

Razvoj Ishikawa dijagrama širenja naftne mrlje na vodenoj površini

Hlevnjak, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University North / Sveučilište Sjever**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:677582>

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

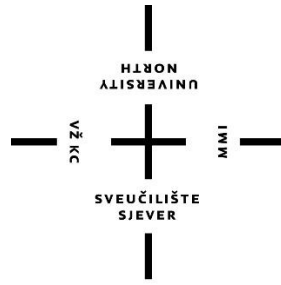
Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-02**



Repository / Repozitorij:

[University North Digital Repository](#)





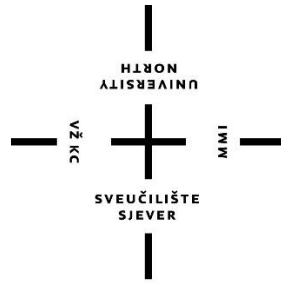
Sveučilište Sjever

Diplomski rad br. 30/STR/2021

Razvoj Ishikawa dijagrama širenja naftne mrlje na vodenoj površini

Tomislav Hlevnjak, 1373/336D

Varaždin, srpanj 2021. godine



Sveučilište Sjever

Odjel za Strojarnstvo

Završni rad br. 30/STR/2021

Razvoj Ishikawa dijagrama širenja naftne mrlje na vodenoj površini

Student

Tomislav Hlevnjak, 1373/336D

Mentorica

izv.prof.dr.sc. Lovorka Gotal Dmitrović

Varaždin, srpanj 2021. godine

IZJAVA

Izjavljujem pod punom moralnom odgovornošću da sam diplomski rad izradio samostalno, isključivo znanjem stečenim na diplomskom studiju Strojарstva na Sveučilištu Sjever, služeći se navedenim izvorima podataka i uz stručno vodstvo mentorice izv.prof.dr.sc. Lovorke Gotal Dmitrović, kojoj se još jednom srdačno zahvaljujem. Eksperimentalni dio diplomskog rada iskoristio sam iz znanstvenog rada „*Development of Ishikawa diagram of oil spreading in the Sea*“ koji sam napisao pod mentorstvom izv.prof.dr.sc.Lovorke Gotal Dmitrović i doc.dr.sc.Darija Čerepinka, a izlagao sam ga na međunarodnoj konferenciji *3rd International Conference on Resources and Environment Sciences* (ICRES 2021). Rad će također biti objavljen u časopisu *IOP conference proceeding of IOP Conference Series: Earth and Environmental Sciences* koji je indeksiran u WoS-u i Scopusu.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici izv.prof.dr.sc. Lovorki Gotal Dmitrović na iskazanom povjerenju, korisnim sugestijama i vodstvu tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se svim profesorima i asistentima s odijela za Strojарstvo na suradnji, ugodnom boravku i stečenim znanjima.

Najveća hvala mojoj obitelji i djevojci na razumijevanju i podršci tijekom studiranja.

SAŽETAK

Prolivena nafta u morskom okolišu značajno promjenjuje uvjete morske biokemije i predstavlja veliku prijetnju morskom ekosustavu i zdravlju ljudi te je posljednjih godina postala ključno pitanje morske kemije i bioloških istraživanja. Zbog kemijskih svojstva nafte i njezine štetnosti na okoliš potrebno je odmah reagirati i spriječiti širenje nafte na vodenoj površini kada dođe do izlivanja. Kroz ovaj rad prikazane su obje teorije postanka nafte, odnosno znanstveni razlozi zašto je naftna nastala organskim putem, tj. anorganskim. Sirova nafta klasificira se na temelju fizičkih karakteristika i kemijskog sastava, a varira u cijeni, korisnosti i utjecaju na okoliš. Zagađenje mora naftom odnosi se na naftu i njezine rafinirane proizvode koji ulaze u morski okoliš u procesu eksploatacije, rafiniranja, skladištenja, transporta i uporabe. Širenje naftne mrlje na vodenoj površini složen je proces koji sustavno opisuje Ishikawa dijagram. Naftna mrlja kreće se površinom pod utjecajem sila koje djeluju na sve čestice u moru. Razvoj Ishikawa dijagrama opisuje uzroke, poduzroke i poduzroke poduzroka do 5. nivoa uzroka. Posljedica, tj. problem Ishikawa dijagrama u ovom slučaju je širenje naftne mrlje na vodenoj površini. Teoretski okvir za razvoj Ishikawa dijagrama definiran je matematičkim jednadžbama koje pokazuju da širenje naftne mrlje u moru ovisi o tlaku mora, sili trenja, Coriolisovoj sili, sili uzgona, jednadžbi stanja, tangencijalnim naprezanjima uslijed djelovanja vjetra (struje vjetra), plime i oseke, sile napetosti i difuzije.

KLJUČNE RIJEČI:

Sastav nafte, havarije, jednadžba stanja, uzrok, poduzrok.

SUMMARY

Spilled oil in the marine environment significantly changes the conditions of marine biochemistry and poses a major threat to the marine ecosystem and human health, which in recent years has become a key issue in marine chemistry and biological research. Due to the chemical properties of oil and its harmfulness to environment, it is necessary to react immediately and prevent the spread of oil on the water surface when a spill occurs. Through this paper, both theories of the origin of oil are presented, ie the scientific reasons why oil was created organic, ie inorganic. Crude oil is classified on the basis of physical characteristics and chemical composition, variation in price, utility and environmental impact. Oil pollution of the sea refers to oil and its refined products that enter the marine environment in the process of exploitation, refining, storage, transport and use. The spread of an oil slick over the water surface is a complex process that is systematically described by the Ishikawa diagram. An oil slick moves across the surface under the influence of forces acting on every particle in the sea. The development of the Ishikawa diagram describes the causes, sub-causes, sub-sub-causes... to level 5th causes. Consequence, i.e. the problem in this case, in Ishikawa diagram is spreading oil slicks in the sea. Theoretical framework for development of the Ishikawa diagram defined through mathematical equations shows that the spreading of oil slicks in the sea depends on sea pressure, friction force, Coriolis force, buoyancy force, equation of state, tangential stresses due to wind action (wind currents), tidal forces, tension force and diffusion.

KEYWORDS:

Petroleum composition, accidents, equation of state, cause, sub-cause.

Prijava diplomskog rada

Definiranje teme diplomskog rada i povjerenstva

| | | |
|-----------------------------|--|--------------------------------------|
| ODJEL | Odjel za strojarstvo | |
| STUDIJ | | |
| PRISTUPNIK | Tomislav Hlevnjak | JMBAG 1373/336D |
| DATUM | 07.06.2021. | KOLEGIJ Inženjerstvo zaštite okoliša |
| NASLOV RADA | RAZVOJ ISHIKAWA DIJAGRAMA ŠIRENJA NAFTNE MRLJE NA VODENOJ POVRŠINI | |
| NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU | DEVELOPMENT OF A ISHIKAWA DIAGRAM FOR THE SPREAD OF AN OIL SPOT ON A WATER SURFACE | |
| MENTOR | izv.prof.dr.sc. Lovorka Gotal Dmitrović | ZVANJE izv.prof. |
| ČLANOVI POVJERENSTVA | 1. izv.prof.dr.sc. Sanja Šolić - predsjednica | |
| | 2. doc.dr.sc. Tomislav Veliki | |
| | 3. izv.prof.dr.sc. Lovorka Gotal Dmitrović | |
| | 4. prof.dr.sc. Vlado Tropša - rezervni član | |
| | 5. | |

Zadatak diplomskog rada

| | |
|------|--|
| BROJ | 030/STR/2021 |
| OPIS | <p>Na početku diplomskog potrebno je dati glavne karakteristike nafte, vrste nafte, kao i najvažnije havarije koje su se dogodile zbog izlivanja nafte u vodene površine.</p> <p>Ekperimentalan dio mora obuhvatiti sve uzroke, ali i poduzroke koje dovode do širenja nafte po vodenoj površini.</p> <p>Naravno, svaki uzrok važno je objasniti korištenjem dosad stečenog znanja korištenjem jednadžbe radi preciznog i jasnog prikaza zavisnosti svake komponente koje uzrokuju širenje od fizikalno-kemijskih utjecaja iz okoliša.</p> <p>Korištenjem razvijenog Ishikawa dijagrama, donijeti zaključak o zavisnosti i jačini zavisnosti posljedice od svakog uzroka, odnosno poduzroka.</p> |

ZADATAK URUČEN

P.6.2021.

POTPIS MENTORA

SVEUČILIŠTE
SIEVER





IZJAVA O AUTORSTVU
I
SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjiga, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim prisvajanjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjavu o autorstvu rada.

Ja, TOMISLAV HLOVNSAK (ime i prezime) pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor/ica završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom RAZNOVAJNA DIVERGENTNA ŽIBENJA NAJTIJE KRAJE NA VODENJU (upisati naslov) te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.

Student/ica:

(upisati ime i prezime)

TOMISLAV HLOVNSAK
(vlastoručni potpis)

Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi istovrsnih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, TOMISLAV HLOVNSAK (ime i prezime) neopozivo izjavljujem da sam suglasan/na s javnom objavom završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom RAZNOVAJNA DIVERGENTNA ŽIBENJA NAJTIJE KRAJE NA VODENJU (upisati naslov) čiji sam autor/ica.

Student/ica:

(upisati ime i prezime)

TOMISLAV HLOVNSAK
(vlastoručni potpis)

SADRŽAJ:

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJE O POSTANKU NAFTE | 2 |
| 2.1. ORGANSKA TEORIJA POSTANKA NAFTE | 3 |
| 2.2. ANORGANSKA TEORIJA POSTANKA NAFTE | 7 |
| 3. SASTAV NAFTE | 12 |
| 4. HAVARIJE | 14 |
| 5. ISHIKAWA DIJAGRAM | 28 |
| 6. EKSPERIMENTALNI DIO | 30 |
| 6.1. PRITISAK MORA, SILA TRENJA, CORIOLISOVA SILA I SILA UZGONA | 30 |
| 6.2. JEDNADŽBA STANJA | 33 |
| 6.3. TANGENCIJALNA NAPREZANJA USLIJED DJELOVANJA VJETRA (STRUJE VJETRA) | 36 |
| 6.4. PLIMNE SILE | 39 |
| 6.5. SILA POVRŠINSKE NAPETOSTI I DIFUZIJA | 39 |
| 6.6. KONCEPTUALNI MODEL | 39 |
| 7. ZAKLJUČAK | 43 |
| 8. LITERATURA | 45 |

POPIS SLIKA:

Slika 2-1: Generalizirani redoks ciklus za organski ugljik

Slika 2-2: Taloženje u potencijalnim matičnim stijenama

Slika 2-3: Građa kore i vanjskog plašta

Slika 3-1: Vrste nafte po geografskim područjima

Slika 4-1: Shematski prikaz postupka procjene rizika od izlivanja nafte

Slika 4-2: Faze životnog ciklusa za odobalne naftne konstrukcije (ULS (*eng. Ultimate Limit State*)-krajnje granično stanje, FLS (*eng. Fatigue Limit State*)-granično stanje zamora, ALS (*eng. Serviceability Limit State*)-granično stanje upotrebljivosti)

Slika 4-3: Havarija tankera Torrey Canjon uz obalu Cornwalla

Slika 4-4: Raspršivanje kemikalija pomoću crijeva

Slika 4-5: Raspršivanje kemikalija pomoću kanti za zalijevanje

Slika 4-6: Kamenolom Guernsey

Slika 4-7: Naftna mrlja uzrokovana havarijom tankera Exxon Valdez

Slika 4-8: Čišćenje izlivena nafte zbog havarije tankera Exxon Valdez

Slika 4-9: Čišćenje životinja zarobljenih u nafti

Slika 4-10: Havarija platforme Deepwater Horizon i njeno gašenje

Slika 4-11: Kontrolirano spaljivanje nafte

Slika 4-12: Naftom zagađena obala Louisiane

Slika 4-13: Utjecaj onečišćenja naftom na ptice

Slika 5-1: Osnovna struktura Ishikawa dijagrama

Slika 5-2: Faza razvoja Ishikawa dijagrama

Slika 6-1: Shematski prikaz barotropnih i baroklinih uvjeta u moru

Slika 6-2: Shematski prikaz downwellinga (a) i upwellinga (b) koji proizlaze iz vjetrova s kopna i mora

Slika 6-3: Ishikawa dijagram

POPIS OZNAKA I KRATICA:

WTI - West Texas Intermediate

API - American Petroleum Institute

ULS (*eng. Ultimate Limit State*)-krajnje granično stanje

FLS (*eng. Fatigue Limit State*)-granično stanje zamora

ALS (*eng. Serviceability Limit State*)-granično stanje upotrebljivosti

V -vektor brzine

ρ – gustoća mora

p – tlak mora

Ω – vektor kutne brzine rotacije Zemlje

g – vektor gravitacije

F_t – oredstavlja sve ostale sile (sila trenja, itd.)

U – prosječne brzina u plitkom sloju fluida

H – debljina sloja

τ_x i τ_y – komponente napetosti vjetra na površini sloja

$\tau_{x,H}$ i $\tau_{y,H}$ – komponente trenja na dnu sloja

f – Coriolisov parametar

S – salinitet

T – temperatura,

I – izvor saliniteta i topline

P – ponor saliniteta i topline

S – salinitet,

Cl – klornost

$C(S, T, 0)$ – vodljivost uzorka morske vode pri temperaturi ($^{\circ}C$) i standardnom tlaku (1013 hPa)

$C(KCl, T, 0)$ – vodljivost standardne otopine kalijevog klorida na temperaturi ($^{\circ}C$) i standardnom tlaku (1013 hPa)

C_D – koeficijent otpora

ρ_A – gustoća zraka

U – vektor vjetra

T_{xz} i T_{yz} – komponente tlaka (viskoznost) unutar mora i na površini predstavljaju
komponente napetosti vjetra

ρ – gustoća mora

1. UVOD

Sirova nafta je smjesa dobivena kroz naftnu bušotinu iz ležišta koja nije prošla procese čišćenja, separacije i rafiniranja. Kemijski sastav sirove nafte ovisi o vrsti nafte, zrelosti organskih komponenata u matičnoj stijeni i sedimentnim uvjetima.

Zadnjih dvadeset godina, vlade i aktivisti diljem svijeta, počeli su obraćati puno pažnje zagađenju mora uzrokovanim izljevima nafte. Velika zagađenja mora mogu nastati havarijama tankera koji prenose naftu, havarijama naftnim platforma, bušaćih postrojenja i bušotina, prilikom pretakanja nafte iz tankera u spremnike goriva na terminalima ili u starim i dotrajanim rafinerijama na obali. Izljevavanja se mogu dogoditi iz mnogih razloga tijekom istraživanja, ekstrakcijskih i transportnih procesa, zbog pretlaka, mehaničkih kvarova, korozije cjevovoda ili sudara broda. Mali i svakodnevni izljevi nafte u marinama ne prijavljuju se kao zagađenje mora osim ako ne izazovu velike probleme za okoliš. Učinci ugljikovodika razlivenih po vodenoj površini određuju se mjestom pojave i njegovom blizinom ekološki osjetljivih područja i organizama, kao i opsegom vanjskih sila koje djeluju na prolivenu naftu. Štetni učinci uvelike ovise o vrsti i količini prolivene nafte i pogođenoj bioti svake vrste s različitom razinom otpornosti na fizičke učinke i toksičnost prolivene nafte.

