

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΟΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

5.1. Ρύπανση και Μόλυνση

Η ποιότητα των υπόγειων νερών, όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, κυριότεροι εκ των οποίων είναι:

- Η αποσάθρωση και διάλυση των πετρωμάτων
- Η απόθεση ορυκτών
- Η οργανική ύλη (έκλυση CO₂, αναγωγή οξειδίων Fe, NO₃, SO₄, μεθανογένεση)
- Η παρουσία βλάστησης (πρόσληψη καλίου, φωσφόρου, αερίων από την ατμόσφαιρα)
- Οι παράμετροι του υδρολογικού κύκλου (μεγάλη εξάτμιση στους αβαθείς υδροφόρους ορίζοντες αυξάνει τη συγκέντρωση αλάτων)
- Αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής
- Ανθρώπινες δραστηριότητες (χρήση φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων και λιπασμάτων στη γεωργία, διάθεση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος, διαρροές από χωματερές, διαφυγές ρυπαντών κ.ά).

Η καθαρότητα των φυσικών νερών έχει ιδιαίτερη σημασία για το περιβάλλον, μιας και το νερό αποτελεί βασικό παράγοντα για τη διατήρηση της ζωής. Η χρήση του νερού και διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες υποβαθμίζουν ποιοτικά το νερό.

Ρύπανση (pollution) θεωρείται οποιαδήποτε υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του νερού. Σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60 της Ε.Ε για την πολιτική των νερών, ρύπανση ορίζεται: η, συνεπεία ανθρώπινων δραστηριοτήτων, άμεση ή έμμεση εισαγωγή, στον αέρα, το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου ή την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά οικοσυστήματα, συντελούν στη φθορά υλικής ιδιοκτησίας, ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος.

Η **μόλυνση** (contamination) περιορίζεται στη ρύπανση εκείνη που αποτελεί κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου. Η μόλυνση έχει μικροβιακό χαρακτήρα και συνδέεται με την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Ρυπαντής ή ρύπος ή ρυπαντική ουσία είναι κάθε διαλυτή (υδρόφιλη π.χ. ανόργανα άλατα) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη, π.χ. υδρογονάνθρακες, PCBs, διαλύτες κ.λπ.) στο νερό, ουσία, η οποία όταν εισάγεται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες, προκαλεί δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι:

- 1) Βαρέα μέταλλα (Hg, Pd, Cd κ.ά.)
- 2) Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN^- κ.ά.)
- 3) Ανόργανες ενώσεις (NO_3^- , PO_4^{3-} , NO_2^- κ.ά.)
- 4) Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, χρώματα βαφής, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.).
- 5) Ραδιενεργές ουσίες
- 6) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί)

Ποιοτική υποβάθμιση των νερών συμβαίνει επίσης λόγω θερμικής αλλοίωσης από νερά ψύξης των βιομηχανιών και από υφαλμύριση του γλυκού νερού στους παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες.

5.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων

Οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων είναι:

- **Η διαλυτότητα**

Είναι η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη, σε ορισμένες συνθήκες. Τα ευδιάλυτα μεταφέρονται πιο εύκολα από τα επιφανειακά νερά.

- **Πτητικότητα**

Είναι η ικανότητα που έχουν τα μόριά τους να διαφεύγουν από την επιφάνεια του υγρού και να μεταβαίνουν στην αέρια φάση.

- **Προσροφητικότητα**

Εκφράζει την ικανότητα προσρόφησης μιας ουσίας από τα σωματίδια του εδάφους.

- **Βαθμός αποσύνθεσης**

Είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αποσυντεθεί μια ουσία (παρασιτοκτόνο) σε άλλες ενώσεις.

- **Ο συντελεστής κατανομής**

Περιγράφει τον τρόπο κατανομής ενός ρύπου μεταξύ δύο μέσων, π.χ. στερεού-υγρού, ατμών-υγρού.

