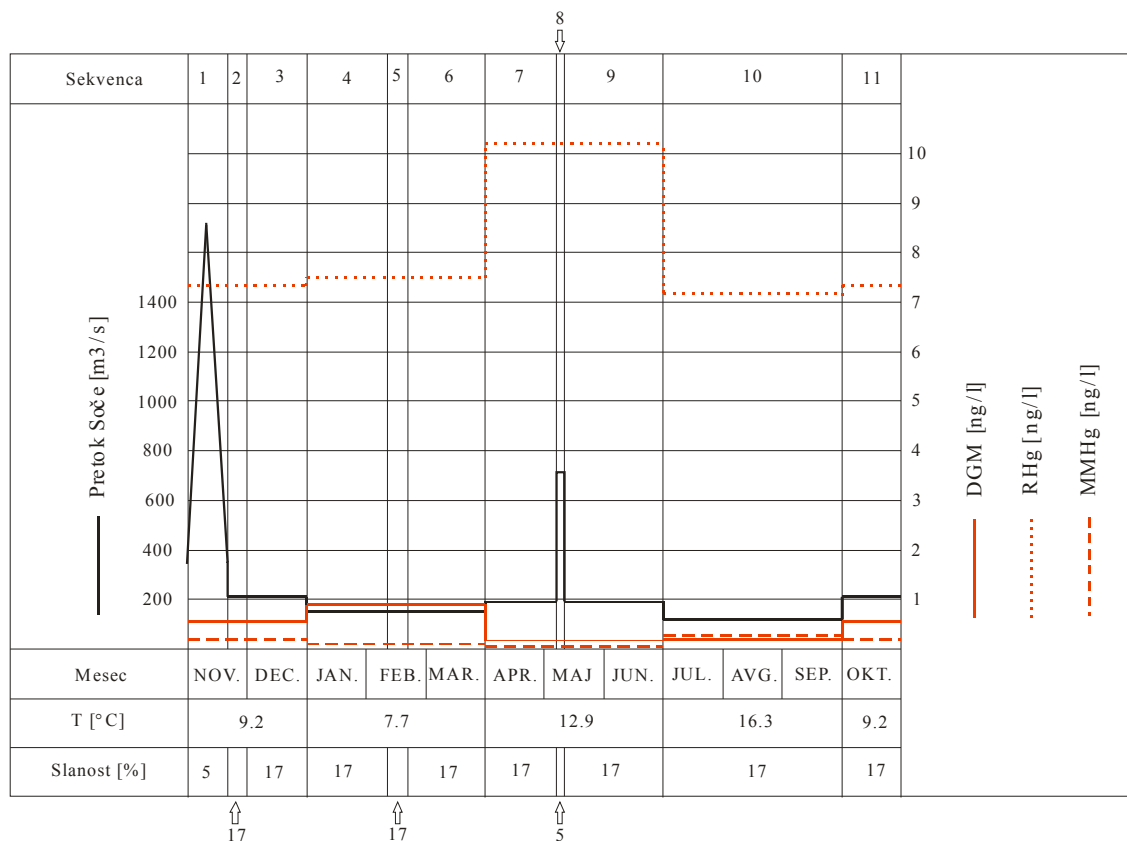
Najprej smo za posamezne sekvence izvedli hidrodinamične simulacije na osnovi podatkov o hitrosti vetra, dotoku Soče, porazdelitvi slanosti in temperature po Tržaškem zalivu, ki so opisani v poglavju 4.1.

Nato smo s pomočjo izračunane hidrodinamike izvedli še nestacionarne simulacije izmenjave živega srebra med vodo in zrakom. Računali smo pretvorbe med tremi izbranimi zvrstmi živega srebra (MMHg, DGM in RHg), pri simulacijah pa smo upoštevali še dejanski (merjeni) veter, depozicijo, koncentracijo TGM in količino živega srebra, ki vteka v Tržaški zaliv s Sočo. Račun smo začeli s sekvenco 7, ker je bilo za pomlad na voljo največ podatkov meritev, to sekvenco pa smo po končanih računih ponovili in primerjali koncentracije vseh zvrsti živega srebra, da bi se izognili napaki, ki bi jo lahko v računu povzročil morebitni netočno izbran začetni pogoj. Odstopanje pri ponovnem računu je bilo manjše od 10 %.



Slika 4: Prikaz posameznih sekvenc in sezonsko povprečni parametri v Tržaškem zalivu

SEZONSKO POVPREČENI PARAMETRI
 V REKI SOČI



Slika 5: Prikaz posameznih sekvenc in sezonsko povprečni parametri v reki Soči

Tako za simulacije hidrodinamike kot za izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom smo morali za vsako posamezno sekvenco pripraviti vhodno datoteko, ki je razdeljena na posamezne tematske sklope, s pomočjo katerih lažje podajamo, predvsem pa spreminjamo zelene spremenljivke. Pomembnejši sklopi, ki jih je potrebno podati za izvedbo simulacije, so opisani v Rozman (2005).

Za vsako sekvenco je bilo potrebno spremeniti vhodno datoteko in nato pognati simulacijo, prav tako je bilo vhodno datoteko potrebno spremeniti glede na to, ali smo želeli izvesti račun hidrodinamike ali simulacije izmenjave živega srebra.

Preglednica 26: Porazdelitev tipičnega leta na sekvence in sezonsko povprečni parametri

Sekvenca	T in slanost	Tržaški zaliv				Soča					
		Hitrost vetra [m/s]	Depozicija Hg [ng/m ³ /dan]	TGM [ng/m ³]	Temperatura [°C]	Slanost %	DGM [ng/l]	MMHgD [ng/l]	RHg [ng/l]	Pretok [m ³ /s]	
S1	jesen	2,3	70,40	2,14	9,2	5	0,54	0,19	7,34	345+1371+345	
S2	jesen	6,2	70,40	2,14	9,2	17	0,54	0,19	7,34	209	
S3	jesen	2,3	70,40	2,14	9,2	17	0,54	0,19	7,34	209	
S4	zima	2,2	10,40	1,92	7,7	17	0,90	0,10	7,50	150	
S5	zima	6,4	10,40	1,92	7,7	17	0,90	0,10	7,50	150	
S6	zima	2,2	10,40	1,92	7,7	17	0,90	0,10	7,50	150	
S7	pomlad	1,1	61,20	2,12	12,9	17	0,17	0,04	10,20	190	
S8	pomlad	1,1	61,20	2,12	12,9	5	0,17	0,04	10,20	714	
S9	pomlad	1,1	61,20	2,12	12,9	17	0,17	0,04	10,20	190	
S10	poletje	1	28,30	1,96	16,3	17	0,18	0,27	7,18	120	
S11	jesen	2,3	70,40	2,14	9,2	17	0,54	0,19	7,34	209	

4.3.2 Rezultati in primerjava z ročnim računom in meritvami

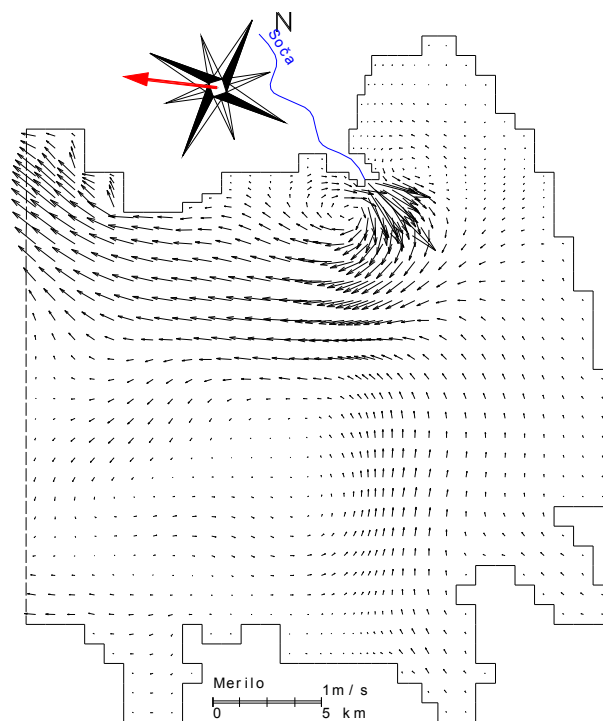
4.3.2.1 Hidrodinamika

S pomočjo hidrodinamičnega modula 3D modela PCFLOW3D smo za posamezne sekvence izračunali hidrodinamične količine, ki predstavljajo osnovo za izvedbo nadaljnjih simulacij različnih procesov živega srebra.

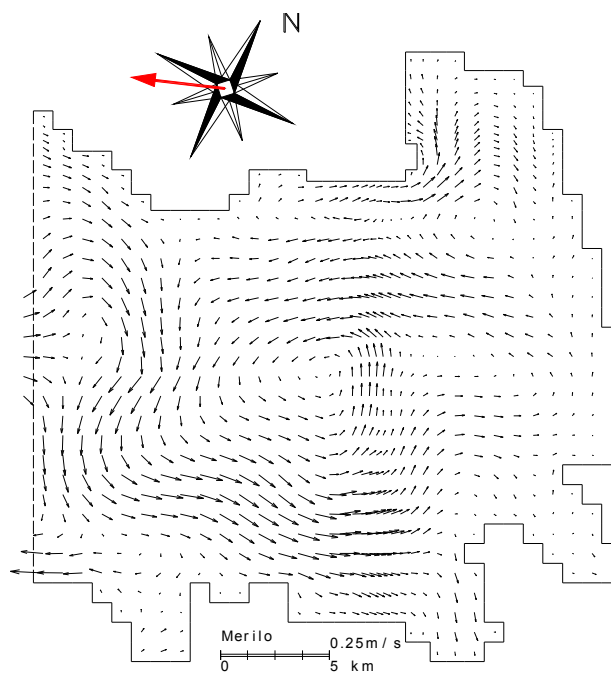
Iz slik, ki prikazujejo hidrodinamiko, je razvidna cirkulacija, ki se v Tržaškem zalivu vrši v protiurni smeri in je na slikah ponazorjena s puščicami. Velikost puščice nam kaže velikost vektorja hitrosti, pri čemer je potrebno upoštevati tudi merilo, prikazano pod sliko, s pomočjo katerega lahko odčitamo dejanske velikosti hitrosti in tudi dejanske razdalje. Na slikah je prikazana tudi roža vetrov. Izbrani koordinatni sistem je za 27° nagnjen glede na smer sever - jug, rdeča puščica pa prikazuje smer od koder piha veter, ki smo ga upoštevali pri izračunu.

Prikazanih je nekaj slik, ki predstavljajo hitrostna polja v posameznih sekvencah in na različnih globinah, vse slike so prikazane ob koncu izračuna, pri kvazi-stacionarnih sekvencah je to večinoma 48 ur oz. 2 dni. Podrobneje so prikazana hitrostna polja dveh sekvenc, ki predstavljata tipično hidrodinamiko za posamezne sezone, to sta 7 (pomlad) in 10 (poletje) ter dve sekvenci, ki predstavljata ekstremne razmere v zalivu in sicer sekvenca 1 (jesen z vložkom Soče) ter sekvenca 5 (zima z vložkom vetra)

- Sekvenca 1: jesenska sekvenca, kjer upoštevamo novembrski visokovodni vložek Soče, ki traja 4 dni. Prvi dan znaša pretok 345 m³/s, drugi in tretji dan 1371 m³/s ter četrti dan prav tako 345 m³/s. Obravnavana je bila popolnoma nestacionarno, prikazana so hitrostna polja po prvem in tretjem dnevu, na različnih globinah.

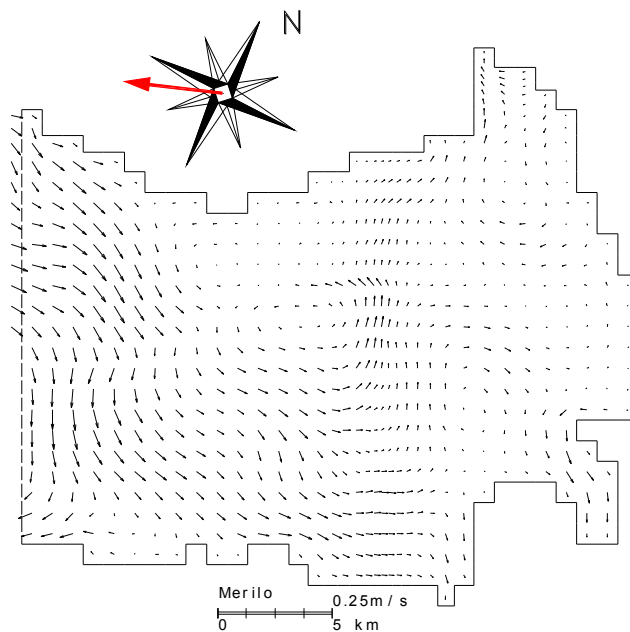


Slika 6: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345 \text{ m}^3/\text{s}$)

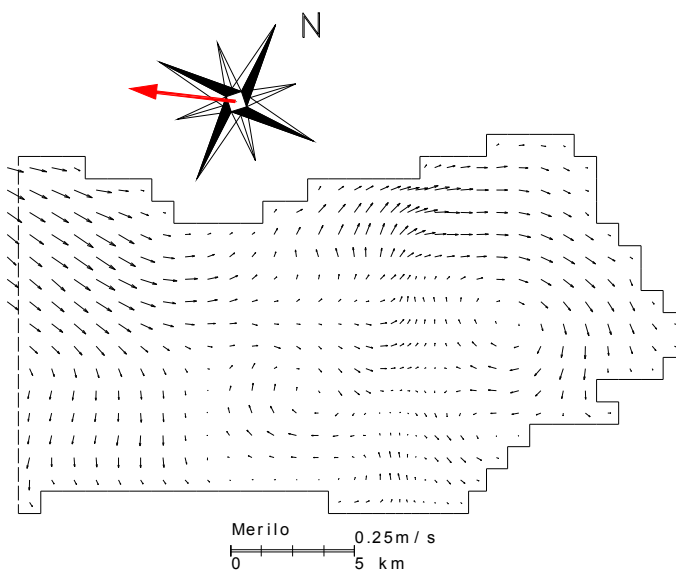


Slika 7: Hitrostno polje na globini 6,5 m (sloj 20); sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345 \text{ m}^3/\text{s}$)

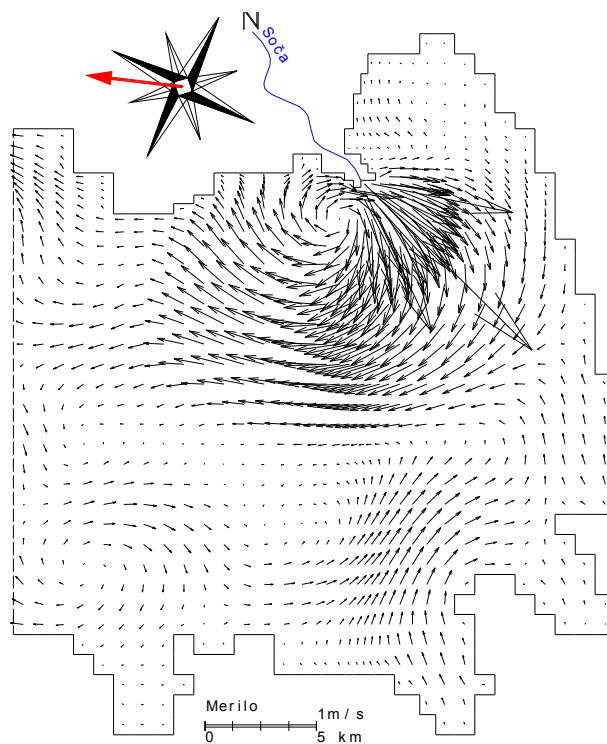
Na slikah površinskega sloja, slikah 6 in 10 je lepo vidno, kje prihaja do vtoka Soče, saj so tam močno povečane hitrosti.