Naftna mrlja širi se na vodenoj površini pod utjecajem različitih sila koje djeluju na nju, kao što su sila vjetra, vodene struje, valovi, plima i oseka, itd. Tijekom procesa širenja nafte na vodenoj površini, mnogi prirodni procesi mogu promijeniti volumen i kemijske karakteristike naftne mrlje. Naftne mrlje šire se na velike udaljenosti pod utjecajem morskih struja i miješanjem.

Sanacija izlivena nafte kao i njezini učinci na morski svijet u velikoj mjeri ovise o potpunom uvažavanju kemijskog sastava i svojstava razlivena nafte i reakciji vremenskih utjecaja koji kontroliraju ponašanje i sudbinu izlivena nafte. Rješavanje problema sanacije naftne mrlje često je teško, pogotovo ako se dogodi na udaljenom ili opasnom mjestu, gdje su dostupnost i jednostavnost provedbe tehnika sanacije ograničene.

2. TEORIJE O POSTANKU NAFTE

Jedna od najdugovječnijih rasprava znanstvenika diljem svijeta je: stvara li se nafta anorganskim procesima koji se događaju duboko u Zemlji ili iz sedimenata organske tvari koja je nekoć bila živi organizam? Kako su se tijekom 18. stoljeća pojavili fosilni dokazi da je ugljen dobiven iz biljnih ostataka, mnogi su znanstvenici predložili slično podrijetlo kako bi objasnili naftu, ali taj povijesni zapis je donekle upitan. Razne biogene teorije tijekom ranog 19. stoljeća sugeriraju da je nafta dobivena izravno iz bioloških ostataka destilacijskim procesima. Terenska i kemijska ispitivanja američkih naftnih ležišta s početka 20. stoljeća pružila su uvjerljive dokaze da je nafta dobivena iz dijatomeja (alge kremenjašice) u organskim škriljercima. Slična istraživanja provedena u Europi tijekom tog vremena došla su do istog zaključka. Potpuni uspon biogene odnosno organske hipoteze započeo je sredinom 20. stoljeća konvergencijom znanstvenog napretka u paleontologiji, geologiji i kemiji. Alfred Treibs 1936. godine uspostavio je vezu između klorofila u živim organizmima i porfirina u nafti. Dodatni geokemijski dokazi uslijedili su s otkrićem da nafte niske do umjerene zrelosti još uvijek sadržavaju frakcije ugljikovodika s optičkom aktivnošću te da stabilni izotopi nafte imaju biološku frakcionaciju i da nafte osim porfirina sadrže i mnoštvo ugljikovodika koji se mogu pratiti do određenih bioloških prekursora. Paralelno s tim istraživanjima, bila su terenska ispitivanja koja su prepoznala da se slojevi bogati organskim naslagama javljaju u svim petrofilnim sedimentnim bazenima, da je ta sedimentna organska tvar (kerogen) izvedena iz biote te da je kemijski promijenjena u odnosu na početno stanje i da je proizvedena od kerogena dok se sedimenti zakopavaju i zagrijavaju. Iako postoje ogromni dokazi o organskom podrijetlu, neki još uvijek zagovaraju anorgansku teoriju. Razvoj modernog anorganskog koncepta ukorijenjen je sredinom 19. stoljeća. Francuski kemičar Marcelin-Pierre Barthelet opisao je 1860. godine eksperiment gdje su se n-alkani nastali tijekom kiselog otapanja čelika. Dmitri Medeleev zaključio je 1877. godine da površinske vode mogu prodirati duboko u Zemlju te reagirati s metalnim karbidima formirajući acetilen, koji bi se potom dalje kondenzirao u veće ugljikovodike. Ova se teorija oslanja na termodinamičke argumente, koji kažu da ugljikovodika veći od metana ne mogu nastati spontano, osim pri visokim temperaturama i tlakovima

najnižih dubina planetove kore. Teorija zanemaruje činjenicu da se sav život oslanja na termodinamičku ravnotežu s okolinom. Na zapadu su astronomi najglasniji zagovornici anorganske teorije postanka nafte. Ugljikovi hondriti i druga planetarna tijela, kao što su asteroidi, komete te mjeseci i atmosfere Jovijevih planeta, zasigurno sadrže ugljikovodike i druge organske spojeve koji su nastali anorganskim procesima. Geokemičari ne poriču postojanje anorganskih ugljikovodika na Zemlji. Poznato je da male količine anorganskih ugljikovodičnih plinova stvaraju termičku razgradnju siderita u prisutnosti vode i tijekom hlađenja magme kao rezultat reakcije tipa Fisher-Tropsch [1,2].

2.1. ORGANSKA TEORIJA POSTANKA NAFTE

Matične stijene naftnih izvora su sedimentne stijene taložene vodom koje sadrže dovoljne količine organske tvari za stvaranje i izbacivanje komercijalne količine nafte i/ili plina pri zagrijavanju. Takvi slojevi bogati organskim naslagama taložili su se tijekom povijesti Zemlje u gotovo svim geološkim okruženjima i u većini sedimentnih bazena. Izvorne stijene, međutim obično predstavljaju samo manju količinu bazalnih slojeva koji nastaju samo kada postoje posebni uvjeti. Tri opća čimbenika kontroliraju taloženje sedimenata bogatih organskim sastojcima[2]:

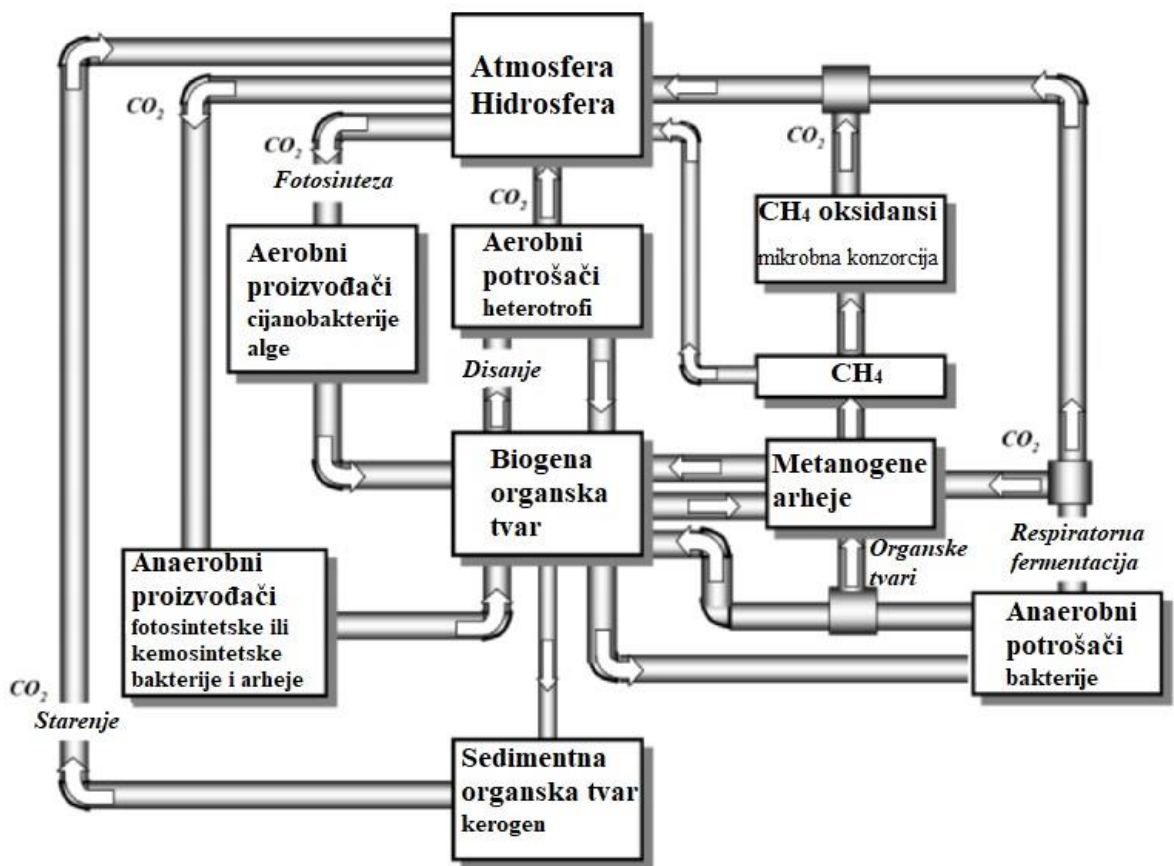
- Produktivnost
- Razrjeđivanje
- Očuvanje

Biološka produktivnost određuje količinu organske tvari koja se pridonosi sedimentima. Razrjeđivanje se odnosi na količinu anorganskih minerala koja se miješa s organskom tvari. Jednom pohranjena, organska tvar mora se sačuvati u obliku koji može kasnije stvoriti naftu. Raspravljalo se o tome koji je čimbenik najvažniji u stvaranju organski bogatih sedimenata, a sada je poznato da su ta tri čimbenika sama po sebi međusobno povezana na vrlo složen i promjenjiv način. Fotosintetski organizmi koji uključuju aerobne cijanobakterije, alge, fitoplanktone, kopnene biljke i neke anaerobne bakterije, osiguravaju većinu početnih organskih tvari fiksiranjem CO₂ u biomasu. Doprinos organske tvari nefotosintetskim kemotrofima je mali, osim u nekim neuobičajenim okruženjima poput dubokomorskih hidrotermalnih otvora.

Većina nefotosintetskih biosustava, poput metanotropnih zajednica oslanjaju se na ugljik koji su izvorno fiksirali fotosintetski organizmi. Puno čimbenika usmjerava biotu i primarnu produktivnost, kao što su:

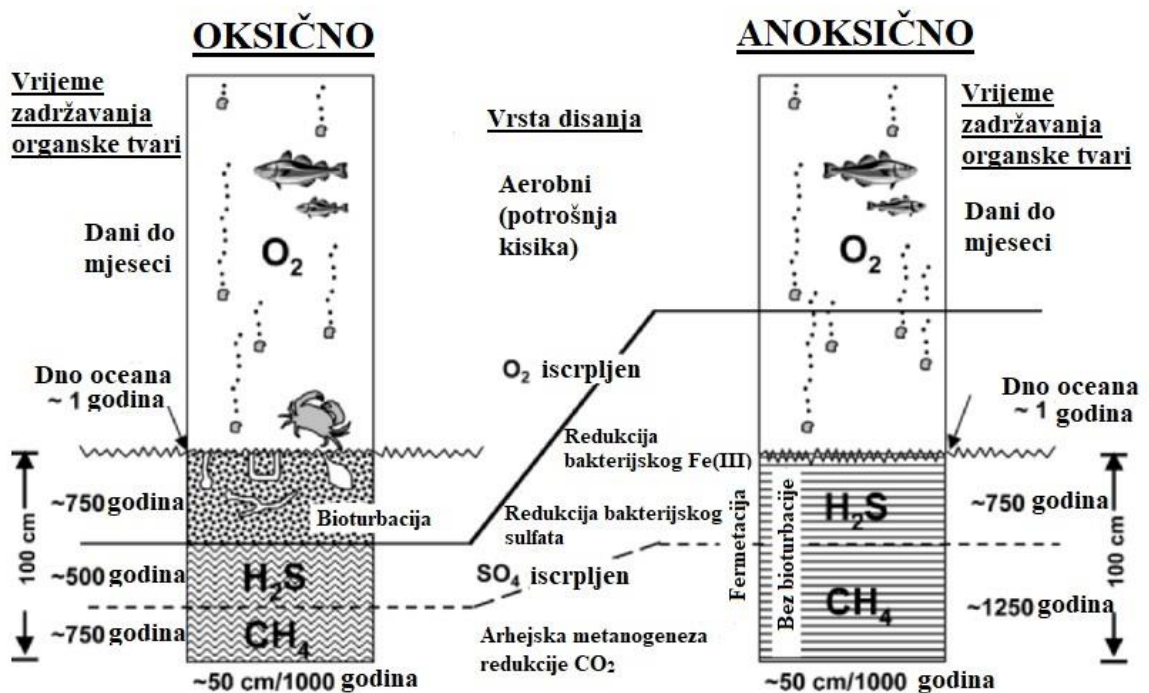
- Unos hranjivih sastojaka iz rijeka i obalnih naselja,
- CO₂,
- Temperatura i
- Zamućenost

na koje utječu globalni klimatski i tektonski uvjeti. Veliki dio primarne organske tvari stvorene fotosintetskim ili kemotsintetskim autotrofima podvrgava se razgradnji od strane drugih organizama tijekom sekundarne proizvodnje organske tvari. Heterotrofni organizmi u vodenom stupcu, sedimentima i stijenama se razgrađuju i prerađuju organske tvari kao što je prikazano na slici 2-1.



Slika 2-1: Generalizirani redoks ciklus za organski ugljik [2]

Proizvodnja nove organske tvari fotosintetskom fiksacijom CO₂ (primarna produktivnost) može se dogoditi oksično (u prisustvu kisika) ili anoksično (bez kisika) kao nusprodukt. Respiracija i drugi procesi rezultiraju gotovo potpunom oksidacijom ove organske tvari natrag u CO₂. Mala količina organske tvari u sedimentima izbjegava biološko recikliranje i čuva se u stijenama. Na kraju se ovaj ugljik reciklira na površinu kao CO₂ kroz geološke procese kao što su subdukcija i ispuštanja, erozije i vremenski utjecaji, a u novije vrijeme kao izgaranje fosilnih goriva. Aerobno disanje vrlo je brzo i učinkovito, a primarne organske tvari mogu proći kroz lanac životinja koje žive u vodi i mulju kao protozoa i bakterije, sve dok se u potpunosti ne potroše i ne vrate u atmosferu odnosno hidrosferu kao CO₂. Anaerobne bakterije također razgrađuju organsku tvar bilo fermentacijom ili disanjem pomoću terminala elektronskih akceptora koristeći npr. nitrata, sulfata i željezo. Ti su mikrobní metabolizmi općenito sporiji i mogu se umanjiti ograničenim akceptorima hranjivih tvari i elektrona unutar sedimenata. Posljedično, dio sedimentne organske tvari, kako iz primarnih tako i iz sekundarnih biogenih izvora može izbjeći recikliranje i postati sačuvan u litificiranoj stijeni. Stoga anoksični uvjeti poboljšavaju očuvanje naftonosno sklonih organskih tvari i poboljšavaju taloženje u potencijalnim matičnim stijenama kao što je prikazano na slici 2-2.