- Πίεση των ατμών

Είναι η πίεση που ασκούν οι ατμοί ενός υγρού, όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του και εκφράζεται με το νόμο του Raoult. Η σταθερά Henry (H) συνδέει τη μερική πίεση (P_{μ}) μιας πτητικής ουσίας σε ισορροπία πάνω από διάλυμα, με τη συγκέντρωσή της (C) στο διάλυμα: $P_{\mu} = H \cdot C$ (νόμος Henry). Από αυτήν προκύπτει ότι η διαλυτότητα αερίου εντός υγρού (gr/L) υπό σταθερή θερμοκρασία είναι ανάλογη με την πίεση του αερίου σε ισορροπία με το υγρό.

- Δείκτης βιοσυγκέντρωσης

Εκφράζει την ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να συσσωρευθεί στους υδρόβιους μηχανισμούς.

- Τοξικότητα

Είναι η πρόκληση δυσμενών επιπτώσεων στα οικοσυστήματα, όταν εκτεθούν στους ρύπους. Η έκθεση γίνεται μέσω της αναπνοής, της διατροφής και της επιδερμίδας.

Η τοξικότητα εκφράζεται με τη μέση θανατηφόρα δόση (LD_{50}), που είναι η δόση (mg/kg σωματικού βάρους) στην οποία επιβιώνει μόνο το 50% των οργανισμών που εκτίθενται σε αυτή για ορισμένο χρονικό διάστημα. Όταν η έκθεση γίνεται με την αναπνοή, η τοξικότητα εκφράζεται με τη μέση θανατηφόρο συγκέντρωση (LC_{50}), που είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε ορισμένο όγκο αέρα που εισπνέεται, στην οποία επιβιώνει μόνο το 50% των οργανισμών.

Τοξικοί ρύποι στα επιφανειακά νερά είναι: βαρέα μέταλλα (Hg, Cd, Pb, Cr κ.ά), οργανικές ενώσεις (παρασιτοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, απορρυπαντικά, πολυχλωριωμένα διφαινύλια PCBs, διοξίνες), τοξικά αέρια (Cl_2 , NH_3), τοξικά ανιόντα (CN^-), οξέα και αλκάλια.

Οι ρύποι εισάγονται στον οργανισμό μέσω της πεπτικής οδού, με την αναπνοή και μέσω του δέρματος. Συσσωρεύονται κυρίως στο λίπος (PCBs), τα οστά (Pb, F), τα νεφρά (Cd) και το πλάσμα του αίματος.

5.3. Πηγές ρύπανσης

Οι πηγές ρύπανσης ταξινομούνται ανάλογα με:

(α) Γεωμετρία

- i) σημειακές (ΧΥΤΑ, χωματερές, βόθροι, υπόγειες δεξαμενές)
- ii) γραμμικές (δρόμοι, αύλακες)

iii) διάχυτες (νιτρορρύπανση, όξινη βροχή)

(β) Ρυθμός εκπομπής

i) συνεχούς εκπομπής

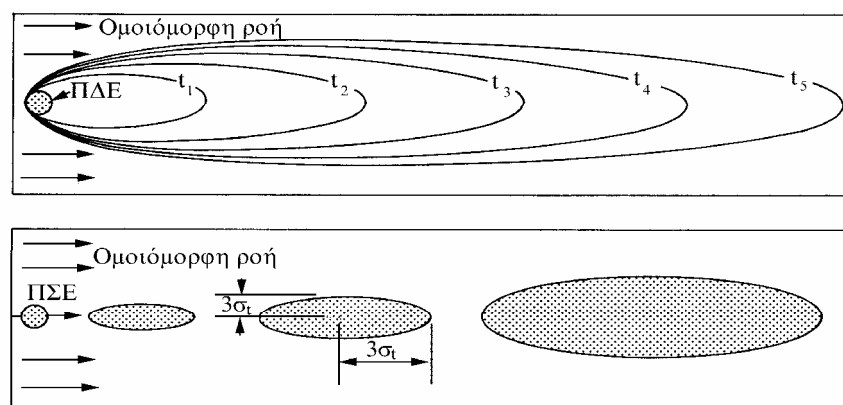
ii) στιγμιαίας εκπομπής

Οι περισσότερες πηγές ρύπανσης του *γεωπεριβάλλοντος* δηλ. του εδάφους και των υπόγειων νερών, προέρχονται από τις κάτωθι δραστηριότητες:

- Απόρριψη υγρών και στερεών αποβλήτων (λύματα, σκουπίδια κ.ά.)
- Χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων
- Διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων
- Προϊόντα μεταλλευτικής δραστηριότητας
- Διάθεση πυρηνικών αποβλήτων

Στις περιπτώσεις που η ρύπανση των υπόγειων νερών οφείλεται σε φυσικά αίτια, αυτό αποδίδεται: στην επίδραση ευδιάλυτων πετρωμάτων (γύψος, ορυκτό αλάτι κ.ά), στην έντονη εξάτμιση, που προκαλεί ανύψωση του υπόγειου νερού και απόθεση αλάτων, στην οξείδωση των πετρωμάτων και στη διείσδυση της θάλασσας.

Το γεωμετρικό σχήμα της ρύπανσης ονομάζεται **πλούμιο** ή θύσανος (plume). Στο Σχ. 5.1 φαίνεται το πλούμιο από μια σημειακή πηγή ρύπανσης.



Σχήμα 5.1: Πλούμιο ρύπανσης σε ισότροπο υδροφόρο από σημειακή πηγή συνεχούς (επάνω) και στιγμιαίας (κάτω) εκπομπής ρυπαντή (Freeze-Cherry, 1979, από Καλλέργη, 2000).

Αναλυτικά οι κυριότερες πηγές ρύπανσης περιγράφονται παρακάτω.

Οικιακά λύματα (domestic sewage) ονομάζονται γενικά τα υγρά απόβλητα των κατοικιών, ιδρυμάτων ή άλλων εγκαταστάσεων μιας περιοχής, που είναι συνδεδεμένες με τις λειτουργίες της πόλης (ζαχαροπλαστική, μαγειρεία, πλυντήρια). Αποτελούνται κατά μεγάλο ποσοστό από νερό, που περιέχει οργανικά και ανόργανα προϊόντα. Η δυσάρεστη

οσμή τους οφείλεται στο οργανικό υλικό που υφίσταται αναερόβια βακτηριακή δράση. Το χρώμα των αποβλήτων είναι ενδεικτικό της ηλικίας και της προέλευσής τους. Τα οργανικά υλικά στα λύματα είναι συνήθως: χαρτιά, ούρα, κόπρανα, σαπούνια, απορρυπαντικά, υπολείμματα τροφών, έλαια, λίπη. Τα ανόργανα συστατικά είναι: αμμωνία, άλατα του αμμωνίου, άργιλος κ.ά. Η ποσότητα των παραγόμενων λυμάτων ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή και από χώρα σε χώρα. Η μέση ημερήσια παραγόμενη ποσότητα κυμαίνεται από 150-500 L/άτομο.

Η διάθεση λυμάτων στους αποδέκτες δημιουργεί έντονα προβλήματα ρύπανσης, όπως: ευτροφισμό, ρύπανση υπόγειων υδροφορέων, ελάττωση της ικανότητας αυτοκαθαρισμού των νερών, καταστροφή των βιοκοινωνιών τους κ.ά. Επειδή στη σύγχρονη κοινωνία η κατανάλωση νερού έχει αυξηθεί κατά πολύ οι μικροοργανισμοί που ζουν στη θάλασσα (αποδομητές) δεν προλαβαίνουν να διασπάσουν τις μεγάλες ποσότητες οικιακών λυμάτων που καταλήγουν εκεί. Μερικές φορές μάλιστα δεν μπορούν να διασπάσουν κάποιες ενώσεις, όπως π.χ. χρώματα, απορρυπαντικά, κ.λπ.