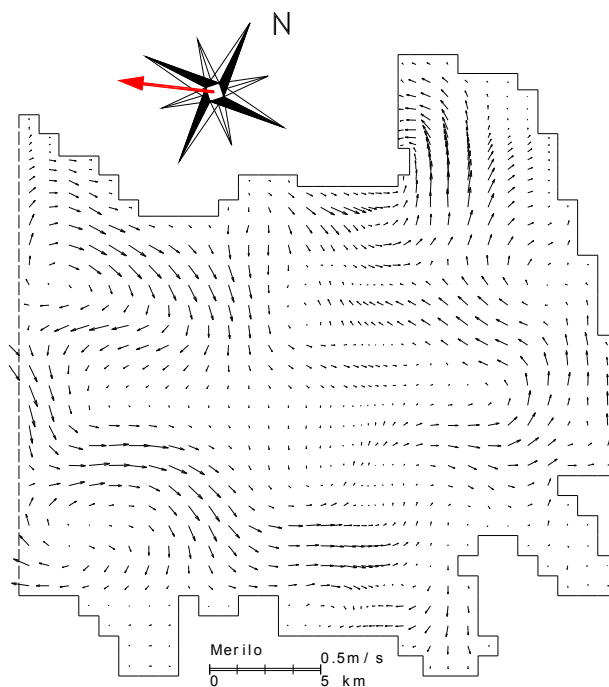
Slika 8: Hitrostno polje na globini 10,5 m (sloj 16); sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345 \text{ m}^3/\text{s}$)



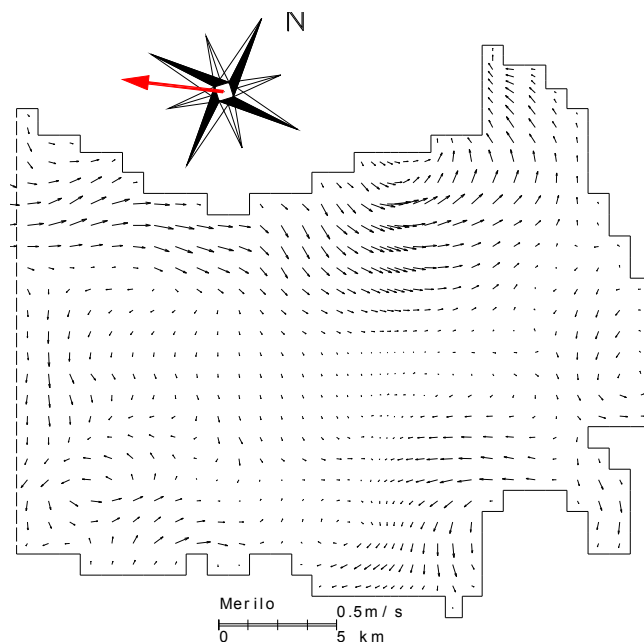
Slika 9: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345 \text{ m}^3/\text{s}$)



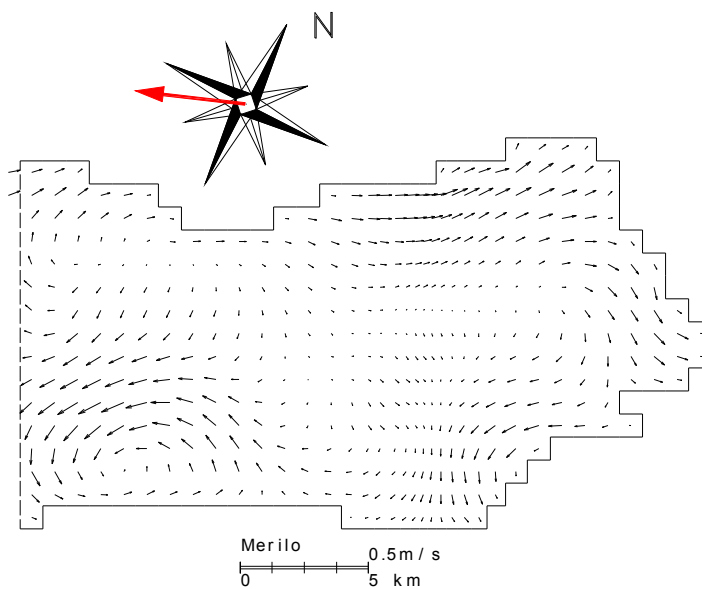
Slika 10: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 1 - 3. dan (pretok 1371 m³/s)



Slika 11: Hitrostno polje na globini 6,5 m (sloj 20); sekvenca 1 - 3. dan (pretok 1371 m³/s)

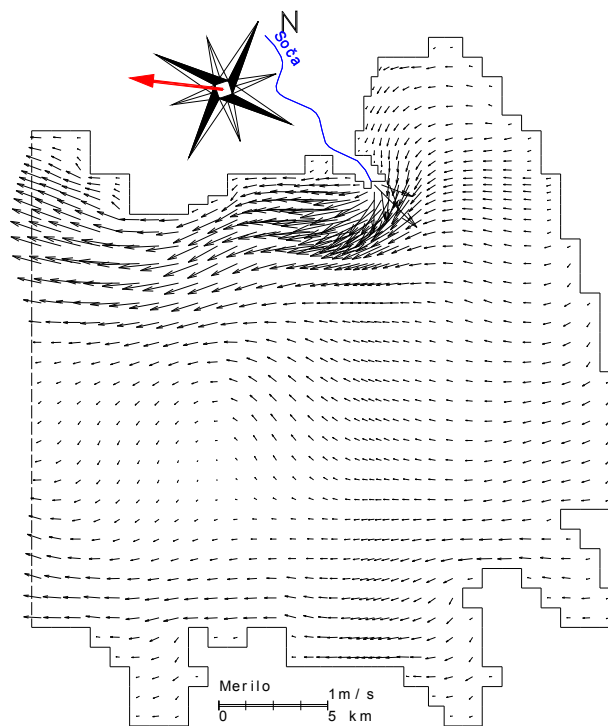


Slika 12: Hitrostno polje na globini 10,5 m (sloj 16); sekvenca 1 - 3. dan (pretok 1371 m³/s)



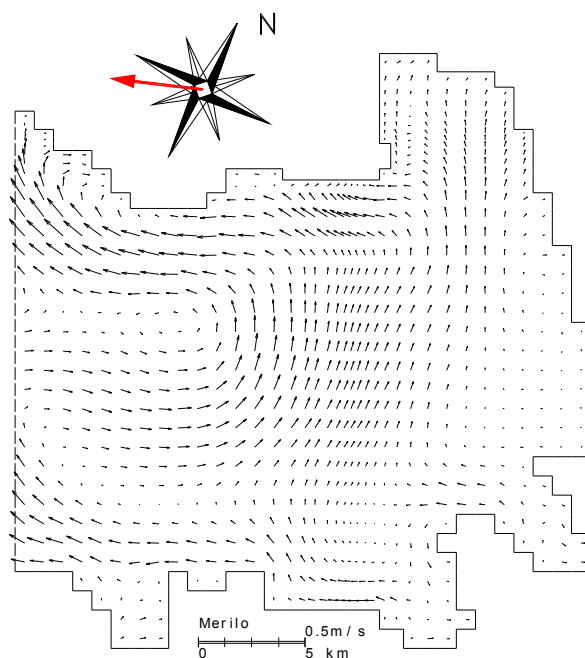
Slika 13: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 1 - 3. dan (pretok 1371 m³/s)

- Sekvenca 2: jesenska sekvenca, kjer upoštevamo novembrski maksimum trajanja burje (NE), ki skoraj točno sovpada z maksimumom hitrosti, traja 10 dni in hitrost vetra znaša 6,2 m/s. Prikazana so hitrostna polja po 48 urah.

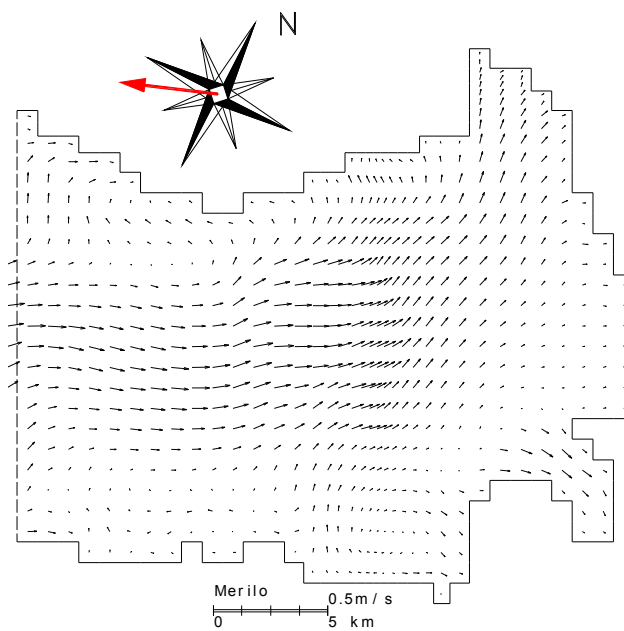


Slika 14: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 2

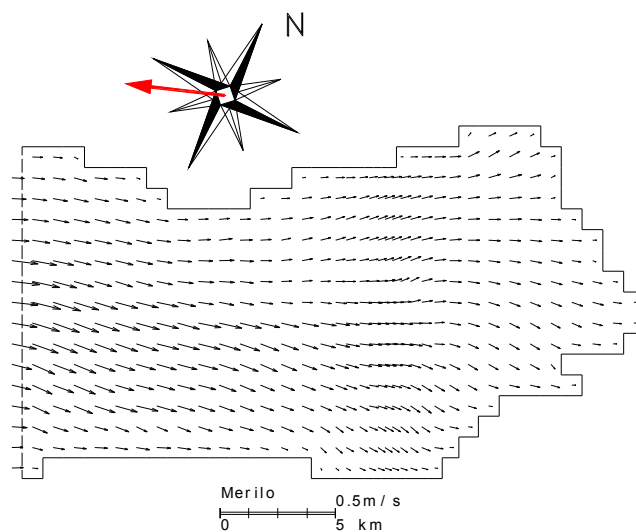
Iz slike hitrostnega polja v površinskem sloju (slika 14) je razvidno, da so vektorji hitrosti v površinskem sloju večinoma obrnjeni v smeri vetra, saj veter prek strižnih napetosti potegne za sabo celoten površinski sloj vode. Voda na površini izteka iz zaliva, zaradi kontinuitete pa se ob dnu ustvari tok, ki prinaša vodo v zaliv. Ob vzhodni obali se pojavi t.i. "upwelling". Pojav je dobro viden tudi na slikah koncentracij (slika 48).



Slika 15: Hitrostno polje na globini 6,5 m (sloj 20); sekvenca 2

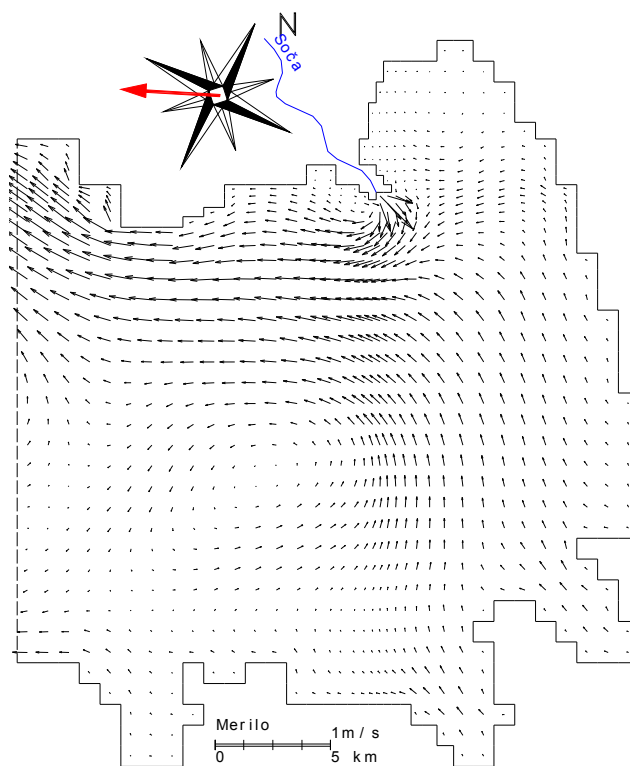


Slika 16: Hitrostno polje na globini 10,5 m (sloj 16); sekvenca 2

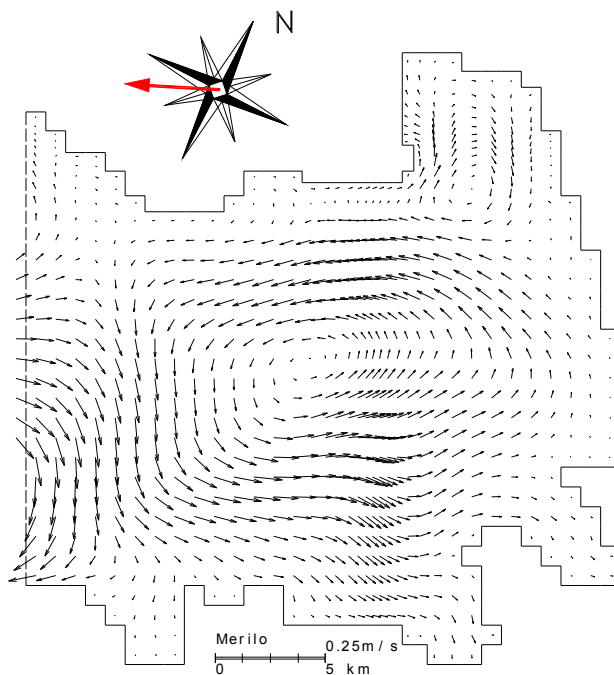


Slika 17: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 2

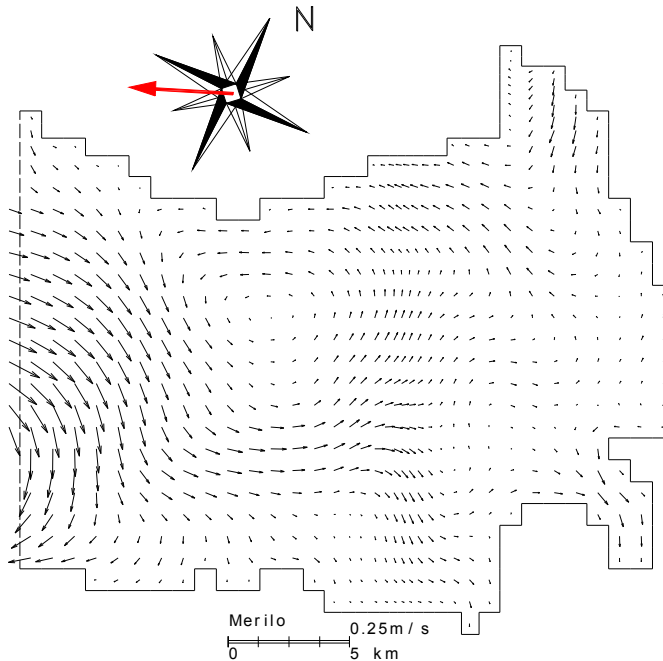
- Sekvenca 4: zimska sekvenca, s tipičnimi zimskimi podatki



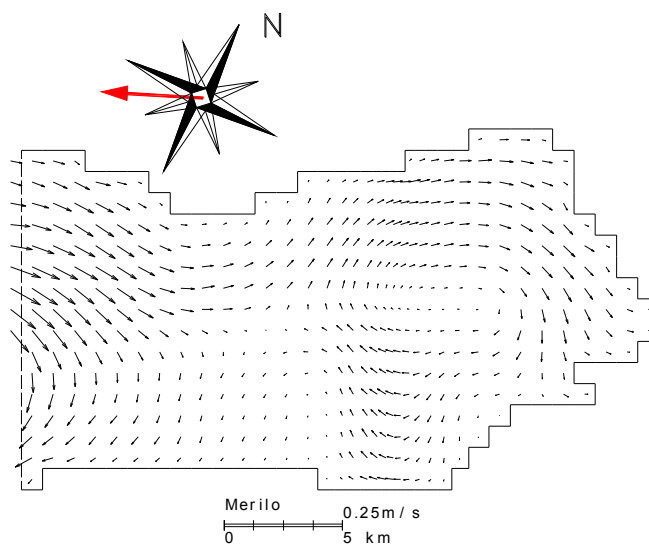
Slika 18: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 4



Slika 19: Hitrostno polje na globini 6,5m (sloj 20); sekvenca 4

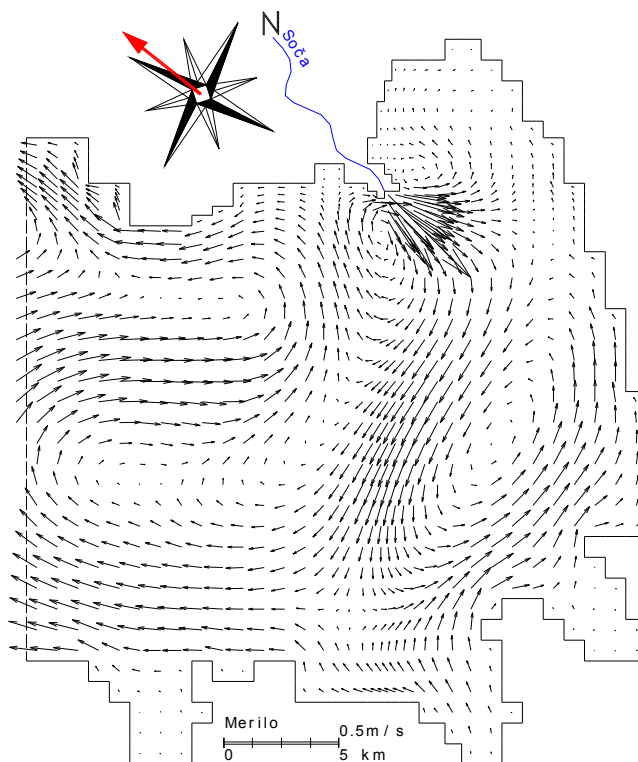


Slika 20: Hitrostno polje na globini 10,5m (sloj 16); sekvenca 4

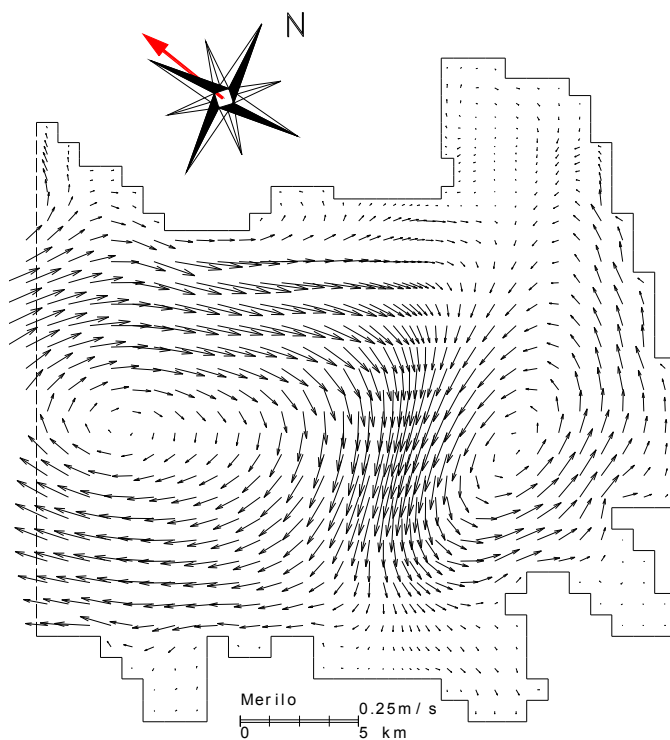


Slika 21: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 4

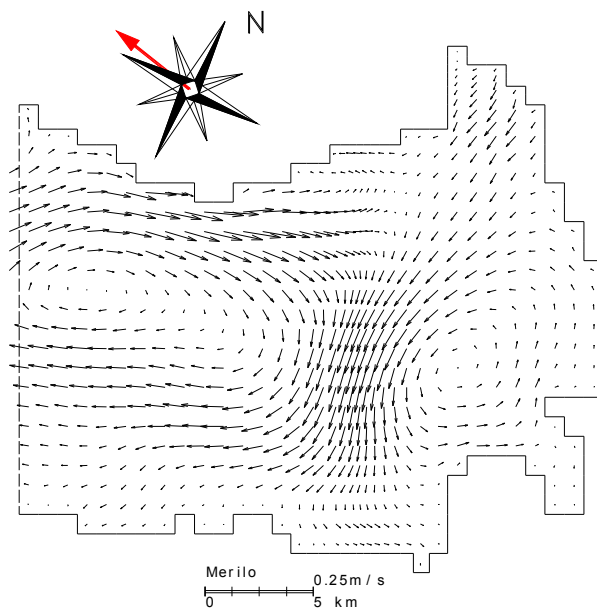
- Sekvenca 7: spomladanska sekvenca, kjer so vhodni podatki tipične pomladne razmere