Slika 2-2: Taloženje u potencijalnim matičnim stijenama [2]

Oksično (lijevo) i anoksično (desno) okruženje taloženja općenito rezultira i dobrim i lošim očuvanjem taloženih organskih tvari. Puna vodoravna crta razdvaja oksični (gore) sustav od anoksičnog (dolje) sustava. U oksičnim uvjetima metazoe s dna biturbiraju taloge i oksidiraju većinu organskih tvari. U anoksičnom okruženju, posebno tamo gdje se oksično-anoksična granica javlja u vodenom stupcu, odsutne su metazoe u dnu i sedimenti nisu biturbirani. Količina kisika na dnu vodenog stupca ili sedimentima određuje se brzinom dotoka iz fotičke zone (cirkulacijom i/ili difuzijom) i brzinom potrošnje zbog biološke potrebe za kisikom. Topografske barijere, struje ili slojevitost vode zbog gradijenata temperature i slanosti mogu ograničiti cirkulaciju i difuziju vode. Velika opskrba primarnim organskim tvarima povećava biološku potrebu za kisikom, čineći vodu sadržanu u porama tla ili stijeni, pa čak i donji stupac vode anoksičnim. Ovaj se mehanizam vidi u terogenim okruženjima s velikim unosom kopnenog biljnog materijala (npr. močvarama i obalnim ravninama) te u jezerskim i morskim sredinama s velikim dotokom hranjivih tvari. U anoksičnom morskom okruženju najzastupljenije su bakterije koje koriste sulfat i proizvode H_2S . Ako se pirit ne istaloži sa željezom iz gline i drugih klastičnih minerala, H_2S može reagirati s organskom tvari, uključujući sumpor. Ako je proizvodnja H_2S veća od njegove brzine sekvencije, javljaju se euksinski uvjeti (voda sa slobodnim H_2S). Prijelaz između oksične i euksinske vode može se dogoditi unutar sedimenata ili vodenog stupca. Neki slojevi s izvrsnim izvornim potencijalom taložili su se tamo gdje su se euksinski uvjeti širili u fotičku zonu. Brzina taloženja utječe i na očuvanje i koncentraciju organske tvari. Anorganski materijali mogu biti:

- Klastični-erodirane gline i pijesak,
- Kemijski talozi-karbonati i soli,
- Biogeni-silicijske i karbonatne ljuske.

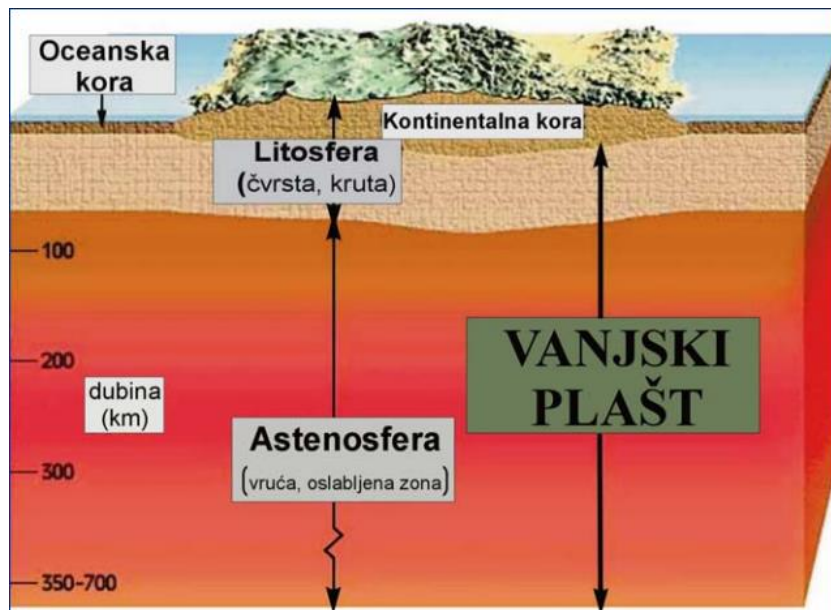
Organske tvari mogu se ukloniti iz biološke reciklaže brzim zakopavanjem, na primjer u deltajskim uvjetima. Međutim, očuvanje se nadoknađuje razrjeđivanjem i rezultirajuće stijene mogu imati relativno malo organskog ugljika. Općenito, sedimentne stijene s najvišim koncentracijama organske tvari talože se u uvjetima umjerenog do visokog dotoka primarne organske tvari, anoksičnih dna voda (moguće euksinskih) i niskih stopa sedimentacije [2,3,4,5].

2.2. ANORGANSKA TEORIJA POSTANKA NAFTE

Svojstva i sastav nafte ovise o stanju geoloških medija u litosferi. Nafta može generirati pod vrlo specifičnim, jedinstvenim geološkim i termodinamičkim uvjetima u gornjem dijelu litosfere. Trajanje procesa generiranja nafte nije moglo trajati stotinama milijuna godina. Nafta je složeni sklop molekula ugljikovodika, od kojih svaka sadrži barem 95% atoma ugljika i vodika. Procesi stvaranja i transformacije molekula ugljikovodika mogu se podijeliti u 3 tipa:

- Parafinski,
- Naftenski,
- Aromatični,

koji se odvijaju na subatomske, atomske i molekularnoj razini. Ti su procesi predmet atomske fizike, kvantne mehanike i termodinamike. U ovom slučaju termodinamika određuje stanje geoloških medija, njegovu strukturu i povijest razvoja. Razvoj složenih prirodnih sustava unutarnji je i samodostatan proces. Atomi ugljika i vodika nisu ekstrahirani niti izvedeni iz stijena koje imaju ove elemente u svom sustavu. Od samog početka stvarali su se u gornjoj astenosferi i migrirali u litosferu u obliku atomskog ugljika i vodika ili kao njihovi jednostavni radikali i molekule ugljikovodika, a slikoviti prikaz litosfere i astenosfere vidi se na slici 2-3.



Slika 2-3: Građa kore i vanjskog plašta [6]

Ukupan početni broj atoma ugljika i vodika nakon pojave i transformacije u molekule ugljikovodika ostaje konstantan kroz sve procese stvaranja nafte bez obzira na geološki medij u kojem se realizira. Tri skupine molekula ugljikovodika, unatoč razlikama u broju atoma, strukturi, molekularnoj težini, kemijskoj stabilnosti, dubini, vremenu i termodinamičkim uvjetima stvaranja pohranjeni su u sustav i konačno formiraju naftni ugljikovodični sustav. Nafta kao složeni prirodni sustav posjeduje temeljna svojstva kao što su [7]:

- Postojanje,
- Razvoj,
- Jednostavnost,
- Spoznatljivost,
- Nesigurnost i
- Potrebna raznolikost.

Omogućuju razumijevanje porijekla nafte, starosti i međusobne povezanosti s geološkim medijima.

Postojanje znači svojstva poput nepromjenjivosti, sinergičnosti, jedinstvenosti i nepredvidljivosti. Nafta je nepromjenjiva jer zadržava glavni ugljikovodični sastav u bilo kojoj strukturi, stratigrafskim razinama i litologiji ležišta, bez obzira na stanje geološkog medija. Nafta je sinergijska, budući da postoji kao cjelina koja se razlikuje od bilo kojeg njezinog dijela. Nafta je jedinstvena jer se njezino fazno stanje, sastav ugljikovodika kao i udio glavne vrste molekula mogu stvoriti i sačuvati pod određenim termodinamičkim i geološkim uvjetima. Proces stvaranja nafte je nepredvidiv, jer se podaci o putanji i karakteru bilo koje molekule ugljikovodika mijenjaju u bilo kojem trenutku geološkog vremena i stoga ih nije moguće utvrditi, izmjeriti i matematički opisati.

Razvoj znači kombinaciju naftnih dinamičkih svojstava kao što su otvorenost i trajnost kretanja. Nafta se neprestano razmjenjuje energijom i informacijama s geološkim komponentama medija, a one pak mijenjaju naftno fazno stanje i njegovu entropiju. Promjena entropije pretpostavlja se kao neizbježna razlika u termodinamičkom stanju nafte u bilo kojem proizvoljno odabranom početnom i završnom trenutku postojanja. Razvoj nafte pokazuje nemogućnost njenog postojanja

tijekom stotina milijuna godina kako bi u geološkom mediju sadržali početni sastav i svojstva ugljikovodika.

Jednostavnost je univerzalan i objektivni zakon prirode. Kada se stvara složeni sustav kao što je nafta, priroda odabire najjednostavniju opciju od svih dostupnih kao najekonomičniju koja štedi resurse i energiju. Nafta je najjednostavnija skupina molekula ugljikovodika koja nastaje u trenutnim, specifičnim, geokemijskim, hidrodinamičkim, termodinamičkim i mnogim drugim uvjetima. Jednostavna nafta iz Devona ili Karbona, tj. sastav, svojstva i kombinacija molekula različitog tipa bili bi potpuno drugačiji od modernih. Odvojene molekule ugljikovodika koje se nalaze u kometama i proizvode se u laboratorijima u epruvetama, samo kemijski spoj, ali ne i nafta.

Spoznaja omogućuje razumijevanje povijesne retrospektive nafte kao prirodnog fenomena što je objašnjeno s dva načelno različita gledišta. Starost nafte koja se upravo ispumpava iz ležišta ovisi o vremenu toplinske zrelosti izvornih matičnih stijena (kerogenu) i vremenu stvaranja i migracije ugljikovodika. To bi se moglo dogoditi u Vendskom, Devonskom, Karbonskom, Permskom ili Mezozojskom razdoblju. To znači da su svojstva i sastav ugljikovodika, nafte iz bilo kojeg doba koja je migrirala u tim razdobljima jednaka i da se nisu mijenjala tijekom stotinu milijuna godina. Nemoguće je da složeni sustav molekula ugljikovodika može generirati samo unutar specifičnih geoloških medija i pod određenim termodinamičkim uvjetima. Takva kombinacija može trajati kroz vrlo kratko geološko vrijeme. Drugo stajalište karakterizira govori o tome da ugljikovodici nastaju reakcijom vode i željezovog karbida u Zemljinoj unutrašnjosti. Od početka nastanka Zemlje duboko u njezinoj unutrašnjosti nalazi se abiogeni metan, koji se polako oslobađa te migrira prema površini kroz pukotine na mjestu dodira litosfernih ploča te udarnih mjesta meteorita. Na putu prema površini taj se metan polimerizira i nastaju ležišta nafte.

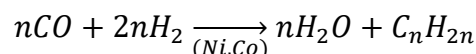
Nesigurnost je pojam matematike, filozofije, kibernetike, fizike i osnovni koncept kvantne mehanike. Izražava interakciju između stanja uparenih varijabli elementarnih čestica. Naftna nesigurnost odražavala je kvantno ponašanje elementarnih čestica atoma ugljika i vodika. Pokazuje kvantnu matricu koja je usporediva s makromolekulom DNA živog organizma. U procesu stvaranja ugljikovodika kvantna matrica kodira informacije o tome kako se orbitale elektrona

ugljika i vodika moraju hibridizirati da bi stvorile nove kemijske veze i novu molekulu primjenjujući početnu matricu. Nesigurnost se odnosi na nepotpunost, nedostatak podataka o ponašanju ovih atoma i njihov odnos u procesu stvaranja molekula ugljikovodika. To je jedan od razloga da se geneza nafte smatra diskretnom.

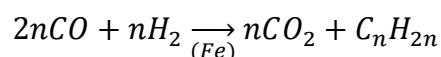
Potrebna raznolikost se uspostavlja kao nužni spoje između upravljačkog i vođenog sustava. Nafta je upravljani sustav pomoću okolnog geološkog medija. Stvaranje, razvoj i interakcija molekula ugljikovodika kao i naftna proizvodnost, određuju se i ovise o cjelokupnim faktorima geoloških medija koji upravljaju naftom. Suvremena raznolikost geoloških uvjeta je osnovni temelj složenog sustava, kemijske i strukturne raznolikosti molekula ugljikovodika. Potrebna raznolikost nafte koja odgovara raznim geološkim medijima nužan je preduvjet samoorganizacije.

Fisher-Tropschov postupak najpoznatija je industrijska tehnika za sintezu ugljikovodika i koristi se više od osamdeset godina. Kod Fisher-Tropschovog postupka reagiraju ugljični monoksid i vodik u uvjetima sinteze kod približno 15 MPa i 427 °C u prisutnosti ThO₂, MgO, Al₂O₃, Al₂O₃, glina i katalizatora Ni, Co i Fe. Reakcije su sljedeće:

- Kada se koristi Ni-Co katalizator, Fisher-Tropschova sinteza odvija se prema reakciji:



- Kada se koristi Fe kao katalizator, Fischer-Tropschova sinteza odvija se prema reakciji:



Produkti reakcije Fischer-Tropschovog procesa metastabilni su samo u termodinamičkim uvjetima njihove sinteze. Pri tlaku od približno 15 MPa i temperaturi od 427 °C uništavanje tekućih ugljikovodika je neizbježno. Tijekom industrijskog procesa Fischer-Tropsch reakcijski produkti se odmah hlade i premještaju u uvjete nižeg tlaka. Fischer-Tropschov postupak ne može se smatrati proizvodnjom prirodne nafte [8].

Izvorne materije za proizvodnju nafte su atomi ugljika i vodika koji čine 95% molekule ugljikovodika. Čiste molekule ugljikovodika nema niti u jednom živom organizmu. Atomi ugljika i vodika, potrebni za sažimanje čistih molekula ugljikovodika, mogli bi se ekstrahirati iz složene organske molekule toplinskim

uništavanjem jednakim $+354\text{ }^{\circ}\text{C}$. Takva temperatura za $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ premašuje završnu fazu pretvorbe organske tvari u nafti ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) prema postulatu organske paradigme. Prema termodinamičkom i faznom stanju materije u gornjoj Astenosferi dobiva se normalna atomska konfiguracija nukleon-elektron orbitala kao rezultat dekompresije plazme u plaštu. Glavni mehanizam stvaranja nafte je migracija molekula ugljikovodika, a njezin karakter ovisi o sastavu, strukturi, debljini i termodinamici geoloških medija. Njihove su kombinacije vrlo hlapljive i razlikuju se oceanski i kontinentalni tip litosfere. Kontinentalni tip litosfere, uključujući njezin gornji dio Zemljine kore, smatramo glavnim naftnim provincijama koje su povezane. Na dubini od oko 200 km, pri prosječnoj temperaturi od $+1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ nalazi se granica za metan i druge plinovito najjednostavnije molekule (C-C5) s jakim kemijskim vezama između generiranih atoma. Oni migriraju kroz frakturane zone dok ne stvaraju slojeve plina ili slojeve hidrata na dnu oceana ili u stijinama vječnog leda. U guste konsolidirane stijene, metan može migrirati pod mehanizmom molekularnih sita, a pritom se pretvara u složene molekule ugljikovodika zbog katalitičkih reakcija između samih molekula ugljikovodika s atomima kristala stijena. Proces stvaranja molekula ugljikovodika nakuplja se na dubinskom intervalu od 30 do 10 km pod temperaturama od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Omogućuje se zadržavanje termodinamičke stabilnosti molekula ugljikovodika složenih sastava i struktura s velikim brojem atoma ugljika i vodika te mnogih radikala. Sedimentne, kristalne i metamorfne stijene na ovom su dubinskom intervalu frakturirane i manje gustoće. Duboki rasjedi i konvekcijsko strujanje olakšavaju migraciju i katalitičku transformaciju ugljikovodika. Koncept geološke starosti nafte izravno je povezan s problemom stvaranja nafte, akumulacije nafte i iznosa rezervi. Nafta kao složeni prirodni sustav stvara se kontinuirano, ali tijekom ograničenog vremena [7, 9,10].

3. SASTAV NAFTE

Nafta je prirodna tvar akumulirana u Zemljinoj kori, specifičnog je mirisa ali i razlikuje se u boji od svijetložute do tamnosmeđe boje. Pod izrazom sirova nafta misli se na naftu dobivenu iz bušotine, prije bilo kakvog čišćenja, separacije i preradbe [11]. Na molekularnoj razini sirova nafta pretežno se sastoji od ugljika koji može činiti 87% smjese. Vodik je još jedna glavna komponenta koja čini čak 15% smjese sirove nafte. Ostale komponente koje se nalaze u sirovoj nafti u različitim količinama su kisik, sumpor, dušik i helij [12]. Ugljikovodici se mogu pojaviti u tri agregatna stanja [13]:

- Tekućem-sirova nafta,
- Plinovitom- prirodni plin,
- Krutom ili polučvrstom- bitumeni, asfalt, katrani i smole.