Σε μικρούς οικισμούς οι σηπτικές δεξαμενές και οι απορροφητικοί βόθροι είναι οι πιο κοινοί τρόποι διάθεσης των οικιακών λυμάτων. Η συλλογική συγκέντρωση των λυμάτων και η μεταφορά τους σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού έχει σαν σκοπό την κατάλληλη επεξεργασία-καθαρισμό των λυμάτων για να επαναχρησιμοποιηθούν ή να διατεθούν ακίνδυνα σ' ένα υδατικό αποδέκτη ή στο έδαφος απαλλαγμένα από τα βλαβερά συστατικά. Ως "βλαβερά" συστατικά των λυμάτων θεωρούνται:

- α) τα αιωρούμενα στερεά
- β) τα οργανικά συστατικά
- γ) οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα θρεπτικά στοιχεία (άζωτο και φωσφόρος)

Ο βαθμός καθαρισμού μιας εγκατάστασης καθορίζεται από το ποια από τα προαναφερθέντα "βλαβερά" συστατικά απομακρύνει. Τα ογκώδη στερεά, η άμμος και τα αιωρούμενα συστατικά απομακρύνονται σχεδόν πάντα, οπότε ο καθαρισμός χαρακτηρίζεται πρωτοβάθμιος. Ο δευτεροβάθμιος καθαρισμός (βιολογικός) αποσκοπεί στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των παθογόνων μικροοργανισμών.

Τα αστικά λύματα επιβαρύνουν τους υδατικούς πόρους με βιοαποικοδομήσιμα υλικά και με θρεπτικά συστατικά που προκαλούν ευτροφίες. Πολλές λίμνες και κλειστοί κόλποι παρουσιάζουν προβλήματα ευτροφισμού με σημαντικές μεταβολές στο οικοσύστημά τους. Ο τριτοβάθμιος καθαρισμός αποσκοπεί στην απομάκρυνση με χημικούς τρόπους και των θρεπτικών στοιχείων (P, N), τα οποία είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Βιομηχανικά απόβλητα ονομάζονται τα υγρά απόβλητα διαφόρων βιομηχανιών, που δεν περιέχουν απόβλητα από χώρους εξυπηρέτησης του προσωπικού. Τα βιομηχανικά απόβλητα είναι αποτέλεσμα της χρήσης νερού στη βιομηχανία, που έχει εμπλουτισθεί με διάφορα συστατικά σε μικρές ή μεγάλες συγκεντρώσεις και διακρίνονται σε βιολογικά και μη βιολογικά.

- Τα βιολογικά περιλαμβάνουν τα απόβλητα των εργοστασίων παραγωγής τροφίμων, παραγωγής χαρτιού και επεξεργασίας υφαντικών ινών.
- Τα μη βιολογικά είναι απόβλητα χημικών βιομηχανιών και περιέχουν ρυπαντές όπως: οξέα, βάσεις, χλώριο, κυανιούχα, μέταλλα, άλατα, υδρογονάνθρακες, φωσφορικά.

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα σε σύγκριση με τα αστικά λύματα παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά: Περιέχουν τοξικά στοιχεία, εμφανίζουν δυσκολία επεξεργασίας και μεγάλες διαφορές μεταξύ των αποβλήτων διαφόρων βιομηχανιών.

Ένα μέρος των βιομηχανικών αποβλήτων χαρακτηρίζονται ως **επικίνδυνα** (hazardous) και απαιτούνται αυστηροί περιβαλλοντικοί περιορισμοί για τη διάθεσή τους στο γεωπεριβάλλον. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και άλλα απόβλητα, όπως τα νοσοκομειακά.

Ο όρος **τοξικά** (toxic) χρησιμοποιείται για απόβλητα που περιέχουν ουσίες που προκαλούν σοβαρές βλάβες ή και θάνατο σε ανθρώπους ή ζώα.

Γενικά, τα επικίνδυνα απόβλητα κατατάσσονται στις κάτωθι τέσσερις κατηγορίες (Καββαδάς, 1996):

1. Ανόργανα απόβλητα σε διάλυση ή αιώρηση που περιέχουν βαρέα μέταλλα (μόλυβδο, υδράργυρο), αρσενικό, κάδμιο και κυανίδια.

2. Οργανικά υδατοδιαλυτά απόβλητα (Aqueous Phase Liquids-APLs)

Ανήκουν τα απόβλητα της φαρμακευτικής βιομηχανίας, της βιομηχανίας γεωργικών φαρμάκων, διαλύτες, χρώματα.

