

Modeliranje starenja i kretanja naftne mrlje po morskoj površini

Marti, Jure

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:615079>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-12**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij naftnog rudarstva

**MODELIRANJE STARENJA I KRETANJA NAFTNE MRLJE
PO MORSKOJ POVRŠINI**

Diplomski rad

Jure Marti

N 375

Zagreb, 2022.

**MODELIRANJE STARENJA I KRETANJA NAFTNE MRLJE
PO MORSKOJ POVRŠINI**

JURE MARTI

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Nakon izljeva ugljikovodika na određenu površinu, nastaje naftna mrlja. Na nastalu naftnu mrlju djelovat će niz fizikalnih i kemijskih procesa i uzrokovati zagađenje mrljom zahvaćenog okoliša. Službe za sanaciju izlivenih ugljikovodika moraju biti spremne što preciznije pretpostaviti smjer kretanja nastale naftne mrlje kako bi sanacija nastalog zagađenja bila što uspješnija. Za to im služi niz računalnih programa koji modeliraju trajektoriju kretanja naftne mrlje na morskoj površini pod djelovanjem procesa starenja naftne mrlje i djelovanja atmosferilija.

Ključne riječi: naftna mrlja, modeliranje, sanacija zagađenja, računalni programi

Diplomski rad sadrži: 55 stranica, 3 tablice, 31 slika, 54 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: prof. dr. sc. Lidia Hrnčević, redovita profesorica RGNf

Ocjenjivači:
1. prof. dr. sc. Lidia Hrnčević, redovita profesorica RGNf
2. doc. dr. sc. Karolina Novak Mavar, docentica RGNf
3. prof. dr. sc. Zdenko Krištafor, redoviti profesor RGNf

Datum obrane: 16. prosinca 2022., Rudarsko-geološko-naftni fakultet

**MODELING OIL SPILL WEATHERING AND MOVEMENT ON
THE SURFACE OF THE SEA**

JURE MARTI

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum and Gas Engineering and Energy
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

An oil slick is formed after the spill of hydrocarbons on the surface of the sea. A series of physical and chemical processes will act on the formed oil slick and cause the pollution of the environment that is affected by the slick. Oil spill response services must be prepared to assume the direction of movement of the oil slick as precisely as possible so that the cleanup of the existing pollution is as successful as possible. For that to happen, the cleanup services are assisted by a series of computer programs that model the trajectory of the movement of the oil slick on the sea surface, which is under the influence of the weathering processes and the effects of atmospheric conditions.

Keywords: oil slick, modeling, pollution remediation, computer programs

Master's thesis contains: 55 pages, 3 tables, 31 figures, 54 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisors: Full Professor Lidia Hrnčević, PhD

Reviewers:
1. Full Professor Lidia Hrnčević, PhD
2. Assistant Professor Karolina Novak Mavar, PhD
3. Full Professor Zdenko Krištafor, PhD

Date of defence: December 16, 2022., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	I
POPIS TABLICA.....	III
POPIS KORIŠTENIH KRATICA.....	IV
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I MJERNIH JEDINICA.....	V
1. UVOD.....	1
2. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA KRETANJE I STARENJE NAFTNE MRLJE	3
2.1. ŠIRENJE I KRETANJE NAFTNE MRLJE.....	5
2.1.1. Vjetar.....	7
2.1.2. Morske struje.....	9
2.1.3. Plima i oseka.....	10
2.1.3.1. Plimne struje.....	12
2.1.3.2. Plimni doseg.....	13
2.1.4. Ispiranje.....	13
2.1.5. Turbulentno miješanje.....	14
2.1.6. Langmuirova cirkulacija.....	15
2.1.7. Konvergencija.....	15
2.1.8. Granica slatke i slane vode.....	16
2.1.9. Nasukavanje i ponovno ispiranje naftne mrlje.....	17
2.2. PROCESI STARENJA NAFTNE MRLJE.....	19
2.2.1. Evaporacija.....	19
2.2.2. Emulgiranje.....	20
2.2.3. Prirodna disperzija.....	21
2.2.4. Otapanje.....	22
2.2.5. Fotooksidacija.....	23
2.2.6. Taloženje, adhezija i interakcija izlivenih ugljikovodika sa sitnim čvrstim česticama u vodi.....	23
2.2.7. Mikrobiološka degradacija.....	25
2.2.8. Stvaranje katranskih naslaga.....	26

3. MATEMATIČKE PODLOGE ZA MODELIRANJE TRAJEKTORIJE KRETANJANAFTNE MRLJE	27
3.1. POVIJEST MATEMATIČKOG MODELIRANJA KRETANJA NAFTNE MRLJE	30
3.2. EULEROVA I LAGRANGEOVA METODA	31
4. PREGLED RAČUNALNIH PROGRAMA KOJI SE KORISTE U MODELIRANJU TRAJEKTORIJE NAFTNE MRLJE	35
4.1. ALOHA	35
4.2. MIKE	36
4.3. GNOME.....	37
4.4. ADIOS	38
4.5. MEDSLIK-II	38
4.5.1. <i>Jednadžbe modela i varijable stanja.....</i>	39
4.5.2. <i>Metodologija sekvencijalnog rješenja</i>	44
4.5.3. <i>Primjer rada programa Medslik-II na simulaciji.....</i>	45
5. ZAKLJUČAK	50
6. POPIS LITERATURE.....	51

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Glavni procesi koji uzrokuju starenje naftne mrlje nakon izljeva u okoliš	4
Slika 2-2. Usporedba širenja različitih vrsta tekućih ugljikovodika po morskoj površini	5
Slika 2-3. Prikaz razbijene naftne mrlje iz zraka	6
Slika 2-4. Skica rezultante kretanja naftne mrlje	7
Slika 2-5. Utjecaj brzine vjetra na ponašanje naftne mrlje	7
Slika 2-6. Brzina površinskih morskih struja u Jadranskom moru na dva različita dana	9
Slika 2-7. Nastanak morske struje usporedne s obalom	10
Slika 2-8. Različiti slučajevi izmjena plime i oseke	11
Slika 2-9. Usporedba amplituda plimnih struja i visina za različita područja	12
Slika 2-10. Plimna prizma	13
Slika 2-11. Shematski prikaz Langmuirove cirkulacije	15
Slika 2-12. Prikaz konvergencije tijekom oseke	16
Slika 2-13. Nakupljanje naftne mrlje na granici slatke i slane vode	17
Slika 2-14. Razine potapanja slanovodnih močvara pod utjecajem plime.....	17
Slika 2-15. A) Zagađena močvara 1976. godine u Punta Espori, Čile B) Izgled navedene močvare 1981. godine	18
Slika 2-16. Učinci sastava ugljikovodika na procese starenja naftne mrlje i obrnuto	20
Slika 2-17. Prikaz otapanja i tonjenja kapljica ugljikovodika različitih veličina	24
Slika 2-18. Morska trava oblijepljena katranskim naslagama	25
Slika 2-19. Razni tipovi katranskih lopti.....	26
Slika 2-20. Veliki katranski pokrivači na obalama Mississippija nakon izljeva nafte u Meksičkom zaljevu 2010. godine.....	26
Slika 3-1. Algoritam analize putanje kretanja naftne mrlje	27
Slika 3-2. Primjer prikaza trajektorije kretanja naftne mrlje.....	29
Slika 3-3. Prikaz naftne mrlje korištenjem različitog broja čestica prilikom modeliranja trajektorije kretanja naftne mrlje.	33
Slika 4-1. Dijagram komponenata modula programa ADIOS2	38
Slika 4-2. Shematski prikaz koncentracije izlivenih ugljikovodika u različitim površinskim i potpovršinskim dijelovima	41
Slika 4-3. Proces starenja naftne mrlje prikazani koristeći Mackayjev pristup.....	43
Slika 4-4. Metoda sekvencijskog rješenja modela.....	44
Slika 4-5. Uneseni podaci za odvijanje simulacije „Test_Algeria_v1.01.“ – prvi dio.....	46

Slika 4-6. Uneseni podaci za odvijanje simulacije „Test_Algeria_v1.01.“ – drugi dio.....	47
Slika 4-7. Prikazi trajektorije kretanja naftne mrlje po morskoj površini 6, 12 i 18 sati od trenutka izljeva	48
Slika 4-8. Prikazi trajektorije kretanja naftne mrlje po morskoj površini 24, 30 i 36 sati od trenutka izljeva	49

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Topivost pojedinih aromatskih ugljikovodika.....	22
Tablica 3-1. Prikaz nesigurnosti u razmatranju raznih ulaznih podataka potrebnih za modeliranje kretanja naftne mrlje	28
Tablica 4-1. Prikaz varijabli definiranih u modelu	42

POPIS KORIŠTENIH KRATICA

ADIOS – automatizirano prikupljanje podataka o izljevu (engl. *Automated Data Inquiry for Oil Spills*)

AFS – Jadranski prognostički sustav (engl. *Adriatic Forecasting System*)

ALOHA – prostorne lokacije opasnih atmosfera (engl. *Areal Locations of Hazardous Atmospheres*)

API – Američki naftni institut (engl. *American Petroleum Institute*)

AZU – Agencija za ugljikovodike

COZOIL – model izlivanja nafte u obalnoj zoni (engl. *Coastal Zone Oil Spill Model*)

DHI – Danski hidraulički institut (dan. *Dansk Hydraulisk Institut*)

ECMWF - Europski centar za srednjoročne vremenske prognoze (engl. *European Centar for Medium-Range Weather Forecasts*)

GNOME – računalni program (engl. *GNU Network Object Model Environment*)

HAZMAT – Odjel za sanaciju opasnih materijala (engl. *Hazardous Materials Response Division*)

IFO – loživo ulje (engl. *Intermediate Fuel Oil*)

MFS - Mediteranski prognostički sustav (engl. *Mediterranean Forecasting System*)

MOHID – hidrodinamički model (port. *Modelo Hidrodinâmico*)

MOTHY – oceanski model transporta ugljikovodika (fr. *Modèle Océanique de Transport d'HYdrocarbures*)

NOAA - Nacionalna agencija za istraživanje oceana i atmosfere (engl. *National Oceanic and Atmospheric Administration*)

OSCAR – model izlivanja tekućih ugljikovodika i sanacija istih (engl. *Oil Spill Contingency And Response*)

OSM – model izlivanja tekućih ugljikovodika (engl. *Oil Spill Model*)

SMHI – Švedski meteorološki zavod (engl. *Swedish Meteorological and Hydrographical Institute*)

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

$A^{TK}(x,t)$ – površina debelog dijela naftne mrlje na površini (m^2)

$A^{TN}(x,t)$ – površina tankog dijela naftne mrlje na površini (m^2)

C_1 - koncentracija naftne mrlje kada se promatraju samo procesi starenja naftne mrlje

$C_B(x,t)$ – koncentracija ugljikovodika na dnu (kg/m^2)

$C_C(x,t)$ – koncentracija ugljikovodika na obali (kg/m^2)

$C_D(x,t)$ – koncentracija disperziranih ugljikovodika (kg/m^2)

$C_S(x,t)$ – koncentracija ugljikovodika na morskoj površini (kg/m^2)

D – disperzija

E – evaporacija

t_i – vrijeme ispiranja (h)

K – tenzor difuzivnosti koji parametizira turbulentne učinke

K_E – koeficijent evaporacije (-)

K_M – koeficijent masenog transporta (m/s) A_E – površina naftne mrlje (m^2)

R – plinska konstanta = $8,314462 J/mol \cdot K$

T – površinska temperatura naftne mrlje (K) V_0 – početni volumen naftne mrlje (m^3)

$r_j(C)$ – stope pretvorbe koje mijenjaju koncentraciju tragača, mehaničkim miješanjem i kemijskim reakcijama

S – širenje

$T^{TK}(x,t)$ – debljina debelog dijela naftne mrlje na površini (m)

$T^{TN}(x,t)$ – debljina tankog dijela naftne mrlje na površini (m)

U – polje morskih struja s komponentama (U, V, W)

C – koncentracija trasera

$V_D(x,t)$ – obujam disperziranog dijela naftne mrlje (m^3)

V_h – volumen estuarija u trenutku najveće plime (m^3)

V_l – volumen estuarija u trenutku najniže oseke (m^3)

t_c – vrijeme jednog ciklusa morskih mijena (h)

V_M – molarni volumen (m^3/mol)

$V_S(x,t)$ – obujam naftne mrlje na morskoj površini (m^3)

$V^{TK}(x,t)$ – obujam debelog dijela naftne mrlje na površini (m^3)

$V^{TN}(x,t)$ – obujam tankog dijela naftne mrlje na površini (m^3)

V_w – brzina vjeta na 10 metara iznad površine mora (m/s)

$x_k(t)=(x_k(t),y_k(t),z_k(t))$ – koordinate čestica (m)

$\sigma(k,t)=0,1,2, <0$ - indeks statusa čestica (na površini, disperziran, na dnu, na obali) (-)

$v_E(k,t)$ – obujam hlapljivog dijela naftne mrlje (m^3)

$v_{NE}(k,t)$ – obujam nehlapljivog dijela naftne mrlje (m^3)

∂c

∂t - promjena koncentracije u vremenu

$^{\circ}C$ – Celzijev stupanj

μm – mikron, mikrometar

API – vrijednost gustoće Američkog instituta za naftu (engl. *American Petroleum Institute*)

($^{\circ}$)

bbl – američki barel nafte (1 bbl = 0.1589873 m^3)

cm – centimetar

g/m^3 – gram po metru kubnom

g/mol – gram po molu

h – sat

$J/mol \cdot K$ – džul po molkelvinu

K – Kelvin

kg/m^2 – kilogram po metru kvadratnom

kg/m^3 – kilogram po metru kubnom

km/h – kilometar po satu

km^2 – kilometar kvadratni

m/s – metar po sekundi

m^3 – metar kubni

m^3/mol – metar kubni po molu

mg/L – miligram po litri

1. UVOD

Izljevi ugljikovodika u more i oceane postali su sve češći razvojem naftne industrije, posebice razvojem pomorskog transporta nafte i naftnih derivata. Izljevom tekuće nafte po površini mora i njenim širenjem, na vodenoj površini nastaje tanki sloj (film), koji se naziva i naftna mrlja. Kako će se naftna mrlja ponašati na vodenoj površini, ovisi o nizu okolišnih i klimatskih čimbenika te o samom sastavu izlivenih ugljikovodika. Poznavajući sastav naftne mrlje i meteorološke uvjete na mjestu izljeva, moguće je modelirati i predvidjeti ponašanje i kretanje naftne mrlje i na taj način olakšati i ubrzati sanaciju zagađenog područja.

Modeliranje kretanja i starenja naftne mrlje se, osim za predviđanje širenja i kretanja naftne mrlje, može koristiti u razne svrhe, retrospektivno za analizu ili rekonstrukciju određenog izljeva ugljikovodika. Različiti numerički modeli će sadržavati različite detalje prilikom opisa pojedinih fizikalnih procesa, što znači da je opseg ulaznih podataka pri svakom modeliranju drugačiji, a time i točnost izlaznih rezultata. Numerički modeli za simulaciju izlivanja nafte se u današnje vrijeme razvijaju i koriste za pomoć pri donošenju boljih odluka u budućnosti prilikom sanacije okoliša zagađenog ugljikovodicima.

Nedostatak ulaznih podataka tijekom prvih nekoliko sati od trenutka izljeva često otežava predviđanje kretanja naftne mrlje. Detaljni podaci o izlivanju, kao što su točna lokacija izljeva, volumen i sastav izlivenih ugljikovodika, su često nedorečeni, a podaci o okolišnim čimbenicima, koji utječu na ponašanje i kretanje naftne mrlje, u trenutku izljeva, kao i precizne vremenske prognoze u većini su slučajeva nedostupni. Ipak, za vrijeme modeliranja ponašanja naftne mrlje potrebno je proučiti dobivene podatke i razumjeti procese koji će utjecati na starenje i kretanje određenog izljeva. Smjer kretanja naftne mrlje, najvažnija je informacija službama za hitnu intervenciju i sanaciju nastalog zagađenja. Poznavanje trajektorije kretanja naftne mrlje pruža navedenim službama smjernice kako spasiti vrijedne resurse i kamo usmjeriti aktivnost čišćenja zagađenog okoliša.

Iznimno je teško točno predvidjeti kretanje i ponašanje naftne mrlje, a jedan od razloga je međudjelovanje raznih fizikalnih procesa o kojima se ne zna mnogo na početku saniranja zagađenja. Iz tog je razloga potrebno neprekidno ažurirati predviđanja ponašanja naftne mrlje novim podacima i pri tome istraživati moguće posljedice te novodobivene trajektorije kretanja postupkom poznatim i kao analiza putanje (engl. „*trajectory analysis*“). Rezultat analize putanje je često karta koja prikazuje prognozu trajektorije kretanja i moguće granice rasprostranjenosti naftne mrlje. Kretanje i rasprostranjenost izlivenih ugljikovodika te promjena u njihovom sastavu zbog interakcije s okolinom se mogu simulirati korištenjem

Lagrangeovog modela. Tijekom ranih 80-ih godina prošlog stoljeća započelo je numeričko modeliranje izljeva ugljikovodika, a kasnijih godina Lagrangeovi numerički modeli razvili su složenije prikaze procesa koji djeluju na starenje i kretanje naftne mrlje, počevši od dvodimenzionalnih modela praćenja čestica, kao što su „GNOME“ (Beegle-Krause, 2001) i „TESEO-PICHI“ (Castanedo et al., 2006; Sotillo et al., 2008), do složenijih prikaza oblika nastale naftne mrlje i trodimenzionalnih modela (Wang et al., 2008; Wang i Shen, 2010). Među najsofisticiranijim Lagrangeovim operativnim modelima su: „COZOIL“ (Reed et al., 1989), „SINTEF OSCAR 2000“ (Reed et al., 1995), „OILMAP“ (Spaulding et al., 1994; ASA, 1997), „GULFSPILL“ (Al-Rabeh et al., 2000), „ADIOS“ (Lehr et al., 2002), „MOTHY“ (Daniel et al., 2003), „MOHID“ (Carracedo et al., 2006), „The POSEIDON OSM“ (Pollani et al., 2001; Nittis et al., 2006), „OD3D“ (Hackett et al., 2006), „The Seatrack Web SMHI model“ (Ambjørn, 2007), „MEDSLIK“ (Lardner et al., 1998, 2006; Zodiatis et al., 2008), „OILTRANS“ (Berry et al., 2012), „ALOHA“ (NOAA, 2013) i „MEDSLIK-II“ (Liubartseva et al., 2020), jedan od inovativnijih programa prilagođen za modeliranje izljeva u Sredozemnom moru koji će iz tog razloga u nastavku biti detaljnije obrađen.