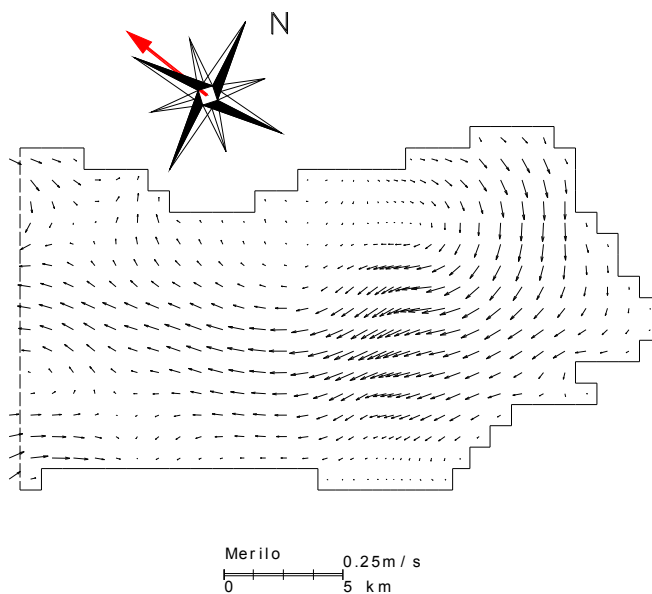
Slika 22: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 7



Slika 23: Hitrostno polje na globini 6,5m (sloj 20); sekvenca 7

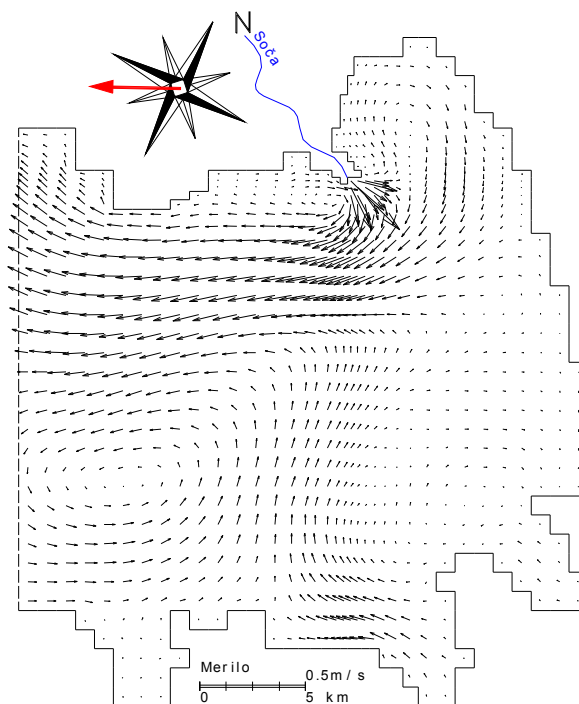


Slika 24: Hitrostno polje na globini 10,5m (sloj 16); sekvenca 7

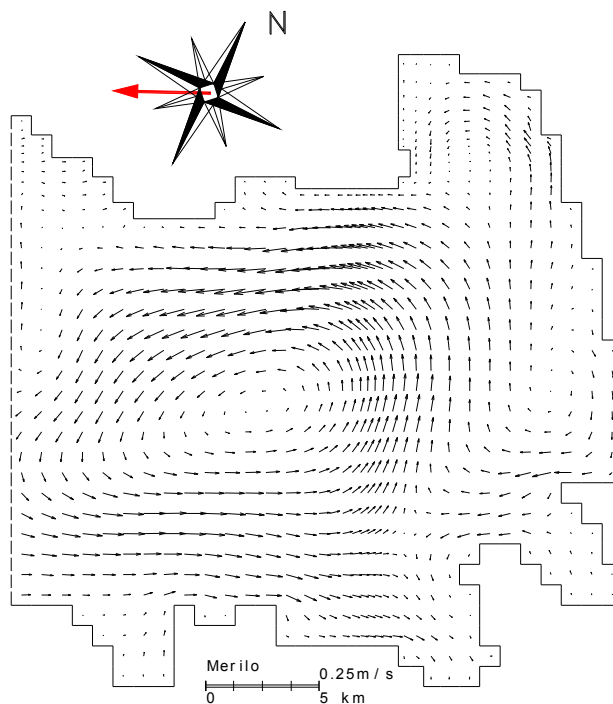


Slika 25: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 7

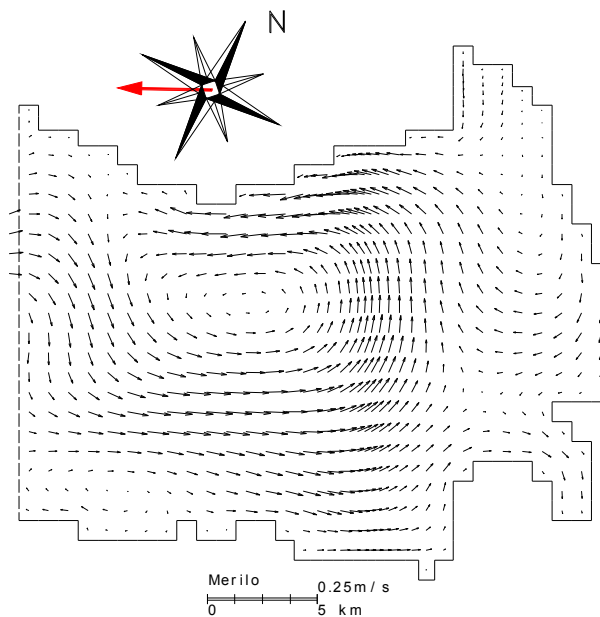
- Sekvenca 10: poletna sekvenca, kjer kot vhodni parametri nastopajo tipične sezonske - poletne razmere



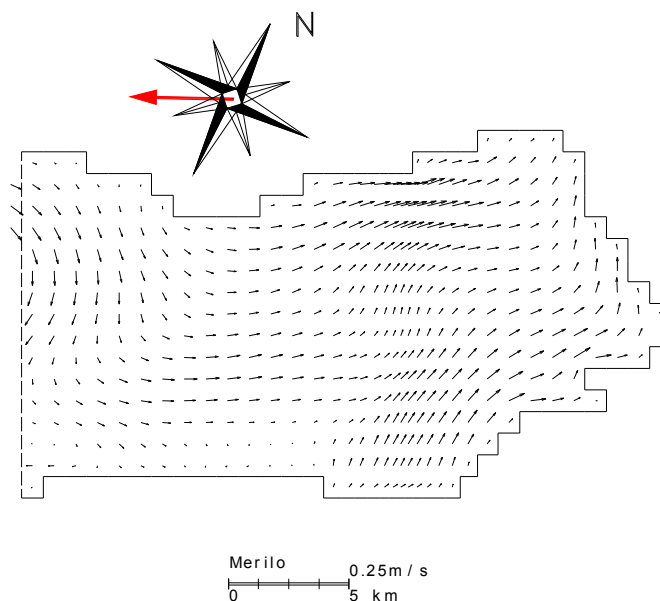
Slika 26: Hitrostno polje v površinskem sloju (sloj 26); sekvenca 10



Slika 27: Hitrostno polje na globini 6,5m (sloj 20); sekvenca 10



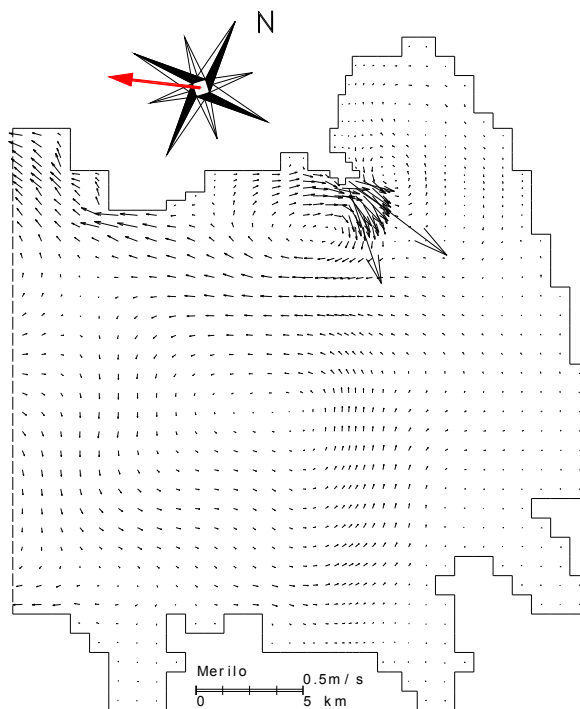
Slika 28: Hitrostno polje na globini 10,5m (sloj 16); sekvenca 10



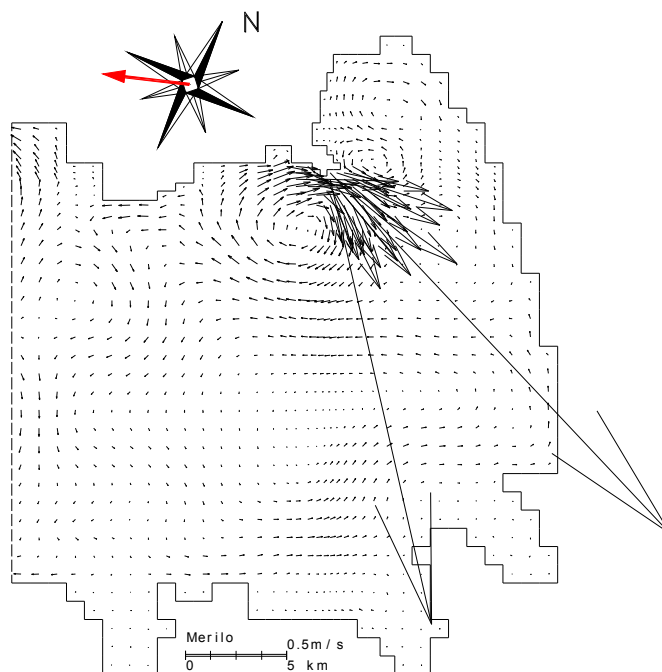
Slika 29: Hitrostno polje na globini 16,5m (sloj 10); sekvenca 10

Za boljši prikaz značilnega hitrostnega polja na definicijskem območju so prikazane tudi slike srednjih hitrosti za posamezne sekvence, iz katerih je vidno značilno gibanje vode povprečeno po globini. Na podlagi dosedanjih raziskav je znano, da je tako v Tržaškem zalivu, kot tudi v Jadranskem morju prevladujoča rezidualna cirkulacija ciklonalne (protiurne) smeri. Tok priteka v zaliv ob hrvaški obali navzgor in odteka s tokom JV smeri ob italijanski obali navzdol, proti Otrantskim vratom (Rozman, 2002).

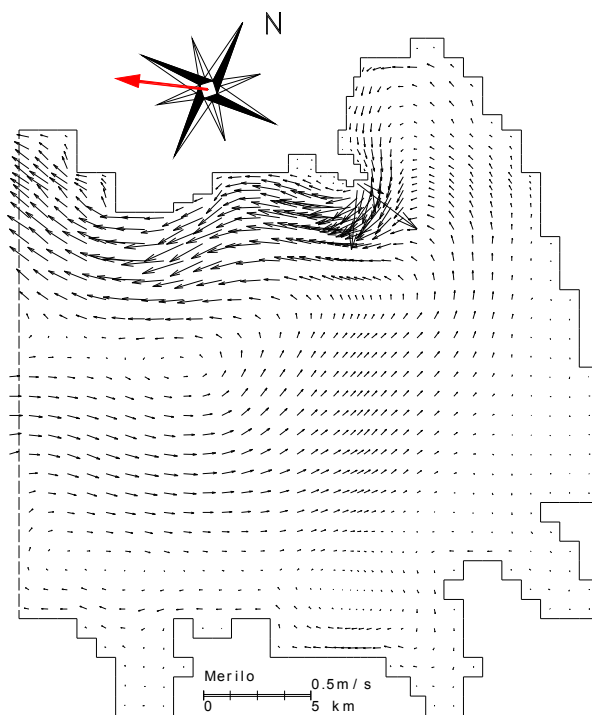
V sekvencah z višjimi pretoki Soče so močno povečane hitrosti ob vtoku, v smeri iz katere priteče Soča. Pri sekvencah, kjer imamo vložke močnega vetra (sekvenca 2) in maksimalnega pretoka Soče (sekvenca 1), je vidno značilno gibanje vode, saj se močno spremenijo velikosti srednjih hitrosti, poudarjeno pa je tudi gibanje v določeni smeri. Prav tako je na sliki 32, kjer je prikazana sekvenca 2, vidno izrazito povečanje hitrosti v smeri vetra.



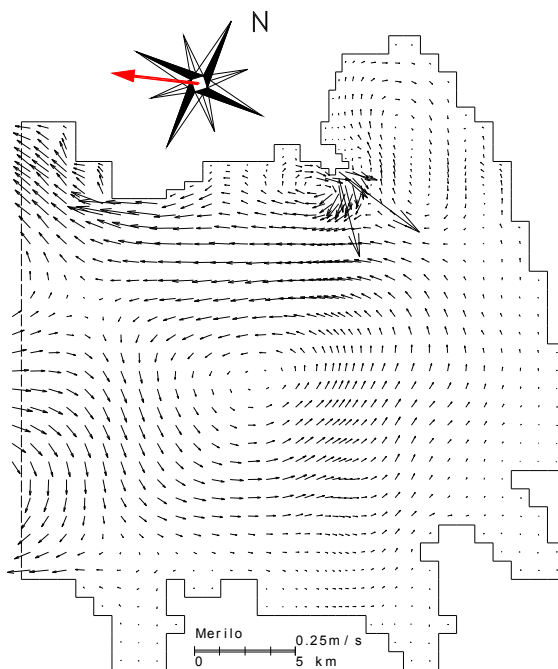
Slika 30: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 1 - 1. dan (pretok $345 \text{ m}^3/\text{s}$)



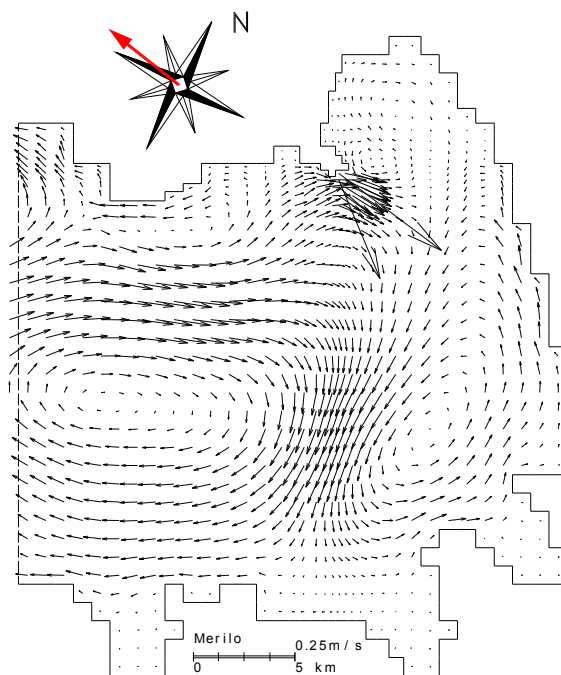
Slika 31: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 1 - 3. dan (pretok $1371 \text{ m}^3/\text{s}$)



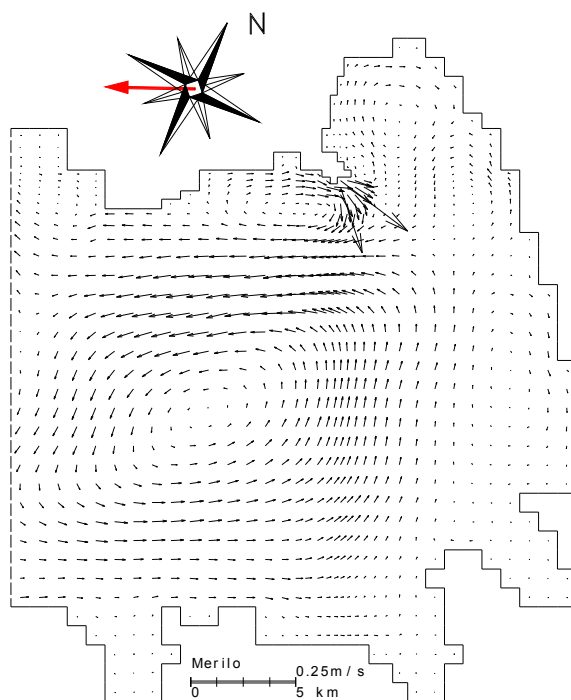
Slika 32: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 2



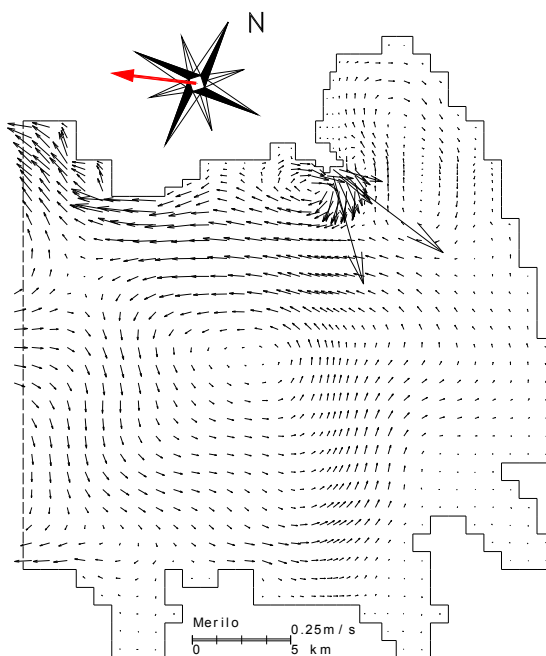
Slika 33: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 4



Slika 34: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 7



Slika 35: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 10



Slika 36: Porazdelitev srednjih hitrosti; sekvenca 11

4.3.2.2 Primerjava izmenjave živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu, izračunane z modelom PCFLOW3D in z ročnim računom

Kot rezultat simulacij narejenih z modelom PCFLOW3D smo za posamezne sekvence dobili količino izmenjanega živega srebra med vodo in zrakom, kar je podano v preglednici 27. Vidno je, da je skupna količina živega srebra, ki se v Tržaškem zalivu letno izmenja med vodo in zrakom, 77.89 kg. Ta količina predstavlja dobro polovico količine, ki smo jo v poglavju 3 izračunali s pomočjo ročnega računa, in znaša 133,37 kg. V preglednici 28, kjer so podane sezonske vrednosti izmenjave za obe metodi računa pa lahko vidimo, da je največja razlika v poletnih razmerah (faktor 2,5), sicer pa je ujemanje rezultatov zadovoljivo.