Nafta se razlikuje od druge nafte po boji, mirisu i viskoznosti i ta svojstva određuju podrijetlo sirove nafte. Povijesno gledano, fizička svojstva poput točke vrenja, gustoće, mirisa i viskoznosti korištena su za klasifikaciju nafte. Sirove nafte se mogu nazvati laganim ili teškima u odnosu na relativnu gustoću ili specifičnu težinu. Naftna industrija sirovu naftu često imenuje na temelju zemljopisnog podrijetla, kao npr. WTI (*eng. West Texas Intermediate*) a prikazano je na slici 3-1. Sirova nafta također se klasificira na temelju fizičkih karakteristika i kemijskog sastava, a te su osobine opisane pojmovima kao što su; slatko, kiselo, lagano i teško. Sirova nafta varira u cijeni, korisnosti i utjecaju na okoliš.



Slika 3-1: Vrste nafte po geografskim područjima [14]

Brent je referenca za oko 2/3 nafte kojom se trguje širom svijeta, a WTI je dominantno mjerilo u SAD-u, dok su Dubai/Oman utjecajni na Azijskom tržištu.

Sirova nafta s malim udjelom sumpora ($< 0.5\%$) klasificirana je kao „slatka“, a sirova nafta s većim udjelom sumpora ($> 0.5\%$) kao „kisela“. Sadržaj sumpora smatra se nepoželjnom karakteristikom kako za preradu, a tako i za kvalitetu krajnjeg proizvoda. Stoga je slatka sirova nafta obično poželjnija i vrijednija od kisele. S obzirom na gustoću razlikuju se lagana, srednje teška i teška nafta. Podjela prema gustoći može biti prema tradicijskom označavanju gustoće u stupnjevima API (eng. American Petroleum Institute) :

- Lagana nafta- gustoća veća od 34°API
- Srednje teška nafta– gustoća između 34 i 20°API
- Teška nafta- gustoća manja od 20°API

ili u kg/m^3 :

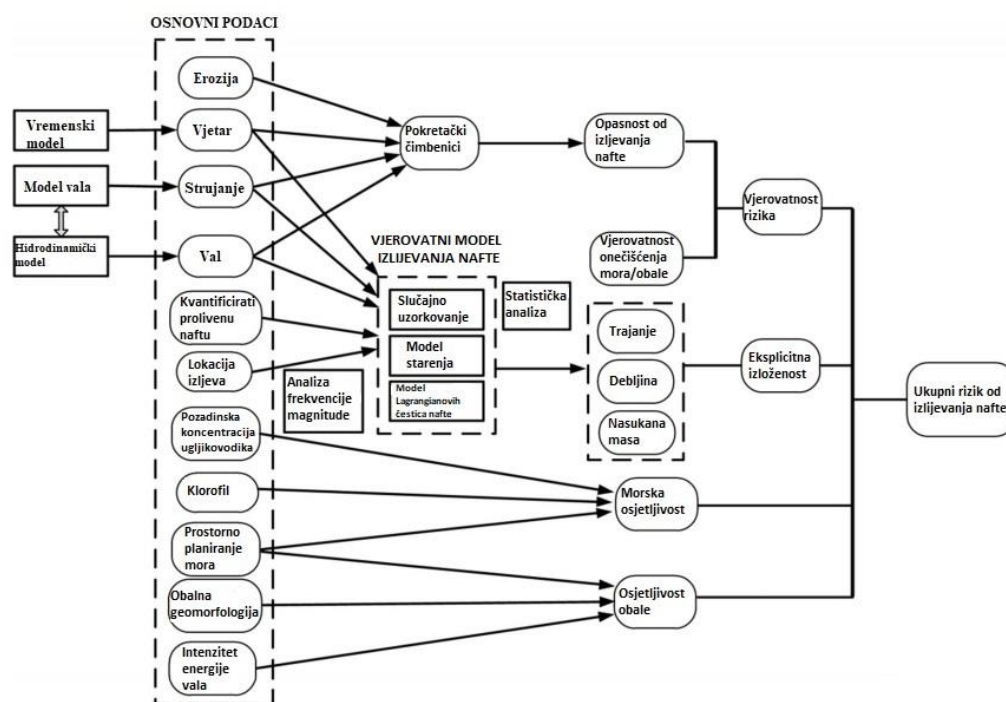
- Lagana nafta- gustoća veća od 854.1 kg/m^3
- Srednje teška nafta- gustoća između 854.1 i 933.1 kg/m^3
- Teška nafta- gustoća veća od 933.1 kg/m^3 .

Nafta API gustoće manje od 10 neće se zadržati na vodenoj površini nego će potonuti, a nafta API gustoće veće od 10 će se zadržati na vodenoj površini. Laka sirova nafta je jeftinija za proizvodnju, zato što ima veći postotak laganih ugljikovodika koji se mogu dobiti jednostavnom destilacijom u rafineriji. Teška sirova nafta ne može se proizvoditi, transportirati i rafinirati konvencionalnim metodama zbog visoke koncentracije sumpora i nekoliko metala, a posebno nikla i vanadija. Jednostavnom destilacijom, teška sirova nafta daje proizvode niže vrijednosti u usporedbi s jednostavnom destilacijom lagane sirove nafte. Teška sirova nafta zahtijeva dodatno rafiniranje kako bi se proizveli vrijedniji proizvodi i proizvodi koji se traže [13].

4. HAVARIJE

Zagađenje mora naftom odnosi se na naftu i njezine rafinirane proizvode koji ulaze u morski okoliš u procesu eksploatacije, rafiniranja, skladištenja, transporta i uporabe. Prolivena nafta u morskom okolišu značajno promjenjuje uvjete morske biokemije i predstavlja veliku prijetnju morskom ekosustavu i zdravlju ljudi te je posljednjih godina postala ključno pitanje morske kemije i bioloških istraživanja. Sirova nafta u prosjeku sadrži 81% volumena Alkana i 19% volumena Aromata, te je stoga zbog velike važnosti procijeniti kretanje i sudbinu naftnih ugljikovodika, a posebno alkana u slučaju izlivanja nafte [16]. Stoga se u identifikaciji izvora izlivanja nafte obično koriste različite metode korelacije na temelju dijagnostičkih indeksa i tehnike temeljene na geokemijskoj analizi sastava tekućina ugljikovodika poznatije kao (*eng. fingerprinting*). Sirova nafta i rafinirani proizvodi izuzetno su složene smjese, a korelacija prolivenih ugljikovodika i sumnjivi izvori mogu biti zakomplicirani procesima poput starenja i prerade nafte. Starenje nafte definirano je kroz izloženost sirove nafte fizikalnim, biološkim i kemijskim procesima te u okolišu vjerojatno mijenjaju sastav i raspodjelu ugljikovodika. Neke konvencionalne fingerprinting metode oslanjaju se na biomarkere niske molekularne težine koji su osjetljivi na vremenske utjecaje i nisu korisni korelacijski alati za različite vremenske utjecaje. Međutim, biomarkeri s visokom molekularnom težinom relativno su otporni na vremenske utjecaje. Proces rafiniranja sirove nafte dovode do toga da se biomarkeri visoke molekularne mase obogaćuju teškim ugljikovodicima i da ih nema u lakim naftnim derivatima, pa kada se tijekom ispitivanja izlivanja nafte nađu lakši rafinirani proizvodi, uobičajeni dijagnostički indeksi nisu dostupni za identifikaciju izvora nafte [17]. Okvir modela kvantitativne procjene rizika prikazan je na slici 4-1. Ključna komponenta dijagrama toka je model koji simulira putanje izlivanja nafte pod različitim scenarijima i uvjetima, što pruža vjerojatni raspon štete. Svako neovisno hipotetsko izlivanje provodilo se 10 dana, a početno vrijeme izlivanja nasumično je odabrano na temelju 18-godišnjeg razdoblja od 1999. do 2016. godine. Deterministički model izlivanja nafte usvaja metodu čestica nafte kako bi simulirao putanju ispuštenih kapljica nafte uzimajući u obzir procese izlivanja nafte advekcijom, difuzijom, širenjem, vertikalnom disperzijom, emulgiranjem,

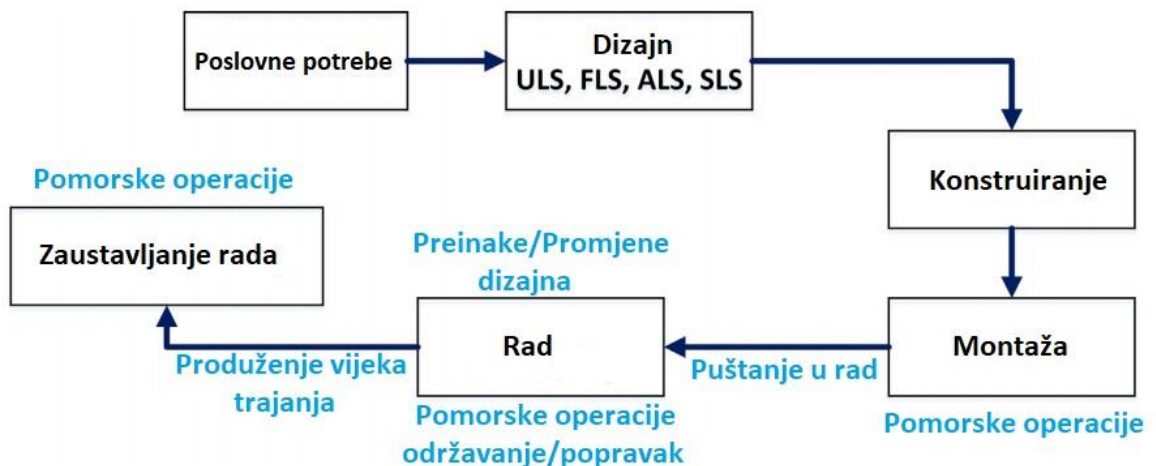
isparavanjem, otapanjem i taloženjem s obale. Vjetrovi, valovi i struje čine glavne vanjske pokretače modela. Podaci o vjetru prikupljeni su iz numeričkog sustava vremenskih predviđanja vremenske razmjere na vremenskoj skali. Podaci se distribuiraju u zemljopisnoj razlučivosti $0,1 \times 0,1^\circ$, s vremenskom razlučivosti od 3 h. Podaci o površinskom valu i oceanskoj struji proizvedeni su modelom povezanim s valnom strujom koji se temelji na kombinaciji trodimenzionalnog hidrodinamičkog modela [18].



Slika 4-1: Shematski prikaz postupka procjene rizika od izlivanja nafte [18]

Velika nesreća u naftno-plinskoj industriji podrazumijeva gubitak više života, ozljede, ozbiljnu štetu okolišu, gubitak značajne materijalne imovine i značajne financijske troškove. Može se odvijati i na kopnu i na moru, a može biti u vezi s prijevozom od do postrojenja [19]. Nesreća je vrsta kvara, a uzroci kvarova mogu biti iz različitih izvora. Kvarovi mogu imati različite oblike i mogu imati različit stupanj i opseg. U osnovi ako se ono što je projektirano izvodi onako kako je zamišljeno tijekom svog životnog ciklusa, tada je osmišljeni život uspješno ispunjen. U slučaju da dizajn ne radi kako je predviđeno, a uz to nanosi značajnu štetu čovjeku, okolišu i svojstvima konstrukcije, tada se događa kvar. Pojava kvara može dovesti do novih kvarova i može doći do katastrofe ili katastrofalnog događaja. Prevencija kvara, nesreća i velikih

nesreća bila je i ostaje jedan od najvažnijih dionika u naftnim aktivnostima. Povećanje svijesti o nesrećama i velikim nesrećama, te povećanju pripravnosti i sigurnosti ključni su ciljevi u naftnoj i plinskoj industriji. Pomoću životnog ciklusa proizvoda može se pristupiti istrazi nesreća, odnosno havarija. Životni ciklus proizvoda obrađen u ovom poglavlju odnosit će se na holistički pristup za procjenu rizika u građevinarstvu uzimajući u obzir sve faze inženjerskih sustava. Ovaj pristup u središtu ima sigurnost osoblja i okoliša te ekonomsku izvedivost, a svoje faze započinje od ideje i koncepta, planiranja, studije izvedivosti, istrage i ispitivanja, a nastavlja s projektiranjem, proizvodnjom, izvođenjem, radom i održavanjem. Kroz životni ciklus proizvoda prikazat će se upravljanje strukturnim integritetom tijekom životnog ciklusa odobalnih naftnih konstrukcija. Životni ciklus proizvoda razrađen je na temelju prošlih nesreća, te je na temelju njega napravljena analiza kao i kontrolne radnje. Dinamika nesreće kategorizirana je i proučavana iz perspektive faze životnog ciklusa sustava, a prikaz životnog ciklusa vidi se na slici 4-2.



Slika 4-2: Faze životnog ciklusa za odobalne naftne konstrukcije (ULS (*eng. Ultimate Limit State*)-krajnje granično stanje, FLS (*eng. Fatigue Limit State*)-granično stanje zamora, ALS (*eng. Serviceability Limit State*)-granično stanje upotrebljivosti) [20].

Pristup istrazi nesreće uključuje sljedeće korake [20]:

- Definicija konteksta u trenutku nesreće: vrijeme (npr. godina i mjesec), uvjeti okoliša (npr. valovi i vjetar), uključena tipologija strukture,

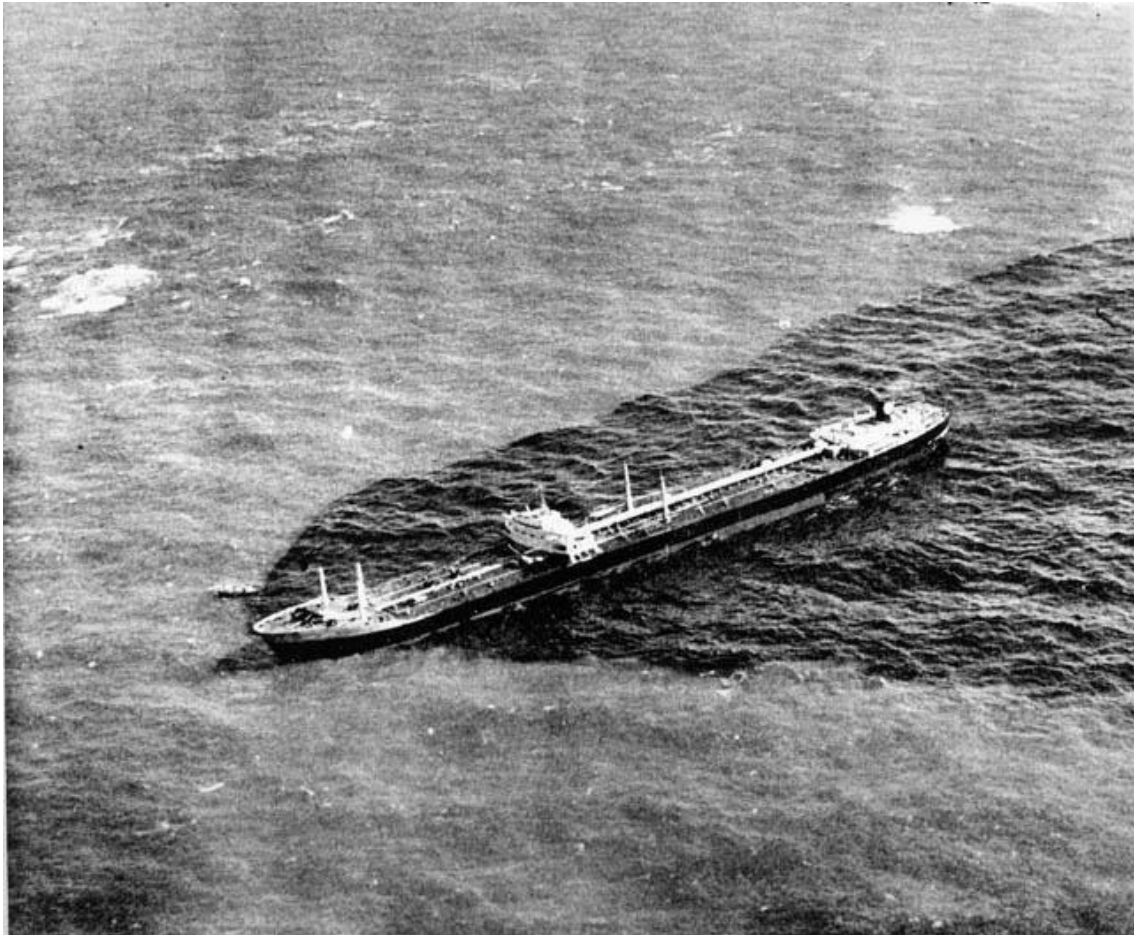
- Usporedba smrtnih slučajeva, ozljeda i stupnja ozbiljnosti štete po nesreći,
- Klasifikacija glavnih vrsta događaja,
- Kategorizacija u fazama životnog ciklusa,
- Analiza nesreće iz perspektive stadija životnog ciklusa.