U ovom diplomskom radu, uz pregled nekih od navedenih programa, bit će opisani čimbenici koji utječu na širenje i kretanje te starenje naftne mrlje. Osim navedenog, bit će dan prikaz matematičkih podloga za modeliranje trajektorije kretanja naftne mrlje.

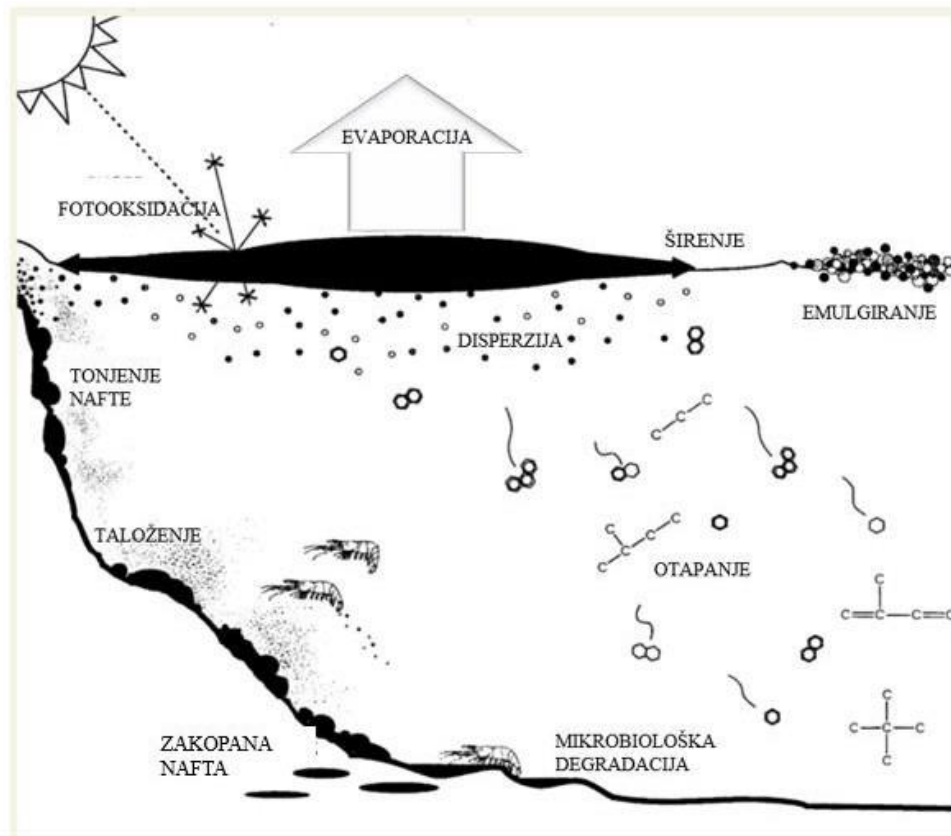
2. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA KRETANJE I STARENJE NAFTNE MRLJE

Neposredno nakon izljeva ugljikovodika u okoliš, dolazi do niza promjena njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava. Razlog tome je niz kemijskih, fizikalnih i bioloških procesa kojima su izloženi izliveni ugljikovodici, a koji za posljedicu imaju promjenu sastava i svojstava izlivenih ugljikovodika. Navedene promjene se nazivaju starenje naftne mrlje. Uz procese razlaganja ili starenja naftne mrlje, na ponašanje naftne mrlje utjecat će i velik broj okolišnih, meteoroloških i klimatskih čimbenika koji ovise o lokaciji i vremenu nastanka izljeva. Svi procesi i čimbenici, koji utječu na ponašanje naftne mrlje, su u konstantnoj interakciji i mijenjaju svojstva tekućih ugljikovodika tijekom njihovog boravka u okolišu, zbog čega je opisivanje i modeliranje trajektorije kretanja naftne mrlje izuzetno teško.

Starenje naftne mrlje uključuje sljedeće procese (Fingas, 2000):

- evaporaciju,
- emulgiranje,
- prirodnu disperziju,
- otapanje,
- fotooksidaciju,
- taloženje,
- adheziju,
- interakciju nafte sa sitnim česticama,
- mikrobiološku degradaciju i
- stvaranje katranskih naslaga.

Slika 2-1. prikazuje navedene procese.



Slika 2-1. Glavni procesi koji uzrokuju starenje naftne mrlje nakon izljeva u okoliš (Spill prevention, 1999)

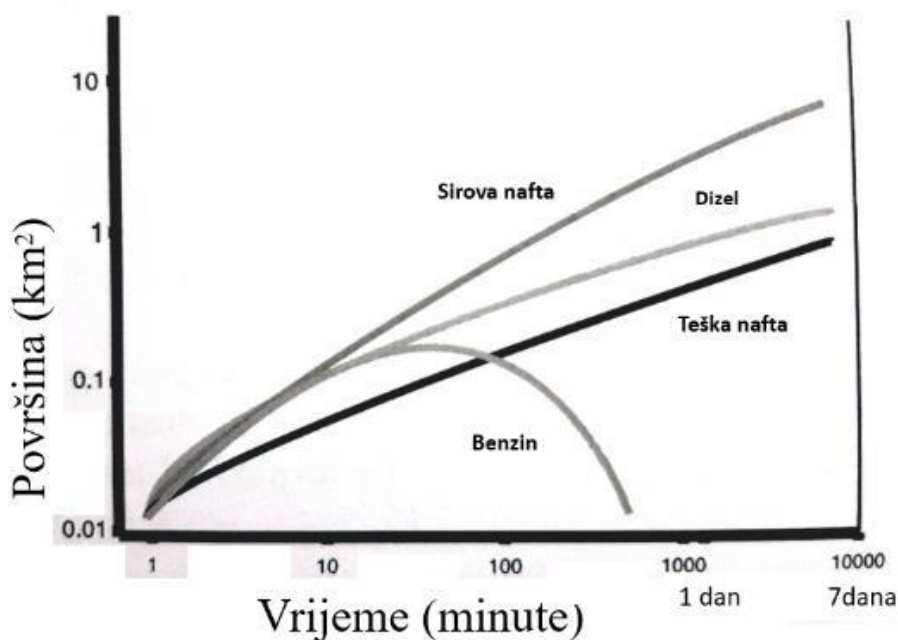
U ovom će poglavlju, uz procese starenja naftne mrlje, biti obrađeni i procesi te čimbenici koji utječu na širenje i kretanje naftne mrlje po morskoj površini, a to su (NOAA, 2002):

- vjetar,
- morske struje,
- plima i oseka,
 - o plimne struje,
 - o plimni doseg,
- ispiranje,
- turbulentno miješanje,
- Langmuirova cirkulacija,
- konvergencija,
- granica slatke i slane vode,
- nasukavanje i ponovno ispiranje.

2.1. Širenje i kretanje naftne mrlje

Neposredno nakon izljeva na morsku površinu, ugljikovodici će se raširiti i formirati naftnu mrlju, koja se po površini mora može širiti čak i bez utjecaja vjetra i morskih struja. Širenje naftne mrlje neposredno nakon izlijevanja na vodenu površinu primarno je posljedica djelovanja gravitacijske sile i međupovršinske napetosti između nafte i vode. Viskoznost naftne mrlje suprotstavlja se navedenim silama i uzrokuje zaustavljanje širenja naftne mrlje.

Slika 2-2. prikazuje brzinu širenja pojedinih vrsta ugljikovodika u idealnim uvjetima. U početku širenja naftne mrlje, na krajnjim vanjskim, tj. rubnim dijelovima naftna mrlja je tanja od središnjeg dijela površine naftne mrlje, ali nakon otprilike jednog dana širenja naftne mrlje, taj efekt nestaje (Fingas, 2000).



Slika 2-2. Usporedba širenja različitih vrsta tekućih ugljikovodika po morskoj površini (Fingas, 2000)

Lakši naftni derivati, primjerice benzin i dizel, će formirati jako tanke naftne mrlje, dok će teže sirove nafte formirati naftne mrlje debljine i do nekoliko milimetara (Fingas, 2000). Slika 2-2. prikazuje prestanak širenja benzina, koji primarno uzrokuje evaporacija lakših komponenti. Podaci iz prakse pokazuju da za izljeve manje od 15,9 m³ (100 bbl) nafte, širenje naftne mrlje u pravilu prestaje u roku sat vremena nakon izljeva (NOAA,

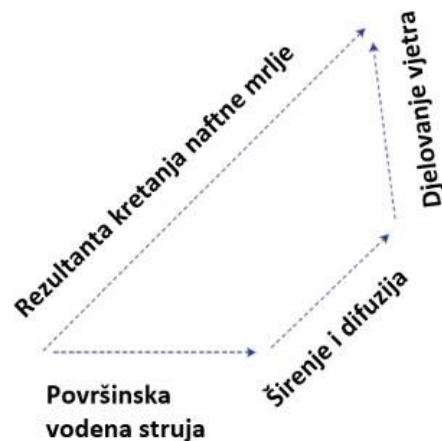
2002).

Vjetrovi i morske struje također uzrokuju širenje naftne mrlje i općenito ubrzanje tog procesa. Naftna mrlja će se, između ostalog, širiti ovisno o smjeru kretanja vjetra i djelovanja morskih struja te usput mijenjati svoj oblik. Često se u gornjih 20 metara dubine mora odvija vertikalno strujanje, a kada se dvije različite vodene struje sudare, nastaje zona konvergencije, a njihovim razdvajanjem, zona divergencije (Fingas, 2000). Pod utjecajem vjetra i zona konvergencije te divergencije, moguće je razbijanje naftne mrlje u više manjih, nepravilno raspoređenih, naftnih mrlja, što prikazuje Slika 2-3. Naftna se mrlja, kretanjem kroz navedene vodene struje, razdvaja na više naftnih mrlja karakterističnih oblika (engl. *windrowing*). U priobalnom području, zone konvergencije i divergencije se često pojavljuju na istim mjestima što uzrokuje slične trajektorije širenja naftnih mrlja na tom području.



Slika 2-3. Prikaz razbijene naftne mrlje iz zraka (NOAA, 2014)

Osim što se širi pod djelovanjem gravitacije i međupovršinske napetosti nafte i vode, naftna će se mrlja u određenom smjeru kretati primarno zbog utjecaja vjetra i morskih struja. Općenito se kretanje naftne mrlje može prikazati kao zbroj vektora brzine kretanja naftne mrlje uslijed djelovanja vjetra (koji iznosi 3% brzine vjetra), vektora površinske vodene struje te vektora širenja naftne mrlje i turbulencija većih razmjera, kao što je difuzija (NOAA, 2002). Slika 2-4. prikazuje jednostavnu skicu ovakvog zbroja vektora.



Slika 2-4. Skica rezultante kretanja naftne mrlje (NOAA, 2002)

2.1.1. Vjetar

Vjetar utječe na trajektoriju kretanja naftne mrlje na tri načina (NOAA, 2002):

- pripomaže starenju naftne mrlje,
- djeluje na vodenu površinu,
- izravno prenosi razlivene ugljikovodike.

	Brzina vjetra	
	Mala <2,57 m/s	Velika >12,86 m/s
evaporacija	—————	povećava se —————>
disperzija	—————	povećava se —————>
razdijeljenost	—————	povećava se —————>
konvergencije	— prirodna	————— Langmuirova —>
uočljivost	— dobra	————— slaba —>

Slika 2-5. Utjecaj brzine vjetra na ponašanje naftne mrlje (NOAA, 2002)

U priobalnim područjima, kada su brzine vjetra manje od 10 km/h, naftna mrlja će se primarno kretati u smjeru rezultante kretanja površinske struje i otprilike 3% smjera kretanja vjetra (Fingas, 2000). Međutim, ako je brzina vjetra veća od 20 km/h i naftna mrlja se nalazi na otvorenom moru, smjer vjetra će dominantno utjecati na smjer kretanja naftne mrlje.

Promatrajući stvarne i kontrolirane eksperimentalne naftne izljeve, utvrđeno je kako brzina kretanja naftne mrlje iznosi otprilike 1-6% brzine vjetra, a često se u modelima kretanja naftne mrlje uzima prosječnih 3% brzine vjetra (NOAA, 2002). Langmuirova cirkulacija, potapanje kapljica izlivenih ugljikovodika pod djelovanjem valova te razbijanje naftnih mrlja u manje može uzrokovati promjenjivost navedenih vrijednosti utjecaja vjetra na brzinu kretanja naftne mrlje.

Prilikom modeliranja kretanja naftne mrlje, važno je uzeti u obzir utjecaj vjetra na najvažniji proces starenja naftne mrlje, evaporaciju. Mackay et al. (1980) su prvi postavili formule kojima su doveli u vezu evaporaciju i brzinu vjetra:

$$K_E = \frac{K_M \times A_E \times V_M}{R \times T \times V_0} \quad (2.1.)$$

$$K_M = 0,0025 \times V_w^{0,78} \quad (2.2.)$$

gdje je:

K_E – koeficijent evaporacije (-)

K_M – koeficijent masenog transporta (m/s)

A_E – površina naftne mrlje (m²)

V_M – molarni volumen (m³/mol)

R – plinska konstanta = 8,314462 J/mol*K

T – površinska temperatura naftne mrlje (K)

V_0 – početni volumen naftne mrlje (m³)

V_w – brzina vjetra na 10 metara iznad površine mora (m/s)

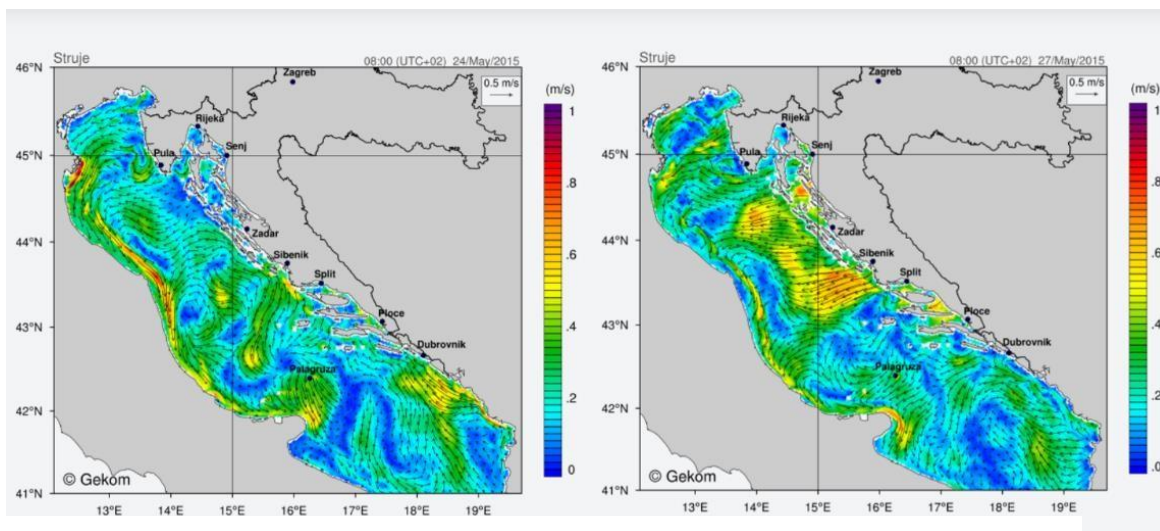
Navedene formule su mnogo jednostavnije od onih koje se koriste u najsuvremenijim modelima kretanja naftne mrlje, i iako ne uzimaju u obzir dosta čimbenika, formule prikazuju odnose između najbitnijih čimbenika koji će utjecati na evaporaciju.

Obično se kod opisivanja smjera vjetra pri modeliranju trajektorije naftne mrlje misli na smjer iz kojeg vjetar dolazi, a kod opisivanja smjera morskih pripovršinskih struja, misli se na smjer prema kojem se struja kreće (NOAA, 2002).

2.1.2. Morske struje

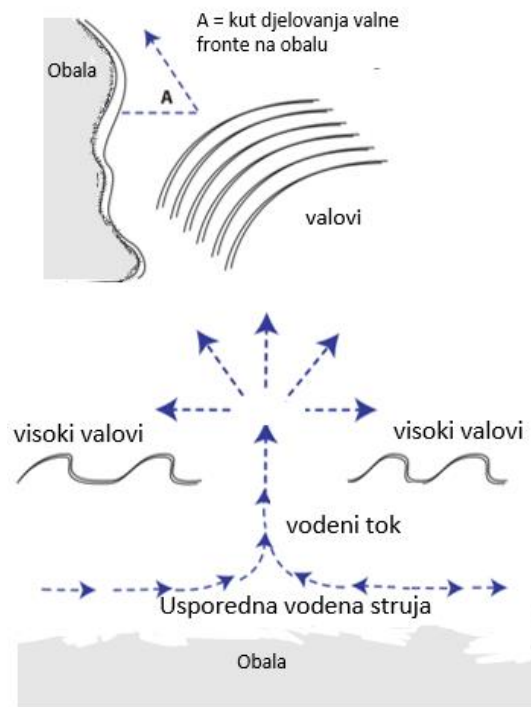
Morske struje zajedno s vjetrom rasprostiru naftnu mrlju na širem području i dovode je u prethodno nezagađena područja. U slučaju da se naftna mrlja ne sanira, tj. ne ukloni s morske površine, vodene struje mogu naftnu mrlju, kroz duže vremensko razdoblje, prenijeti tisućama kilometara daleko. Morske pripovršinske struje jedan su od glavnih čimbenika pri određivanju vremenskog postojanja naftne mrlje na vodenoj površini (NOAA, 2002).

Morske će struje, u određenim uvjetima i u slučaju izljeva određenih vrsta naftnih ugljikovodika, svojim djelovanjem potaknuti proces prirodne disperzije i u nekim situacijama raspršiti izlivenene ugljikovodike. Iznimno je teško pri početnom modeliranju kretanja naftne mrlje ustanoviti brzinu površinskih morskih struja, jer se one razlikuju s obzirom na pojedino godišnje doba. Slika 2-6. daje prikaz razlika u brzinama morskih struja u Jadranskom moru u razmaku od samo 3 dana.



Slika 2-6. Brzina površinskih morskih struja u Jadranskom moru na dva različita dana (AZU, 2015)

U nekim priobalnim područjima gdje vjetar, i posljedično valovi, djeluju na obalu pod određenim kutom, nastaju vodene struje usporedne s obalom. Brzina ovakvih vodenih struja povećat će se povećanjem visine vala i kuta valne fronte, a vrijednosti brzina navedenih vodenih struja se kreću između 0,3 i 1,0 m/s (NOAA, 2002). U slučaju povećanja brzine struja usporednih s obalom na 1,5 m/s, stvara se mlaz koji vraća vodeni tok prema moru u obliku povratne struje. Nastanak ove vrste morske struje prikazuje Slika 2-7., a njen je opis važan pri modeliranju putanje jer ona omogućuje odobalno širenje naftne mrlje.