Preglednica 27: Količina izmenjanega živega srebra za posamezne sekvence, izračunane z modelom PCFLOW3D

Sekvenca	Sezona	Izmenjava
		[kg]
S1	jesen	0,93
S2	jesen	2,21
S3	jesen	6,96
S4	zima	9,82
S5	zima	2,61
S6	zima	7,04
S7	pomlad	6,82
S8	pomlad	1,40
S9	pomlad	9,24
S10	poletje	20,08
S11	jesen	10,78
Skupno		77,89

Preglednica 28: Primerjava sezonskih vrednosti izmenjave izračunanih z modelom PCFLOW3D in z ročnim računom

Sezona	Izmenjava - PCFLOW3D	Izmenjava - Ročni račun
	[kg]	[kg]
Zima	19,47	24,90
Pomlad	17,46	24,43
Poletje	20,08	53,65
Jesen	20,88	30,39
Skupno	77,89	133,37

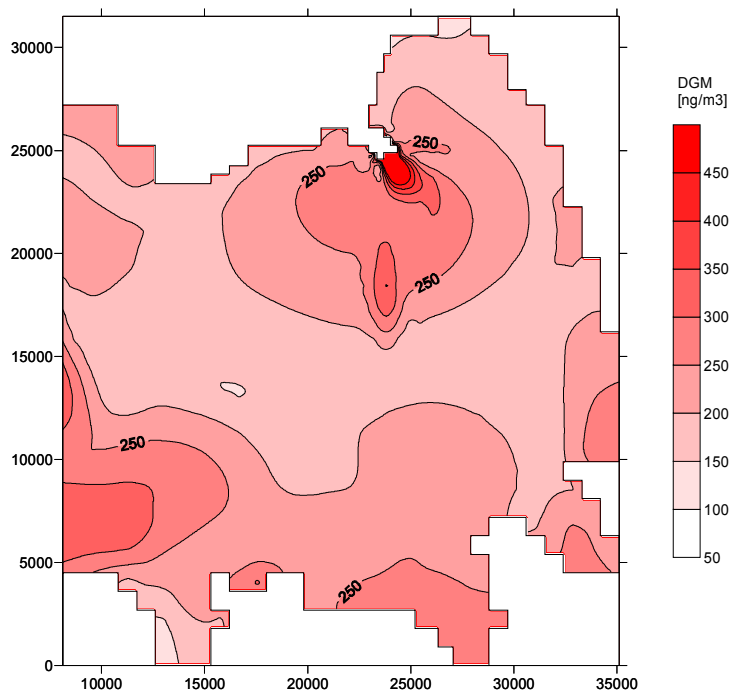
4.3.2.3 Koncentracije živega srebra

Kot rezultat simulacij biogeokemičnega modula modela PCFLOW3D, smo dobili tako porazdelitev koncentracij DGM v površinskem sloju Tržaškega zaliva povprečenih prek

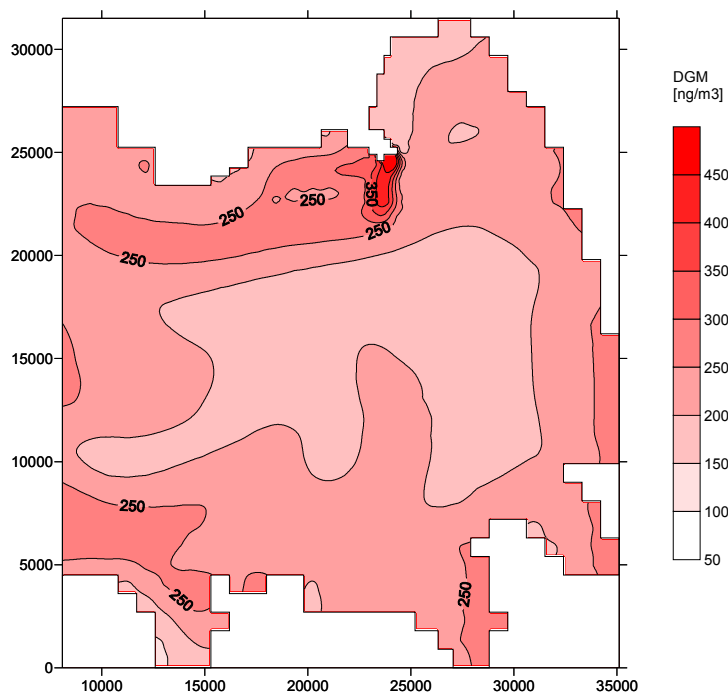
posamezne sekvence, kot tudi koncentracije različnih zvrsti živega srebra (RHg, MMHg in DGM) v posameznem sloju v različnih časovnih korakih. Najpomembnejši rezultat predstavljajo koncentracije DGM, saj s pomočjo le-teh po enačbi (2.24) izračunamo izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom.

Prikazane so slike povprečnih koncentracij DGM za posamezno sekvenco v površinskem sloju, iz katerih je razvidna porazdelitev DGM po samem zalivu. Najvišje koncentracije so v bližini ustja reke Soče, saj le-ta prinese izdatno količino raztopljenega živega srebra v raztopljeni obliki (DGM in RHg, ki se z redukcijo spreminja v DGM), kar je razvidno tudi iz preglednice 19.

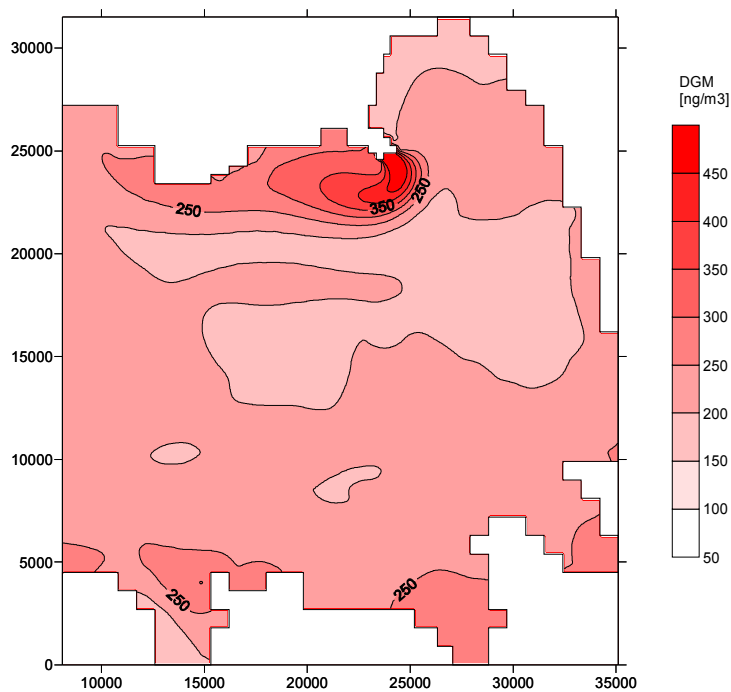
V nadaljevanju so prikazane slike porazdelitve povprečnih koncentracij DGM v površinskem sloju Tržaškega zaliva za posamezne sekvence, iz katerih je razvidna smiselna porazdelitev koncentracij v primerjavi s porazdelitvijo koncentracij celokupnega raztopljenega živega srebra v Žagar (1999).



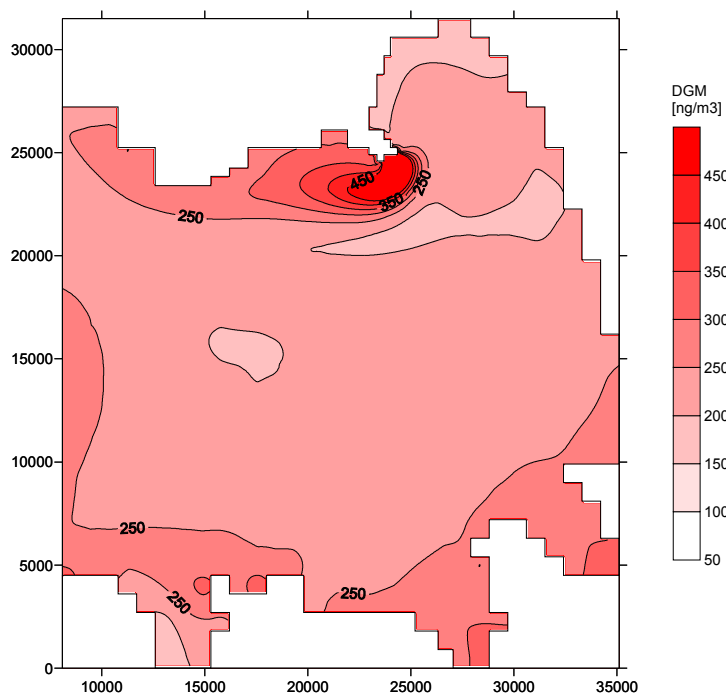
Slika 37: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 1 – 3. dan



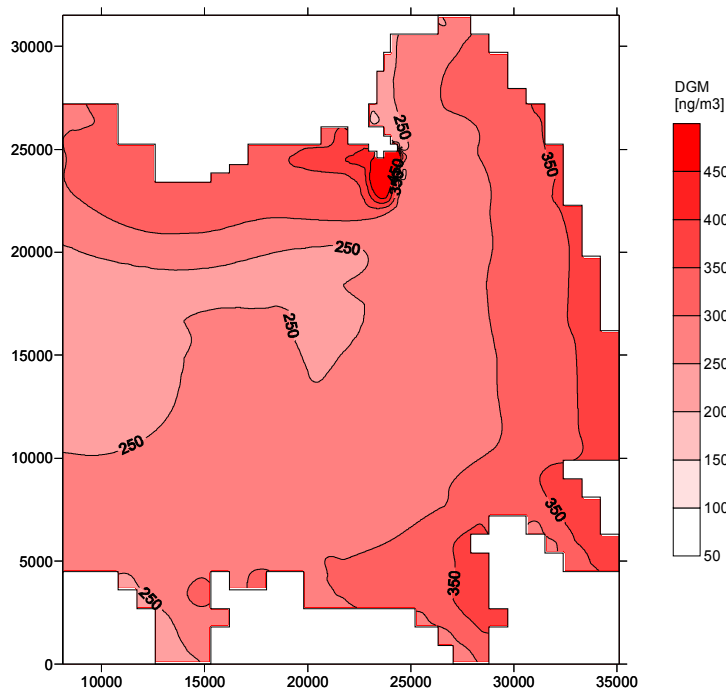
Slika 38: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 2



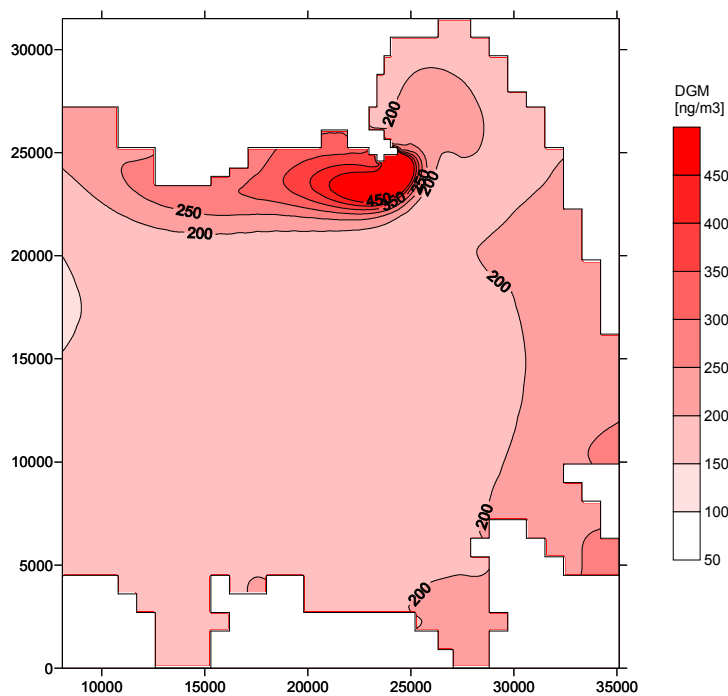
Slika 39: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 3



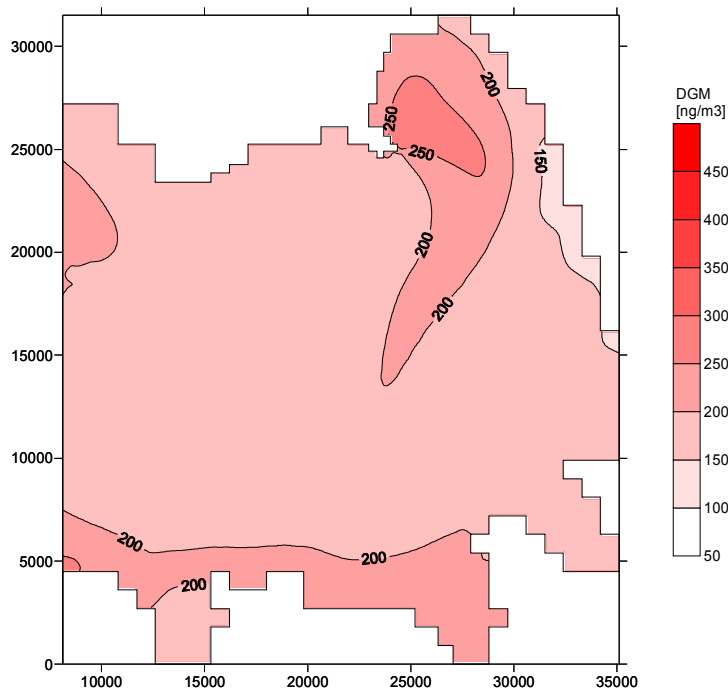
Slika 40: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 4



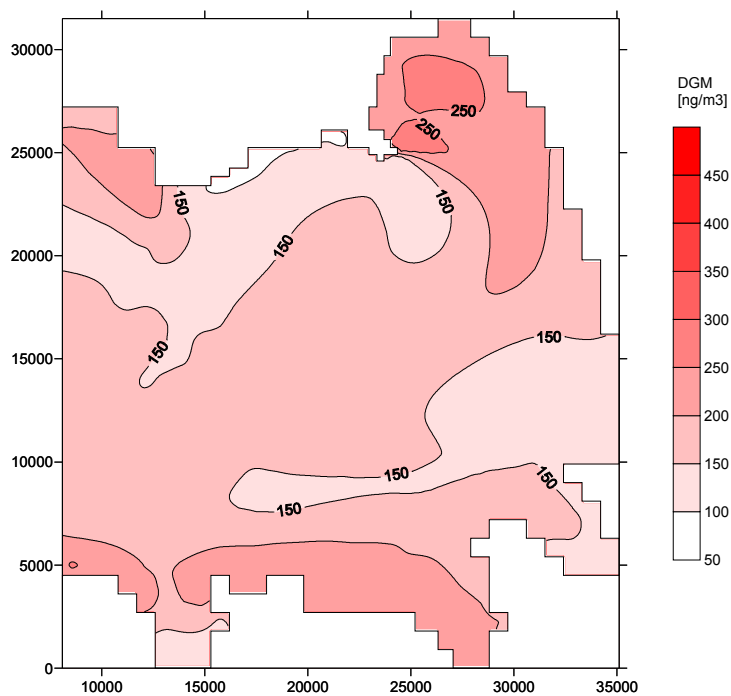
Slika 41: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 5



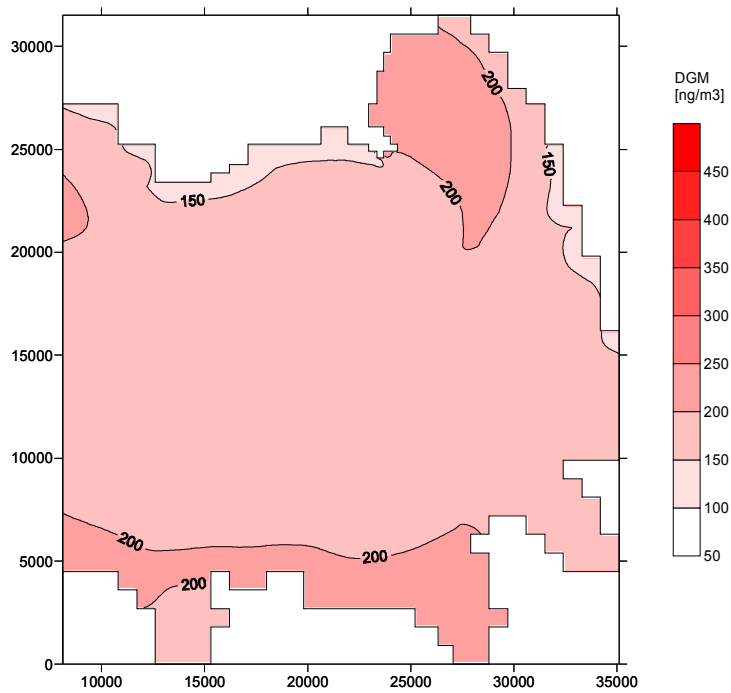
Slika 42: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 6