Životni ciklus započinje potrebama i fazama dizajna. Dizajn u ovom pristupu životnog ciklusa temelji se na metodama dizajniranja graničnih stanja uzimajući u obzir ULS, FLS, ALS i SLS. Sljedeća faza unutar životnog ciklusa predstavlja konstruiranje. Ova faza životnog ciklusa može se suočiti s raznim izazovima poput potrebe adekvatnog praćenja procesa izrade od strane inženjerskih tvrtki, operatera, vlasnika opreme i zahtjeva za iskusnim inženjerima i stručnjacima za proizvodnju. Vrlo je važno da se tijekom faze konstruiranja uzimaju u obzir uvjeti okoliša određenog područja. Sljedeće faze životnog ciklusa proizvoda predstavljene su montažom, radom i zaustavljanjem rada. Primjećuje se da su pomorske operacije dio svih ovih faza. Za fazu montaže postoje različiti pomorski postupci poput operacija lakih i teških dizala i vuča. Pomorske operacije odnose se na iskrcaj u moru s naftne platforme i istovara na brodski tanker. Postoje i druge vrste pomorskih operacija, kao što su seizmički operacije traženja novih ležišta. Organizacija pomorskih operacija vrlo je složena i zahtijeva visoku kvalifikaciju i obuku osoblja. Između faza montaže i rada nalazi se faza puštanje u rad, koje ispitivanjem, provjerom, i dokumentacijom osigurava da svi sustavi, procesi i komponente udovoljavaju operativnim zahtjevima. Održavanje/popravak, preinake/promjene dizajna i produljenje vijeka trajanja dio su faze rada. Što se tiče održavanja i popravka, općenito se obavljaju godišnji i privremeni pregledi za obalne strukture, a opsežni i glavni pregledi provode se svakih 4 ili 5 godina. Popravci mogu uključivati strukturne preinake koje treba pažljivo razmotriti. Izmjena/promjena dizajna može se dogoditi tijekom faze rada, a mogla bi se dogoditi zbog planiranih promjena funkcija platforme, novog znanja o zagađenju okoliša, štetama i produljenju vijeka trajanja [20].

Pomorski promet je rizična vrsta prometa gdje se na moru događa veliki broj žrtava čak i u doba precizne navigacije i satelita. Ni napredni i sofisticirani navigacijski uređaji nisu uspjeli poboljšati pomorski promet da se ne dešavaju nesreće. Pomorske nesreće imaju dramatične posljedice kao što su: izgubljeni životi, štete u okolišu, financijski i imovinski gubitci. Izlijevanje nafte predstavlja zastrašujuću opasnost za

more i ekosustave uz ljudske živote. Većina kemikalija povezanih s naftom je otrovna i kancerogena, te izlijevanje nafte oštećuje floru i faunu mora akumulirajući se u tkivima morskih organizama, a zatim narušava morski hranidbeni lanac. Nesreće su posljedice neočekivane kombinacije rute/mora/vremenskih uvjeta ili događaja. Zbog pomorskih nesreća zabilježeno je oko 5,76 milijuna tona izlivena nafte od 1970. do 2017. godine (prema bazi podataka The International Tanker Owners Pollution Federation Limited). Proučavajući istraživanja iz posljednja tri desetljeća, ustanovljeno je da je ljudski element glavni uzrok pomorskih nesreća. Iz toga se zaključuje da je ljudski faktor od najveće važnosti za sigurnost na moru. Oko 75-96% pomorskih nesreća uzrokovano je nekim oblikom ljudske pogreške. Preciziralo se da ljudske pogreške doprinose 89-96% sudara, 75% eksplozija, 79% nasukavanja broda i 75% kolizija. Pomorske nesreće posebno u plitkim vodama u blizini morskih grebena uzrokuju ozbiljne ekološke štete. Nesreća tankera koji prevozi naftu ostavlja neizbrisivu štetu na okolišu. Štetni utjecaji izlijevanja nafte brojni su, počevši od divljih životinja u moru, pa sve do ribarstva, zdravlja ljudi i turizma [21].

Havarija Liberijskog tankera Torrey Canjon dogodila se 18. ožujka 1967. godine i ona je bila prva velika pomorska nesreća tankera. Uzrok nesreće bilo je nasukavanje tankera uz obalu Cornwalla u Engleskoj i uzrokovalo je izlijevanje 120 000 tona sirove nafte u more, a prikaz izlijevanja nafte iz Torrey Canjona vidi se na slici 4-3 [21].



Slika 4-3: Havarija tankera Torrey Canjon uz obalu Cornwalla [22]

Smrt ptica i morskih sisavaca u prvim danima nakon izlivanja bili su samo djelić konačne sudbine. Učinci su trajali godinama djelujući na organizme s dna prehrambenog lanca, tj. na planktone i male beskičmenjake koji žive u sedimentima, pa preko dagnji i školjka sve do riba, ptica i sisavaca. Britanski napori za čišćenjem koji su uključivali pretjeranu i neselektivnu uporabu moćnih kemikalija samo su pogoršali ovako lošu situaciju. U to vrijeme Ministarstvo poljoprivrede i ribarstva utvrdilo je da je turizam, odnosno čiste plaže bitniji od „vrlo male“ količine štete koju su očekivali na divljim životinjama. Na pogođene vode raspršeno je više od dvadeset milijuna litara kemikalija. Po plažama su se kemikalije raspršivale pomoću crijeva kao što je prikazano na slici 4-4, a dobrovoljci su dolazili raspršivati kemikalije pomoću kanta za zalijevanje kao što je prikazano na slici 4-5. Ribari su svojim brodovima pumpali kemikalije u more, a vojska je čak bušila rupe na bačvama i bacala te bačve u more [23].



Slika 4-4: Raspršivanje kemikalija pomoću crijeva [23]



Slika 4-5: Raspršivanje kemikalija pomoću kanti za zalijevanje [23]

Posljedice izlivanja osjećaju se i nakon 50 godina. Nepoznate količine nafte nalaze se i pune kamenolom Guernsey kao posljedica havarije tankera Torrey Canjon, a prikaz kamenoloma Guernsey vidi se na slici 4-6 [24].



Slika 4-6: Kamenolom Guernsey [24]

Ovaj se kamenolom danas koristi za obuku timova od katastrofa koje uzrokuju zagađenje voda sirovom naftom [24].

Havarija tankera Exxon Valdez dogodila se 24. ožujka 1989. i označila je najgore izlivanje nafte u moru u Američkoj povijesti do havarije Deepwater Horizon 2010. godine. U Aljaškom Prince William Soundu izliveno preko 35 milijuna litara sirove nafte. Naftna mrlja uzrokovana havarijom Exxon Valdez prekrila je preko 2000 km obale i usmrtila stotine tisuća životinja čije je stanište bilo na tom području. Prikaz naftne mrlje uzrokovane havarijom Exxon Valdez vidi se na slici 4-7. Mjesecima nakon havarije tankera, zaposlenici Exxon, kao i hitne službe i više od 11 000 stanovnika Aljaske radili su na čišćenju izlivena nafte kao što je prikazano na slici 4-8. Exxon je platio preko 2 milijarde dolara troškove čišćenja nafte i 1,8 milijarde dolara za obnovu staništa i osobne štete povezane s izlivanjem. Čistilo se tako da su ljudi ručno uklanjali naftu s površine vode, raspršivali su kemikalije za razgrađivanje nafte

u vodi, te prali plaže vrućom vodom, ali i čistili životinje zarobljene u nafti, kao što je prikazano na slici 4-9.



Slika 4-7: Naftna mrlja uzrokovana havarijom tankera Exxon Valdez [26]



Slika 4-8: Čišćenje izlivena nafte zbog havarije tankera Exxon Valdez [27]

Stručnjaci za zaštitu okoliša namjerno su neke dijelove obale ostavili neobrađenima kako bi mogli proučiti učinak mjera čišćenja, od kojih neke u to vrijeme nisu bile dokazane. Kasnije su otkrili da je agresivno pranje crijevima za vruću vodu pod visokim tlakom bilo učinkovito za uklanjanje nafte, ali izazvalo je još veću ekološku štetu tako što su ubijene preostale biljke i životinje na staništu gdje se to koristilo.



Slika 4-9: Čišćenje životinja zarobljenih u nafti [28]

Havarija Exxon Valdez drastično je promijenila okoliš, uzevši veliki danak divljini. Procjenjuje se da je zbog posljedica havarije umrlo 250 000 ptica, 3000 vidri, 300 tuljana, 250 bjeloglavih orlova i 22 kita ubojice. Ova havarija uzrokovala je bankrot ribara na tom području i veliki gospodarski pad malih gradova uz obalu. Procjenjuje se da ukupni ekonomski gubitak uzrokovan havarijom Exxon Valdez iznosi 2,8 milijardi američkih dolara [25].

20. travnja 2010. godine odobalna naftna platforma Deepwater Horizon koja se nalazila u Macondo u Meksičkom zaljevu eksplodirala je i potonula te postala najveća naftna havarija u povijesti. Prilikom eksplozije poginulo je 11 radnika, a iscurilo je 760 milijuna litara nafte u more tijekom razdoblja od 87 dana prije nego što su inženjeri uspjeli zatvoriti bušotinu [29, 30]. Odobalna naftna platforma nalazila se 1522 m iznad morskog dna, a pomoću nje bušile su se stijene i crpila nafta iz ležišta na dubini od 5486 m, što ukupno iznosi 7008 m [31]. Havarija Deepwater Horizon, točnije izljev nafte kroz njezinu bušotinu, uzrokovan je pogrešnim konstrukcijskim planom bušotine tako što oko uvodne kolone zaštitnih cijevi nije bilo dovoljno cementa i pretpostavlja se da je još i preventor bio neispravan. Izlijevanje nafte iz bušotine je zaustavljeno

nakon 87 dana tako što su se izbušene dvije horizontalne bušotine koje su promijenile smjer kretanja ugljikovodika i uspješno je zatvorena bušotina koja je uzrokovala silnu tragediju [32]. Havarija platforme Deepwater Horizon i njezino gašenje prikazani su na slici 4-10.



Slika 4-10: Havarija platforme Deepwater Horizon i njezino gašenje [32]

Prije nego što je bušotina bila zatvorena iz nje je isteklo 760 milijuna litara nafte koja se protezala na oko 149 000 kvadratnih kilometara Meksičkog zaljeva, kako bi uklonili naftu na otvorenom moru, rađene su mnoge radnje za to. Potrošeno je 70 milijuna litara dispergatora koji emulgiraju naftu omogućujući tako lakši metabolizam bakterijama, a oni su raspršivani pomoću brodova i aviona. Kako bi se što brže uklonila nafta na otvorenom moru jedan od način bio je i kontrolirano spaljivanje nafte kao što je prikazano na slici 4-11.



Slika 4-11: Kontrolirano spaljivanje nafte [32]

Zagađenje je u svibnju stiglo do plaža Louisiane, te je ona na tom području ručno uklanjana. Teško su se čistile močvare i ušća gdje je topografija bila isprepletana nježnim biljnim i životinjskim svijetom. Do lipnja je zagađenje stiglo i do plaža Missisippija, Alabame i Floride, te je ukupno zagađeno 1770 kilometara obale, a zagađena obala naftom prikazan je na slici 4-12.



Slika 4-12: Naftom zagađena obala Louisiane [32]

Ekonomске perspektive u državama koje se nalaze ne obali Meksičkog zaljeva bile su strašne, jer je izlijevanje utjecalo na mnoge industrije o kojima su stanovnici ovisili. Više od trećine saveznih voda u zaljevu bilo je zatvoreno za ribolov na vrhuncu izlijevanja zbog straha od kontaminacije. Osim ribolova stradao je i turizam zbog onečišćenja mora i plaža, a britanska kompanija British Petroleum koja je imala u vlasništvu platformu Deepwater Horizon stvorila je fond za odštetu od 20 milijardi američkih dolara za one pogođene izlijevanjem [32].

Nesreće pri izlijevanju nafte imaju velik utjecaj na gospodarstvo, ljudsko zdravlje i okoliš te uključuju širok raspon različitih znanstvenih područja koja proučavaju i analiziraju postupke nakon izlijevanja nafte. Nesreća koja uzrokuje izlijevanje nafte neizbježno će utjecati na gospodarstvo zbog vrijednosti same nafte i vrijednosti zagađenog morskog područja. Zagađenje naftom će najvjerojatnije blokirati tekuće trgovačke aktivnosti u području gdje je nastala havarija što će donijeti ozbiljne ekonomske gubitke. Zagađenje naftom dovodi do gubitka povjerenja tržišta u vezi proizvoda u zagađenim vodama što donosi drastičan pad cijena proizvoda i pad cjelokupnog lanca ribarstva i prodaje ribe. Razumljivo je da sirova nafta sadrži značajan udio kancerogenih tvari, dok biljke i životinje koje žive na području koje je kontaminirano, moraju apsorbirati te kancerogene tvari. Morski proizvodi sadrže određene količine kancerogenih tvari kao rezultat onečišćenja mora kroz toksine morskih algi, patogenih bakterija i plutajućeg smeća u moru. Čovjek konzumirajući ribe ili druge morske plodove preko njih unosi u sebe kancerogene tvari, te ako bi konzumirao ribe ili bilje s područja koje je onečišćeno sirovom naftom u ljudskom tijelu se ne bi izravno i precizno mogao odrediti točan broj kancerogenih tvari koji je izazvalo naftno zagađenje. Međutim nakon onečišćenja izlijevanjem nafte ono što se uglavnom unosi su policiklički aromatski ugljikovodici, ali štetni učinci policikličkih aromatskih ugljikovodika na ljudsko tijelo nisu prejak.