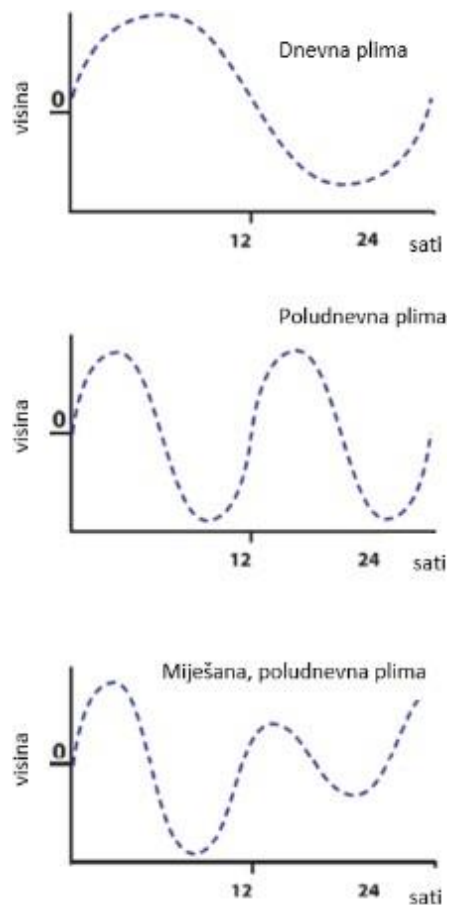


Slika 2-7. Nastanak morske struje usporedne s obalom (NOAA, 2002)

2.1.3. Plima i oseka

Plima i oseka su morske mijene periodičkog dizanja i spuštanja morskih i oceanskih površina pod utjecajem Zemljine rotacije te pod djelovanjem gravitacijskih sila Sunca i Mjeseca. Upravo je Mjesec glavni pokretač morskih mijena jer se njegovim okretanjem oko Zemlje pojavljuje privlačna sila koja djeluje na oba nebeska tijela. Budući da su oceani i mora jedina dovoljno velika elastična masa na koju Mjesec može djelovati, to se djelovanje očituje u izmjenama plime i oseke.

Do izmjena plime i oseke na većini svjetskih obala dolazi dva puta u danu, periodički kao što je vidljivo na drugom grafičkom prikazu (Slika 2-8.). Također, Slika 2-8. prikazuje i rjeđe slučajeve izmjene plime i oseke. Postoji nekolicina obalnih područja, gdje se izmjena plime i oseke odvija tek jednom dnevno, a postoje i područja plitkih voda, gdje oluje, točnije vjetar i povišeni atmosferski tlak, mijenjaju period morskih mijena.



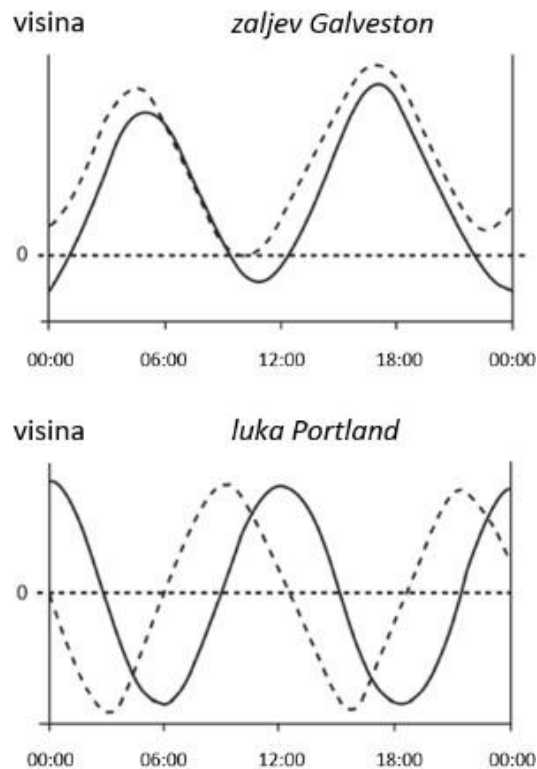
Slika 2-8. Različiti slučajevi izmjena plime i oseke (NOAA, 2002)

U vrijeme mladog i punog Mjeseca dolazi do pojave najviših i najnižih plima, što će imati značajan utjecaj pri modeliranju kretanja naftne mrlje u priobalnim područjima oceana. Razlog tome je što tako visoka plima može uzrokovati nasukavanje naftne mrlje na višem dijelu obale i njeno ponovno vraćanje u more u roku od 14 dana ili za vrijeme oluje (NOAA, 2002).

Najveće plimne oscilacije bilježe se u zaljevu Fundy u Kanadi (14 m), sjeverozapadnoj Engleskoj i zaljevu St. Malo u Francuskoj (10 m) te na sjeverozapadnom australskom šelfu (8 m), dok u Sredozemnom moru, koje je primjer zatvorenog mora, razlika plime i oseke ne prelazi 0,5 metara (MIŠO, 2021). Iz navedenih podataka vidljiva je važnost modeliranja i praćenja utjecaja plime i oseke za izljeve ugljikovodika u određenim dijelovima svijeta.

2.1.3.1. Plimne struje

U plitkim morskim područjima i kroz uske, umjetne ili prirodne, morske prolaze, do izražaja će doći najjači oblici plimnih struja. U kanalima, prolazima i estuarijama rijeka, tok plimne struje je ograničen na dva smjera, dok će u otvorenim morima on ovisiti o smjeru plimnog vala. Plimne struje i visina plime će uzduž vanjske obale imati približne vrijednosti, što će uzrokovati pomak u amplitudama i stvaranje progresivnog vala. U zatvorenijim područjima, lukama i manjim uvalama, nema poklapanja u vrijednostima plimne struje i visine, time nema promjena u amplitudi (stojni val). Na gornjem prikazu (Slika 2-9.) vidljiv je slučaj za zaljev Galveston u Teksasu, a na donjem prikazu iste slike vidljive su amplitude plimnih struja i valova u luci grada Portlanda, savezne države Maine. Puna crta na grafikonima (Slika 2-9.) označava visinu plime, a isprekidana crta plimnu struju.



Slika 2-9. Usporedba amplituda plimnih struja i visina za različita područja (NOAA, 2002)

2.1.3.2. Plimni doseg

Plimni doseg (engl. *tidal excursion*), vodoravna je udaljenost koju prijeđe čestica vode u jednom ciklusu plime i oseke. Udaljenosti prijeđene tijekom plime i oseke rijetko su jednake, pogotovo na ušćima rijeka, gdje dolazi do pojave slojevite cirkulacije, što znači da se površinski i dubinski tok vode kreću u suprotnim smjerovima (Parker, 2003).

Prilikom modeliranja putanje naftne mrlje, često se postavlja pitanje hoće li naftna mrlja ući u zaljev ili ušće rijeke. Odgovor na to pitanje nudi plimni doseg određenog područja. Ukoliko je izljev u blizini djelovanja plimnog dosega, naftna mrlja bi mogla ući u zaljev zajedno s plimnom strujom (NOAA, 2002).

Plimni doseg primarno ovisi o batimetriji, tj. dubini, promatranog područja. Na mjestima, gdje je dno vrlo široko i ravno, utjecaj plime i oseke na izliveno ugljikovodike neće dugo potrajati, dok će u dugim, uskim kanalima utjecaj morskih mijena biti puno veći.

2.1.4. Ispiranje

Količina vode, koja se razmjenjuje između otvorenog mora i ušća rijeke tijekom jednog plimnog ciklusa se često naziva plimna prizma. Slika 2-10. prikazuje plimnu prizmu, koja predstavlja razliku između volumena vode tijekom oseke (ispod crte) i tijekom plime (iznad crte). Metoda plimne prizme za procjenu ispiranja pretpostavlja da je volumen slatke vode, koja dolazi iz rijeke, te volumen morske vode, koja plimom ulazi u promatrano područje ušća, jednak upravo plimnoj prizmi (NOAA, 2002).



Slika 2-10. Plimna prizma (NOAA, 2002)

Kako bi izračunali vrijeme ispiranja (engl. *flushing*), prvo je potrebno izračunati površinu estuarija uz pomoć karte. Nadalje, potrebno je izračunati volumen estuarija u trenutku najniže oseke (V_l) odabirom dubine koja najprikladnije opisuje promatrani estuarij, a zatim izračunati volumen estuarija u trenutku najveće plime (V_h). Izračun vremena jednog ispiranja može se dobiti sljedećom formulom (NOAA, 2002.):

$$f_t = \left(\frac{V_h}{V_h - V_l} \right) t_c \quad (2.3.)$$

gdje je:

f_t – vrijeme ispiranja (h)

V_h – volumen estuarija u trenutku najveće plime (m^3)

V_l – volumen estuarija u trenutku najniže oseke (m^3)

t_c – vrijeme jednog ciklusa morskih mijena (h)

Navedena formula predstavlja opći pristup modeliranju kretanja naftne mrlje u područjima estuarija. Ipak, u stvarnosti ne dolazi do potpunog miješanja slatke i slane vode, a pogrešno modeliranje vremena ispiranja može značiti i dulje zadržavanje naftne mrlje u estuariju nego što je predviđeno.

2.1.5. Turbulentno miješanje

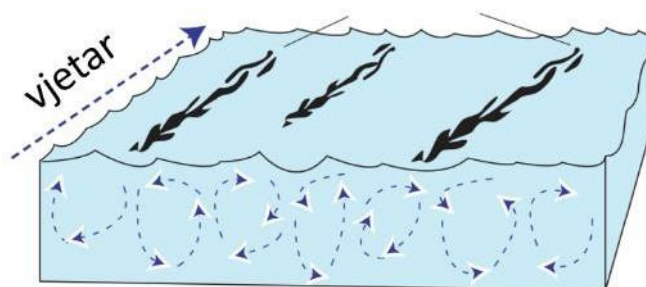
Turbulencije u oceanima stvaraju valovi i morske struje te samo zagrijavanje i hlađenje oceana. Nasumična kretanja velikog volumena vode dovest će do pojave turbulentne difuzije, koja će razbiti naftnu mrlju i posljedično ju raširiti u prethodno nezagađena područja. Difuzija izlivenih ugljikovodika odvija se primarno u horizontalnom smjeru, a difuzije u vertikalnom smjeru na naftnu mrlju ne utječu ni približno toliko i povećanjem dubine utjecaj takve vrste difuzije se sve više smanjuje (NOAA, 2002).

2.1.6. Langmuirova cirkulacija

Međudjelovanje površinskih valova i vjetrom pokrenutih pripovršinskih morskih struja rezultirat će pojavom Langmuirove cirkulacije morske vode. Iako do pojave ovog tipa cirkulacije može doći i u mirnim uvjetima, ona najčešće dolazi do izražaja pri brzinama vjetra većim od 1,5 m/s (NOAA, 2002). Langmuirova cirkulacija jedan je od najvećih pokretača razbijanja naftne mrlje i lako može uzrokovati prirodnu disperziju izlivenih ugljikovodika.

Predviđanje početka i intenziteta Langmuirove cirkulacije je složeno, ali brojnim modeliranjima kretanja naftne mrlje, pa u okviru toga i Langmuirove cirkulacije, ustanovljeno je da (NOAA, 2002):

- razbijeni dijelovi naftne mrlje ne ostaju u tom obliku dulje od 30 minuta,
- brzina kretanja razbijenih naftnih mrlja može biti i do 5,5% brzine vjetra,
- vertikalne brzine u konvergijskom dijelu se kreću između 0,05 i 0,2 m/s.

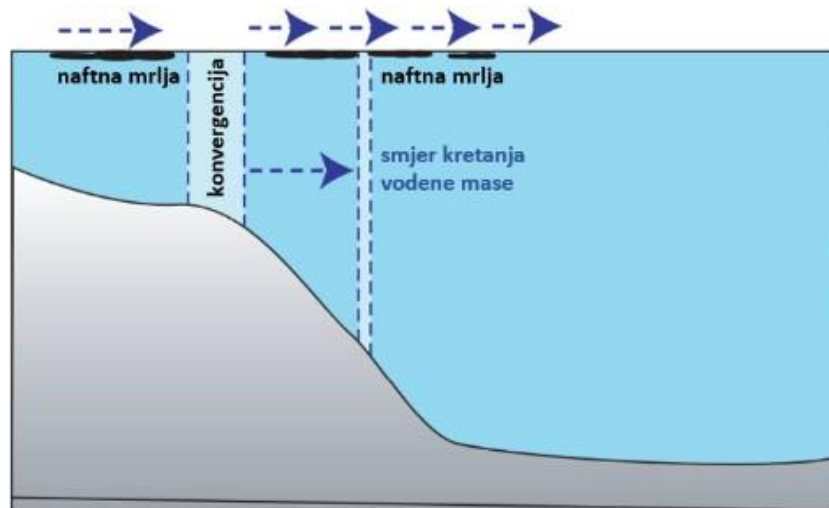


Slika 2-11. Shematski prikaz Langmuirove cirkulacije (NOAA, 2002)

2.1.7. Konvergencija

Konvergencija je, u oceanografskom smislu, „granica susreta dviju morskih struja, na kojoj voda s površine ponire u dubinu“ (Hrvatska enciklopedija, 2021). Konvergencija je pogodno mjesto za prirodno nakupljanje izlivenih ugljikovodika i radi poniranja vode, stvaranje katranskih naslaga.

Konvergencije mogu nastati kretanjem vode iz plićih u dublje dijelove mora i oceana kao što prikazuje Slika 2-12. Zbog promjene dubine, na većim dubinama dolazi do nagle ekspanzije vode, a time i smanjenja njene površinske brzine (NOAA, 2002). Pod djelovanjem slabog vjetra, naftna mrlja ne može prijeći područje konvergencije i zadržat će se na određenom mjestu. Konvergencija će, u pravilu, nastati uvijek na istom mjestu tijekom razdoblja oseke.



Slika 2-12. Prikaz konvergencije tijekom oseke (NOAA, 2002)

2.1.8. Granica slatke i slane vode

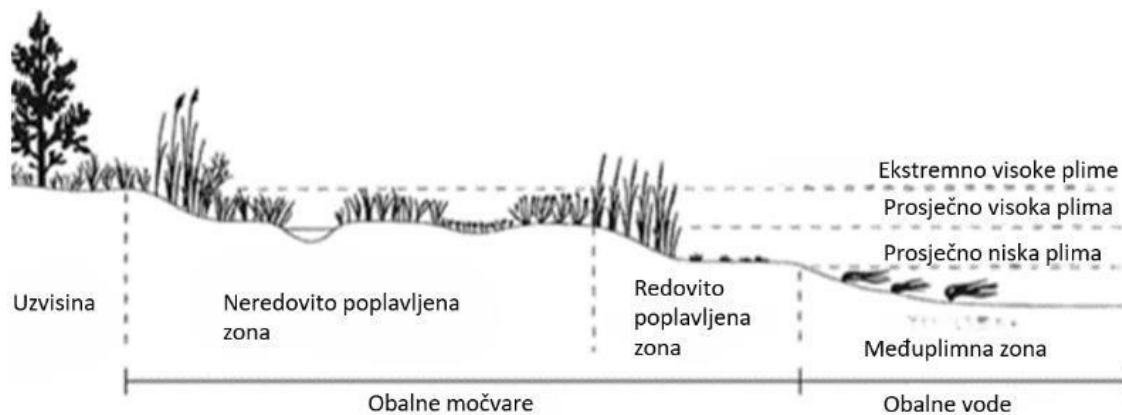
Slično kao i kod konvergencije, granica slatke i slane vode u moru predstavlja povoljno mjesto za nakupljanje različenih ugljikovodika. Slatka voda ulazi u mora i oceane iz mnogih rijeka i ovisno o veličini estuarija i količini protoka vode u pojedinoj rijeci, širi se kroz slanu vodu. Kako je slatka voda manje gustoće od slane, nastat će tip konvergencije na morskoj površini koji prikazuje Slika 2-13.



Slika 2-13. Nakupljanje naftne mrlje na granici slatke i slane vode (NOAA, 2002)

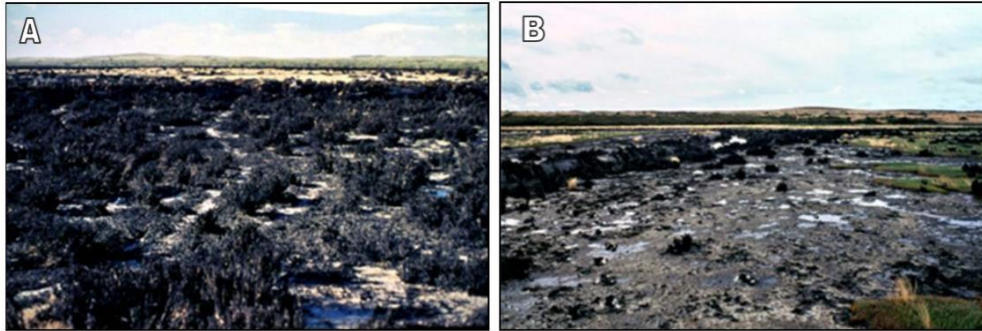
2.1.9. Nasukavanje i ponovno ispiranje naftne mrlje

Nasukavanje naftne mrlje na obalu (engl. *beaching*) se ne može dogoditi pod utjecajem oceanskih struja, osim ako ne postoji morska struja koja prodire na obalu. Takva struja može biti karakteristična za obalna močvarna područja, gdje rastu šume mangrova, stabala vrlo otpornih na sol morske vode, koja rastu u obalnim područjima zahvaćenih morskim mijenama.



Slika 2-14. Razine potapanja slanovodnih močvara pod utjecajem plime (NOAA, 2013)

Koliko će se brzo oporaviti područje obalnih močvara zahvaćeno ugljikovodicima, ovisit će o: vrsti ugljikovodika, osjetljivosti pojedinih biljnih vrsta, dobu godine kada je došlo do zagađenja te o mogućnosti ponovnog ispiranja naftne mrlje visokim plimama. Slika 2-15. prikazuje slučaj sporog prirodnog oporavka zagađenog područja.



Slika 2-15. A) Zagađena močvara 1976. godine u Punta Espori, Čile B) Izgled navedene močvare 1981. godine (NOAA, 2013)

Slanovodne močvare su bogate raznolikom florom i faunom te su kao takve primarno stanište mnogih živih bića. Važno je pravilnim modeliranjem kretanja naftne mrlje ne dozvoliti, tj. spriječiti prodiranje naftne mrlje u močvarna područja.