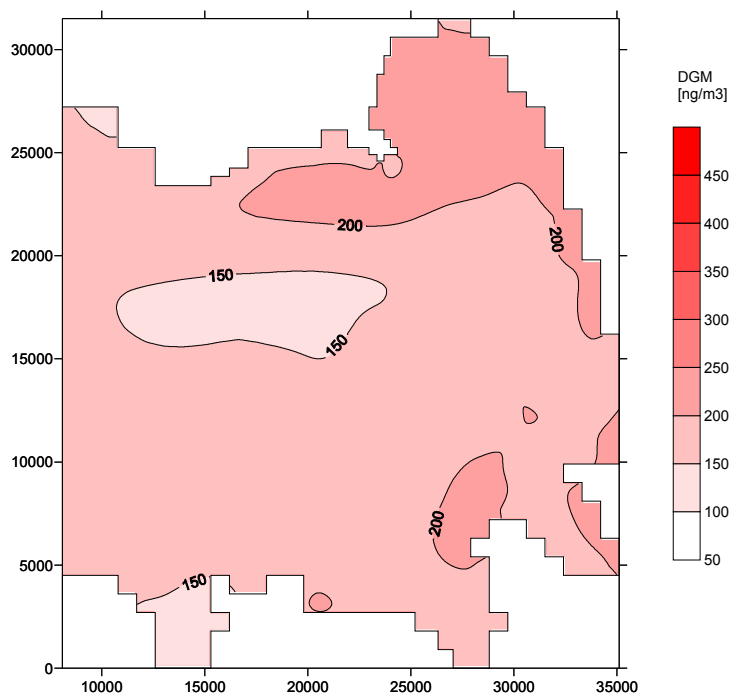
Slika 43: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 7



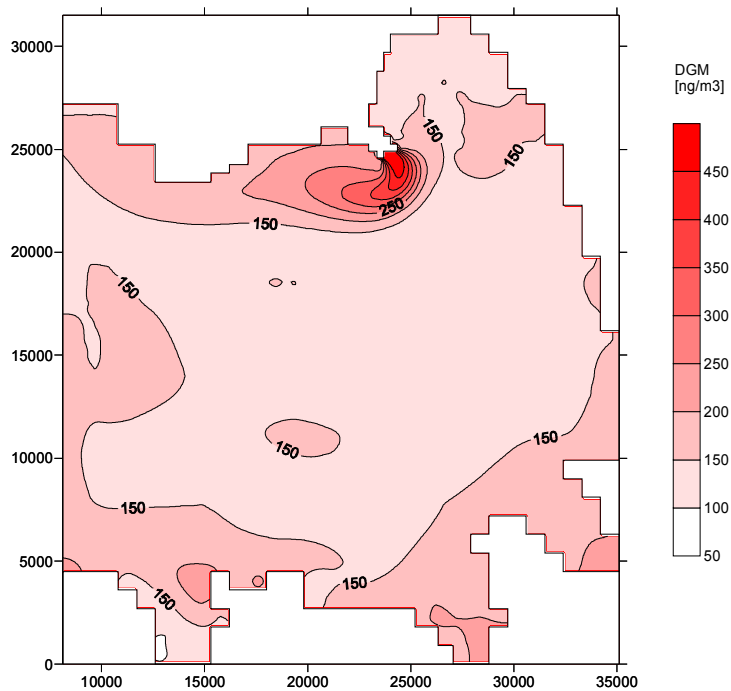
Slika 44: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 8



Slika 45: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 9



Slika 46: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 10



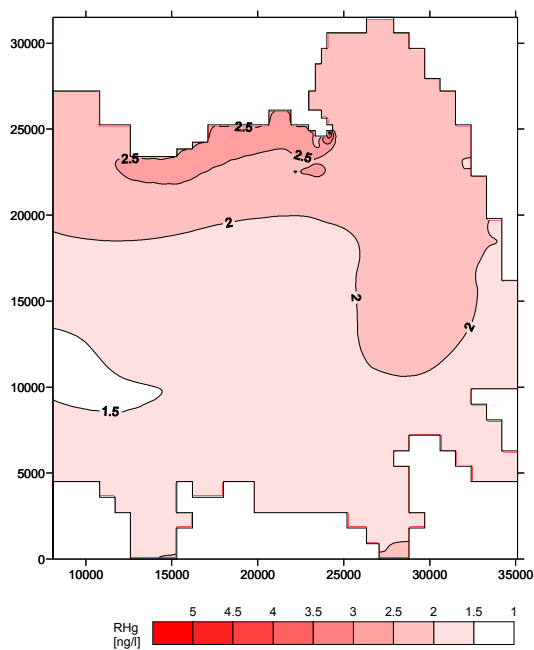
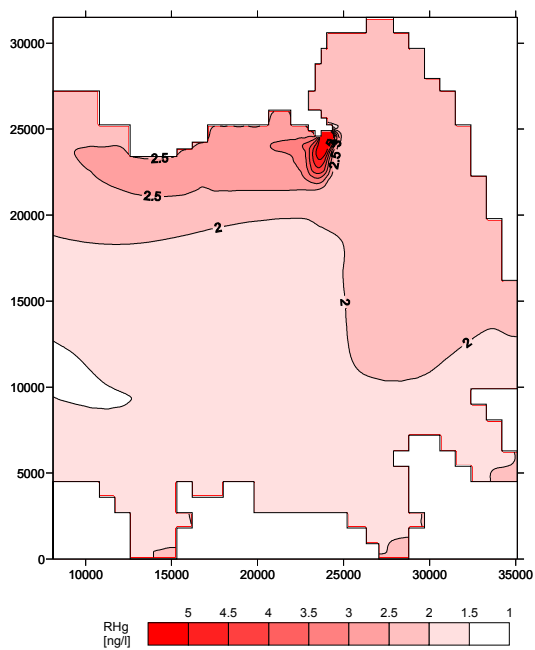
Slika 47: Povprečne koncentracije DGM v površinskem sloju; sekvenca 11

Iz rezultatov o povprečni vrednosti DGM v posameznem sloju posamezne sekvence smo izračunali še (prostorsko) povprečne vrednosti za celotno definicijsko območje. Te vrednosti so podane v preglednici 29 in ne odstopajo bistveno od podatkov meritev (poglavje 3.1.5).

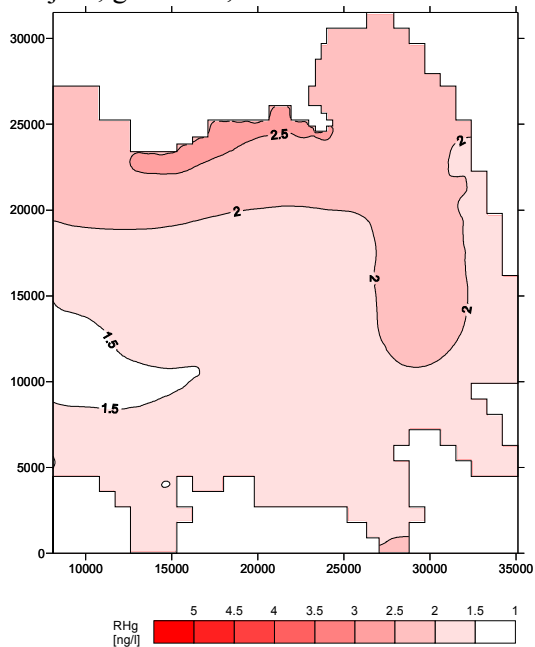
Preglednica 29: Povprečne koncentracije DGM za posamezne sekvence

Sekvenca	DGM [ng/m ³] oz. [pg/l]
S1	232,89
S2	221,68
S3	221,01
S4	242,55
S5	277,36
S6	199,96
S7	196,32
S8	171,26
S9	187,09
S10	177,03
S11	156,98

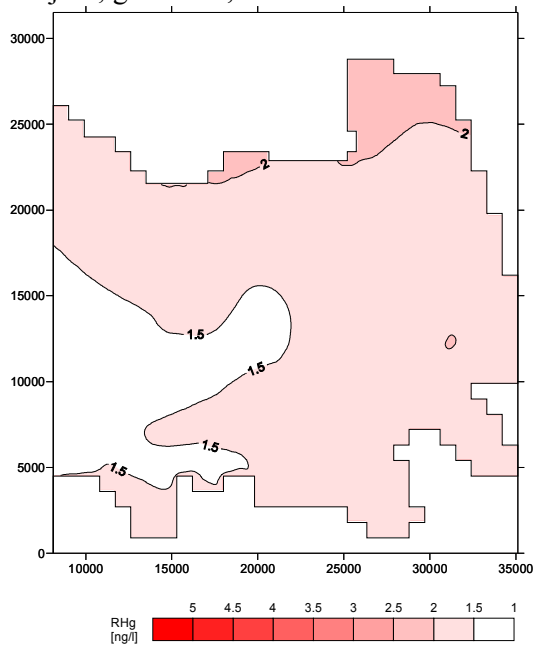
Kot rezultat simulacij smo v vseh časovnih korakih računa, izračunali tudi koncentracije preostalih dveh obravnavanih zvrsti živega srebra v posameznem sloju. V nadaljevanju prikazujemo porazdelitev koncentracij RHg in DGM, saj je ujemanje koncentracij MMHg v primerjavi z ostalima dvema slabše zaradi izredno kompliciranega procesa metilacije in demetilacije, ki nastopa na priobalnih območjih, kot je Tržaški zaliv. Na podlagi rezultatov simulacij podrobneje prikazujemo razporeditev koncentracij za sekvenco 2, (jesen z vložkom vetra), kjer je lepo vidno gibanje v odvisnosti od vetra (iztok na površini, vtok ob dnu in "upwelling" ob vzhodni obali), in sekvenco 10 (poletje), kjer so bile na voljo meritve. Prikazali smo koncentracije v zadnjem časovnem koraku, to je bil pri sekvenci 2 10. dan, pri sekvenci 10 pa 90. dan, v slojih 26, 25, 24, 20 16, 12 in 8. Iz rezultatov, ki so na slikah 48, 49, 50 in 51 je razvidno spreminjanje koncentracij po globini.



Sloj 26; globina 0,5 m

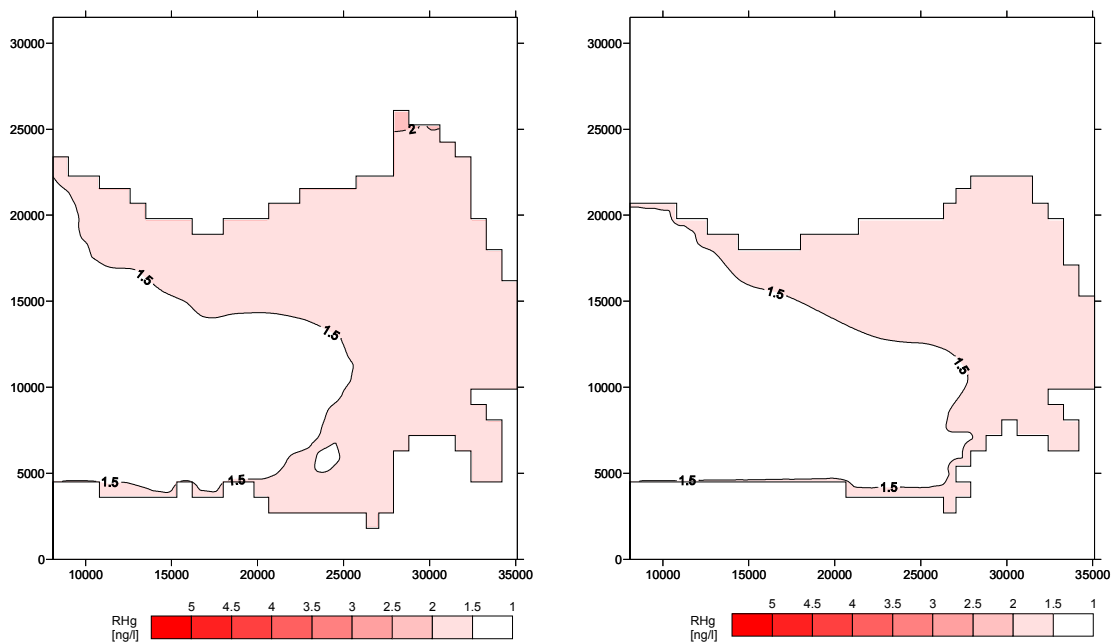


Sloj 25; globina 1,5 m

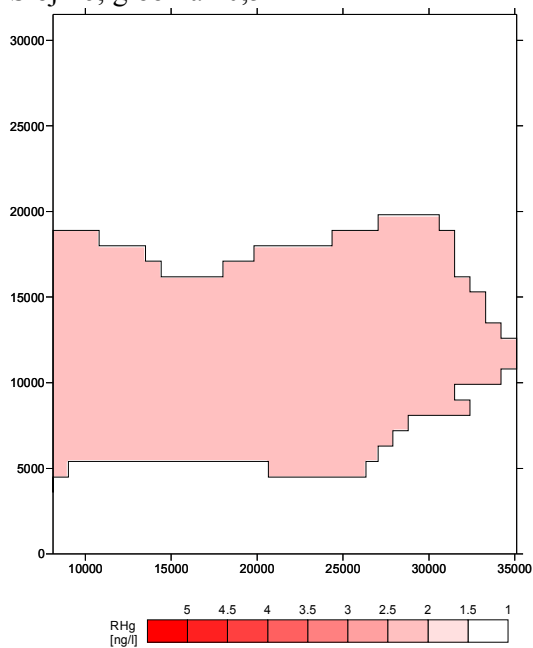


Sloj 24; globina 2,5 m

Sloj 20; globina 6,5 m



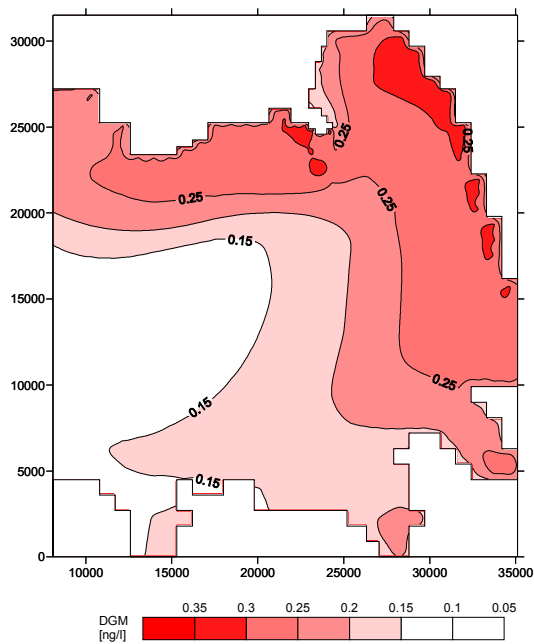
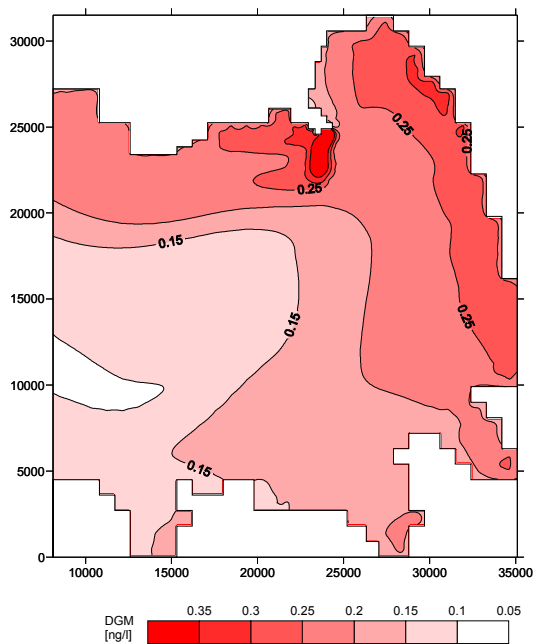
Sloj 16; globina 10,5 m



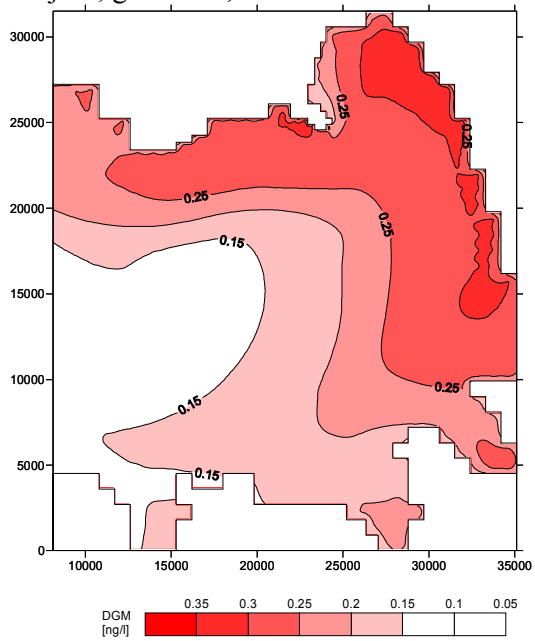
Sloj 12; globina 14,5 m

Sloj 8; globina 18,5 m

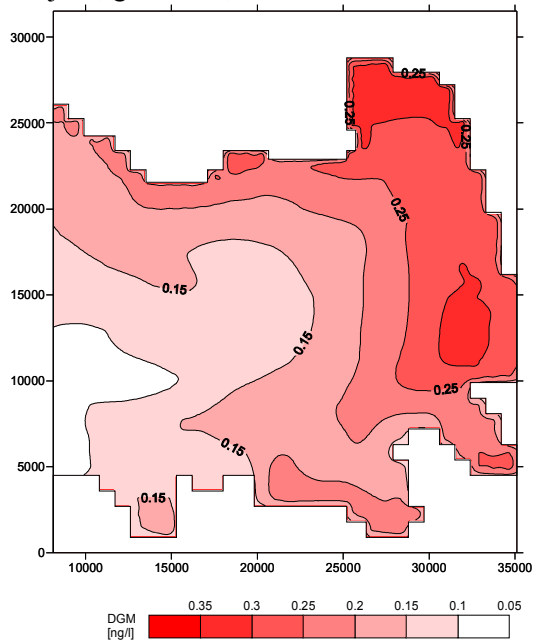
Slika 48: Koncentracije RHg po 10 dneh, v različnih slojih; sekvenca 2