Nesreće izlivanja nafte imaju posebno širok spektar utjecaja na prirodu okoliša, što može izravno ili neizravno utjecati na pet prirodnih krugova [35]:

- Voda
- Biosfera
- Atmosfera
- Tlo
- Litosfera

Prilikom izlivanja nafte, potrebno je usredotočiti se na utjecaj na okolne ekosustave jer su fauna okolnog ekosustava ribe i ptice. Učinci onečišćenja naftom na ptice uglavnom se zanemaruju budući da ptice ne žive izravno na vodi ili u vodi, a na slici 4-13 vidi se utjecaj onečišćenja naftom na ptice.



Slika 4-13: Utjecaj onečišćenja naftom na ptice [36]

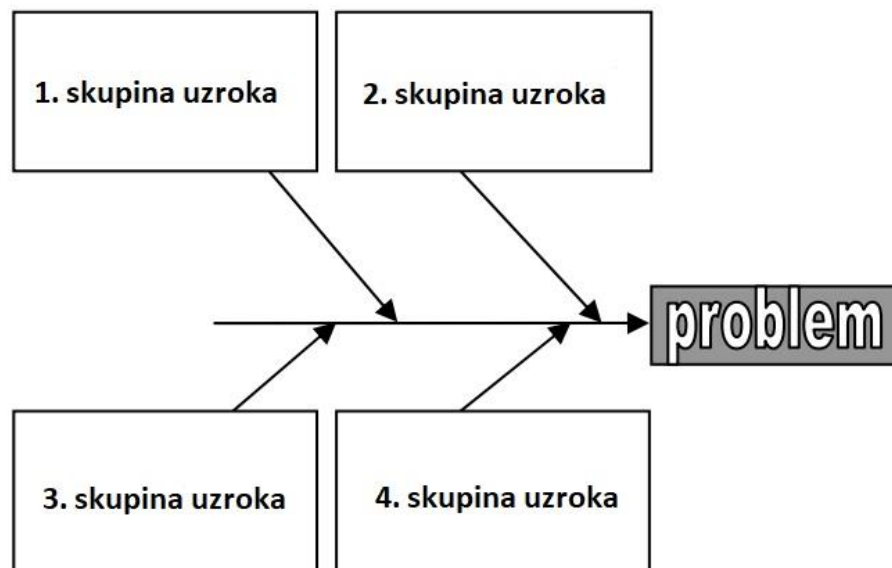
Međutim ptice koje opstaju u hranidbenom lancu zahvaljujući lovu riba koje žive na moru ovise o čistoći mora. Ako je more onečišćeno i zagađeno naftom, to dovodi to toga da su i ptice ugrožene i riskiraju smrt.

5. ISHIKAWA DIJAGRAM

Ishikawa dijagram ili dijagram uzroka i posljedica rezultat je opće analize utjecaja (uzroka) koji uzrokuju određeni ishod promatrane pojave. U većini slučajeva dijagram uzroka-posljedica koristi se za slučaj koji je rezultirao definiranjem određenom problema , kao što su [37] :

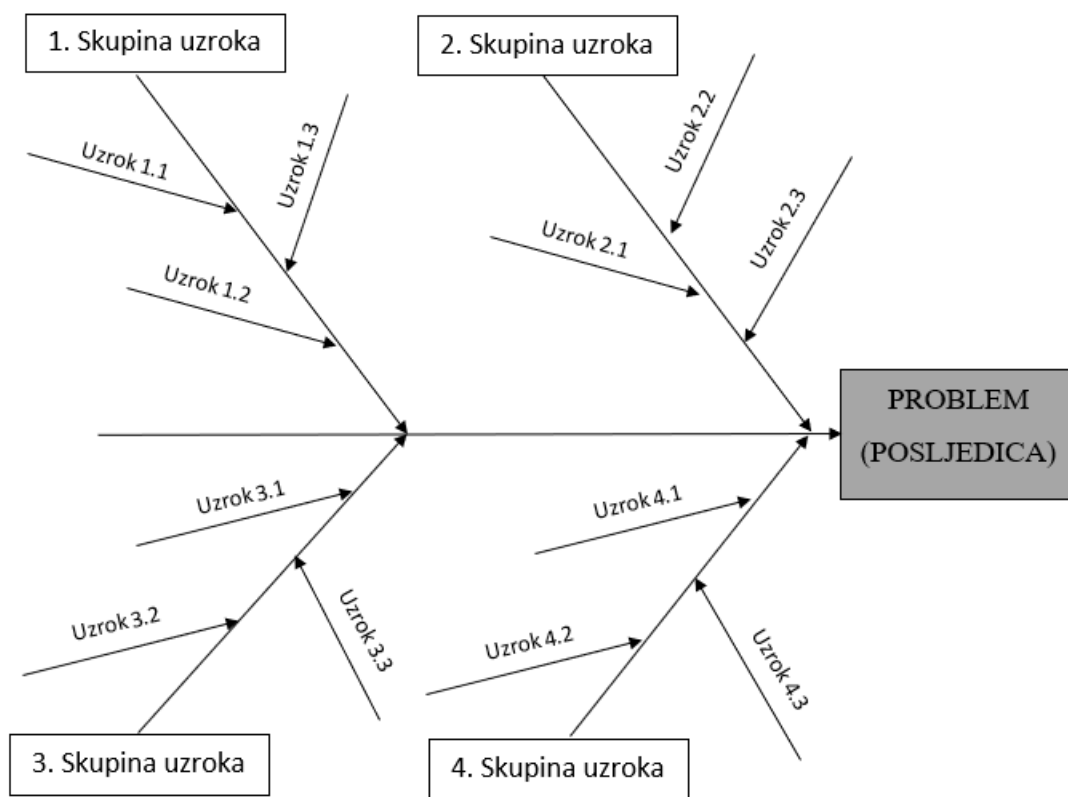
- Nekvalitetni dijelovi, sklopovi ili proizvodi,
- Dugo trajanje proizvodnog ciklusa,
- Nizak koeficijent prinosa kapitala,
- Niz drugih povezanih problema.

Prva stavka Ishikawa dijagrama je da se provjeri identitet uzroka nastanka problema kao rezultat. Moguća je situacija koja rezultira definiranim i određenim uzrokom. U ovom slučaju traži se identifikacija uvjeta koji kao rezultat vode do ostvarenja datog uzroka. Uzrok (problem) mora se jasno definirati na temelju objektivnih podataka. Sljedeći korak je utvrđivanje uzroka koji dovodi do gore definiranih problema, a sastoji se od oblikovanja problema svih mogućih uzroka problema koji se analiziraju. U ovom koraku dolazi do klasifikacije prema vrsti uzroka, načinu učinka i srodnim značajkama. U sljedećem koraku se odabire osnovna struktura, kao što je prikazano na slici 5-1.



Slika 5-1: Osnovna struktura Ishikawa dijagrama

Sljedeći korak je proširenje i nadopunjavanje dijagrama, točnije izrada kompletnog dijagrama kao što je prikazano na slici 5-2.



Slika 5-2: Faza razvoja Ishikawa dijagrama

Proširenje dijagrama izvodi se dodavanjem linija uzroka za svaki glavni uzrok. Dodavanje se izvodi povlačenjem svake linije uzroka veze u osnovnoj skupini uzroka. U ovom koraku potrebno je izvršiti prilagodbe dijagrama osnovne strukture u slučaju pojave uzroka koncentracija jedne ili dvije osnovne skupine grana uzroka što dovodi do neuravnoteženja dijagrama. Na temelju navedenog može se zaključiti da razrađeni Ishikawa dijagram mora poštivati načela uravnotežene strukture i nužnog minimuma uzroka ili uzročno posljedične veze. Proces širenja, odnosno grananja dijagrama može ići tako daleko dok se ne iscrpe sva ispitivanja utvrđenih uzroka. Kada se unošenjem u dijagram na određenoj razini iscrpe svi uzroci i provjeri logistika svake od grana, tada se pristupi analizi koja se provodi u dva smjera. Prvo se kreće s identifikacijom najvjerojatnijeg uzroka, tj. problema koji se analizira i njegove oznake na dijagramu. Osim usmjeravanja na temeljne uzroke problema, zasigurno najvažniji rezultat ove metode je pronalaženje linije kritičnog uzroka [37].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

Naftne mrlje prenose se na velike udaljenosti djelovanjem morskih struja i miješanjem. Naftna mrlja pluta na površini zbog uzgona koji je rezultat manje gustoće nafte od gustoće mora. Naftna mrlja širi se i povećava zbog sila površinske napetosti i difuzije, kao i zbog vodoravnog smicanja uzrokovanog prostornom varijabilnošću samog protoka. Horizontalne morske struje nastaju pod utjecajem [38]:

- Generirajućih sila poput vodoravne varijabilnosti morskog tlaka (gradijenta struje), tangencijalnih napreznja uslijed djelovanja vjetra (struje vjetra) i plimnih sila (plimne struje ili struje morskih dobi),
- Relaksirajuće sile koje se javljaju na rubovima mora, ali i unutar mora između čestica,
- Coriolisove sile uzrokovane rotacijom sustava vodenih masa.

Generirajuće sile su [38]:

- Horizontalna varijabilnost morskog tlaka (gradijent struje),
- Tangencijalna napreznja uslijed djelovanja vjetra (struje vjetra) i
- Plime i oseke (plimne i struje morskih dobi).

6.1. PRITISAK MORA, SILA TRENJA, CORIOLISOVA SILA I SILA UZGONA

Zbog generirajućih, relaksirajućih i Coriolisovih sila definira se prostorno i vremensko kretanje u moru. Gradijent tlaka i Coriolisova sila u horizontalnoj ravnini kod stacionarnog gibanja definiraju geostrofizčke struje, čije se relativne vrijednosti izražavaju pomoću vrijednosti temperature i saliniteta. Direktni prinos tvari i polutanata u vertikalnoj ravnini odvija se uslijed djelovanja vertikalnih promjena gustoće i sile uzgona. Procesi uviranja (eng.*upwelling*) i poniranja (eng.*downwelling*) odvijaju se na velikim prostornim ljestvicama, te oni su posljedica djelovanja horizontalnih sila i sačuvanja mase, dok se pri manjim prostornim ljestvicama uslijed djelovanja procesa difuzije i nestabilnosti kod vertikalne razdiobe gustoće javljaju vertikalna gibanja. Na kretanje u moru utječu sile koje djeluju na svaku česticu u moru, poput [38]:

- gravitacije koja izravno djeluje na vertikalne pokrete, ali i također mijenja tlak vodoravnih kretanja promjenom vrijednosti,
- sila gradijenta tlaka koja je posljedica različite gustoće i nadmorske visine mora, a time i težine vodenog stupca na nekom području,
- sila trenja koja je relaksirajuća sila te predstavlja preraspodjelu energije u moru i na koju utječu viskoznost i turbulentna gibanja ali i sila napetosti vjetra na površini mora koja prenosi energiju iz atmosfere,
- Coriolisova sila, pseudo-sila koja nastaje rotacijom referentnog sustava, tj. Zemljinom rotacijom, a ovisi o brzini rotacije i geografskoj širini.

Sve te sile uzrokuju promjene u kretanju mora u prostoru i vremenu. Stoga se jednadžbe za kretanje u moru mogu zapisati kao:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p - 2\Omega \times V + g + F_t \quad (1)$$

Gdje su:

- V -vektor brzine
- ρ – gustoća mora
- p – tlak mora
- Ω – vektor kutne brzine rotacije Zemlje
- g – vektor gravitacije
- F_t – predstavlja sve ostale sile (sila trenja, itd.)

U kartezijevom sustavu dobiva se sljedeće:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} + W \frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + 2\Omega \cdot v \cdot \sin\varphi + F_x \quad (2)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} + W \frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} - 2\Omega \cdot u \cdot \sin\varphi + F_y \quad (3)$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} + U \frac{\partial W}{\partial x} + V \frac{\partial W}{\partial y} + W \frac{\partial W}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g + 2\Omega \cdot u \cdot \cos\varphi + F_z \quad (4)$$

Linearizacijom ovog sustava i integriranjem homogenim slojem dobivaju se jednačbe plitkih sustava:

$$\frac{\partial U}{\partial t} - fV = -g \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{1}{\rho H} (\tau_x - \tau_{x,H}) \quad (5)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} - fU = -g \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{1}{\rho H} (\tau_y - \tau_{y,H}) \quad (6)$$

Gdje su:

- U i V – prosječne brzine u plitkom sloju fluida,
- H – debljina sloja,
- τ_x i τ_y – komponente napetosti vjetra na površini sloja,
- $\tau_{x,H}$ i $\tau_{y,H}$ – komponente trenja na dnu sloja
- f – Coriolisov parametar ($f = 2\Omega \cdot \sin \varphi$)

U hidrostatskoj ravnoteži (tlak na određenoj dubini ovisi samo o težini stupca mora):

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g = 0 \quad (7)$$

uz jednačbu gibanja u moru vrijedi i zakon očuvanja mase (načelo očuvanja mase):

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \frac{\delta U}{\delta x} + \frac{\delta V}{\delta y} + \frac{\delta W}{\delta z} = 0 \quad (8)$$

koji se za nekompresibilne tekućine smanjuje na:

$$\frac{\delta U}{\delta x} + \frac{\delta V}{\delta y} + \frac{\delta W}{\delta z} = 0 \quad (9)$$

a u jednačbama plitke tekućine ima oblik:

$$\frac{\delta HU}{\delta x} + \frac{\delta HV}{\delta y} + \frac{\delta \zeta}{\delta t} = 0 \quad (10)$$

U moru vrijedi zakon očuvanja saliniteta i topline:

$$\frac{dS}{dt} = I + P \quad (11)$$

$$\frac{dT}{dt} = I + P \quad (12)$$

Gdje su:

- S – salinitet,
- T – temperatura,
- I – izvor saliniteta i topline,
- P – ponor saliniteta i topline.

6.2. JEDNADŽBA STANJA

Konačno se sustav jednadžbi kretanja u moru nadopunjuje jednadžbom stanja.

Morska voda je u prosjeku smjesa 96,5% čiste vode (H₂O) i 3,5% ostalih sastojaka poput [38]:

- soli,
- otopljenih plinova,
- organskih tvari,
- neotopljenih čestica.

Fizička svojstva čiste vode definirana su oblikom sastavnih molekula, a bitno svojstvo koje definira kinematiku i dinamiku mora i oceana je ovisnost gustoće mora o agregatnom stanju vode i temperature. Gustoća tekuće vode znatno je veća od gustoće leda, dok je gustoća morske vode najveća pri temperaturi ledišta vode, za salinitet veći od 25. Glavna fizička svojstva mora su salinitet, temperatura i gustoća. Jednostavna definicija saliniteta je omjer ukupne količine otopljene tvari (u gramima) i zadane količine morske vode (u kilogramima). Stoga je salinitet bezdimenzionalna veličina. Početkom 20. stoljeća salinitet je definiran kao količina otopljene tvari u gramima po kilogramu morske vode kada su svi karbonati pretvoreni u okside, brom i jod,

zamijenjeni klorom, a sva organska tvar je oksidirana. Zbog stalnog omjera pojedinih otopljenih komponenata (klor, brom i jod), određen je parametar klornosti (ukupna količina halogenida u 1 kg morske vode). Empirijski odnosi odredili su salinitet iz klornosti, na primjer UNESCO je 1962. godine dao odnos:

$$S=1,80655 Cl$$

gdje je:

- S – salinitet,
- Cl – klornost.