2.2. Procesi starenja naftne mrlje

Prije opisivanja procesa starenja, odnosno razlaganja naftne mrlje, potrebno je napomenuti da će ti procesi ponajviše ovisiti o sastavu izlivenih ugljikovodika, a tek onda o vremenskim prilikama kojima su tekući ugljikovodici izloženi.

2.2.1. Evaporacija

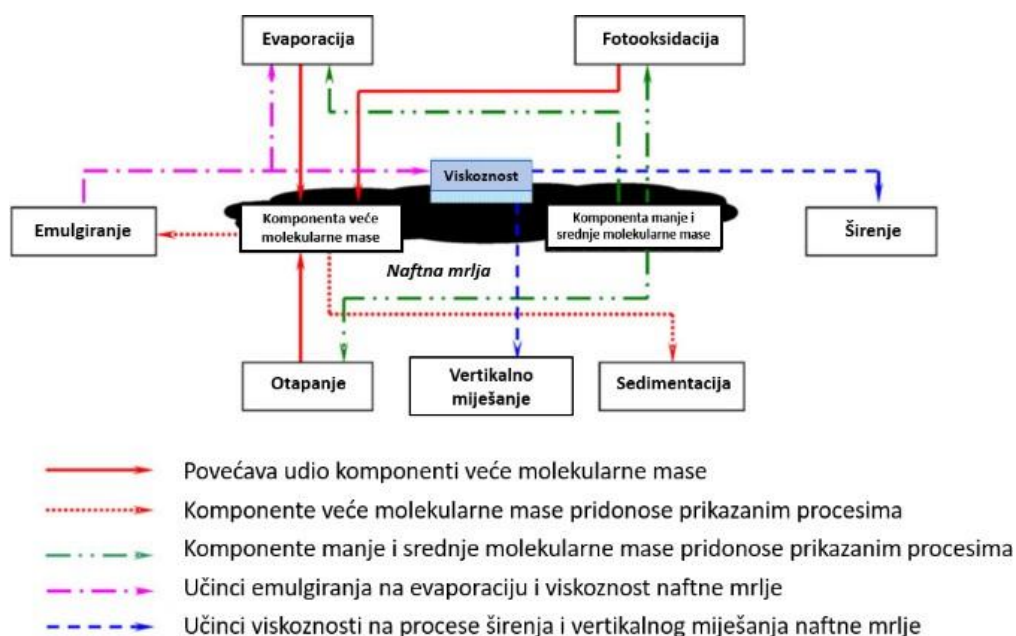
Iz naftne će mrlje, neposredno nakon trenutka izljeva, doći do evaporacije (hlapljenja) lakših ugljikovodičnih komponenata. Hlapljenje lakih aromatskih ugljikovodika najviše će utjecati na daljnji tijek starenja naftne mrlje. Evaporacija predstavlja glavni prirodni mehanizam uklanjanja naftne mrlje s morske površine. Brzina kojom će se odvijati evaporacija naftne mrlje najviše ovisi o tlaku para pojedinih komponenti u naftnoj mrlji, ali i o veličini izljeva, okolišnoj temperaturi, količini solarnog zračenja, brzini vjetra i uvjetima na morskoj površini (Inan i Balas, 2010). Prosječna brzina evaporacije naftne mrlje je 146,14 m³ nafte po satu tijekom kišnog razdoblja godine, a 151,91 m³ nafte po satu tijekom sušnog razdoblja (Badejo i Nwilo, 2011). Brzina evaporacije je veća tijekom sušnih razdoblja radi veće izloženosti naftne mrlje Suncu te radi većih brzina vjetra tijekom sušnog razdoblja godine.

Kako se hlapljenjem iz naftne mrlje gube lakše komponente, dolazi do povećanja njene gustoće i viskoznosti, ali i do smanjenja volumena te površine naftne mrlje. U slučaju da 40% mase naftne mrlje ishlapi, viskoznost će joj se povećati i do 1000 puta, što će usporiti njeno širenje po morskoj površini (Fingas, 2000). Fingas (2000) također iznosi podatak da se gustoća naftne mrlje u prosjeku poveća za 10%, a temperatura plamišta i do 400%, ukoliko dođe do evaporacije 40% mase izlivenih ugljikovodika. Za primjenu pravilnog pristupa sanaciji nastalog zagađenja, važno je modelirati brzinu evaporacije naftne mrlje. Evaporacija uzrokuje promjenu materijalnog balansa ugljikovodika, a time i daljnje ponašanje ugljikovodika u okolišu. Kako je sastav ugljikovodika kompleksan, a svaki pojedini okoliš različit i specifičan, nije moguće pretpostaviti promjenu materijalnog balansa sa stopostotnom sigurnošću.

2.2.2. Emulgiranje

Emulgiranje je jedan od najvažnijih kemijskih procesa prilikom procesa starenja naftne mrlje, koji drastično mijenjaju sastav i fizikalno-kemijska svojstva izlivenih ugljikovodika. Prema Fingas (1994), stabilne emulzije sadrže između 50% i 80% vode, zbog čega dolazi do povećanja volumena naftne mrlje 2 do 5 puta u odnosu na volumen naftne mrlje prije početka procesa emulgiranja. Gustoća nastale emulzije može iznositi i do 1030 kg/m^3 u odnosu na početnu gustoću naftne mrlje od niskih 800 kg/m^3 (Xie et al., 2007).

Povećanje volumena naftne mrlje znatno otežava sanaciju zagađenog okoliša, a radi visoke viskoznosti nastale emulzije, potrebna je posebna oprema za sakupljanje naftne mrlje, korištenje koje često dodatno povećava troškove sanacije. Iako je nastanak emulzije i njena stabilnost detaljno proučena i uspješno opisana u raznim industrijama, kao što su prehrambena i kozmetička industrija, fizikalne i kemijske zakonitosti emulgiranja tekućih ugljikovodika u morskom okolišu su znatno složenije i još uvijek nisu u potpunosti istražene. Razlog tome je što se emulgiranje pri modeliranju kretanja naftne mrlje ne može promatrati kao samostalan proces već kroz međusobne odnose s drugim fizikalno-kemijskim procesima koji se istodobno događaju prilikom procesa starenja naftne mrlje, a koje prikazuje Slika 2-16.



Slika 2-16. Učinci sastava ugljikovodika na procese starenja naftne mrlje i obrnuto (Xie et al., 2007)

Kako bi se uspješno modelirao proces emulgiranja, važno je razumjeti odnose između različitih procesa. Sirova nafta je mješavina niza ugljikovodičnih komponenti niske, srednje i visoke molekularne mase. Evaporacijom i otapanjem gube se komponente niske i srednje molekularne mase iz naftne mrlje, a fotooksidacijom dolazi do transformacije lakših komponenti u teže (Xie et al., 2007). Povećavanjem količine komponenata veće molekularne mase, proces emulgiranja postaje lakši. Raznim pokusima i terenskim promatranjima je dokazano da emulgiranje naftne mrlje dovodi do izrazitog povećanja njene viskoznosti, koja se, u slučaju stabilnih emulzija, povećava čak i do 1000 puta u odnosu na početnu viskoznost (Fingas, 2000). Povećanje viskoznosti utječe na širenje naftne mrlje i njeno vertikalno miješanje s morskom vodom.

2.2.3. Prirodna disperzija

Naftna mrlja se pod utjecajem valova i ostalih turbulencija na morskoj površini razbija u kapljice, koje se zatim u vodenom stupcu raspršuju. Ukoliko su kapljice dovoljno male, promjera manjeg od 50-70 μm (NOAA, 2002), prirodna turbulencija vode spriječit će kapljice u vodenom stupcu da se podignu natrag na površinu pod utjecajem sile uzgona. Preduvjet za nastanak prirodne disperzije naftne mrlje, osim turbulencija na površini mora, je i određeni (veći) udio lakših ugljikovodika u naftnoj mrlji. Naftni derivati niske viskoznosti, kao što su benzin i kerozin, u vodenom će se stupcu pod utjecajem valova, lakše raspršiti od težih sirovih nafti. Uz viskoznost i turbulencije na morskoj površini, na prirodno dispergiranje naftne mrlje, tj. tekućih ugljikovodika u vodi će utjecati i površinska napetost između morske vode i tekućih ugljikovodika. Stoga se, pri sanaciji zagađenja vodenih površina ugljikovodicima, često koriste disperzanti, tj. tvari koje smanjuju površinsku napetost između ugljikovodika i morske vode te uzrokuju raspršivanja ugljikovodika u vodenom stupcu, čime se smanjuje koncentracija ugljikovodika na mjestu izljeva.

Većina računalnih programa za modeliranje starenja naftne mrlje koristi neku verziju modela koji su razvili Delvigne i Sweeney (1988). Oni su pretpostavili kako na disperziju naftne mrlje utječu: stanje morske površine, viskoznost naftne mrlje i površinska napetost između nafte i vode. Kapljice naftne mrlje raspršene u vodenom stupcu različitih su veličina i izložene su sukobljenim silama uzgona i turbulencija.

2.2.4. Otapanje

Sirova nafta i njeni derivati sadrže određenu količinu aromata male molekularne mase i neke vrste smola koji su topivi u morskoj vodi. Među tim aromata su benzen, toluen, etilbenzen i smjesa ksilena. Kao i proces disperzije različenih ugljikovodika, tako se i otapanje određenih (ovisno o sastavu, ali vrlo malih) količina ugljikovodika odvija u vodenom stupcu neposredno ispod naftne mrlje. Razmatrajući procese starenja naftne mrlje, otapanje ne igra značajnu ulogu u promjeni materijalnog balansa mrlje, jer dolazi do otapanja najviše 1% volumena naftne mrlje. Ipak, veoma toksične aromatske komponente izlivenih ugljikovodika otapanjem ulaze u okoliš i radi toga je važno sprječavanje ovog procesa koji započinje neposredno nakon izljeva. Tablica 2-1. prikazuje topivosti pojedinih aromatskih ugljikovodika.

Tablica 2-1. Topivost pojedinih aromatskih ugljikovodika (National Research Council, 2003)

Komponenta	Topivost (mg/L)
Benzen	1700
Toluen	530
Etilbenzen	170
p-Ksilen	150
Naftalen	30
1-Metilnaftalen	28
1,3-Dimetilnaftalen	8
1,3,6-Trimetilnaftalen	2
Fluoren	2
Dibenzotiofen	1,1
Fenantren	1
Krizen	0,002

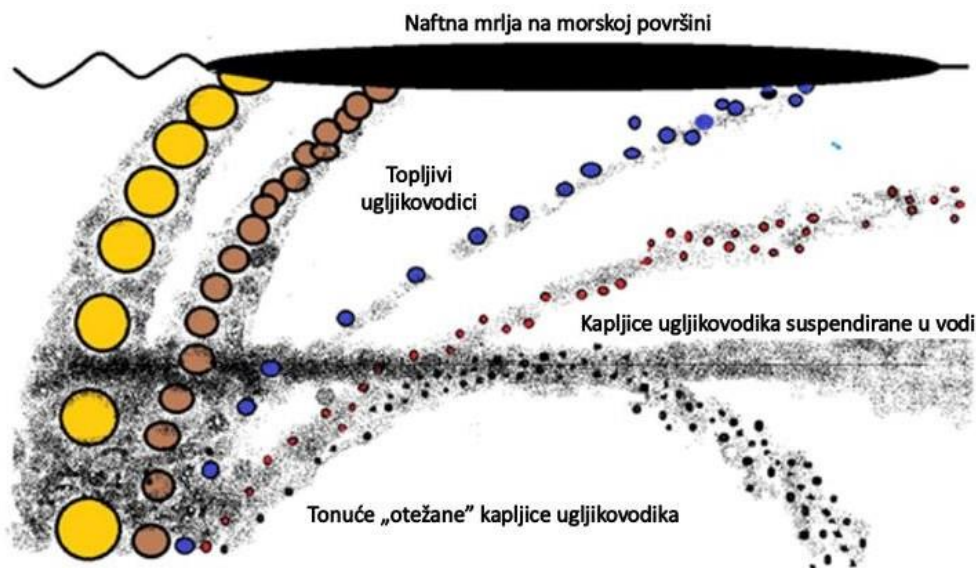
2.2.5. Fotooksidacija

Nakon duljeg boravka naftne mrlje u okolišu, doći će do kemijskog procesa razgradnje površine polimera u prisutnosti kisika i pod djelovanjem UV zračenja Sunca. Opisani proces naziva se fotooksidacija i uzrokuje nastanak tanke kore na površini naftne mrlje (NOAA, 2002). Nastanak kore ograničava daljnji proces evaporacije, s obzirom na to da, u toj situaciji, lake ugljikovodične komponente više ne mogu difundirati kroz površinski sloj. Ipak, fotooksidacija je iznimno dug i spor proces, koji neće pretjerano utjecati na promjenu materijalnog balansa naftne mrlje, ali, kao i otapanje, vrlo često uzrokuje nastanak spojeva toksičnih za okoliš. Također, fotooksidacija može pospješiti proces emulgiranja, pa je stoga, prilikom modeliranja ponašanja naftne mrlje, bitno uzeti u obzir i fotooksidaciju.

2.2.6. Taloženje, adhezija i interakcija izlivenih ugljikovodika sa sitnim čvrstim česticama u vodi

Gustoća morske vode na površini u prosjeku iznosi 1025 kg/m^3 (Mackenzie et al., 2018). Tek nekolicina najtežih naftnih ugljikovodika ima veću gustoću od prosječne gustoće morske vode, što znači da izliveni ugljikovodici gotovo uvijek plutaju na površini morske vode. Taloženje izlivenih ugljikovodika se javlja kao posljedica adhezije nafte na čvrste čestice u vodenom stupcu ili na sedimente na morskom dnu. Povećanje gustoće ugljikovodika na površini mogu uzrokovati valovi koji podižu pijesak s dna i miješaju ga s izlivenim ugljikovodicima. Pod utjecajem gravitacijske sile, takvi „otežani“ ugljikovodici će potonuti na dno (Slika 2-17.).

Prilikom izljeva, ovisno o sastavu izlivenih ugljikovodika, može doći do vezanja pojedinih ugljikovodičnih komponenti za čvrste morske čestice (dispergirani pijesak i sl.), što će omogućiti suspendiranje ugljikovodika u vodenom stupcu ili taloženje na dno, ovisno o veličini čvrstih čestica. Stevens et al. (2017) su u svojem istraživanju pokušali modelirati procese otapanja i tonjenja nafte i na taj način objasniti zašto je dio volumena izlivenih ugljikovodika nakon nesreće na platformi „*Deepwater Horizon*“ 2010. godine ostao neotkriven.



Slika 2-17. Prikaz otapanja i tonjenja kapljica ugljikovodika različitih veličina (Stevens et al., 2017)

Turbulentne vode s visokom koncentracijom sedimenata (oko 500 g/m^3), poput brzih, mutnih rijeka mogu pomiješati izlivenne ugljikovodike sa čvrstim česticama u vodenom stupcu u vremenu od samo nekoliko sati (NOAA, 2002). Vode s niskom koncentracijom sedimenata, kao što su otvorene vode oceana, omogućit će naftnoj mrlji dulji boravak na površini i širenje na većem području. Iz tog su razloga, procesi taloženja karakteristični za priobalna područja.

Mnogi sedimenti na morskom dnu mogu prekriti istaložene ugljikovodike i trajno zagađiti to područje. Ugljikovodici mogu nanijeti značajnu štetu živom svijetu na dnu mora, a tako nastalo zagađenje nije moguće sanirati. Također, u većini slučajeva (ovisno o sastavu) izliveni ugljikovodici tijekom dugog vremena na vodenoj površini, zbog procesa starenja naftne mrlje, postanu iznimno adhezivni i lijepe se na gotovo sve čestice s kojima dođu u kontakt (pijesak, morska trava (Slika 2-18.), otpadni materijal koji pluta na vodi itd.). Ne sanira li se takvo zagađenje na vrijeme, ugljikovodici u prirodi mogu ostati u raznim oblicima, a kako takva naftna mrlja sadrži teško razgradive arome i asfaltene, nafta može ostati u prirodi desetljećima.



Slika 2-18. Morska trava oblijepljena katranskim naslagama (NOAA, 2002)

2.2.7. Mikrobiološka degradacija

Poznato je kako se ugljikovodici koriste u energetske svrhe, ali i da, kao izvor energije, mogu poslužiti i raznim mikroorganizmima, kao što su bakterije, gljivice i heterotrofni fitoplanktoni. Navedeni mikroorganizmi imaju sposobnost metaboliziranja naftnih ugljikovodika, koji im služe kao hrana. Taj prirodni proces razgradnje naftne mrlje poznat je kao mikrobiološka degradacija ili mikrobiološka oksidacija. Dakle, za ovaj proces je potreban kisik i samim time mikrobiološka degradacija nije karakteristična za vodene površine, ali se u određenoj mjeri ipak odvija. Fingas (2000) procijenjuje da je potrebna količina kisika u potpunosti otopljenog u 400 000 litara morske vode, kako bi se degradirala jedna litra sirove nafte u vodenoj sredini. Iz tog razloga je vidljiva važnost prisutnosti kisika u mikrobiološkoj degradaciji izlivenih ugljikovodika. Mikrobiološka degradacija moguća je i u anaerobnim uvjetima, ali u znatno manjem obujmu.

Proces razgradnje ugljikovodika mikroorganizmima jedan je od najdugotrajnijih procesa koji su sastavni dio starenja naftne mrlje i može trajati godinama, a brzina ovakve razgradnje ovisit će o vrsti razlivenih ugljikovodika, temperaturi okoline te prisutnosti i aktivnosti pojedinih mikroorganizama. Radi dugotrajnosti ovog procesa, pri početnom modeliranju ponašanja naftne mrlje, mikrobiološka oksidacija se ne uzima u obzir.

2.2.8. Stvaranje katranskih naslaga

Nakon dugog razdoblja starenja naftne mrlje na morskoj površini nastaju, od ostataka teških sirovih nafti i ostalih težih derivata nafte, katranske naslage. Dva tipa katranskih naslaga se razlikuju, s obzirom na veličinu i izgled, a to su katranske lopte i katranski pokrivači (Hrnčević, 2018). Slika 2-19. prikazuje katranske lopte veličine do oko 10 cm u promjeru. Slika 2-20. prikazuje veće katranske naslage (katranski pokrivači), koje mogu biti veće i od 1 metra.