3. Οργανικά μη υδατοδιαλυτά απόβλητα (Non-Aqueous Phase Liquids-NAPLs)

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα λιπαντικά, ελαιοχρώματα, ελαιώδεις διαλύτες, προϊόντα πετρελαίου. Τα μη αναμείξιμα εξ' αυτών με πυκνότητα μικρότερη του νερού **LNAPLs** (βενζίνη, πετρέλαιο κ.ά) επιπλέουν στο νερό και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του υδροφόρου ορίζοντα, διαχεόμενα μόνον οριζόντια. Οι υδρογονάνθρακες έχουν τη δυνατότητα να παραμένουν επί πολύ χρόνο στην επιφάνεια των υπόγειων νερών, προσδίδοντας δυσάρεστη οσμή.

Τα βαρύτερα **DNAPLs** (χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες) κινούνται κατακόρυφα στην ακόρεστη και κορεσμένη ζώνη και εγκαθίστανται πάνω στο αδιαπέρατο υπόβαθρο, ρυπαίνοντας έτσι τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες σε βάθος.

4. Απόβλητα με μορφή παχύρρευστων υγρών, ιλύος και στερεών

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται απόβλητα διύλισηθρίων και απόβλητα καθαρισμού των δεξαμενών πλοίων μεταφοράς πετρελαιοειδών.

Τα βιομηχανικά απόβλητα υποβάλλονται σε επεξεργασία για να απαλλαγούν από τους ρυπαντές και να διατεθούν εν συνεχεία στο περιβάλλον ή να επαναχρησιμοποιηθούν.

Αστικά απορρίμματα (municipal waste) αποτελούνται από τρόφιμα, χαρτί, γυαλί, πλαστικά, φυτικές ύλες, υφάσματα, ξύλο, ελαστικά κ.ά. Πιθανόν πολλές φορές να περιέχουν και μικρές ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων, όπως: χρώματα, ορυκτέλαια, απορρυπαντικά κ.λπ. Σε πολλές χώρες, λόγω εφαρμογής προγραμμάτων ανακύκλωσης σε χαρτί, μέταλλα, γυαλί τα απορρίμματα περιέχουν μικρές ποσότητες των υλικών αυτών. Τα απορρίμματα περιέχουν και ποσότητα νερού, σε ποσοστό που κυμαίνεται από 25-60%. Τα στραγγίσματα ή διασταλάζοντα (leachates) από χώρους διάθεσης ή ταφής στερεών αποβλήτων είναι πλούσια σε ενώσεις του αζώτου, χλωρίοντα, μόλυβδο, σίδηρο κ.ά. και μπορεί να αποτελέσουν σημαντική αιτία ρύπανσης και μόλυνσης των υπόγειων νερών (βλ. κεφάλαιο 6).

Τα απόβλητα μεταλλευτικής δραστηριότητας (mining waste) παράγονται κατά την εξόρυξη ορυκτών πόρων σε ανθρακορυχεία, μεταλλεία και αποτελούνται από ένα ετερογενές μίγμα νερού και κονιορτοποιημένου ορυκτού και πιθανά περιέχουν και βαρέα μέταλλα, ως παραπροϊόντα.

Με τις διαδικασίες αποκάλυψης των μεταλλευμάτων αφαιρείται ο προστατευτικός εδαφικός μανδύας και έτσι οι πιθανοί ρύποι οδηγούνται κατευθείαν στους υδροφόρους ορίζοντες. Συχνά οι μεταλλευτικές εργασίες επεκτείνονται κάτω από την επιφάνεια του υπόγειου νερού και απαιτείται στράγγιση. Το νερό αυτό είναι πλούσιο σε μέταλλα, γνωστό ως όξινο νερό μεταλλείου. Οι εκσκαφές μετά το πέρας της εκμετάλλευσης χρησιμοποιούνται συνήθως σαν χώροι απόθεσης απορριμμάτων με πιθανή ρύπανση των υπόγειων νερών. Οι αποθέσεις τους, λόγω της μικρής διατμητικής αντοχής είναι ασταθείς και παρουσιάζουν μεγάλες καθιζήσεις.