Budući da je morska voda vodilja i da njezina vodljivost ovisi o količini otopljenih tvari, definirana je definicija za „praktični salinitet 1978“ koja je još uvijek službena definicija saliniteta morske vode:

$$S = 0.008 - 0.1692R_T^{\frac{1}{2}} + 25.3851R_T + 14.0941R_T^{\frac{3}{2}} - 7.0261R_T^2 + 2.7081R_T^{\frac{5}{2}} + \Delta S \quad (13)$$

$$R_T = \frac{C(S,T,0)}{C(KCl,T,0)} \quad (14)$$

$$\Delta S = \left[\frac{T-15}{1+0.0162(T-15)} \right] + 0.0005 - 0.0056R_T^{\frac{1}{2}} - 0.0066R_T - 0.0375R_T^{\frac{3}{2}} + 0.632R_T^2 - 0.0144R_T^{6/2} \quad (15)$$

$$2 \leq S \leq 42 \quad (16)$$

Gdje su:

- S – salinitet,
- C (S, T, 0) – vodljivost uzorka morske vode pri temperaturi (°C) i standardnom tlaku (1013 hPa) i
- C (KCl, T, 0) – vodljivost standardne otopine kalijevog klorida na temperaturi (°C) i standardnom tlaku (1013 hPa).

Gustoća je jedan od najvažnijih parametara koji definiraju dinamička svojstva mora i oceana. Čak i male horizontalne razlike u gustoći uzrokovane na primjer različitim ravnotežama topline na površini, mogu uzrokovati vrlo jake struje u moru. Gustoća je

funkcija saliniteta mora, temperature i tlaka (jednadžba morske vode ili „Međunarodna jednadža stanja 1980“):

$$\rho(S, T, p) = \frac{\rho(S, T, 0)}{1 - \frac{p}{K(S, T, p)}} \quad (17)$$

Gdje su $\rho(S, T, 0)$ i $\rho(S, T, p)$ – funkcije saliniteta, temperature i tlaka pod pretpostavkom da je $\rho = 0$, a umjesto gustoće koristi se vrijednost σ_T (gustoća smanjena za 1000 kg/m^3), jer tada količina gustoće ne ovisi o dubini uzorkovanja.

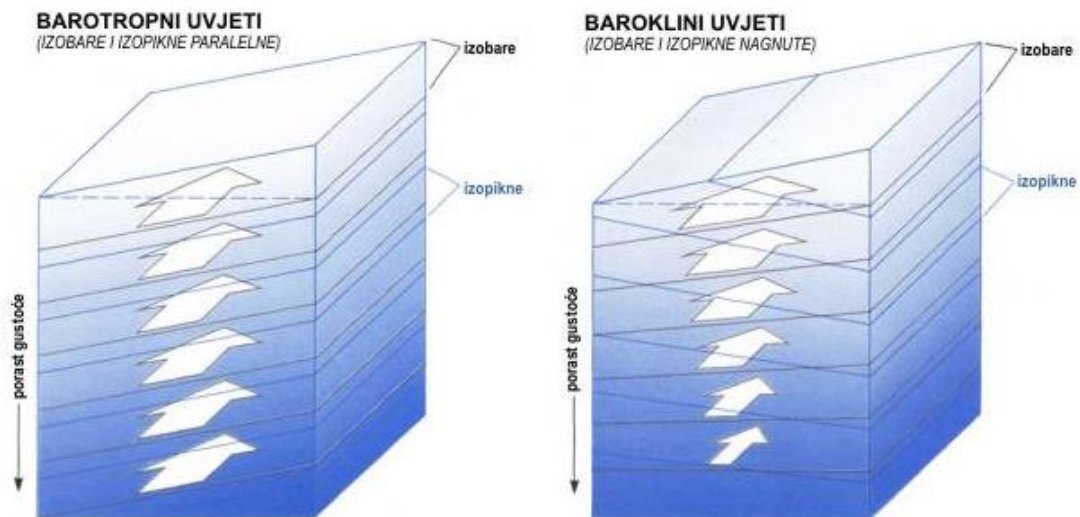
Pojednostavljeni oblik jednadžbe stanja može biti linearan:

$$\rho = \rho_0(1 - \alpha T + \beta S), \alpha = 0.0002, \beta = 0.0008 \quad (18)$$

ili nelinearan:

$$\sigma_T = 28.152 - 0.07357 - 0.00469T^2 + (0.802 - 0.002T)(S - 35) \quad (19)$$

Sloj temperaturnog diskontinuiteta naziva se i termoklina, salinitet haloklina i gustoća piknoklina, a njihova je posljedica pojava baroklinog strujanja. Stanje mora kod kojeg su plohe jednake gustoće (izopikne) paralelne s plohama jednakog tlaka (izobare) naziva se barotropnost. Barotropno strujanje je strujanje koje nastaje zbog djelovanja horizontalnog gradijenta tlaka, a nagib izopikne ovisi isključivo o nagibu površine mora. Barotropno strujanje je konstantno u cijelom stupcu mora u kojem je sačuvana barotropnost. Zbog posljedica procesa vertikalne konvekcije i miješanja vodenih masa u hladnijem dijelu godine ovakvo strujanje je svojstveno vertikalno homogenim morima ili u pojedinim homogenim slojevima. Na slici 6-1 prikazana je razlika barotropnih i baroklinih uvjeta [38].



Slika 6-1: Shematski prikaz barotropnih i baroklinih uvjeta u moru [39]

Suprotno barotropnosti, baroklinost predstavlja stanje mora kod kojeg plohe jednake gustoće presijecaju plohe jednakog tlaka. U stratificiranim morima je ovakva situacija uobičajena, te se pri njoj strujanje mijenja s dubinom. Takvo baroklino strujanje javlja se zbog gradijenta tlaka mora koji nastaje zbog prostornih promjena gustoća mora na izobaričkim plohama [38].

6.3. TANGENCIJALNA NAPREZANJA USLIJED DJELOVANJA VJETRA (STRUJE VJETRA)

Energija vjetra koja puše nad morskome površinom prenosi se dijelom na energiju kratkotrajnih površinskih valova, a dijelom na energiju vjetrovih struja. Djelovanje vjetra na površinu rezultat je sile trenja (napetosti vjetra) [38]:

$$T = C_D \cdot \rho_A \cdot U \cdot |U| \quad (20)$$

Gdje su:

- C_D – koeficijent otpora,
- ρ_A – gustoća zraka,
- U – vektor vjetra.

1905. godine V. Walfid Ekman prvi je napisao rad o utjecaju vjetra na kretanje u moru. Ekman je pretpostavio stacionarnost kretanja u dubokom homogenom moru uzimajući konstantnu vrijednost člana vertikalne viskoznosti:

$$T_{xz} = \rho \cdot A_z \cdot \frac{\delta U}{\delta Z} \quad (21)$$

$$T_{yz} = \rho \cdot A_z \cdot \frac{\delta V}{\delta Z} \quad (22)$$

Gdje su:

- T_{xz} i T_{yz} – komponente tlaka (viskoznost) unutar mora i na površini predstavljaju komponente napetosti vjetra,
- ρ – gustoća mora.

Zanemarivanjem ostalih pojmova jednadžbe gibanja (21) i (22) prelaze u:

$$fv + A_z \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0 \quad (23)$$

$$-fu + A_z \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (24)$$

Gdje je:

- f – Coriolisov parametar ($f = 2\Omega \sin\varphi$).

Kada vjetar puše na sjever ($T = T_{yz}$) rješenje je:

$$u = V_0 e^{az} \sin\left(\frac{\pi}{4} - az\right) \quad (25)$$

$$v = V_0 e^{az} \cos\left(\frac{\pi}{4} - az\right) \quad (26)$$

gdje su:

$$V_0 = \frac{T}{\rho \sqrt{f A_z}} \quad (27)$$

$$a = \sqrt{\frac{f}{2A_z}} \quad (28)$$

$$T = C_D \rho_a U^2 \quad (29)$$

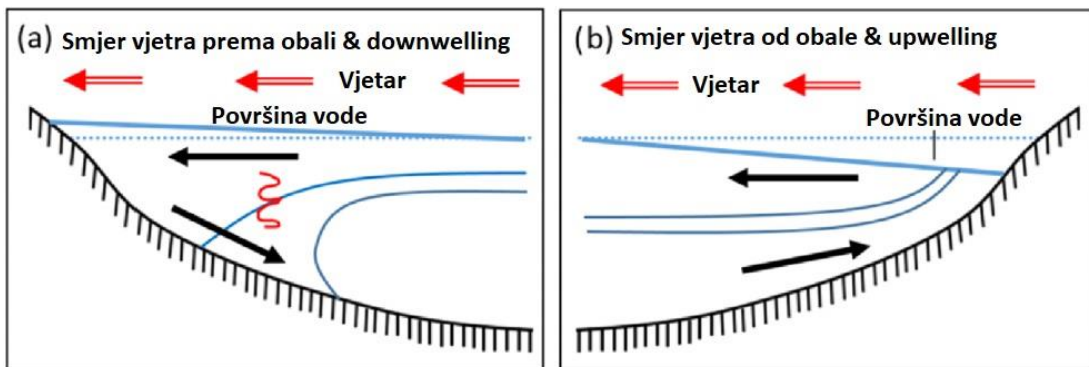
Gdje je:

- U – brzina vjetra nad morem.

Glavna svojstva Ekmanovog rješenja strujanja vjetra su:

- površinska struja skrenuta je za 45° udesno s obzirom na smjer vjetra i
- trenutna brzina eksponencijalno opada s dubinom, dok se trenutni vektor okreće u smjeru kazaljke na satu (Ekmanova spirala).

Ukupan transport vodenih masa uzrokovan vjetrom usmjeren je za 90° udesno na sjevernoj hemisferi, pa u slučaju kada vjetar puše uz obalu, ostavlja nečistoće s njezine desne strane te dolazi do nakupljanja i potapanja materijala veće gustoće ispod materijala manje gustoće (eng. *downwelling*), a kada vjetar puše od obale dolazi do podizanja duboke hladne vode prema površini mora zamjenjujući površinsku vodu koja se tada nalazila na površini (eng. *upwelling*). Slika 6-2 prikazuje procese downwelling i upwelling [38].



Slika 6-2: Shematski prikaz downwellinga (a) i upwellinga (b) koji proizlaze iz vjetrova s kopna i mora [40]

Na otvorenom moru postoji Ekmanovo pumpanje koje uzrokuje vertikalna kretanja vode zbog vodoravne varijabilnosti polja vjetra na određenom području [38].

6.4. PLIMNE SILE

Plimnu silu uzrokuje gravitacijsko privlačenje vodenih masa od strane Sunca i Mjeseca te centrifugalna sila koja nastaje rotacijom Zemlje i Mjeseca, tj. Zemlje i Sunca oko zajedničkog središta masa. Njegovo djelovanje ima periodički karakter s najizraženijim poludnevnim i dnevnim komponentama. Plimna sila kombinirana je gravitacijska i centrifugalna sila koja djeluje na vodena tijela na Zemlji. Na kretanje vodenih masa utječe gravitacijsko privlačenje Sunca i Mjeseca, koje je promjenjivo i ovisi o njihovom položaju u odnosu na Zemlju, te centrifugalna sila stvorena Zemljinom revolucijom. Plimna sila promjenjivog je karaktera u prostoru i vremenu i dominira vodoravnim kretanjem vodenih masa uzrokujući tako kolebanje razine mora i morskih struja [38].

6.5. SILA POVRŠINSKE NAPETOSTI I DIFUZIJA

Površinska napetost opada s porastom temperature i dodavanjem površinski aktivnih tvari. Brzina difuzije tvari u danom smjeru proporcionalna je njezinu gradijentu koncentracije po Fickovom 1. zakonu difuzije i općenito raste s porastom temperature zbog bržeg kretanja čestica, a smanjuje se povećanjem gustoće. Eksperimenti su pokazali da što je veći tlak iznad tekućine i što je temperatura tekućine niža, da je veća količina apsorbiranog plina u tekućini [38].

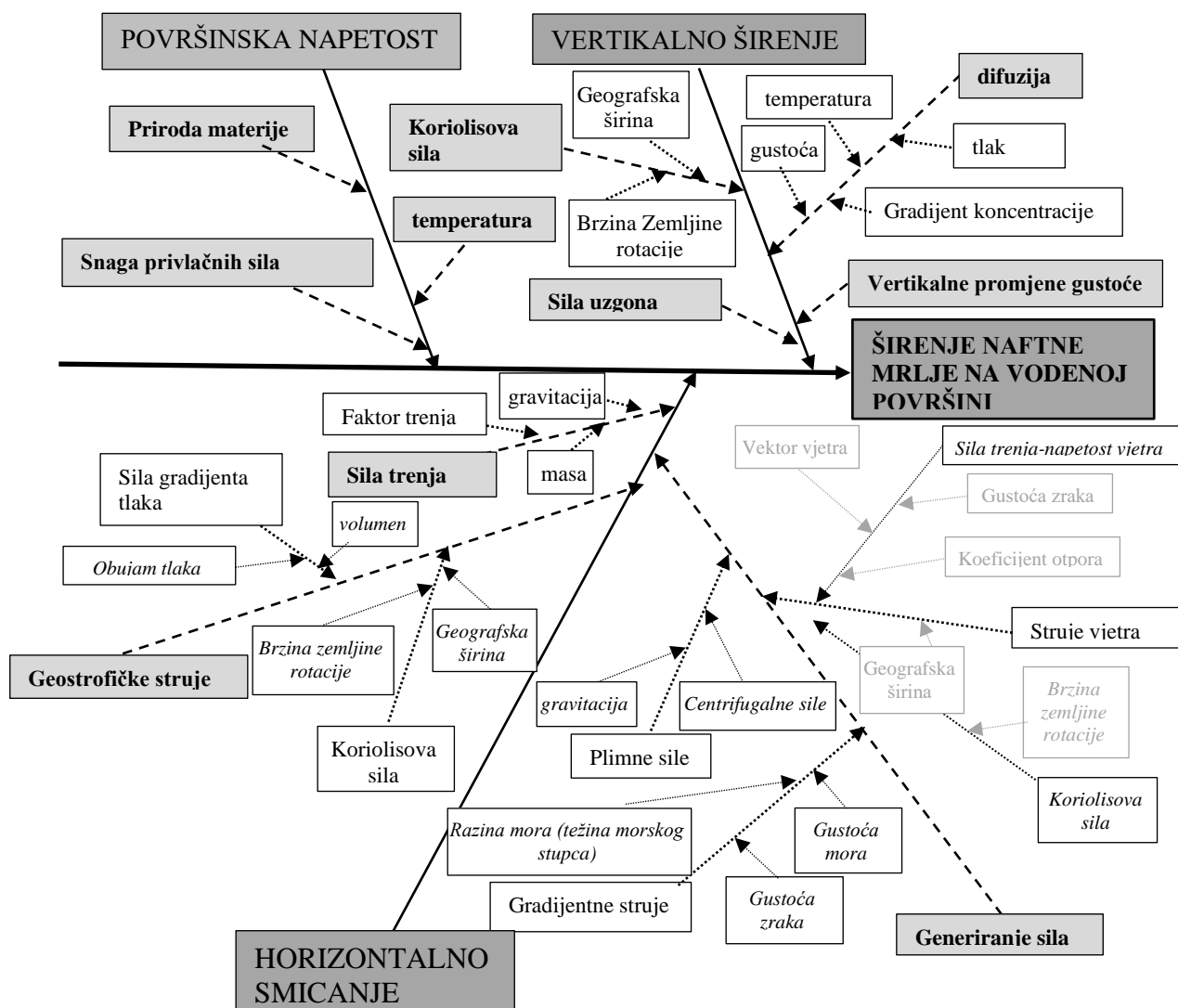
6.6. KONCEPTUALNI MODEL

Ishikawa dijagram korišten je za razvoj konceptualnog modela prikazanog na slici 6-3 i analizu uzroka i posljedica. Svaki uzrok ima poduzroke koji su izvor varijacija. Uzroci su grupirani u glavne kategorije. Vizualni prikaz uzroka koje pruža ova metoda olakšava analizu njihovog međusobnog odnosa i značaja. Grafički ilustrira odnos između posljedica i svih čimbenika koji utječu na posljedicu. Konstruiranje dijagrama sastoji se od sljedećih koraka [38]:

1. Utvrđivanje posljedice (problema) – npr. širenje naftne mrlje
2. Utvrđivanje uzroka – npr. vodoravno smicanje, površinska napetost, vertikalno kretanje, itd.