Slika 2-19. Razni tipovi katranskih lopti (McDonough, 2005)



Slika 2-20. Veliki katranski pokrivači na obalama Mississippija nakon izljeva nafte u Meksičkom zaljevu 2010. godine (Huffpost, 2010)

3. MATEMATIČKE PODLOGE ZA MODELIRANJE TRAJEKTORIJE KRETANJA NAFTNE MRLJE

Proučavanjem svih raspoloživih podataka o izljevu ugljikovodika (volumenu, sastavu) te okolišu (vjetrovi, morske struje i ostali čimbenici) pokušavaju se predvidjeti svi kemijski i fizikalni procesi koji će djelovati na ponašanje naftne mrlje. Osoba, koja modelira trajektoriju kretanja naftne mrlje (modelar) poznavanjem procesa, koji se odvijaju na površini naftne mrlje oko nje, temeljem analize ranije navedenih dostupnih podataka, pomoću specijaliziranih računalnih programa daje prognozu kretanja naftne mrlje koja služi službama zaduženim za sanaciju nastalog zagađenja, kako bi se što učinkovitije pristupilo sanaciji. Ukoliko je početna prognoza netočna, zbog krivih ili nepotpunih podataka, modelar razmatra nove informacije prikupljene s mjesta događaja (engl. *observational data*) i na temelju njih postavlja novu, točniju analizu trajektorije kretanja naftne mrlje (NOAA, 2002). Slika 3-1. prikazuje algoritam analize putanje kretanja naftne mrlje.



Slika 3-1. Algoritam analize putanje kretanja naftne mrlje (NOAA, 2002)

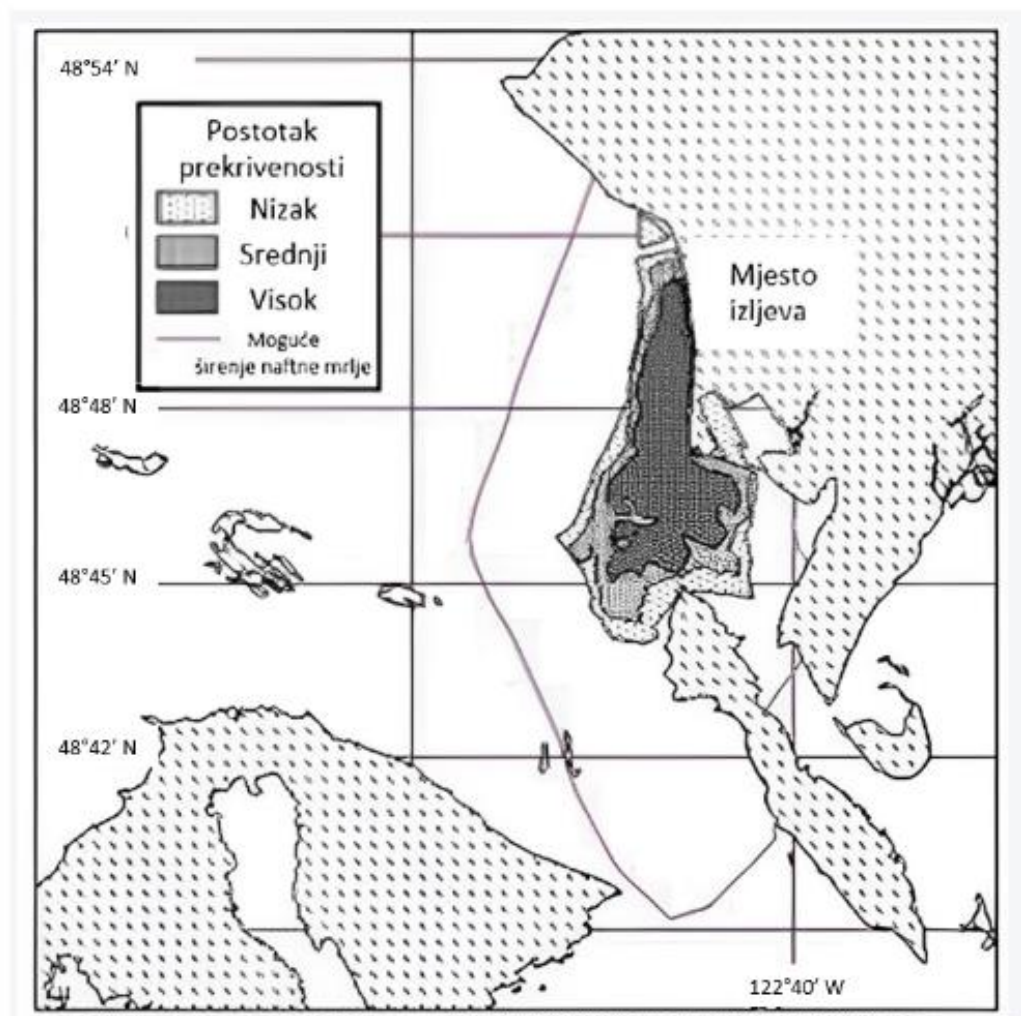
Prilikom modeliranja naftne mrlje, u obzir treba uzeti i određene nesigurnosti ili nepouzdanosti u prikupljenim podacima o izljevu ugljikovodika i okolišu. Nesigurnosti u opisu putanje kretanja naftne mrlje ovisit će o trajanju izljeva ugljikovodika i vremenu ostanka naftne mrlje u okolišu. Tablica 3-1. prikazuje razine nesigurnosti u razmatranju raznih ulaznih podataka potrebnih za modeliranje kretanja naftne mrlje.

Tablica 3-1. Prikaz nesigurnosti u razmatranju raznih ulaznih podataka potrebnih za modeliranje kretanja naftne mrlje (NOAA, 2002)

Kategorija	Parametar	Nesigurnost
Detalji izljeva	Mjesto izljeva	mala – srednja
	Vrijeme izljeva	mala – srednja
	Vrsta tekućeg ugljikovodika	srednja - velika
	Potencijalni obujam izljeva	mala
	Stvarni obujam izljeva	velika
	Brzina izlijevanja	velika
Starenje naftne mrlje	Laki rafinirani ugljikovodici	mala
	Srednje teške nafte (IFO 180, IFO 380, Bunker C)	velika
	Intenzivno proučavane sirove nafte (Prudhoe Bay, Ekofisk, Hibernia)	mala
	Sirove nafte	srednja - velika
Vjetrovi	Promatranja	mala
	Vremenska prognoza za 24-48 sati	mala - srednja
	Vremenska prognoza od 48 sati do 5 dana	srednja – velika
	Otklon vjetra (1-6%)	mala
Površinske vodene struje	Rijeka	mala
	Plimna područja sa strujnim postajama (osim ako struje nisu slabe i promjenjive)	mala
	Plitke lagune	mala – srednja
	Područje šelfa	srednja
	Kontinentska padina (npr. Golfska i Kalifornijska struja)	mala
	Abisalna ravnica	velika
Turbulencija	Širenje naftne mrlje	srednja
	Horizontalna difuzija	mala - srednja

Tablica 3-1. prikazuje kako su rijetko poznati podaci o točnom volumenu i brzini izlivanja ugljikovodika zbog čega je dodatno teško pretpostaviti tijekom procesa starenja naftne mrlje, naročito za neke teške sirove nafte.

Idealno je putanju kretanja naftne mrlje predstaviti u lako razumljivom obliku s navedenim prognozama i nesigurnostima. Slika 3-2. daje jednostavan prikaz trajektorije kretanja naftne mrlje. Postotak prekrivenosti područja naftnom mrljom označen je konturama različite gustoće, a ljubičastom crtom je označena nesigurnost u prognozi i mogućnost širenja naftne mrlje na područje opasano tom konturom.



Slika 3-2. Primjer prikaza trajektorije kretanja naftne mrlje (NOAA, 2002)

3.1. Povijest matematičkog modeliranja kretanja naftne mrlje

Prije 60-ih godina prošlog stoljeća, pronalazak matematičkog modela, koji će najbolje opisati kretanje naftne mrlje po morskoj površini, je bio gotovo nemoguć. Ipak, nekoliko je događaja dovelo do razvoja matematičkih modela i istraživanja izljeva ugljikovodika. Financiranje istraživanja u SAD-u je pokrenula erupcija iz bušotine *Union Oil Platform A* u kanalu Santa Barbare 1967. godine. Iste se godine dogodio i zloglasni ogromni izljev ugljikovodika iz tankera *Torrey Canyon* nedaleko od zapadne obale Engleske.

Rastom financiranja istraživanja o izljevima ugljikovodika, porastao je i broj teorijskih modela, koji opisuju ponašanje i sudbinu naftne mrlje. Iako je bilo raznih teorijskih modela predstavljenih prije, djelo Stolzenbacha et. al (1977) obuhvaća detaljan pregled ponašanja naftne mrlje, utjecaja vjetra, advekcije i dr. te procesa starenja naftne mrlje.

Novi niz izljeva ugljikovodika u marinski okoliš tijekom 70-ih godina prošlog stoljeća, doveo je i do niza novih ideja i metoda za modeliranje ponašanja naftne mrlje. Nesreća tankera *Argo Merchanta* 1976. godine jedna je od najproučavanijih u povijesti promatranja izljeva ugljikovodika. U modeliranju kretanja i ponašanja pritom nastale naftne mrlje, kao i u planiranju pristupa sanaciji sudjelovalo je više od 200 znanstvenika (Simecek-Beatty i Lehr, 2007). Tijekom erupcije iz bušotine *IXTOC-1* u Meksičkom zaljevu 1979. godine, do 1990-tih smatranom najvećim izljevom ugljikovodika u povijesti, operativno predviđanje ponašanja naftne mrlje se u potpunosti implementiralo u pristupu sanaciji zagađenog područja.

U obje nesreće, pristup predviđanju ponašanja naftne mrlje se razlikovao sve od determinističkog pristupa, preko jednostavnog vektorskog zbroja smjera kretanja vjetra i smjera kretanja morskih struja, do statističkog pristupa, koristeći matrice vjerojatnosti na temelju povijesnih podataka o vjetru i morskim strujama. Promatranja distribucije nafte na vodenoj površini i tada dostupnih satelitskih slika, koristila su se za inicijalizaciju i ažuriranje modeliranja prognoze kretanja naftne mrlje. Ovakve rane metode predviđanja kretanja naftne mrlje analogne su predviđanjima koja se koriste u meteorologiji, gdje se koriste razni atmosferski modeli za ažuriranje vremenske prognoze.

Kasnije, tijekom 80-ih godina, razvili su se jednako važni modeli (Huang, 1983; Spaulding, 1988), pri čemu su modeli nastali radi nesreća tankera *Argo Merchant* i bušotine *IXTOC-1* napravili prekretnicu u ovom polju i za tadašnje su vrijeme predstavljali iznimno sofisticirana rješenja pri sanaciji zagađenja nastalog izljevom ugljikovodika.

U predviđanju trajektorije naftne mrlje, često se koristi tzv. metoda "najbolje pretpostavke" (engl. *best prediction* ili *best guess*), koja se temelji na korištenju kompilacije izlaznih podataka različitih modela. Korištenjem većeg broja modela moguće je preciznije predvidjeti trajektoriju kretanja naftne mrlje. Općenito, izvedba modela trajektorije naftne mrlje podosta varira, jer su matematičke jednadžbe, koje opisuju kretanje naftne mrlje, toliko složene da je dobivanje analitičkog rješenja gotovo nemoguće (Simecek-Beatty i Lehr, 2007). Kako bi se zaobišao ovaj problem, svi modeli kretanja ugljikovodika po vodenoj površini pojednostavljaju temeljne matematičke jednadžbe izradom raznih pretpostavki.

Predviđanje ponašanja naftne mrlje na morskoj površini se još uvijek smatra procesom koji se oslanja na iskustvo i sposobnost modelara da pravilno upravlja ulaznim podacima i parametrima modela. Upotreba jednostavnih fizikalnih zakona pri modeliranju trajektorije kretanja naftne mrlje nije dovoljno, zato što je opisivanje međudjelovanja procesa, koji djeluju tijekom širenja, kretanja i starenja izlivenih ugljikovodika u okolišu, iznimno kompliciran. Pri modeliranju trajektorije naftne mrlje se pojavljuje i problem nedostatka meteoroloških podataka u stvarnom vremenu kako bi početak modeliranja bio moguć. Često su i podaci o lokaciji i o količini izlivenih ugljikovodika nepotpuni, što se odražava u nesigurnim prognozama. Većina se modelara u izvjesnoj mjeri oslanja na empirijski izvedene modele i očekuje velike nesigurnosti u preciznosti ulaznih podataka modela. Bez obzira na navedena ograničenja, postignut je određen stupanj točnosti pri modeliranju trajektorije kretanja naftne mrlje. U sljedećem će poglavlju biti opisani neki od računalnih programa koji se koriste za modeliranje trajektorije kretanja naftne mrlje, kao što su: ALOHA, MIKE, GNOME i ADIOS. Opširniji opis bit će dan za program Medslik-II, važan za naše podneblje jer je zamišljen za provođenje simulacija tijekom hitnih sanacija zagađenja naftnom mrljom u Sredozemnom moru.

3.2. Eulerova i Lagrangeova metoda

Dvije najraširenije i najprihvaćenije matematičke podloge za modeliranje kretanja naftne mrlje po morskoj površini su zasigurno Eulerova i Lagrangeova metoda. Leonhard Euler i Joseph-Louis Lagrange jedni su od najpoznatijih matematičara u povijesti. Obojica su djelovali tijekom 18. stoljeća, a njihove teorije i analize se i danas primjenjuju u širokom spektru grana matematike i fizike.

Uz Eulerovo se ime veže niz pojmova korištenih u matematici i fizici, ali pri modeliranju kretanja naftne mrlje najbitnija su njegova istraživanja u području hidrodinamike.

Eulerovom jednadžbom se opisuje kretanje naftne mrlje na način da se određuje koncentracija naftne mrlje ili čestica koje prolaze pokraj neke fiksne točke. Ovim pristupom moguće je jednostavnije riješiti klasičnu advekcijско-difuzijsku jednadžbu (Simecek-Beatty i Lehr, 2007). Pretpostavi li se dvodimenzionalni tok, moguće je upotrijebiti Eulerov oblik jednadžbe prema kojoj koncentracija ugljikovodika na određenom mjestu u određenom vremenu ovisi o brzini advekcije i koeficijentu horizontalne difuzije.

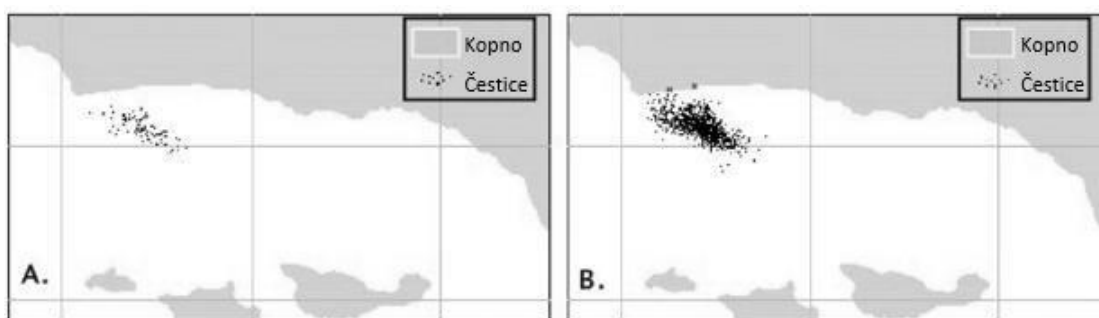
Pri rješavanju takvog oblika jednadžbe postoje razni problemi. Na primjer, većina izljeva započinje izlivanjem malih količina ili kao točkasti izvori, poput niza oštećenih spremnika na nekom tankeru ili drugom plovilu. Zatim se taj isti izjev tijekom nekoliko dana ili tjedana može raširiti na površinu veću od 100 km². Advekcija će zbog djelovanja vjetrova, morskih struja i ostalih turbulencija imati drugačiji utjecaj ukoliko se opisuje kroz dulje vremensko razdoblje, nego na samom početku izljeva. Rješavanje advekcijско-difuzijske jednadžbe često zahtijeva upotrebu raznih statističkih metoda, što dodatno povećava računsku složenost modela.

Euler je bio mentor Lagrangeu, čije se jednadžbe gibanja čestica i danas koriste pri modeliranju kretanja naftne mrlje. Lagrangeova metoda prikazuje dio naftne mrlje kao skup čestica i slijedi putanju svake promatrane čestice naftne mrlje dok se ta čestica kreće u odnosu na Zemlju (Simecek-Beatty i Lehr, 2007). Brzina i smjer kretanja čestica se računaju kako čestica mijenja svoj položaj u prostoru tijekom određenog vremena. Osim što prate cjelokupno kretanje naftne mrlje, čestice, kao i naftna mrlja, su podvrgnute procesima starenja, kao što su evaporacija i otapanje.

Modelari uobičajeno koriste kombinaciju Eulerove i Lagrangeove metode. Polje vektora brzina za morske struje i valove u korištenim matematičkim modelima izvedeno je koristeći Eulerovu tehniku, a prikazano je kao niz individualnih vektora brzine na fiksnim točkama u prostoru koji model obuhvaća. Navedena metoda je korisna za područja s poznatim povijesnim podacima o čimbenicima koji utječu na ponašanje naftne mrlje, kao što su morske mijene, salinitet i temperatura mora, okolišna temperatura i dr., kako bi se pretpostavila količina toka različenih ugljikovodika, tj. naftne mrlje koja prođe pokraj fiksne točke. Dijelovi naftne mrlje su prikazani kao pojedinačne čestice, koje se ponekad nazivaju i Lagrangeovi elementi. Veliki problem predstavlja prikazivanje brojnih naftnih čestica u jednoj kontinuiranoj koncentracijskoj funkciji. Ovaj je problem moguće riješiti prikazom

prostora zahvaćenog izljevom ugljikovodika u obliku mreže, jer to omogućava brojanje, tj. praćenje čestica u svakom mrežnom okviru. Ovime će koncentracija naftnih čestica biti ovisna o rezoluciji mreže. Za pravilan prikaz i izračun koncentracije naftne mrlje potreban je dovoljan broj čestica, čije se ponašanje promatra, kao i što bolja rezolucija mreže.