Sloj 26; globina 0,5 m

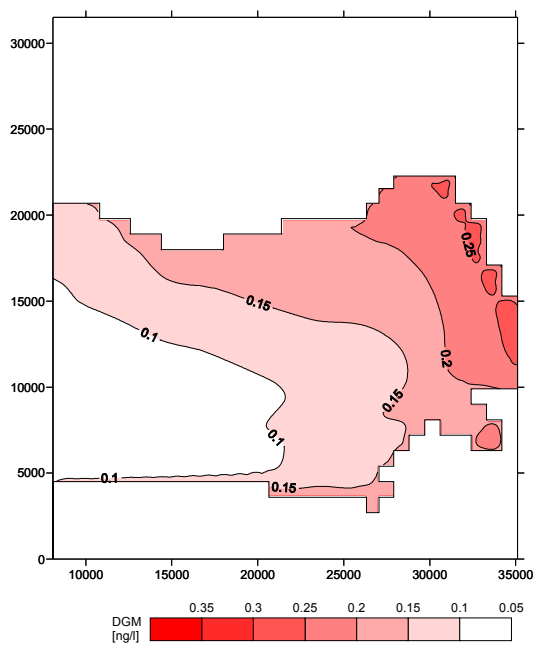
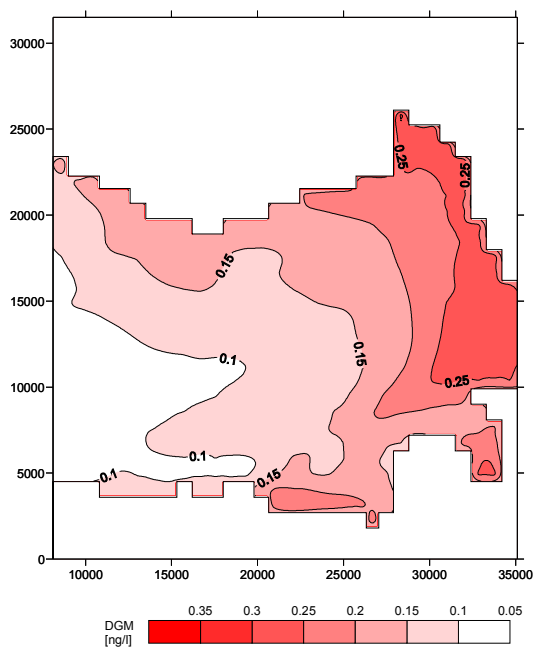


Sloj 25; globina 1,5 m



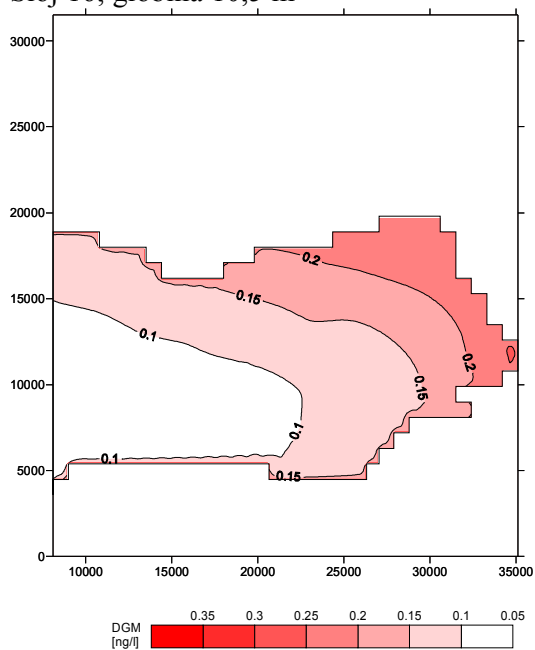
Sloj 24; globina 2,5 m

Sloj 20; globina 6,5 m



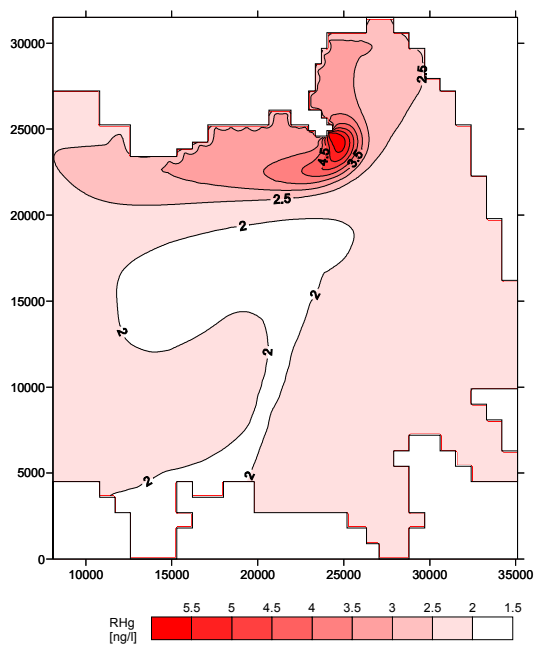
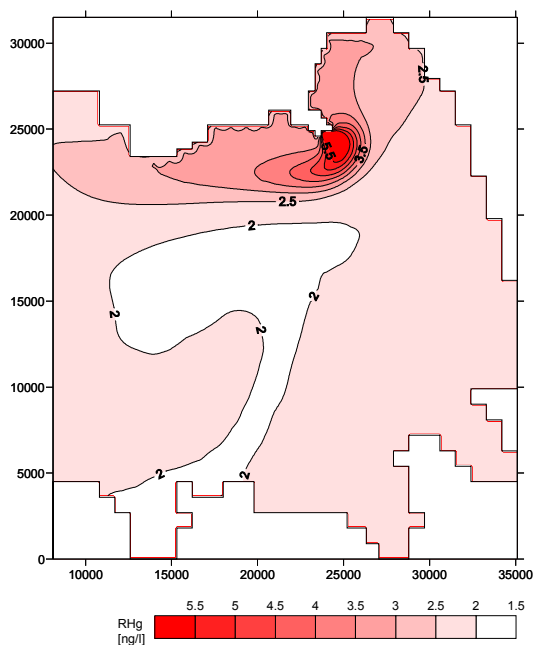
Sloj 16; globina 10,5 m

Sloj 12; globina 14,5 m

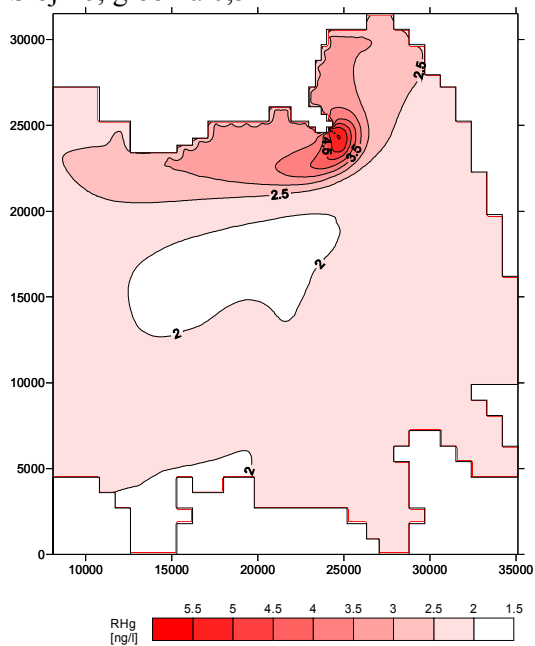


Sloj 8; globina 18,5 m

Slika 49: Koncentracije DGM po 10 dneh, v različnih slojih; sekvenca 2

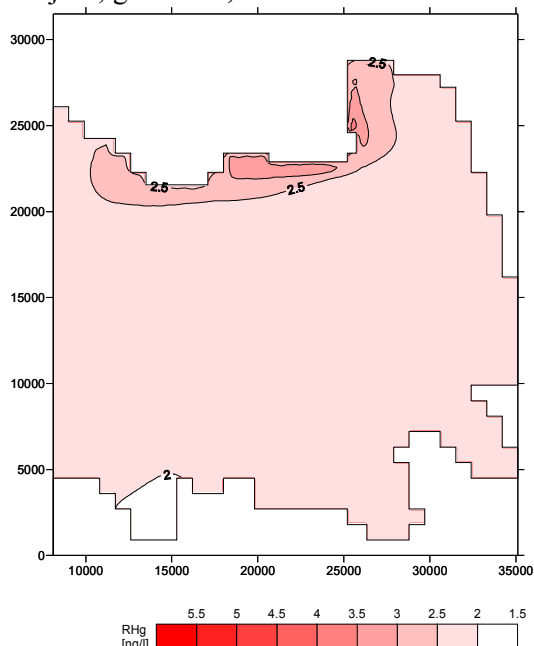


Sloj 26; globina 0,5 m

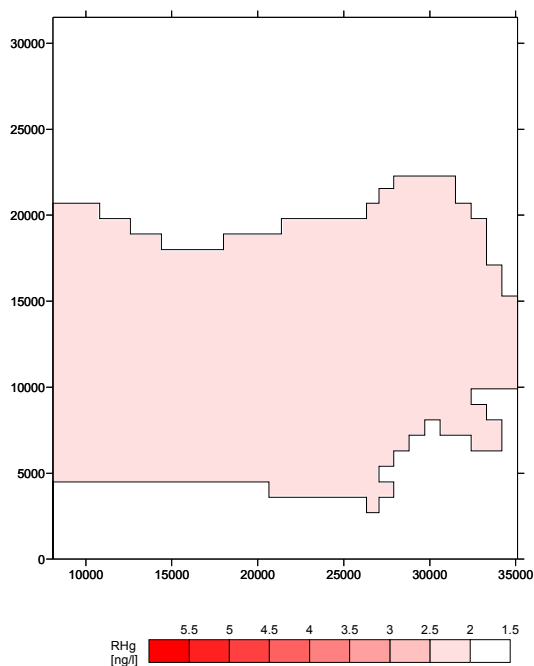
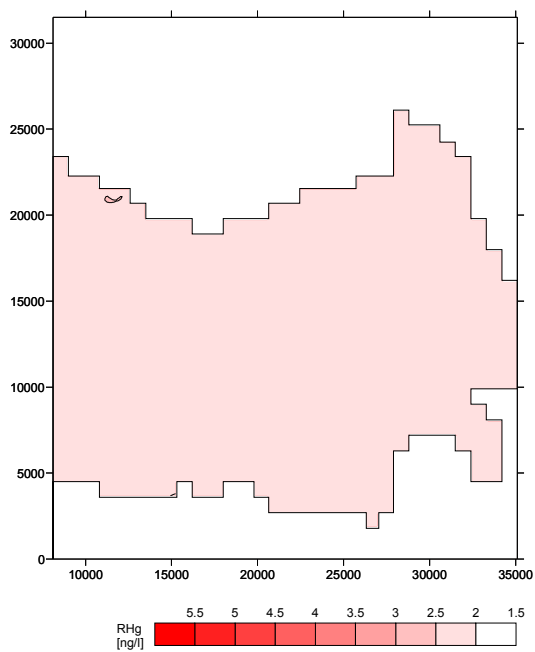


Sloj 24; globina 2,5 m

Sloj 25; globina 1,5 m

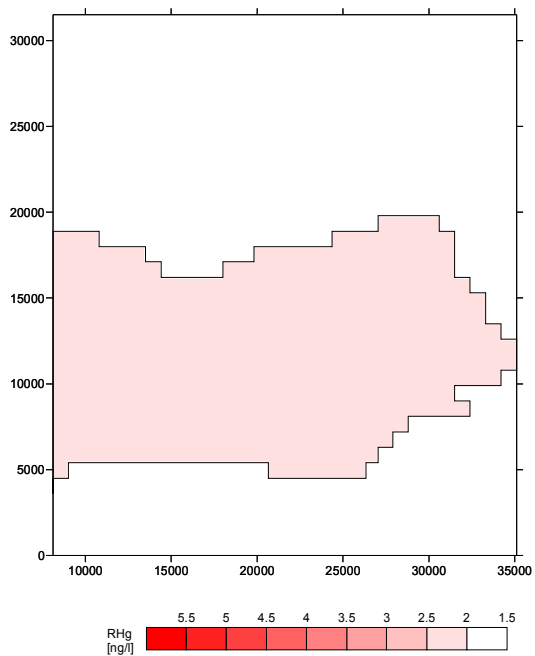


Sloj 20; globina 6,5 m



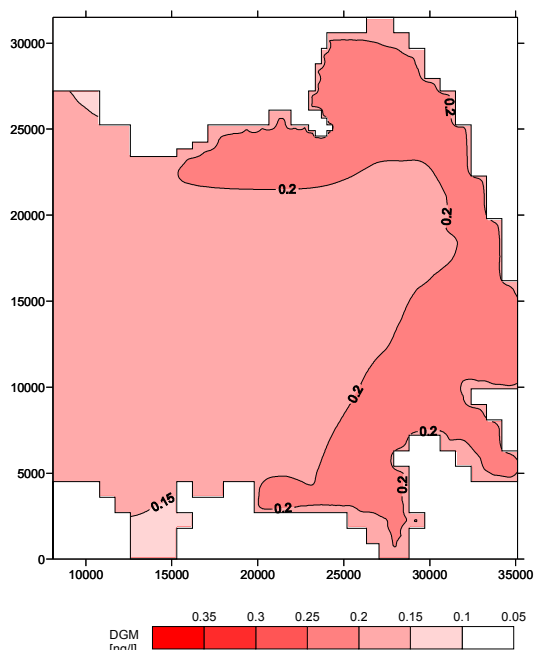
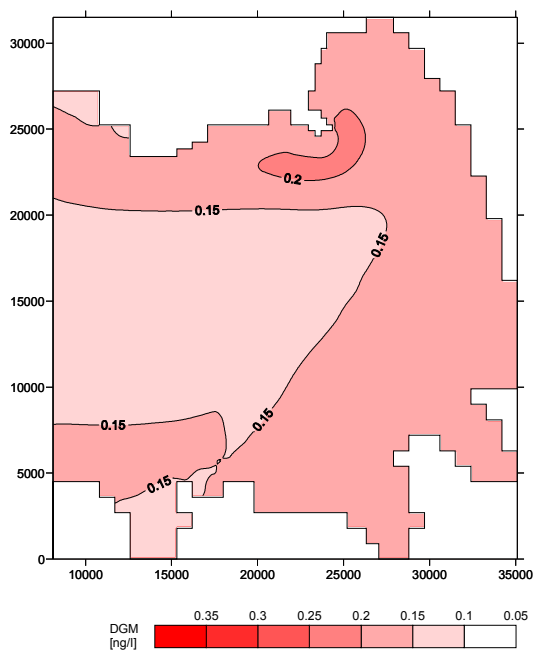
Sloj 16; globina 10,5 m

Sloj 12; globina 14,5 m



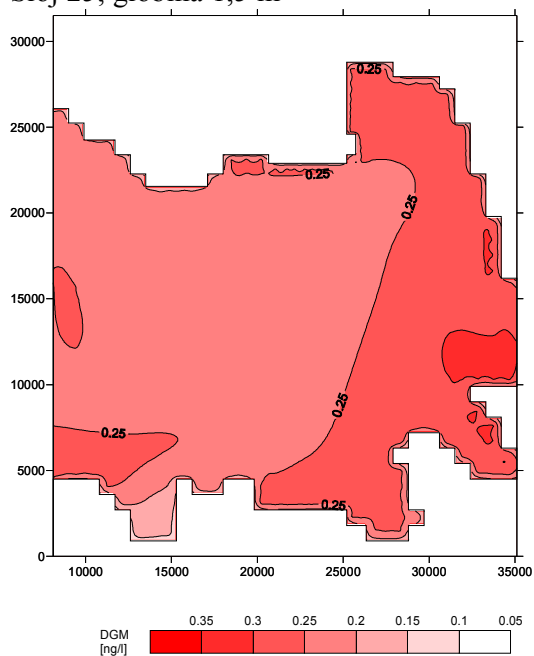
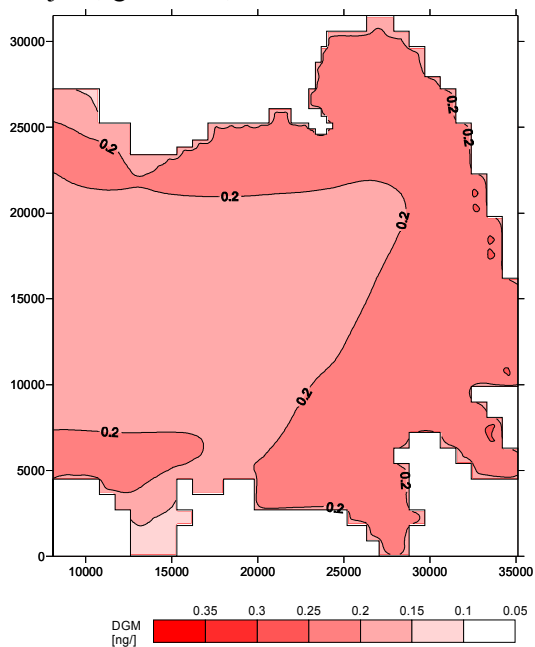
Sloj 8; globina 18,5 m