- Utvrdjivanje ostalih čimbenika koji utječu na pojavu uzroka – npr. temperatura, salinitet, generirajuće sile, itd.

Identificiranje ostalih čimbenika koji utječu na pojavu uzroka najlakše je provesti u nizu „Zašto?“. Izrada takvog dijagrama sama je po sebi edukativne naravi, jer se kroz izradu mogu naučiti brojne specifičnosti, tj. uzroci problema. Na temelju ovog dijagrama mogu se ispitati, potvrditi ili isključiti potencijalno različiti uzroci s ciljem koncentriranja na težinu određenog uzroka. Glavni nedostatak dijagrama je taj što je dijagram pomalo nepregledan i glomazan kada je riječ o složenom problemu koji ima mnogo mogućih uzroka i poduzroka. Primjena ovog dijagrama je vrlo dobra kada se radi o složenim sustavima, jer pruža vrlo korisnu vizualizaciju složenih sustava što ga čini razumljivim [38].



Slika 6-3: Ishikawa dijagram [38]

Glavni uzroci koji se nalaze na razini 1 širenja naftne mrlje u moru su:

- Vodoravno smicanje,
- Vertikalno širenje,
- Površinska napetost

od kojih svaki nastajanje kao rezultat poduzroka koji su razina 2. Horizontalno smicanje stvara se generiranjem:

- Sila,
- Geostrofičkih struja i
- Sila trenja.

Okomito širenje sastoji se od:

- Difuzije,
- Coriolisove sile,
- Sile uzgona,
- Vertikalnih promjena gustoće,

a poduzroci napetosti površine su:

- Temperatura,
- Snaga privlačnih sila i
- Priroda materijala.

Prema Ishikawi najmanji učinak uzrokuje vodoravno smicanje. Kako je razina 2 poduzrok razine 1, tako i razina 2 ima svoje poduzroke koji se nalaze na razini 3.

Difuzija ovisi o:

- Temperaturi,
- Tlaku,
- Gustoći i
- Gradijentu koncentracije.

Coriolisova sila ovisi o:

- Geografskoj širini i
- Brzini zemljine rotacije.

Vodoravno smicanje (uzrok razine 1) ima samo tri poduzroka (razina 2), svaki od njih ima svoje vlastite uzroke (razina 3) koji se sastoje od vlastitih uzroka (razina 4) i tako dalje.

Gradijentne struje ovise o:

- gustoći mora,
- gustoći zraka i
- razini mora;

plimne struje ovise o:

- centrifugalnoj sili i
- gravitaciji;

a struje vjetra ovise o Coriolisovoj sili (koja ovisi o geografskoj širi i brzini rotacije Zemlje-poduzrok razine 5) i silama trenja-napetost vjetra (ovisno o vektoru vjetra, gustoći zraka i koeficijentu otpora- poduzrok razine 5). Stoga se Ishikawa dijagram često koristi i za otkrivanje ostvarljivih elementa koji bi mogli preokrenuti ili zaustaviti postupak [38].

7. ZAKLJUČAK

Nafta je prirodna tvar akumulirana u Zemljinoj kori, specifičnog je mirisa te razlikuje se u boji od svjetložute do tamnosmeđe boje. Pod izrazom sirova nafta misli se na naftu dobivenu iz bušotine, prije bilo kakvog čišćenja, separacije i preradbe. Na molekularnoj razini sirova nafta pretežno se sastoji od ugljika koji može činiti 87% smjese. Vodik je još jedna glavna komponenta koja čini čak 15% smjese sirove nafte. Ostale komponente koje se nalaze u sirovoj nafti u različitim količinama su kisik, sumpor, dušik i helij. Nafta se razlikuje od druge nafte po boji, mirisu i viskoznosti i ta svojstva određuju podrijetlo sirove nafte. Teorija o postanku nafte nije jedna nego su dvije i oko njih dvije se stalno vode bitke, koja je teorija točna, a koja ne. Teorija postanka nafte su Organska teorija postanka nafte i Anorganska teorija postanka nafte. Terenska i kemijska ispitivanja američkih naftnih ležišta s početka 20. stoljeća pružila su uvjerljive dokaze da je nafta dobivena iz dijatomeja (alge kremenjašice) u organskim škriljercima. Slična istraživanja provedena u Europi tijekom tog vremena došla su do istog zaključka. Dodatni geokemijski dokazi uslijedili su s otkrićem da nafte niske do umjerene zrelosti još uvijek sadržavaju frakcije ugljikovodika s optičkom aktivnošću te da stabilni izotopi nafte imaju biološku frakcionaciju i da nafte osim porfirina sadrže i mnoštvo ugljikovodika koji se mogu pratiti do određenih bioloških prekursora. Razvoj modernog anorganskog koncepta ukorijenjen je sredinom 19. stoljeća. Francuski kemičar Marcelin-Pierre Barthelet opisao je 1860. godine eksperiment gdje su se n-alkani nastali tijekom kiselog otapanja čelika. Dmitri Medeleev zaključio je 1877. godine da površinske vode mogu prodirati duboko u Zemlju te reagirati s metalnim karbidima formirajući acetilen, koji bi se potom dalje kondenzirao u veće ugljikovodike. Ova se teorija oslanja na termodinamičke argumente, koji kažu da ugljikovodika veći od metana ne mogu nastati spontano, osim pri visokim temperaturama i tlakovima najnižih dubina planetove kore. Teorija zanemaruje činjenicu da se sav život oslanja na termodinamičku ravnotežu s okolinom. Zagađenje mora naftom odnosi se na naftu i njezine rafinirane proizvode koji ulaze u morski okoliš u procesu eksploatacije, rafiniranja, skladištenja, transporta i uporabe. Prolivena nafta u morskom okolišu značajno promjenjuje uvjete morske biokemije i

predstavlja veliku prijetnju morskome ekosustavu i zdravlju ljudi te je posljednjih godina postala ključno pitanje morske kemije i bioloških istraživanja. Prikazan je model kvantitativne procjene rizika, odnosno dijagram toka koji simulira putanje izlivanja nafte pod različitim scenarijima i uvjetima, što pruža vjerovlatni raspon štete. Deterministički model izlivanja nafte usvaja metodu čestica nafte kako bi simulirao putanju ispuštenih kapljica nafte uzimajući u obzir procese izlivanja nafte advekcijom, difuzijom, širenjem, vertikalnom disperzijom, emulgiranjem, isparavanjem, otapanjem i taloženjem s obale. Vjetrovi, valovi i struje čine glavne vanjske pokretače modela. Velika nesreća u naftno-plinskoj industriji podrazumijeva gubitak više života, ozljede, ozbiljnu štetu okolišu, gubitak značajne materijalne imovine i značajne financijske troškove. Izlivanje nafte predstavlja zastrašujuću opasnost za more i ekosustave uz ljudske živote. Većina kemikalija povezanih s naftom je otrovna i kancerogena, te izlivanje nafte oštećuje floru i faunu mora akumulirajući se u tkivima morskih organizama, a zatim narušava morski hranidbeni lanac. Naftne mrlje prenose se na velike udaljenosti djelovanjem morskih struja i miješanjem. Naftna mrlja pluta na površini zbog uzgona koji je rezultat manje gustoće nafte od gustoće mora, a širi se i povećava zbog sila površinske napetosti i difuzije, kao i zbog vodoravnog smicanja uzrokovanog prostornom varijabilnošću samog protoka. Pomoću jednadžbi stanja prikazano je kretanje naftne mrlje na površini vode. Ishikawa dijagram korišten je za razvoj konceptualnog modela i analizu uzroka i posljedica. Svaki uzrok ima poduzroke koji su izvor varijacija. Uzroci su grupirani u glavne kategorije. Vizualni prikaz uzroka koje pruža ova metoda olakšava analizu njihovog međusobnog odnosa i značaja. Grafički ilustrira odnos između posljedica i svih čimbenika koji utječu na posljedicu. Zaključak Ishikawa dijagrama da najmanji učinak uzrokuje vodoravno smicanje.

8. LITERATURA

- [1] W. G. Meinschein (2). (1959). Origin of Petroleum. AAPG Bulletin, 43.
- [2] Walters, C.C. (2015). The origin of Petroleum. Practical Advances in Petroleum Processing, 79-101.
- [3] Hollis D. Hedberg (2). (1964). Geologic Aspects of Origin of Petroleum. AAPG Bulletin, 48.
- [4] Jeffrey S. Seewald (2003). Organic-inorganic interactions in petroleum-production sedimentary basin. Nature Publishing Group, vol 426.
- [5] Mawad, M.M. (2020). Origin of Petroleum: A New Theory of Its Formation. Journal of Power and Energy Engineering, 8, 63-72.
- [6] Thompson, G.R.&Turk, J. (1999). Earth Science and the Environment. Saunders College Publishing, pp. 589, New York
- [7] Rustem, S.M. (2018). To the theory of petroleum origin, new view on the source matter and exploration strategy. Internacional Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018.
- [8] Kudryavtsev, N.A. (1951) Petroleum Economy [Neftisnoye Khozyaistvo] 9, 17-29.
- [9] Herndon, J. M. (2016). New concept on the origin of petroleum and natural gas deposits. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 7(2), 341–352.
- [10] Liu, Q., Zhu, D., Meng, Q., Liu, J., Wu, X., Zhou, B., ... Jin, Z. (2018). The scientific connotation of oil and gas formations under deep fluids and organic-inorganic interaction. Science China Earth Sciences.
- [11] Nafta. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 27. 3. 2021.
- [12] <https://www.thebalance.com/the-basics-of-crude-oil-classification-1182570> , 27.03.2021.
- [13] “Petroleum Composition,” in ECT 1st ed., Vol. 10, pp. 92–97, by A. N. Sachanen, Socony-Vacuum Oil Co., Inc.; in ECT 2nd ed., Vol. 14, pp. 845–855, by R. H. Hunt and M. J. O’Neal, Shell Oil Co.; “Petroleum–Composition,” in ECT 3rd ed., Vol. 17, pp. 119–131, by J. J. Elliott and M. T. Melchior, Exxon Research and Engineering Co.

- [14] <https://www.investopedia.com/articles/investing/102314/understanding-benchmark-oils-brent-blend-wti-and-dubai.asp> , 27.03.2021.
- [16] Gong, S., Liu, W., Li, Y., Zhang, J., Chen, C., & Fu, J. (2020). Distribution characteristics and source tracing of petroleum hydrocarbons in the northeastern South China Sea
- [17] Li, Y., Xiong, Y., Yang, W., Xie, Y., Li, S., & Sun, Y. (2009). Compound-specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source of oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 58(1), 114–117.
- [18] Guo, W., Zhang, S., & Wu, G. (2019). Quantitative oil spill risk from offshore fields in the Bohai Sea, China. *Science of The Total Environment*, 688, 494–504.
- [19] Szubrycht, T., (2020). Marine accidents as potential crisis situation on the Baltic sea. *Archives of Transport*, 54(2), 125-135.
- [20] Ibrion, M., Paltrinieri, N., & Nejad, A. R. (2020). Learning from failures: Accidents of marine structures on Norwegian continental shelf over 40 years time period. *Engineering Failure Analysis*, 111.
- [21] Kozanhan, M.K. (2019). Marintime Tanker Accidenats and Their Impact on Marine Evironment. *Scientific Bulletin “Mircea cel Batran” Naval Academy*, Vol.22, Iss. 1.
- [22] <https://alchetron.com/Torrey-Canyon-oil-spill#torrey-canyon-oil-spill-0f7c8b19-caf5-41c2-93d1-310730c1dc0-resize-750.jpeg> 10.04.2021.
- [23] <https://www.bbc.com/news/uk-england-39223308> 10.04.2021.
- [24] <https://www.theguardian.com/environment/2017/mar/18/torrey-canyon-disaster-uk-worst-ever-oil-spill-50th-anniversary> 10.04.2021.
- [25] <https://www.history.com/topics/1980s/exxon-valdez-oil-spill> 13.04.2021.
- [26] <https://www.nationalgeographic.com/science/article/140324-exxon-valdez-oil-spill-25th-anniversary-alaska-ocean-science> 13.04.2021.
- [27] <https://www.britannica.com/event/Exxon-Valdez-oil-spill> 13.04.2021.
- [28] <https://allthatsinteresting.com/exxon-valdez-oil-spill> 13.04.2021.
- [29] <https://www.epa.gov/enforcement/deepwater-horizon-bp-gulf-mexico-oil-spill> 13.04.2021.
- [30] <https://www.businessinsider.com/exxon-valdez-spill-other-disasters-contaminated-ocean-2019-3> 13.04.2021

- [31] <https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill> 14.04.2021.
- [32] <https://www.resilience.org/stories/2010-05-21/what-caused-deepwater-horizon-disaster/> 14.04.2021.
- [33] <https://www.nationalgeographic.com/science/article/bp-oil-spill-still-dont-know-effects-decade-later> 14.04.2021.
- [34] <https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill/Cleanup-efforts> 14.04.2021.
- [35] Li, F., Dong, H., & Liang, M. (2018). Analysis, treatment and countermeasures on oil spills at sea. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 397
- [36] <https://www.nytimes.com/2020/04/19/climate/deepwater-horizon-anniversary.html> 17.04.2021.
- [37] Stevanovic, S. Kiss, I. Stanojevic, D. Janjic, N. (2014). Analysis of technological process of cutting logs using ishikawa diagram. Acta tehnica corviniensis-Bulletin of Engineering.
- [38] Hlevnjak, T. Gotal, D. Dmitrović, L. Čerepinko, D. (2021). Development of Ishikawa diagram of oil spreading in the Sea. 4th ICMER 2021 Conference.
- [39] http://skola.gfz.hr/d3_5.htm 21.04.2021.
- [40] Savvidis, Y., Antoniou, A., Moriki, A. et al. (2019). Downwelling Events in a Coastal Mussel Farming Area, NW Thessaloniki's Gulf (NW Aegean Sea). Ocean Sci. J. 54, 543–558.