Modelar se mora pobrinuti da u modelu, po pojedinom dijelu mreže, osigura dovoljan broj čestica kako bi dobiveni statistički podaci što manje varirali i bili što točniji. Broj čestica će uvelike varirati za svaki izljev. Za vrlo velike izljeve ugljikovodika, dovoljno je pratiti kretanje 1% naftne mrlje što osigurava dovoljno velik broj čestica potreban za pravilno modeliranje kretanja izlivenih ugljikovodika po morskoj površini. Na primjer, tijekom izljeva iz tankera *Exxon Valdez* 1989. godine u tjesnacu Princ William nedaleko obala Aljaskе, praćeno je kretanje 1% naftne mrlje, koja je pokrivala površinu od 410 m² izlivenih ugljikovodika. U tu svrhu je korišteno čak 10 000 čestica, koje su u matematičkim proračunima predstavljale mrlju (Galt et al., 1991). U slučaju manjih izljeva, 1% naftne mrlje neće biti dovoljno za dobivanje preciznih podataka o kretanju mrlje. Kod manjih je izljeva uobičajeno uzeti barem 100 čestica za modeliranje kretanja naftne mrlje (Simecek-Beatty i Lehr, 2007). Razliku u upotrijebljenom broju čestica prilikom modeliranja prikazuje Slika 3-3. Naime, za iste vremenske uvjete i na istoj lokaciji upotrijebljena je količina od 100 čestica (A) i od 1000 čestica (B). Iako, u oba slučaja model opisuje isto kretanje, u slučaju A nije vidljiva potencijalna prijetnja nasukavanja naftne mrlje na obalu.



Slika 3-3. Prikaz naftne mrlje korištenjem različitog broja čestica prilikom modeliranja trajektorije kretanja naftne mrlje (Simecek-Beatty i Lehr, 2007).

Osim što nije dobro koristiti premali broj čestica prilikom modeliranja trajektorije naftne mrlje, također ni prevelik broj korištenih čestica nije praktičan, jer bi doveo do ogromnog broja nepotrebnih i neupotrebljivih podataka proizašlih iz dugotrajnih procesa koji se odvijaju tijekom ostanka naftne mrlje u okolišu.

Kako bi se dobila što točnija trajektorija kretanja naftne mrlje potrebno je provesti nekoliko setova modeliranja. Prvi set modeliranja koji se provodi, predstavlja standardno predviđanje putanje naftne mrlje korištenjem metode „najbolje pretpostavke“ te korištenjem najboljih dostupnih podataka. Drugi set modeliranja koji se provodi je analiza nesigurnosti, koja u obzir uzima i očekivane pogreške u ulaznim podacima. Svaka će izvedba modela imati različite početne uvjete, koji predstavljaju različite moguće scenarije te time daju bolju mogućnost predviđanja ponašanja naftne mrlje nakon svake sljedeće nesreće, tj. izljeva ugljikovodika u okoliš. To je izrazito važno, jer su ulazni podaci mnogih modela, pri hitnom pristupu sanaciji zagađenja nastalog izljevom ugljikovodika, često neprecizni i ograničeni. Također, kako su detaljna meteorološka i oceanografska mjerenja u stvarnom vremenu na lokacijama izljeva iznimno rijetka, često se, tijekom provedbe sanacije zagađenja ili čak i nakon provedene sanacije, istražuju i alternativni scenariji kretanja naftne mrlje, koji proizlaze zbog promjene određenog čimbenika, koji ima učinak na kretanje mrlje, npr. ako je intenzitet pripovršinske morske struje bio za 50% manji od stvarne.

Iznimno velik broj čimbenika djeluje na naftnu mrlju tijekom njenog ostanka na morskoj površini, a najbitniji su nabrojani i opisani u drugom poglavlju ovog rada. Modeliranje ponašanja naftne mrlje je iz tog razloga iznimno zahtjevno i potrebna je upotreba niza matematičkih jednadžbi gibanja, diferencijalnih i hidrodinamičkih jednadžbi, poznavanje vektora i matrica. Iako su jednadžbe, koje opisuju kretanje naftne mrlje, ažurirane godinama te se s vremenom počelo uzimati u obzir sve veći broj čimbenika, velika većina jednadžbi koje danas koriste i najmoderniji softveri, još se uvijek zasniva na teorijama Eulera i Lagrangea, postavljenima i prije više od 200 godina. Detaljniji pregled nekih programa koji se koriste pri modeliranju trajektorije kretanja naftne mrlje bit će dan u nastavku.

4. PREGLED RAČUNALNIH PROGRAMA KOJI SE KORISTE U MODELIRANJU TRAJEKTORIJE NAFTNE MRLJE

4.1. Aloha

ALOHA (engl. *Areal Locations of Hazardous Atmospheres*) je računalni program dizajniran za modeliranje ispuštanja kemikalija u okoliš. Programom se može procijeniti kako se toksični oblak može raspršiti nakon ispuštanja raznih kemikalija. Izračuni dobiveni pomoću ovog programa predstavljaju kompromis između točnosti i brzine, a mnoge značajke ALOHA-e su razvijene kako bi što brže pomogle pri sanaciji zagađenja.

ALOHA minimizira pogreške pri unosu podataka unakrsnom provjerom ulaznih vrijednosti i upozoravajući korisnika je li vrijednost malo vjerojatna ili fizički nemoguća. Važna značajka ovog programa je dostupni popis svojstava otprilike tisuću različitih poznatih i opasnih kemikalija, pa korisnici ne moraju vlastoručno unositi podatke.

Ostale važne karakteristike programa ALOHA su sljedeće (NOAA, 2020):

- generira razne rezultate specifične za pojedini scenarij, uključujući prikaze zona prijetnji,
- izračunava brzinu istjecanja kemikalija iz spremnika i predviđa kako se količine ispuštanja mijenjaju s vremenom,
- modelira različite scenarije ispuštanja, uključujući oblake otrovnih plinova, mlazne požare, požare u bazenu i eksplozije oblaka pare,
- procjenjuje različite vrste opasnosti: toksičnost, zapaljivost, toplinsko zračenje i nadtlak,
- modelira atmosfersku disperziju izljeva ugljikovodika na vodi.

4.2. Mike

DHI (dan. *Dansk Hydraulisk Institut*) je danski institut koji je razvio računalni program *MIKE*. Ovaj program omogućava korisniku rješavanje problema na koje stručnjaci ili službe za sanaciju zagađenja nailaze na gotovo svim vodenim površinama. Razne verzije programa specijalizirane su za korištenje ukoliko se želi više saznati o: oceanima, obalnim područjima, lukama, transportu sedimenata, kvaliteti vode, površinskim i podzemnim vodama, rijekama i vodonosnicima, poplavama, klimatskim promjenama, upravljanju i distribucijom vode, sustavima sakupljanja vode, odlaganju otpadnih voda i protjecanju u poroznim medijima (DHI, 2020).

MIKE nudi alate za rješavanje vrlo kompleksnih modela i modela s ograničenim ulaznim podacima, a u programu je moguće upravljati velikom količinom podataka i te podatke organizirati i analizirati po potrebi. Pomoću programa je moguće donijeti odluke o upravljanju vodenim sustavima te koristiti sustav praćenja i ranog upozoravanja na opasnosti u stvarnom vremenu. Također je moguće učinkovito optimizirati operacije i planirati sanaciju zagađenog područja.

Prilikom modeliranja starenja naftne mrlje pomoću DHI-ovog modela, nafta se podijeli na dvije glavne frakcije, od kojih su jedna frakcija lake hlapljive komponente aromata i drugih komponenti u izlivenim ugljikovodicima, kojima je molekularna masa manja od 160 g/mol, a temperatura vrelišta znatno niža od 300 °C, te ostale teže komponente molekularne mase veće od 160 g/mol i temperature vrelišta veće od 250-300 °C (DHI, 2017). Smole i asfalteni se smatraju posebnim komponentama, jer se pretpostavlja kako neće doći do njihove razgradnje, evaporacije ili otapanja u vodi.

Općenito, model ovog programa opisuje ukupnu izlivenu količinu ugljikovodika kao skup manjih naftnih mrlja predstavljenih individualnim naftnim česticama, koje se prate pri modeliranju kretanja naftne mrlje. Te čestice su pod utjecajem procesa starenja naftne mrlje i vremenskih prilika, a vezane su samo uz promatranu naftnu mrlju, pri čemu je moguće dobiti razne ulazne podatke potrebne za modeliranje trajektorije.

4.3. Gnome

GNOME (engl. *General NOAA Oil Modeling Environment*) je standardni model praćenja trajektorije kretanja naftne mrlje koji koristi Eulerov i Lagrangeov pristup. Naftne mrlje se modeliraju koristeći Lagrangeove elemente ili čestice unutar kontinuiranih protočnih polja. *GNOME* daje službama za sanaciju pregled najboljih pretpostavki gdje će se naftna mrlja kretati te im pruža uvid u granice nesigurnosti, odnosno rješenja najmanjih pogrešaka.

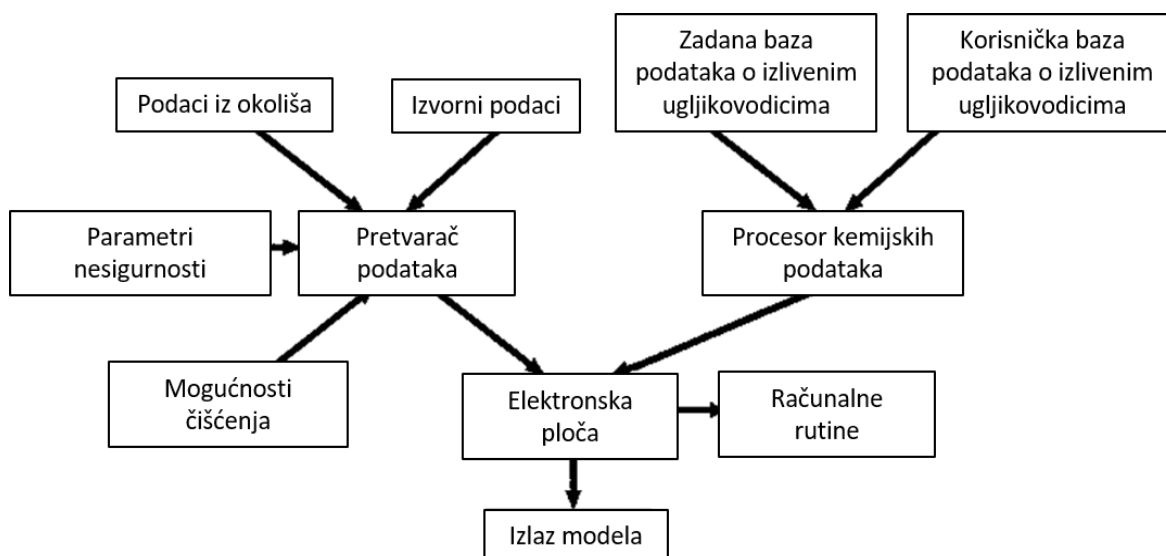
Osim službi za sanaciju zagađenja, *GNOME* mogu koristiti studenti za pripremu raznih scenarija kretanja naftne mrlje, kao i stručnjaci iz drugih sfera naftne industrije u svrhu planiranja odziva u slučaju izljeva.

Slično kao i ostali programi, *GNOME* koristi Eulerov i Lagrangeov pristup modeliranju kretanja naftne mrlje. Fizičke karakteristike pojedine lokacije su simulirane Eulerovim kontinuiranim poljima unutar kojih se kreću Lagrangeove čestice naftne mrlje. Korisnik promatra kako se naftna mrlja razvija tijekom vremena u modelu kretanjem čestica pod utjecajem vjetra i morskih struja. Kao i kod svih modela trajektorije, i u ovom slučaju korisnik mora imati ideju o trajanju pojedinog procesa starenja naftne mrlje kako bi pravilno postavio model. Sastav naftne mrlje, njen volumen i dinamika lokaliteta izljeva će utjecati na postojanost izlivenih ugljikovodika i koliko daleko će se oni kretati.

Tijekom sanacije naftne mrlje, tim modelara, koji koristi *GNOME*, postavlja vremenske i prostorne okvire postupka sanacije zagađenja uzrokovanog izljevom ugljikovodika i postavlja model trajektorije prema tim saznanjima. *GNOME* je kalibriran da do tri puta dnevno radi prognoze kretanja naftne mrlje. Kôd ovog programa je napisan koristeći programski jezik C++. Navedeni kôd omogućuje promatranje različitih komponenti simulacije izljeva ugljikovodika i raznih fizikalnih procesa kao zasebnih predmeta unutar aplikacije, pri čemu ih se može dodavati, mijenjati i brisati bez utjecaja na druge jedinice (Beegle-Krause, 2001).

4.4. Adios

Krajem prošlog stoljeća NOAA/HAZMAT (engl. *National Oceanic and Atmospheric Administration Hazardous Materials Response Division*) je koristila i razvijala paket programa imena ADIOS (engl. *Automated Data Inquiry for Oil Spills*). ADIOS prije svega prognozira procese razgradnje naftne mrlje i njene karakteristike. Proces starenja naftne mrlje, koji su uključeni u najnoviju verziju programa su: evaporacija, disperzija, taloženje te emulgiranje. Program nudi uvid u opcije saniranja zagađenja korištenjem disperzanata, skimmera i in-situ spaljivanja naftne mrlje. Kao i kod ostalih programa, ovim je programom moguće simulirati različite scenarije izljeva ugljikovodika, a korisniku programa je dozvoljeno unositi široke raspone ulaznih varijabli s rezultirajućom nesigurnošću prikazanom u krajnjem izlaznom modelu (Lehr et al., 2002). Slika 4-1. prikazuje dijagram komponenata modula programa ADIOS2.



Slika 4-1. Dijagram komponenata modula programa ADIOS2 (Lehr et al., 2001)

4.5. Medslik-II

Program Medslik-II izvorno je zamišljen za provođenje simulacija tijekom hitnih sanacija zagađenja naftnom mrljom u Sredozemnom moru. Predviđanje ponašanja naftne mrlje je znatno napredovalo, a nesigurnosti pri modeliranju se rješavaju skupom raznih modela. Novije verzije programa Medslik-II koriste značajke koje su modelarima od velike pomoći. Neke od tih značajki su globalna batimetrija te visoka rezolucija obalnih crta, isto kao

i mnoštvo ulaznih podataka o meteorološkim prilikama u stvarnom vremenu.

Medklik-II je dizajniran za simulaciju kretanja i procesa transformacije naftne mrlje uslijed površinskih izljeva ugljikovodika, iako bi kasnije verzije ovog programa mogle sadržavati simulacije i za podvodne izljeve. Ovaj program koristi novi numerički kôd baziran na Lagrangeovom modelu kretanja naftne mrlje. Program je stavljen na raspolaganje svima putem mrežne stranice gdje ga je moguće preuzeti i koristiti za simulaciju raznih načina i vrsta izljeva, čime se stječe potrebno iskustvo i povećava znanje o mogućim scenarijama ponašanja naftne mrlje na morskoj površini.

Medklik-II uključuje inovativnu obradu brzina pripovršinskih morskih struja koje se koriste u Lagrangeovim advekcijsko-difuzijskim jednadžbama. Moderni Eulerovi operativni oceanografski modeli dostupni u programu, omogućuju bolji pregled komponenti morskih struja, uzimajući u obzir visokofrekventne struje, Stokesovu brzinu strujanja induciranu valovima i korekcije radi vjetrova kako bi se u obzir uzelo što više nesigurnosti (De Dominicis et al., 2013).

Medklik-II je osmišljen kako bi pružio pravovremene informacije o advekciji i difuziji izljeva te procesima starenja naftne mrlje nakon površinskog izljeva ugljikovodika. Model korišten u ovom programu ima potencijal da postane dio operativnog sustava koji bi koristio dijelove promatrane naftne mrlje u početnim uvjetima te predviđao njeno kretanje i na taj način usmjerio sanaciju zagađenog područja. Model programa Medklik-II kojeg su opisali De Dominicis et al. (2013) je sposoban predvidjeti fizikalne i kemijske promjene koje se odvijaju na površini naftne mrlje te koristi Lagrangeov čestični prikaz za procese transporta i difuzije. U programu je prisutan i model za vremensku prognozu koji pruža podatke o površinskim vjetrovima koji utječu na naftnu mrlju te korekcije koje se odnose na morske struje i valove koji utječu na kretanje naftne mrlje. Model se može i dodatno inicijalizirati koristeći položaj i oblik naftne mrlje dobiven iz satelitskih sustava.

4.5.1. Jednadžbe modela i varijable stanja

Kretanje nafte po morskoj površini se često pripisuje advekciji velikog protočnog polja, gdje disperziju uzrokuju komponente turbulentnog toka. Dok se naftna mrlja kreće, koncentracija joj se mijenja radi djelovanja procesa starenja naftne mrlje. Opća jednadžba koncentracije traseira (engl. *tracer*) $C(x,y,z,t)$ pomiješanih u morskom okolišu je (De Dominicis et al., 2013):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \times \nabla C = \nabla X (K \nabla C) + \sum_{j=1}^M r_j (x, C(x, t), t) \quad (4.1.)$$

gdje je:

$\frac{\partial C}{\partial t}$ – promjena koncentracije u vremenu

U – polje morskih struja s komponentama (U, V, W) C – koncentracija trasera

K – tenzor difuzivnosti koji parametrizira turbulentne učinke

$r_j(C)$ – stope pretvorbe koje mijenjaju koncentraciju tragača, mehaničkim miješanjem i kemijskim reakcijama

Rješavanje jednadžbe 4.1. u Eulerovom okviru poznati je problem u oceanografskom, meteorološkom i atmosferskom kemizmu te modeliranju ekosustava. U prošlosti se koristio niz dobro dokumentiranih aproksimacija i implementacija za aktivne i neaktivne traserske čestice. Iako je Lagrangeov pristup modeliranju pogodan za modeliranje kemizma atmosfere, sistematički nije učinjeno ništa da se u modele ukomponira takav pristup s problemima kretanja, difuzije i transformacije pojedine naftne mrlje.

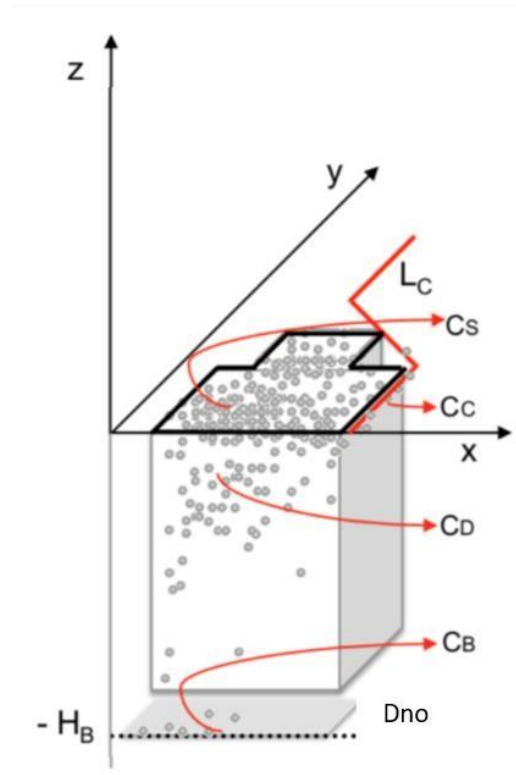
Pod pretpostavkom da se naftna mrlja sastoji od čestica nafte, koje se kreću isto kao vodene čestice, i uzimajući u obzir da fizikalni i kemijski procesi djeluju na cijelu naftnu mrlju, jednadžba aktivne čestice trasera se može razdvojiti na sljedeće dvije jednadžbe (De Dominiciset al., 2013):

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \sum_{j=1}^M r_j (x, C(x, t), t) \quad (4.2.)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \nabla C_1 + \nabla (K \nabla C_1) \quad (4.3.)$$

Novi član u ovim jednadžbama je C_1 koji označava koncentraciju naftne mrlje promatrajući samo procese starenja naftne mrlje.