Slika 50: Koncentracije RHg po 90 dneh, v različnih slojih; sekvenca 10



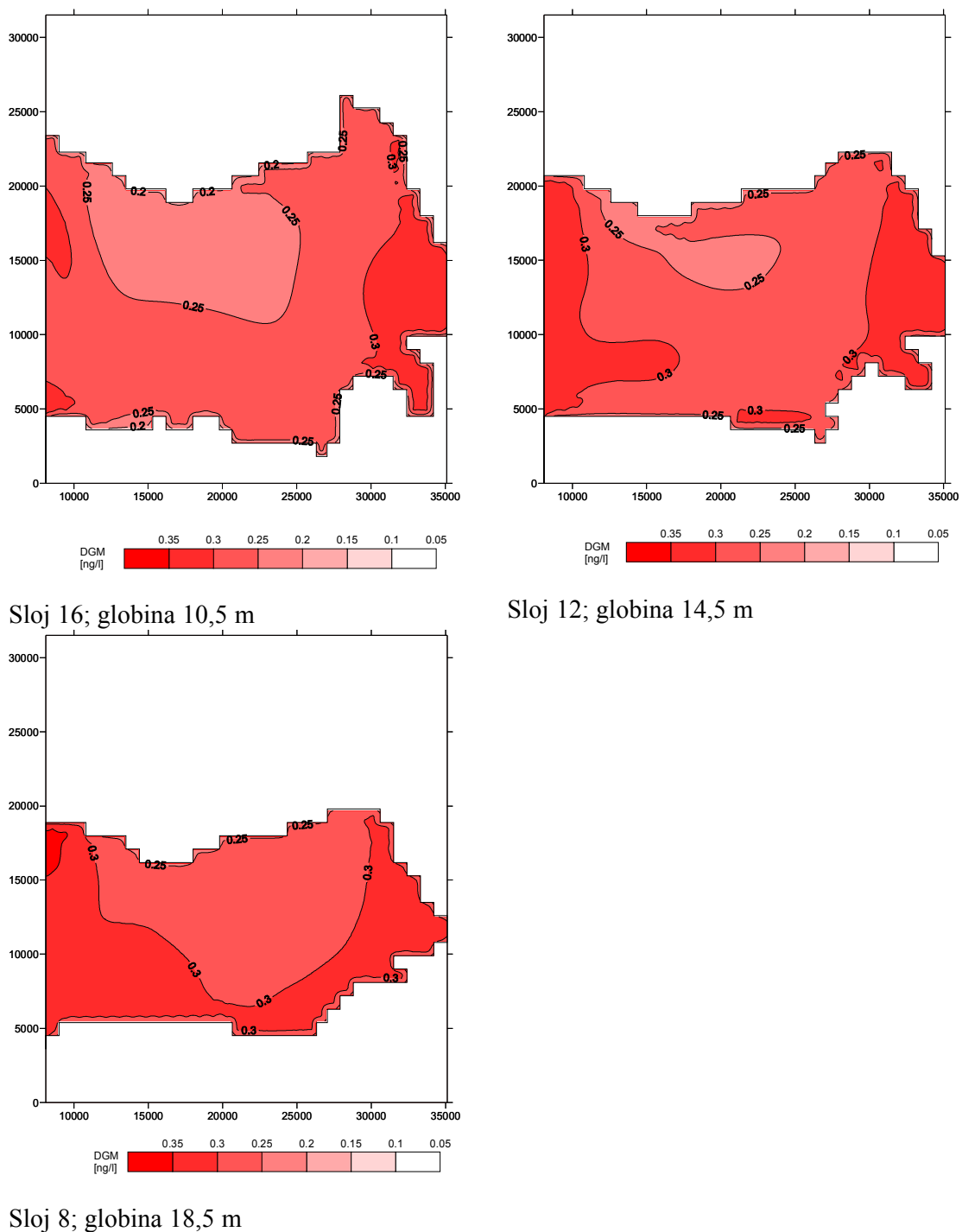
Sloj 26; globina 0,5 m

Sloj 25; globina 1,5 m

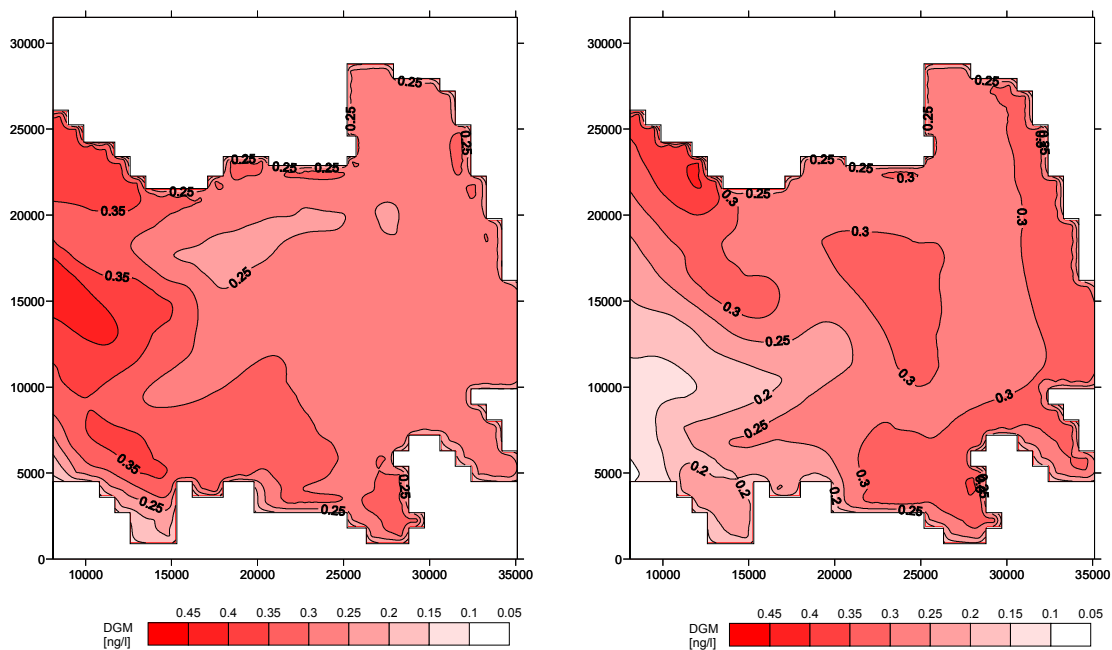


Sloj 24; globina 2,5 m

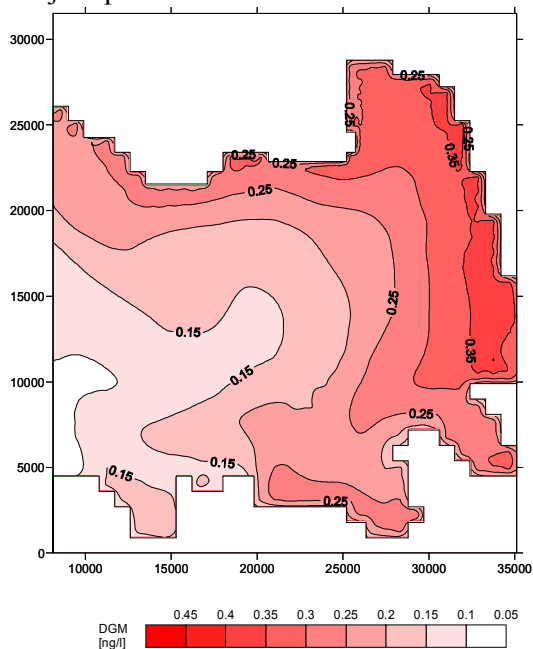
Sloj 20; globina 6,5 m



Slika 51: Koncentracije DGM po 90 dneh, v različnih slojih; sekvenca 10



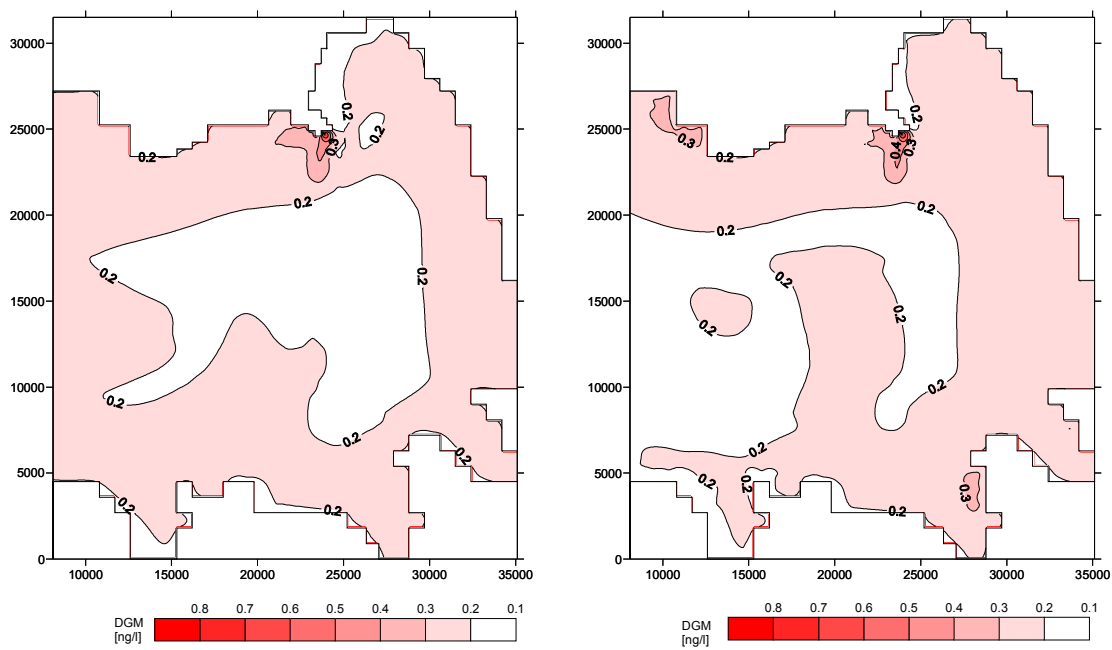
Sloj 20 po 1 dnevu



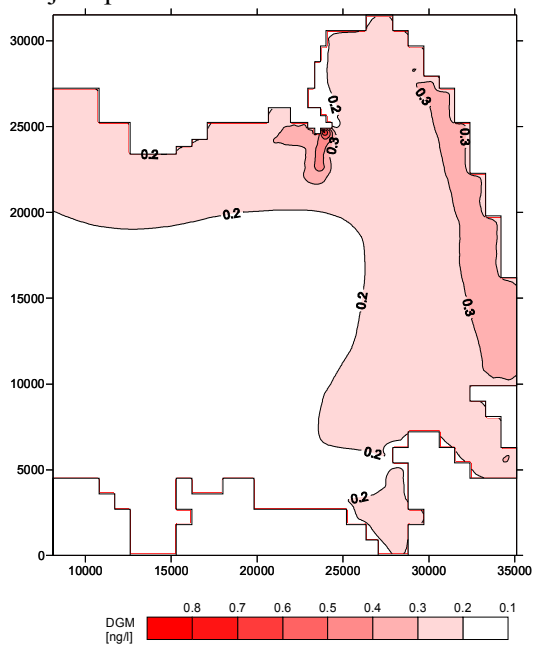
Sloj 20 po 4 dneh

Sloj 20 po 8 dneh

Slika 52: Koncentracije DGM v sloju 20; sekvenca 2



Sloj 26 po 1 dnevu



Sloj 26 po 4 dneh

Sloj 26 po 8 dneh

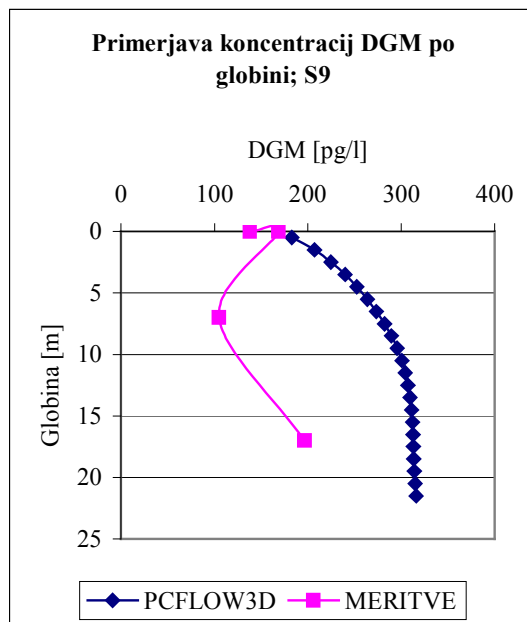
Slika 53: Koncentracije DGM v sloju 26; sekvenca 2

Poleg izrisa koncentracij po posameznih slojih v zadnjem časovnem koraku, smo želeli prikazati tudi spreminjanje koncentracij v istem sloju, v različnih časovnih korakih, saj je tudi na ta način lepo vidno spreminjanje koncentracij. Na slikah 52 in 53 je prikazano spreminjanje koncentracij sekvence 2, DGM v sloju 20 in 26, 2., 4. in 8. dan.

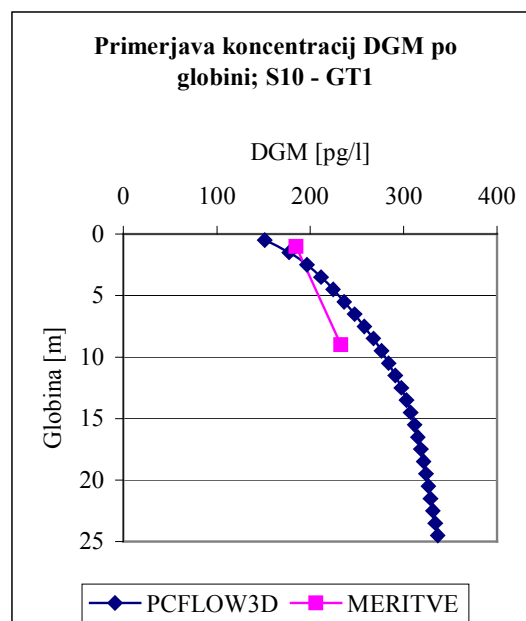
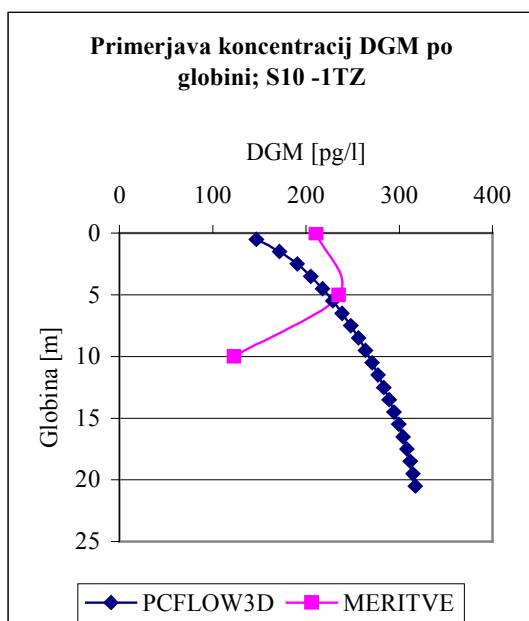
4.3.2.4 Primerjava izračunanih koncentracij različnih zvrsti živega srebra z meritvami

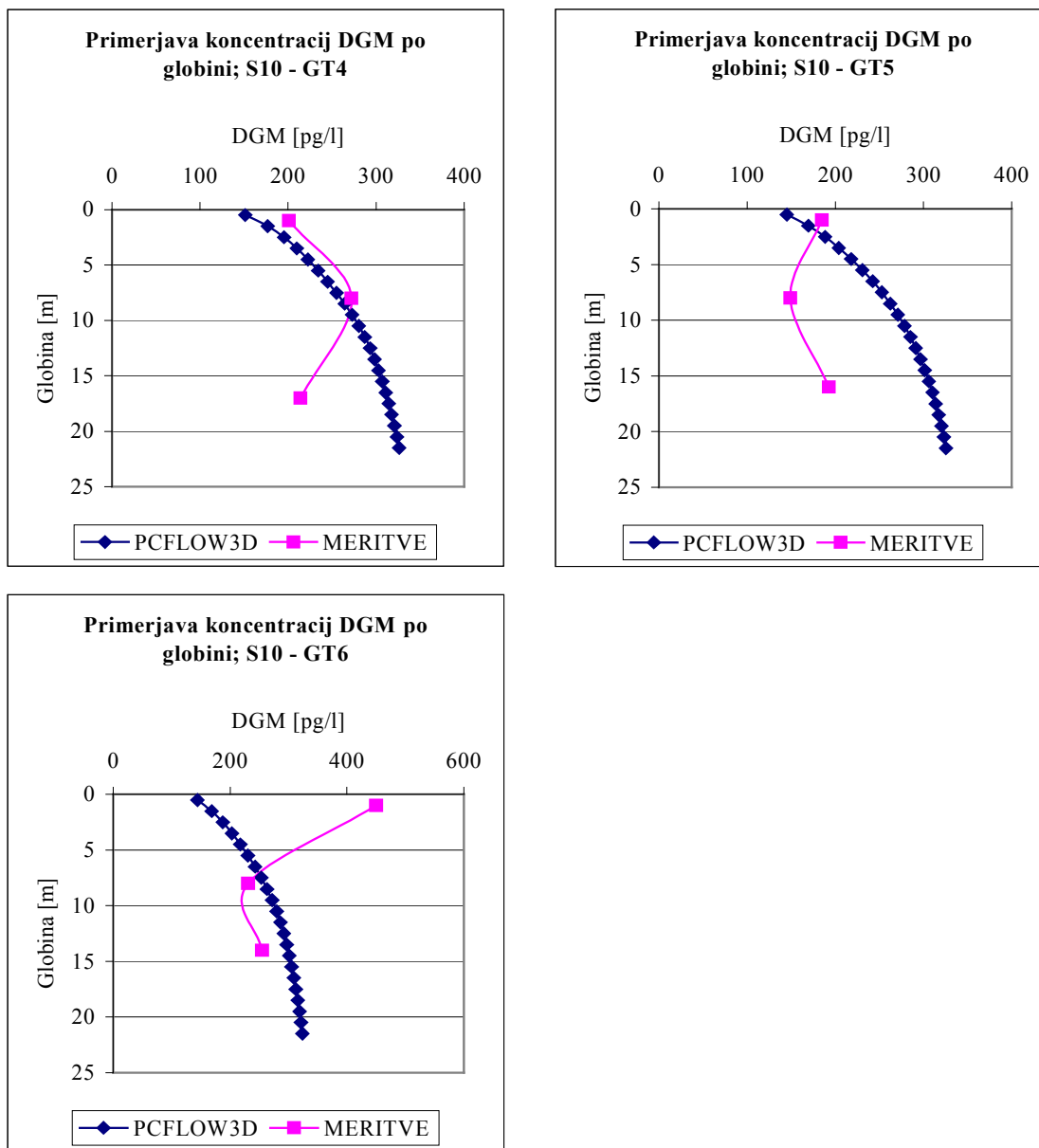
Poleg povprečnih koncentracij DGM smo kot rezultat simulacij, izvedenih z biogeokemičnim modulom, dobili tudi koncentracije vseh obravnavanih zvrsti raztopljenega živega srebra (DGM, RHg in MMHg) v posameznih celicah računske mreže po globini in v posameznih časovnih korakih. Na osnovi teh podatkov smo izrisali profile izbranih koncentracij po globini v točki in času, ko so bile meritve opravljene, in jih primerjali z razpoložljivimi rezultati meritev. Opravljene meritve so prikazane v preglednicah 9, 10 in 11. Meritve so bile opravljene spomladi, poleti in jeseni, kar ustreza sekvencam 9, 10 in 11. Glede na datume meritev smo v rezultatih simulacij določili časovni korak, ki ustreza datumu meritev, točko izrisa profila pa smo kar najbolj natančno določili glede na lokacijo opravljenih meritev.