Slika 4-1. prikazuje četiri varijable strukturnog stanja: C_S , C_D , C_C i C_B koje opisuju koncentracije izlivenih ugljikovodika na površini i u potpovršinskim dijelovima te koncentracije adsorbirane na obali ili istaložene na dnu, dok „ L_C “ označava obalnu crtu.



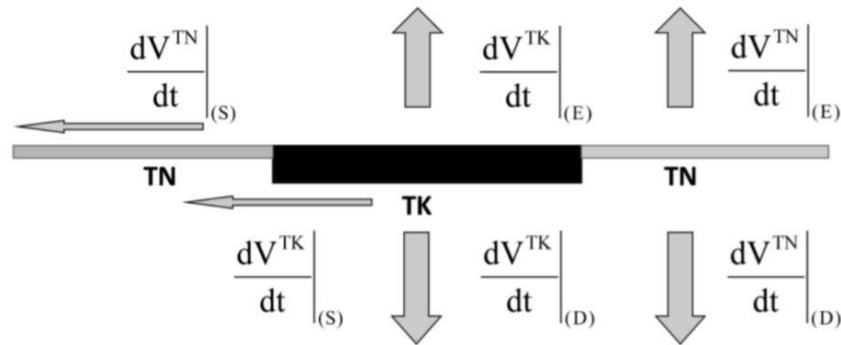
Slika 4-2. Shematski prikaz koncentracije izlivenih ugljikovodika u različitim površinskim i potpovršinskim dijelovima (De Dominicis et al., 2013)

Tablica 4-1. prikazuje razne varijable opisane u modelu uz pomoć kojih program preciznije modelira ponašanje naftne mrlje.

Tablica 4-1. Prikaz varijabli definiranih u modelu (De Dominicis et al., 2013)

Varijabla	Vrsta varijable	Opis	Mjerna jedinica
$C_s(x,t)$	Strukturalna	Koncentracija ugljikovodika na morskoj površini	kg m^{-2}
$C_D(x,t)$	Strukturalna	Koncentracija disperziranih ugljikovodika	kg m^{-2}
$C_C(x,t)$	Strukturalna	Koncentracija ugljikovodika na obali	kg m^{-2}
$C_B(x,t)$	Strukturalna	Koncentracija ugljikovodika na dnu	kg m^{-2}
$V_s(x,t)$	Naftna mrlja	Obujam naftne mrlje na morskoj površini	m^3
$V_D(x,t)$	Naftna mrlja	Obujam disperziranog dijela naftne mrlje	m^3
$V^{TK}(x,t)$	Naftna mrlja	Obujam debelog dijela naftne mrlje na površini	m^3
$V^{TN}(x,t)$	Naftna mrlja	Obujam tankog dijela naftne mrlje na površini	m^3
$A^{TK}(x,t)$	Naftna mrlja	Površina debelog dijela naftne mrlje na površini	m^2
$A^{TN}(x,t)$	Naftna mrlja	Površina tankog dijela naftne mrlje na površini	m^2
$T^{TK}(x,t)$	Naftna mrlja	Debljina debelog dijela naftne mrlje na površini	m
$T^{TN}(x,t)$	Naftna mrlja	Debljina tankog dijela naftne mrlje na površini	m
$x_k(t)=(x_k(t), y_k(t), z_k(t))$	Čestična	Koordinate čestice	m
$v_E(k,t)$	Čestična	Obujam hlapljivog dijela naftne mrlje	m^3
$v_{NE}(k,t)$	Čestična	Obujam nehlapljivog dijela naftne mrlje	m^3
$\sigma(k,t)=0,1,2, <0$	Čestična	Indeks statusa čestica (na površini, disperziran, na dnu, na obali)	-

U tablici je sve opisano, pa čak i radi li se o strukturalnoj ili čestičnoj varijabli, a potrebno je nadodati kako eksponent „TN“ označava da je riječ o tankoj, a „TK“ da je riječ o debeloj naftnoj mrlji. Starenje naftne mrlje na površini mora podrazumijeva tri glavna procesa: evaporaciju, koja djeluje prva i utječe na lakše frakcije u sastavu izlivenih ugljikovodika, disperziju preostalih naftnih frakcija te mehaničko širenje izljeva na morskoj površini pod utjecajem gravitacijske sile.



Slika 4-3. Proces starenja naftne mrlje prikazani koristeći Mackayjev pristup (De Dominicis et al., 2013)

Mackay i ostali (1979; 1980) su, jednadžbama koje dovode u vezu volumene tanke i debele naftne mrlje s procesima širenja, evaporacije i disperzije izlivenih ugljikovodika, uspjeli opisati starenje naftne mrlje kako i prikazuje Slika 4-3., gdje TK označava debelu mrlju, a TN tanku mrlju. V^{TK} i V^{TN} su površinski volumeni debelog i tankog dijela mrlje, dok sufiksi označavaju isparavanje (E), disperziju (D) i širenje (S).

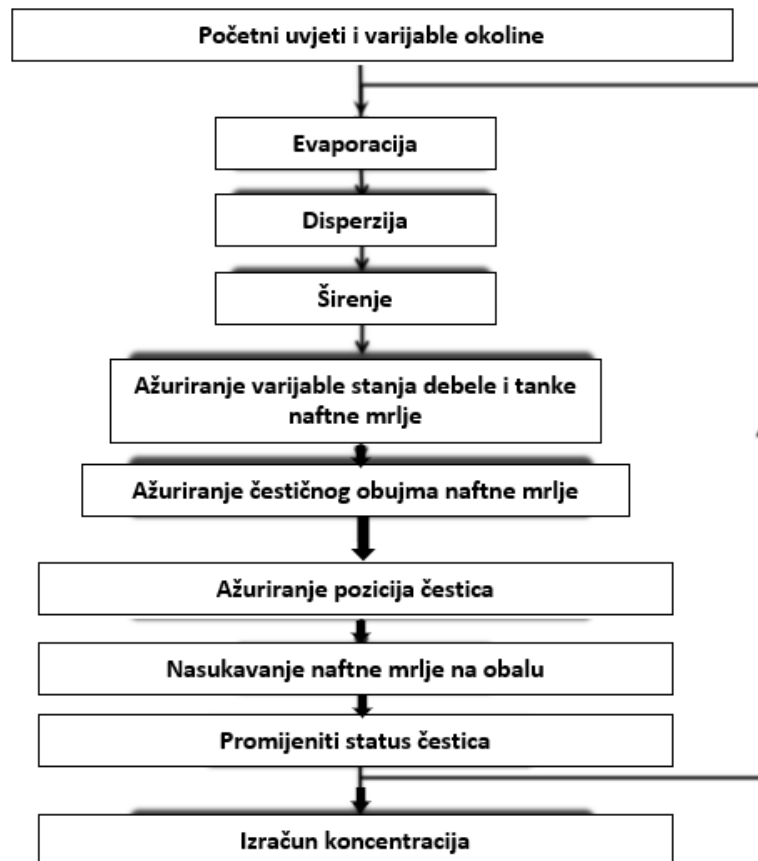
Jednadžbe kojima se opisuju procesi starenja tanke i debele mrlje su (De Dominicis et al., 2013):

$$\frac{dV^{TK}}{dt} = \frac{dV^{TK}}{dt} \Big|_{(E)} + \frac{dV^{TK}}{dt} \Big|_{(D)} + \frac{dV^{TK}}{dt} \Big|_{(S)} \quad (4.4.)$$

$$\frac{dV^{TN}}{dt} = \frac{dV^{TN}}{dt} \Big|_{(E)} + \frac{dV^{TN}}{dt} \Big|_{(D)} + \frac{dV^{TN}}{dt} \Big|_{(S)} \quad (4.5.)$$

4.5.2. Metodologija sekvencijalnog rješenja

Kako bi se uspješno riješile advekcijsko-difuzijske jednačbe te jednačbe procesa razgradnje naftne mrlje, potreban je algoritam koji povezuje naftnu mrlju i varijable stanja čestica. Slika 4-4. prikazuje metodu sekvencijalnog rješenja modela.



Slika 4-4. Metoda sekvencijalnog rješenja modela (De Dominicis et al., 2013)

Podaci potrebni za definiranje početnih uvjeta naftne mrlje su (Liubartseva et al., 2020):

- lokacija, točnije geografske koordinate izvora izljeva ugljikovodika,
- početno vrijeme izljeva ili vrijeme kada je izljev primijećen,
- ukupni volumen naftne mrlje,
- trajanje izljeva ugljikovodika (za trenutne izljeve je jednako nuli),
- starost naftne mrlje ili vremensko razdoblje od početnog dolaska na morsku površinu.

4.5.3. Primjer rada programa Medslik-II na simulaciji

Kako bi se na jednostavniji način objasnio rad programa Medslik-II, u ovom će poglavlju, uz pomoć izrađene simulacije, biti opisan postupak unošenja podataka potrebnih za dobivanje prikaza rasprostiranja naftne mrlje na morskoj površini u određenim vremenskim intervalima. Također, važno je napomenuti da je dobiveni prikaz karta s označenim koordinatama i smjerom djelovanja vjetra te morskih struja u zadanom vremenu.

U simulaciji imena „*Test_Algeria_v1.01.*“, koju prikazuju Slika 4-5. i Slika 4-6., prvotno su uneseni podaci o korištenom modelu, u ovom slučaju MFS (engl. *Mediterranean Forecasting System*) koji se koristi za Sredozemno more (u ovom slučaju na morskoj površini nedaleko obale Alžira), dok se AFS (engl. *Adriatic Forecasting System*) koristi isključivo za Jadransko more. Zatim je određena širina prikaza karte, u ovom slučaju $0,5^\circ$, te trajanje simulacije od 36 sati s prikazima kretanja naftne mrlje na morskoj površini u intervalima od 6 sati. Nakon toga, uneseni su podaci o trenutku (datum i vrijeme) te mjestu (koordinate) izljeva ugljikovodika. Sljedeći podaci koji su uneseni su vrijeme trajanja izljeva prije početka simulacije te brzina izlijevanja ugljikovodika na mjestu nesreće, u ovom slučaju 680 t/h. Prostorna rezolucija tragača na karti iznosi 150 m, a (hipotetski) izliveni ugljikovodici su gustoće 22° API ili 919 kg/m^3 , što znači da je riječ o srednje teškoj do teškoj sirovoj nafti. Kao što prikazuje Slika 4-5., obrisi naftne mrlje su uneseni ručno, a ne pomoću satelitskih podataka. Slika 4-6. prikazuje unos podataka s brojem promatranih (simuliranih) naftnih mrlja na morskoj površini (u ovom slučaju tri) i četiri koordinate za svaku naftnu mrlju, pomoću kojih je definiran oblik naftnih mrlja na morskoj površini šest sati nakon početka izljeva ugljikovodika.

```

SIM_NAME=TEST_ALGERIA_V1.01
MODEL=MFS          # choose between MFS or AFS
WIND=ECMWF05      # choose between ECMWF 0.5° or ECMWF 0.25°
sim_length=0036   # choose the simulation length (in hours, 4 characters)

# insert oil slick data: time and date of observation

day=06            # 2 characters
month=08          # 2 characters
year=08           # 2 characters
hour=09           # 2 characters
minutes=51        # 2 characters

# insert oil slick data: coordinate of the center of the slick

lat_degree=38     # in degrees, 2 characters
lat_minutes=14.40 # in decimal minutes
lon_degree=5      # in degrees, 2 characters
lon_minutes=58.84 # in decimal minutes

# insert oil slick data: spill rate, spill duration and age

duration=0000     # spill duration, in hours, 4 characters,
                  # if the spill is instantaneous type 0000
spillrate=000680.00 # spill rate in tons/hours,
                    # if the spill is instantaneous write the total tons spilled
age=0
grid_size=150.0   # spatial resolution (m) of the oil tracer grid

# insert oil type (API or NAME)
OIL=API
OIL_TYPE=22

SAT_DATA=NO      # for Point Source choose NO,
                  # for slick from satellite data choose YES
ContourSlick=YES # for Point Source choose NO,
                  # for manually slick contour insertion choose YES

```

Slika 4-5. Uneseni podaci za odvijanje simulacije „Test_Algeria_v1.01.“ – prvi dio
(Program Medslik-II, 2008)

```

# SLICK CONTOUR from SATELLITE DATA
# if you have selected SAT_DATA=YES fill the following section, otherwise leave it blank.

namefileGML=ASA_WSM_1PNACS20080806_095116_000000612071_00022_33643_0001.N1.00000_Oil.gml
# write the satellite file name

N_OS=1 # write the number of the slick to be simulated

# MANUALLY INSERTION OF SLICK CONTOUR
#if you have selected ContourSlick=YES fill the following section, otherwise leave it blank.

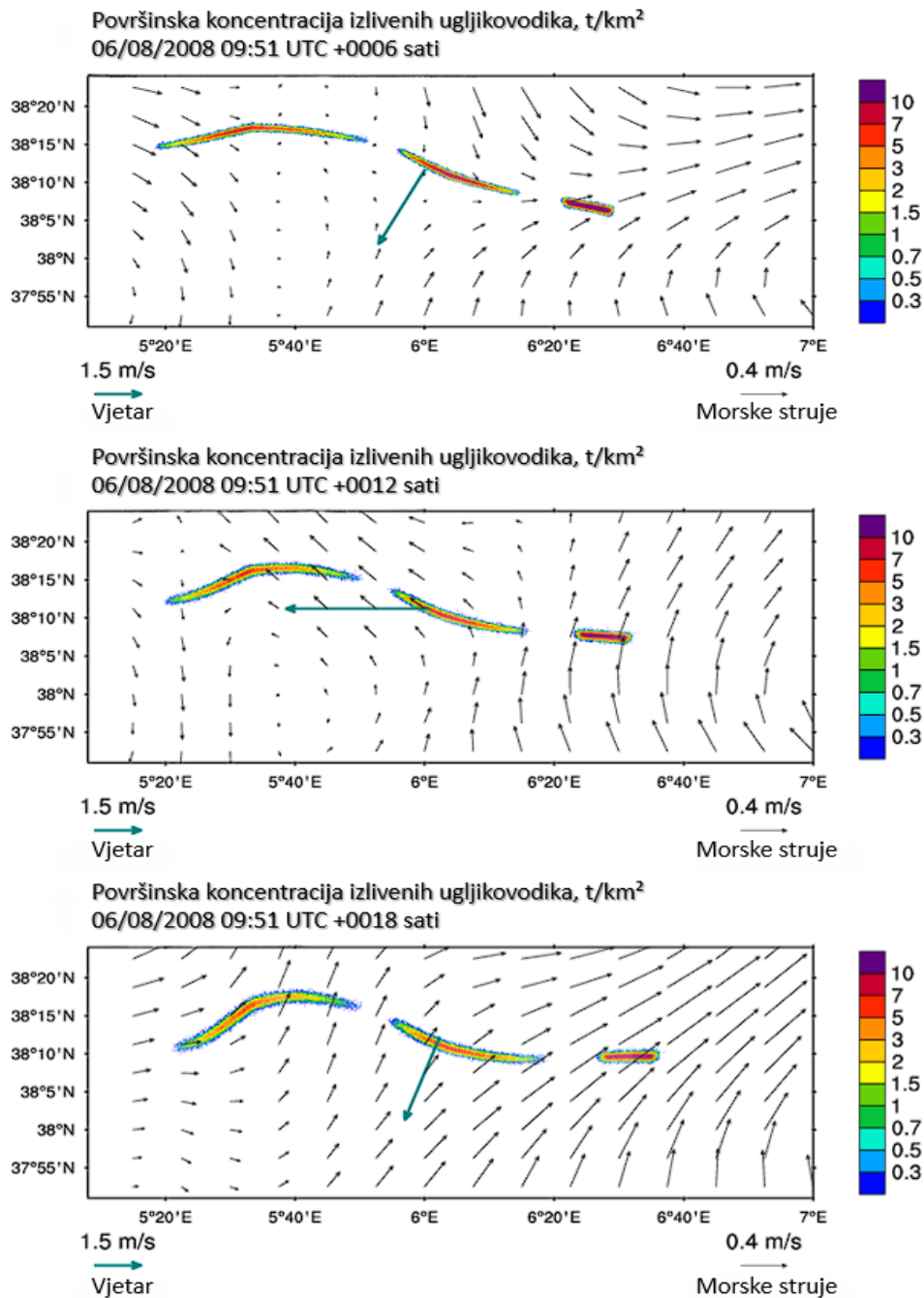
NSlick=3 # Number of Slicks

# insert latitude and longitude of slick points contour.
S1lon[1]=5.2645
S1lat[1]=38.2750
S1lon[2]=5.5491
S1lat[2]=38.2942
S1lon[3]=5.8559
S1lat[3]=38.2712
S1lon[4]=5.5434
S1lat[4]=38.2994
S2lon[1]=5.9376
S2lat[1]=38.2568
S2lon[2]=6.0566
S2lat[2]=38.2022
S2lon[3]=6.2115
S2lat[3]=38.1585
S2lon[4]=6.0423
S2lat[4]=38.2175
S3lon[1]=6.3090
S3lat[1]=38.1341
S3lon[2]=6.3190
S3lat[2]=38.1192
S3lon[3]=6.4194
S3lat[3]=38.0886
S3lon[4]=6.4237
S3lat[4]=38.1001

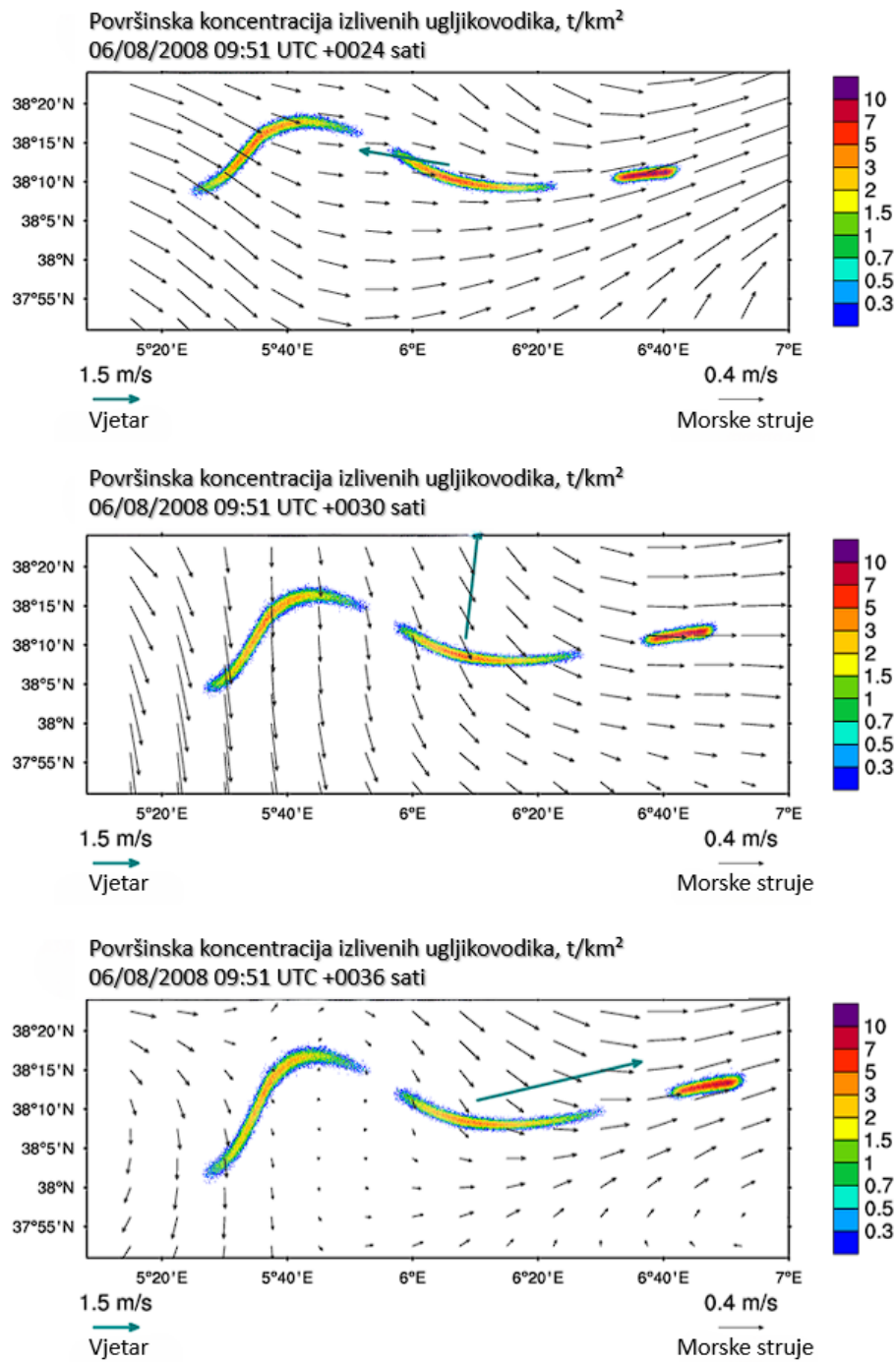
```

Slika 4-6. Uneseni podaci za odvijanje simulacije „Test_Algeria_v1.01.“ – drugi dio
(Program Medslik-II, 2008)

Pomoću unesenih podataka u programu Medslik-II i podataka o atmosferskim utjecajima vjetera i morskih struja u danom vremenu, koji je osigurao Europski centar za srednjoročne vremenske prognoze ili ECMWF (engl. *European Centar for Medium-Range Weather Forecasts*), dobiveni su prikazi trajektorije kretanja hipotetske naftne mrlje u vremenskom periodu od 36 sati nakon trenutka izlivanja ugljikovodika na morsku površinu. Slika 4-7. i Slika 4-8. prikazuju navedene trajektorije u vremenskim razmacima od šest sati.



Slika 4-7. Prikazi trajektorije kretanja naftne mrlje po morskoj površini 6, 12 i 18 sati od trenutka izljeva (Program Medslik-II, 2008)



Slika 4-8. Prikazi trajektorije kretanja naftne mrlje po morskoj površini 24, 30 i 36 sati od trenutka izljeva (Program Medslik-II, 2008)

5. ZAKLJUČAK

Kretanje naftne mrlje na morskim površinama pod utjecajem je velikog broja različitih procesa koji mijenjaju njen sastav i mnoge fizikalno-kemijske karakteristike. Kako okoliš utječe na naftnu mrlju, tako i naftna mrlja utječe na okoliš u negativnom smislu. Iz tog je razloga veoma važno predvidjeti njeno ponašanje i kretanje u okolišu, kao i pravovremeno sanirati naftnu mrlju i spriječiti njene daljnje štetne utjecaje na okoliš.

Za uspješnu sanaciju zagađenja nastalog izljevom ugljikovodika potrebno je poznavanje niza čimbenika, koji djeluju na ponašanje naftne mrlje, te opisivanje njihovog međudjelovanja na najbolji mogući način. Osnove, koje se koriste pri opisu međudjelovanja najbitnijih procesa, koji djeluju na naftnu mrlju tijekom njenog boravka u okolišu, izvedene su iz teorija nastalih prije više od 200 godina. Predviđanje trajektorije kretanja naftne mrlje na morskim površinama temelji se na Eulerovim i Lagrangeovim modelima. Niz kompleksnih jednadžbi je pretvoreno u računalni kôd koji koriste razni računalni programi. Gotovo svi ti programi djeluju po Euler/Lagrangeovom principu, pri čemu se razlikuju značajke te način uporabe svakog programa. Modeliranje trajektorije kretanja naftne mrlje omogućava službama zasanaciju zagađenja nastalog izljevom ugljikovodika bržu reakciju i pravilan pristup sanaciji.

Nemoguće je sa stopostotnom sigurnošću znati sudbinu svakog pojedinog izljeva naftnih ugljikovodika, ali najsofisticiraniji računalni programi pružaju stručnjacima i ostalim korisnicima veliku sigurnost u predviđanju kretanja naftne mrlje i njenog ponašanja na vodenoj površini. Programi omogućavaju svojim korisnicima izvedbe simulacija izljeva s vlastitim parametrima te im na taj način pomažu u izgradnji znanja i prakse o ovom kompleksnom problemu.

6. POPIS LITERATURE

1. AL-RABEH, A. H., LARDNER, R. W., GUNAY, N., 2000. *Gulfspill Version 2.0: a software package for oil spills in the Arabian Gulf*, *Environ. Modell. Softw.*, 15, pp. 425–442.
2. AMBJØRN, C., 2007. *Seatrack Web, Forecasts of Oil Spills*, a New Version, *Environ. Res. Eng. Man-age.*, 3, pp. 60–66.
3. ASA, 1997. *OILMAP for Windows (technical manual)*, Narrangansett, Rhode Island: ASA Inc
4. BADEJO, O., NWILO, P., 2011. *Oil Spill Model for Oil Pollution Control*, FIG Working Week, Marrakech.
5. BEEGLE-KRAUSE, C. J., 2001. *General NOAA Oil Modelling Environment (GNOME): A New Spill Trajectory Model*. International Oil Spill Conference, 2001.
6. BERRY, A., DABROWSKI, T., LYONS, K., 2012. *The oil spill model OILTRANS and its application to the Celtic Sea*, *Mar. Pollut. Bull.*
7. CARRACEDO, P., TORRES-LOPEZ, S., BARREIRO, M., MONTERO, P., BALSEIRO, C. F., PENABAD, E., LEITAO, P.C., PEREZ-MUÑUZURI, V., 2006. *Improvement of pollutant drift forecast system applied to the Prestige oil spills in Galicia Coast (NW of Spain): Development of an operational system*, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 53, Issues 5-7, pp. 350 – 360.
8. CASTANEDO, S., MEDINA, R., LOSADA, I. J., VIDAL, C., MENDEZ, F. J., OSORIO, A., JUANES, J. A., PUENTE, A., 2006. *The Prestige oil spill in Cantabria Bay of Biscay. Part I: Operational forecasting system for quick response, risk assessment, and protection of natural resources*, *J. Coast. Res.*, 22, pp. 1474–1489.
9. DANIEL, P., MARTY, F., JOSSE, P., SKANDRANI, C., BENSILHA, R., 2002. *Improvement of drift calculation in Mothy operational oil spill prediction system*, in: *International Oil Spill Conference (Vancouver, Canadian Coast Guard and Environment Canada)*, vol. 6.
10. DE DOMINICIS ET AL., 2013. *The oil spill model code Medslik-II, Part 1 and Part 2*.
11. DE DOMINICIS, M., PINARDI, N., ZODIATIS, G., LARDNER, R., 2013. *Medslik- II, a lagrangian marine surface oil spill model for short-term forecasting – part 1: Theory*. Geoscientific Model Development, pp. 1851–1869.
12. DELVIGNE, G., SWEENEY, C., 1988. *Natural dispersion of oil*. *Oil and Chemical Pollution* 4: pp. 281-310

13. DHI, 2017. *Oil Spill Model: Oil Spill Template, Scientific Description*.
14. FINGAS, M., 1994. *Chemical processes of oil spills*. Journal of Advanced Marine Technology, vol. 5, No. 1. AMTEC, Tokyo, Japan.
15. FINGAS, M., 2000. *The Basics of Oil Spill Cleanup: Second Edition*. Boca Raton: CRC Press.
16. GALT, J.A., LEHR, W.J., PAYTON, D.L., 1991. *Fate and transport of the Exxon Valdez oil spill*. Environ. Sci. Tech., 25(2), pp. 202–209.
17. HACKETT, B., BREIVIK, Ø., WETTRE, C., 2006. *Forecasting the Drift of Objects and Substances in the Ocean*, Ocean Weather Forecast., pp. 507–523.
18. HRNČEVIĆ, L., 2018. *Zaštita okoliša u naftnom rudarstvu – materijali s predavanja*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
19. HUANG, J., 1983. *A review of the state-of-the-art of the oil spill fate/behavior models*. In Proc. 1983 Oil Spill Conf., San Antonio, TX, pp. 313–323.
20. INAN, A., BALAS, L., 2010. *Numerical Modelling of Oil Spill*, Water and Geoscience Journal 2010/01/01, pp. 62-67.
21. LARDNER, R., ZODIATIS, G., HAYES, D., PINARDI, N., 2006. *Application of the MEDSLIK Oil Spill Model to the Lebanese Spill of July 2006*, European Group of Experts on Satellite Monitoring of Sea Based Oil Pollution, European Communities.
22. LARDNER, R., ZODIATIS, G., LOIZIDES, L., DEMETROPOULOS, A., 1998. *An operational oil spill model for the Levantine Basin (Eastern Mediterranean Sea)*, in: International Symposium on Marine Pollution.
23. LEHR, W., JONES, R., EVANS, M., SIMECEK-BEATTY, D., OVERSTREET, R., 2002. *Revisions of the ADIOS oil spill model*, Environ. Modell. Softw., 17, pp. 189– 197.
24. LIUBARTSEVA, S., TROTTA, F., PINARDI, N., VIOLA, F., SCURO, M., CRETÍ, S., COPPINI, G., LECCI, R., & AGOSTINI, P., 2020. *MEDSLIK_II v2.01*. Centro EuroMediterraneo Sui Cambiamenti Climatici.
25. MACKAY, D., BUIST, I., MASCARENHAS, R., AND PATERSON, S., 1979. *Oil spill processes and models*, Ottawa, Kanada.
26. MACKAY, D., PATERSON, S., TRUDEL, K., 1980. *A mathematical model of oil spill behavior*. Environmental Protection Service, Canada.
27. NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2003. *Oil in the Sea III: Inputs, Fates and Effects*. Washington D.C.: The National Academies Press.
28. NITTIS, K., PERIVOLIOTIS, L., KORRES, G., TZIAVOS, C., THANOS, I., 2006. *Operational monitoring and forecasting for marine environmental applications in the*

- Aegean Sea*, Environ. Modell. Softw., 21, pp. 243–257.
29. NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), 2002. *Trajectory Analysis Handbook*.
30. NOAA, 2013. *ALOHA: Example Scenarios*.
31. POLLANI, A., TRIANTAFYLLOU, G., PETIHAKIS, G., NITTIS, K., DOUNAS, C., CHRISTOFOROS, K. 2001. *The Poseidon operational tool for the prediction of floating pollutant transport*, Mar. Pollut. Bull., 43, pp. 270–278.
32. REED, M., AAMO, O. M., DALING, P. S., 1995. *Quantitative analysis of alternate oil spill response strategies using OSCAR*, Spill Sci. Technol. Bull., 2, pp. 67–74.
33. REED, M., GUNDLACH, E., KANA, T., 1989. *A coastal zone oil spill model: development and sensitivity studies*, Oil Chem. Pollut., 5, pp. 411–449.
34. SIMECEK-BEATTY, D., LEHR, W. J., 2007. *Trajectory Modelling of Marine Oil Spills. Oil Spill Environmental Forensics*, pp. 405-418.
35. SOTILLO, M., ALVAREZ FANJUL, E., CASTANEDO, S., ABASCAL, A., MENENDEZ, J., EMELIANOV, M., OLIVELLA, R., GARCIA-LADONA, E., RUIZ-VILLARREAL, M., CONDE, J., GÓMEZ, M., CONDE, P., GUTIERREZ, A., MEDINA, R., 2008. *Towards an operational system for oil-spill forecast over Spanish waters: Initial developments and implementation test*, Mar. Pollut. Bull., 56, pp. 686–703.
36. SPAULDING, M., 1988. *A state-of-the-art review of oil spill trajectory and fate modeling*. Oil and Chem. Poll., 4, 39–55.
37. SPAULDING, M., KOLLURU, V., ANDERSON, E., HOWLETT, E., 1994. *Application of three-dimensional oil spill model (WOSM/OILMAP) to hindcast the Braer spill*, Spill Sci. Technol. Bull., 1, pp. 23–35.
38. STEVENS, C., THIBODEAUX, L. J., OVERTON, B.E., VALSARAJ, K.T., 2017. *Dissolution and Heavy Residue Sinking of Subsurface Oil Droplets: Binary Component Mixture Dissolution Theory and Model-Oil Experiments*. Jorunal of Environmental Engineering / Volume 143, Issue 10, October 2017.
39. STOLZENBACH, K.D., MADSEN, O.S., ADAMS, E.E., COOPER, C.K., 1977. *A review and evaluation of basics techniques for predicting the behavior of surface oil slicks*, Report No. 22, Cambridge, MA: M.I.T.
40. WANG, J., SHEN, Y., 2010. *Development of an integrated model system to simulate transport and fate of oil spills in seas*, Sci. China Technol. Sci., 53, pp. 2423–2434.
41. WANG, S., SHEN, Y., GUO, Y., TANG, J., 2008. *Three-dimensional numerical*

- simulation for transport of oil spills in seas*, Ocean Eng., 35, pp. 503–510.
42. XIE, H., YAPA, P.D., NAKATA, K., 2007. *Modeling emulsification after an oil spill in the sea*. Journal of Marine Systems 68: pp. 489-506.
43. ZODIATIS, G., LARDNER, R., HAYES, D., GEORGIU, G., PINARDI, N., DE DOMINICIS, M., PANAYIDOU, X., 2008. *The Mediterranean oil spill and trajectory prediction model in assisting the EU response agencies*, in: Congreso Nacional de Salvamento en la Mar, Cadiz, 2-4 October, libro de actas, pp. 535–547.

Internet izvori:

44. MACKENZIE, F.T.; DUXBURY, A.C.; BYRNE, R.H.; 14.08.2018. *Seawater: Density of Seawater and Pressure*.
URL:<https://www.britannica.com/science/seawater/Density-of-seawater-and-pressure> (26.06.2020.)
45. SPILL PREVENTION. *Fate of Oil and Weathering*.
URL:<http://www.oilspillprevention.org/~media/Oil-Spill-Prevention/spillprevention/r-and-d/dispersants/3-fate-of-oil-and-weathering.pdf> (11.05.2020.)
46. MCDONOUGH, C., 2014. *Oil Spill Sleuth use Chemical Fingerprinting to Identify Sources of Tar Balls*.
URL:<https://oceanbites.org/oil-spill-sleuths-use-chemical-fingerprinting-to-identify-sources-of-tar-balls/> (26.06.2020.)
47. HUFFPOST, 2010. *Gulf Oil Spill: Mississippi Coast Hit with Tar Mats the “Size of School Buses”*.
URL:https://img.huffingtonpost.com/asset/5bb162ca1f00002e01234466.jpeg?ops=scalefit_720_noupscale (27.06.2020.)
48. NOAA, 2014. *A Bird's Eye View: Looking for Oil Spills from the Sky*
URL:<https://response.restoration.noaa.gov/about/media/birds-eye-view-looking-oil-spills-sky.html> (19.01.2021.)

49. AZU, 2015. *Strujanja u Jadranskom moru*.
URL: <https://www.azu.hr/za%C5%A1tita-okoli%C5%A1a/strujanja-u-jadranskom-moru/> (20.01.2021.)
50. MIŠO (Mala Internet Škola Oceanografije), 2021. *Plimne oscilacije u oceanima*. URL: http://skola.gfz.hr/d1_6.htm (20.01.2021.)
51. MCGRAW-HILL DICTIONARY OF SCIENTIFIC & TECHNICAL TERMS, 6E, 2003. *Tidal Excursion*.
URL: <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/tidal+excursion> (20.01.2021.)
52. HRVATSKA ENCIKLOPEDIJA, 2021. *Konvergencija*.
URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=32979> (20.01.2021.)
53. NOAA, 2020. *ALOHA: Fact Sheet*.
URL: <https://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/aloha.pdf> (18.02.2021.)
54. DHI, 2020. *MIKE Brand Overview Flyer*.
URL: <https://EN-MIKEPoweredbyDHI-BRAND-OverView-Flyer.pdf> (18.02.2021.)

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja i vještina stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, pod nadzorom mentorice, koristeći se navedenom literaturom.



Jure Marti



KLASA: 602-01/22-01/218
URBROJ: 251-70-12-22-2
U Zagrebu, 09.12.2022.

Jure Marti, student

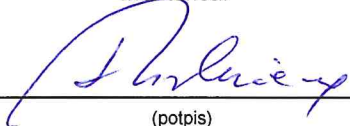
RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/218, URBROJ: 251-70-12-22-1 od 06.12.2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

Modeliranje starenja i kretanja naftne mrlje po morskoj površini

Za mentoricu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada prof. dr. sc. Lidia Hrnčević nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica:

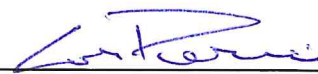


(potpis)

prof. dr. sc. Lidia Hrnčević

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:



(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)