- Sekvenca 9: rezultate simulacije smo primerjali z meritvami koncentracij DGM, opravljenih 25. 6. 2005. Iz primerjave profilov, ki je prikazana na sliki 54 je razvidno ujemanje po globini v okviru faktorja 2, v površinskem sloju pa sta izračunana in merjena vrednost zelo blizu.
- Sekvenca 10: na voljo smo imeli meritve koncentracij DGM, ki so bile opravljene 23. 9. 2003 in 26. 9. 2003 v različnih točkah Tržaškega zaliva, tako smo lahko za posamezne točke zrisali profila za primerjavo koncentracij merjenega in izračunanega DGM. Razen v eni točki je tudi na sliki 55 vidno ujemanje v okviru faktorja 2, ki pa je ob površini mnogo boljše.
- Sekvenca 11: primerjali smo meritve koncentracije DGM, opravljene 2. 11. 2004, in rezultate simulacij. Tudi na sliki 56 je vidno dobro ujemanje merjenih in izračunanih vrednosti, in sicer v faktorju 2 ali manj.

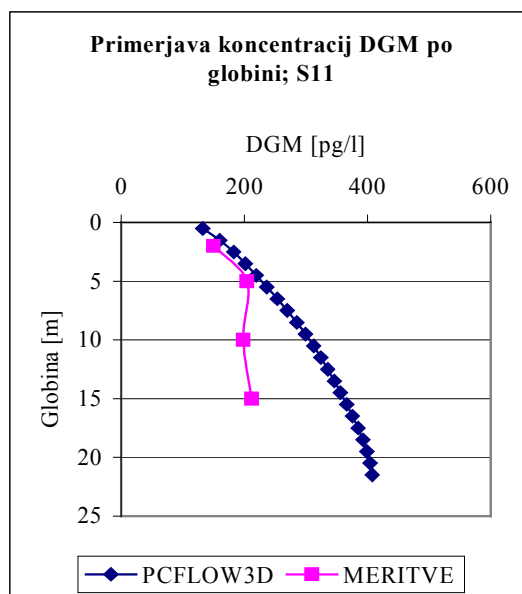


Slika 53: Primerjava merjenih in izračunanih koncentracij DGM; sekvenca 9





Slika 54: Primerjava merjenih in izračunanih koncentracij DGM; sekvenca 10



Slika 55: Primerjava merjenih in izračunanih koncentracij DGM; sekvenca 11

5 ZAKLJUČKI IN NAPOTKI ZA NADALJNJE DELO

5.1 Zaključki

S tridimenzionalnim nestacionarnim nelinearnim baroklinim matematičnim modelom PCFLOW3D smo izvedli simulacijo izmenjave živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu. To je bil prvi poskus hkratnega modeliranja hidrodinamike, transporta in fluksov (sediment - voda, voda - zrak) v Tržaškem zalivu in tako predstavlja pomemben korak naprej k razumevanju procesov s stališča modeliranja. Model smo nadgradili, tako da lahko upošteva popolnoma nestacionarni (real-time) veter za izračun izmenjave in daljši sezonski veter za izračun hidrodinamike.

Najprej smo na osnovi Wanninkhofovega modela izmenjave plinov, ki je bil za račun izmenjave že uporabljen (Gårdfeldt et al., 2003) in je vgrajen tudi v BGC modul modela PCFLOW3D, in meritev opravili "ročni račun" izmenjave živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu. Količina izmenjave, izračunane na ta način, znaša približno 130 kg/leto in predstavlja prvo vrednost, s katero smo lahko primerjali rezultate modelnih simulacij. Podoben račun za Tržaški zaliv še ni bil opravljen, ocena količine izmenjave pa je bila doslej določena le približno, na "nekaj deset kilogramov" (Širca, 1996).

Za potrebe simulacij z modelom PCFLOW3D smo tipično leto razdelili na 11 sekvenc, za katere smo nato najprej izračunali hidrodinamične količine, nato pa še porazdelitev koncentracij različnih zvrsti raztopljenega živega srebra (RHg, MMHg in DGM) in, v sklopu diplomske naloge najpomembnejše, količino izmenjanega živega srebra med vodo in zrakom. Pred tem smo na podlagi izračunane masne bilance raztopljenega živega srebra v Tržaškem zalivu ugotovili, da imamo v samem zalivu primanjkljaj živega srebra, zato smo morali v modelu upoštevati še dotok z dna v obliki difuzivnih fluksov, da smo ohranili skupno maso raztopljenega živega srebra v Tržaškem zalivu med 20 in 40 kg.

Model nam je kot rezultat za posamezne sekvence podal koncentracije obravnavanih zvrsti živega srebra in količino izmenjave med vodo in zrakom, ki smo ju nato sešteli in tako dobili

leto količino živega srebra, ki se v Tržaškem zalivu izmenja med vodo in zrakom, le ta pa znaša približno 80 kg.

Rezultati simulacij so razmeroma dobri, saj so kljub kompleksnosti procesov, ki smo jih simulirali koncentracije RHg in DGM po globini v primerjavi z meritvami, v okviru faktorja 2. Količina izmenjave živega srebra med vodo in zrakom, izračunana po dveh različnih metodah, kaže, da znaša izhajanje živega srebra iz vode v zrak na območju Tržaškega zaliva okrog 100 kg/leto, kar je v celokupni masni bilanci Tržaškega zaliva pomembna postavka. Pomembna pridobitev pričujoče raziskave je torej tudi to, da smo popravili oz. dopolnili manjkajoči člen v letni masni bilanci živega srebra v Tržaškem zalivu, ki jo je naredil Širca (1996, et al., 1999).

5.2 Napotki za nadaljnje delo

Kljub razmeroma dobremu ujemanju rezultatov modela z meritvami je možno sam model še izboljšati, saj je model vedno le približek dejanskim procesom, ki se dogajajo v naravnem okolju. Tako bi bilo potrebno z modelom ločeno zajeti dva zelo različna vzroka za nastajanje elementarnega živega srebra z redukcijo, bio- in fotoredukcijo. Prav tako pomembno je modeliranje prehranske verige in vgradnja najnovejših spoznanj o procesih pretvorb (metilacija - demetilacija, redukcija - oksidacija).

Rešiti je potrebno tudi robni pogoj na odprtem robu, saj se kljub podaljšanju definicijskega območja pojavlja motnja na robu, tako pri računu hidrodinamike, kot transporta/disperzije. S pomočjo vedno hitrejših računalnikov je potrebno razmišljati tudi o popolnoma nestacionarnih računih hidrodinamike, kar pa je povezano tudi z ustrezno (večjo) količino potrebnih vhodnih podatkov.

Dodaten poudarek je potrebno posvetiti tudi koeficientom pretvorb, ki so bili podani po najboljšem trenutnem znanju. V literaturi so večinoma podani za stacionarno stanje (letne povprečne vrednosti ipd.) in za območja, kjer so koncentracije živega srebra v naravnem okolju vsaj za red velikosti manjše kot v Tržaškem zalivu.

Potrebno pa se je zavedati, da za delovanje kakršnega koli matematičnega modela potrebujemo kvalitetne vhodne podatke, zato je potrebno izvesti čimveč meritev, predvsem zaželeno so časovna zaporedja v isti merski točki ob različnih razmerah. Zaželeno bi bilo izvajanje monitoringa različnih geofizikalnih parametrov in koncentracij raztopljenega živega srebra vsaj v eni točki Tržaškega zaliva, saj bi tako dobili sezonske podatke, s katerimi bi lahko izvršili ponovno umerjanje modela ter nadaljevali račune s povečano natančnostjo. V Tržaškem zalivu se nahaja več boj, kjer se merijo urne vrednosti določenih parametrov, vendar pa med njimi ni koncentracij živega srebra.

Zavedati se je potrebno tudi, da je model potrebno ves čas nadgrajevati z novimi znanji, saj bomo le tako lahko zagotavljali rezultate, ki se bodo zadovoljivo, po možnosti vedno bolje ujemali z dejanskimi razmerami, ne samo v Tržaškem zalivu, ampak tudi v drugačnih morskih okoljih.

VIRI

Broecker, W.S., Peng, T.H., Ostlund, G., Stuiver, M. 1985. The distribution of bomb radiocarbon in the ocean. *J. Geophys. Res.* 90, pp. 6953-6970.

Caroll, R.W.H., Warwick, J.J., Heim, K.J., Bonzongo, J.C., Miller, J.R., Lyons, W.B. 2000. Simulation of mercury transport and fate in the Carson river; Nevada. *Ecological Modelling*. Vol. 125. No 2/3, 225-278.

Caroll, R.W.H., Warwick, J.J. 2001. Uncertainty analysis of the Carson River mercury transport model. *Ecological Modelling*. Vol. 137. No 2/3, 211-224.

Cember, R. 1989. Bomb radiocarbon in the Red Sea: A medium-scale gas experiment. *J. Geophys. Res* 94, pp. 2111-2123.

Cossa D., Martin J-M., Sanjuan, J. 1994. Dimethylmercury formation in the Alboran Sea, *Mar Pollut Bull* 1994; 28, pp. 381-384.

Cossa, D., Coquery, M., Gobeil, C., Martin, J-M. 1996. Mercury fluxes at the ocean margins . In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O., editors. *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, pp. 229-247.

Covelli S., Faganeli, J., Horvat, M., Bramati, A. 1999. Benthic fluxes of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste. *Estuarine, Coast Shelf Sci* 1999;48, pp. 415-428.

Četina, M. 1992. Tridimenzionalni matematični baroklini model za izračun tokov v jezerih in morju. Doktorska disertacija, UL FAGG.

Dizdarevič, T. 2002. Ocena izgub živega srebra v okolje v času 500-letnega odkopavanja in predelave Hg rude. Poročilo RŽS, Idrija.

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). *The Science of the Total Environment* 304, pp. 315-326.

Ferrara, R., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N. 2000. Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters. *The Science of the Total Environment* 259, pp. 183-190.

Fitzgerald, WF., Mason, RP. 1996. The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspect. In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O., editors. *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, pp. 85-108.

Gårdfeldt, K., Feng, X., Sommar, J., Lindqvist, O. 2001. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions. *Atmospheric Environment* 35, pp. 3027-3038.

Gårdfeldt, K., Sommar, J., Ferrara, R., Ceccarini, C., Lanzillotta, E., Munthe, J., Wängberg, I., Lindqvist, O., Pirrone, N., Sprovieri, F., Pesenti, E., Strömberg, D. 2003. Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment* 37 Supplement No. 1, pp. S73-S84.

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

Horvat, M., Kotnik, J., Logar, M., Fajon, V., Zvonarić, T., Pirrone, N. 2003. Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment* 37 Supplement No. 1, pp. S93-S108.

Jähne, B., G. Heinz, W. Dietrich. 1987. Measurements of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water with a modified Barrer method. *J. Geophys. Res.* 92, 10,767-10,776.

Knap, A. 2004a. Simulacija transporta in procesov pretvorb živega srebra v rekah Idrijci in Soči z uporabo 1D modela MeRiMod. Seminarska naloga. UL FGG.

Knap, A. 2004b. Simulacija transporta in procesov pretvorb živega srebra v rekah Idrijci in Soči z 1D modelom MeRiMod. Diplomaska naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za vodarstvo in komunalni inženiring.

Kotnik, J. 2000. Modeling of mercury and its compound in Lake Velenje. Doctoral thesis, Politechnic Nova Gorica, School of Enviromental Sciences.

Kotnik J. 2003. The role of Isonzo River suspended matter in transferring mercury compounds into the Gulf of Trieste. IJS Final report, Trieste.

Koutitas, C., O'Connor, B. 1980. Modelling Three-Dimensional Wind Induced Flows. *Journal of the Hydraulics Division*, HY11, November 1980, pp. 1843-1865.

Krummel, O. 1907. *Handbuch der Oceanographie*, Engelhorn, Stuttgart, Germany.

Liss, P.S., Slater, P.G. 1974. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature* 247, pp. 181-184.

Mahafey, R.K., Rice, G.E., Schoney, R. 1997. Mercury study report to congress, vol. IV: characterisation of human health and wildlife risk from mercury exposure in the United States (EPA-452/R-97-009), Washington, DC, December 1997.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, M.M. 1994. The biological cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, pp. 3191-3198.

Mason, RP., Rolffhus KR., Fitzgerald, WF. 1995. Methylated and elemental mercury cycling in surface and deep ocean waters of the north Atlantic. *Water Air Soil Pollut* 80, pp. 665-677.

Mason, RP., Fitzgerald, WF. 1996. Sources, sinks and biogeochemical cycling of mercury in the ocean. In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O., editors. *Global and regional mercury cycles: sources fluxes and mass balances*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, pp. 249-272.

Mosetti, F. 1983: Sintesi sull'idrologia del Friuli – Venezia Giulia. Quaderni dell'ente tutela pesca – Udine, *Rivista di Limnologia*, No. 6.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. 1988: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.

Pacyna, J.M. 1996: Emission inventories of atmospheric mercury from anthropogenic sources. In *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, W. beayens et. al (eds.), 161-177, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Pirrone, N., Ferrara, R., Hedgecock, I.M., Kallos, G., Mamane, Y., Munthe, J., Pacyna, J.M., Pytharoulis, I., Sprovieri, F., Voudouri, A., Wangberg, I. 2003. Dynamic processes of mercury over the Mediterranean region: results from the Mediterranean Atmospheric Mercury Cycle System (MAMCS) project. *Atmospheric Environment* 37 Supplement No.1, pp. S21-S39.

Rajar, R., Širca, A. 1996. Modelling of dispersion of radioactive pollutants in the Japan Sea. *Acta Hydrotechnica*, 14, No. 12, 26pp.

Rajar, R., Četina, M. 1997. Hydrodynamic and water quality modelling: An experience. *Ecological Modelling* 101, pp. 195-207.

Rajar, R., Četina, M., Širca, A. 1997. Hydrodynamic and water quality modelling: case studies. *Ecological Modelling* 101, pp. 209-228.

Rajar, R., Širca, A. 1998. Three-Dimensional Modelling of Thermal Pollution of the River Sava and its Reservoirs. In: Holz, K.P., Bechteler, w., Wang, S.S.Y., Kawahara, M. editors. *Advances in Hydro-science and Engineering. Proc. of 3rd int. Conf. On Hydrosience and Engineering*, August 31-Sept. 3, Cottbus, Germany: p.123.

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

Rajar, R., Žagar, D., Četina, M., Hirokatsu, A., Shinichiro, Y., Takashi, T., Horvat, M. 2004. Application of the three-dimensional mercury cycling model to coastal seas. *Ecological Modelling* 171, pp. 139-155.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. 1987. *Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York.

Rolfhus, K. R., Fitzgerald, W.F. (2004). Mechanisms and temporal variability of dissolved gaseous mercury production in coastal seawater. *Marine Chemistry* 90, 125-136.

Rozman, S. 2005. Simulacija transporta in disperzije živega srebra v Tržaškem zalivu z modelom PCFLOW3D. Seminarska naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za vodarstvo in komunalni inženiring.

Sanemasa, I. 1975. The solubility of elemental mercury vapor in water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 48, pp. 1795-1798.

Slemr, F., Junkermann, W., Schmidt, R.W.H., Sladkovic, R. 1995. Indication of change in global regional trends of atmospheric mercury concentrations, *Geophys. Res. Lett.* 22, 2143-2146.

Stumm, W., Morgan, J.J. 1981. *Aquatic Chemistry*, 780 pp., Wiley, New York.

Širca, A. 1996. Modeliranje hidromehanike in transporta živosrebrovih spojin v Tržaškem zalivu. Doktorska disertacija. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Hidrotehnična smer.

Širca, A., Rajar, R., 1997. Modelling the effect of wind on average circulation and long-term pollutant dispersion in the Gulf of Trieste. *Acta Adriatica*, vol.38, No.2, pp. 45-59.

Širca, A., Horvat, M., Rajar, R., Covelli, S., Žagar, D., Faganeli, J., 1997. Estimation of mercury mass balance in the Gulf of Trieste. *Acta Adriat.*, 1999, vol. 40, no. 2, str. 75-85.

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

VGI, 1982. Hidrološka študija Soče, zvezek 6, VP Solkan. Osnovni podatki, obdelava. Poročilo C-1023. (Hidrologija reke Soče, Vol. 6, Vodomerna postaja Solkan)

Wanninkhof, R. 1992. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, No. C5, pp. 7373-7382.

ZVSS (1978). Vodnogospodarske osnove Slovenije Zveza vodnih skupnosti Slovenije.

Žabkar, R. 2002: Opis pojava izmenjave splošnega polutanta med vodo in zrakom. Seminar. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko, Oddelek za fiziko, Katedra za meteorologijo.

Žagar, D. 1999. Razvoj in aplikacija tridimenzionalnega modela za simulacijo transporta in procesov pretvorb živega srebra v morskem okolju. Doktorska disertacija. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Oddelek za gradbeništvo, Hidrotehnična smer.

Žagar, D., Rajar, R., Širca, A., Horvat, M., Četina, M. 2001. Dolgotrajna 3D simulacija transporta in disperzije živega srebra v Tržaškem zalivu. *Acta hydrotechnica* 19/30.

Žagar, D., Petkovšek, G., Rajar, R., Sirnik, N., Horvat, M., Četina, M. 2005a .Mathematical modelling of mercury transport and transformations in the Mediterranean. V: JUN, Byong-Ho (ur.). Water Engineering for the Future, Choices and Challenges : Proceedings of XXXI IAHR congress : Hydroinformatics, Hydraulic Modelling and Data, Urban and Industrial Flows, Water Quality and Habitat, Coping with Extremes in Water Resources, Coastal Development, Dynamics and Ecosystem Fragility. Seoul: IAHR, 2005, str. 2392-2402

Žagar D., Rajar R., Sirnik N., Petkovšek G., Širca A., Zakrajšek M., Četina M. 2005b. Final report on the Mercyms project (project partner UOL). (Interno poročilo kot del skupnega končnega poročila o projektu). FGG 2005.

Žagar, D., Knap, A., Warwick, JJ., Rajar, R., Horvat, M., Četina, M. 2006. Modelling of mercury transport and transformation processes in the Idrijca and Soča river system. The Science of the Total Environment, v tisku.