Στην Ελλάδα το πρόβλημα εντοπίζεται στην παραγόμενη τέφρα των λιγνιτορυχείων (Μεγαλόπολη, Πτολεμαΐδα). Σε περιπτώσεις που τα παραγόμενα απόβλητα των ορυχείων ή διάφορα παραπροϊόντα (εξόρυξη λατομικών ορυκτών) δεν είναι επικίνδυνα, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά για επιχωματώσεις κ.λπ.

Απόβλητα γεωργο-κτηνοτροφικής δραστηριότητας

Το νερό που επιστρέφει από τις αρδεύσεις διηθείται παρασέρνοντας διαλυμένες ουσίες στα υπόγεια νερά. Έτσι στοιχεία που περιέχονται στα λιπάσματα οδηγούνται στο υπόγειο νερό, ειδικά σε περιπτώσεις διαπερατών εδαφικών σχηματισμών. Οι πλέον επικίνδunami ρύποι είναι τα νιτρικά ιόντα, τα οποία έχουν μεγάλη ευκινησία και μετακινούνται εύκολα από την ακόρεστη ζώνη στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Στην ακόρεστη ζώνη οι διαλυμένες ουσίες κινούνται κατακόρυφα προς την υπόγεια στάθμη και στην κορεσμένη ζώνη η υδραυλική κλίση προκαλεί την οριζόντια κίνηση του υπόγειου νερού και των ρύπων που περιέχονται σε αυτό.

Η αλόγιστη χρήση λιπασμάτων με αποτέλεσμα την αύξηση των νιτρικών ιόντων έχει οδηγήσει σε πλήρη υποβάθμιση πολλούς υδροφόρους ορίζοντες, κυρίως φρεάτιους σε πολλές περιοχές της χώρας μας.

Σημαντικές ποσότητες νερού από αυτές που χρησιμοποιούνται για άρδευση (περίπου το 10%) επιστρέφουν και τροφοδοτούν τον υποκείμενο υδροφόρο ορίζοντα (irrigation return flow). Το νερό αυτό είναι εμπλουτισμένο σε άλατα, τα οποία προστίθενται με τη διαδικασία της διάλυσης κατά την άρδευση ή στα άλατα των λιπασμάτων. Επικρατούντα ιόντα στην επιστρεφόμενη αρδευτική ροή είναι Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- . Το νερό αυτό αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης των υπόγειων νερών, ειδικά στις περιοχές, όπου εφαρμόζεται εντατική άρδευση.

Τα φυτοφάρμακα (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, παρασιτοκτόνα) που χρησιμοποιούνται εντατικά στη γεωργία τις τελευταίες δεκαετίες αποτελούν σημαντικούς ρύπους για τα υπόγεια νερά. Τα στερεά απόβλητα κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων (κοπριές) είναι πλούσια σε νιτρικά και διαλυμένα άλατα και αποτελούν πιθανές πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδροφόρων οριζόντων.

Άλλες πιθανές αιτίες ρύπανσης του υπόγειου νερού είναι: τα ρευστά από τα νεκροταφεία, ο εμπλουτισμός από ρυπασμένα επιφανειακά νερά, η ρίψη NaCl για την αποπαγοποίηση των δρόμων (2-10 tn ανά km), η διείδυση της θάλασσας, τα διασταλάζοντα υγρά από τις χωματερές κ.ά.

Η αποσύνθεση των πτωμάτων στα νεκροταφεία γίνεται προοδευτικά και δημιουργεί ρευστά με υψηλό ρυπαντικό φορτίο, που αν αναμειχθούν με τα νερά της βροχής και κατεισδύσουν στους υδροφόρους ορίζοντες προκαλούν επικίνδυνες μολύνσεις.

Η ποιοτική σύσταση των ρύπων από τα νεκροταφεία χαρακτηρίζεται από αυξημένες συγκεντρώσεις χλωριόντων, θειϊκών, ενώσεων αζώτου (NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^-), COD και παθογόνων μικροοργανισμών. Η ποσότητα των υγρών στραγγισμάτων από νεκροταφεία ανέρχεται σε 400 L/έτος/τάφο.

Το υπέδαφος ενός νεκροταφείου πρέπει να εκπληρώνει τις κάτωθι προϋποθέσεις:

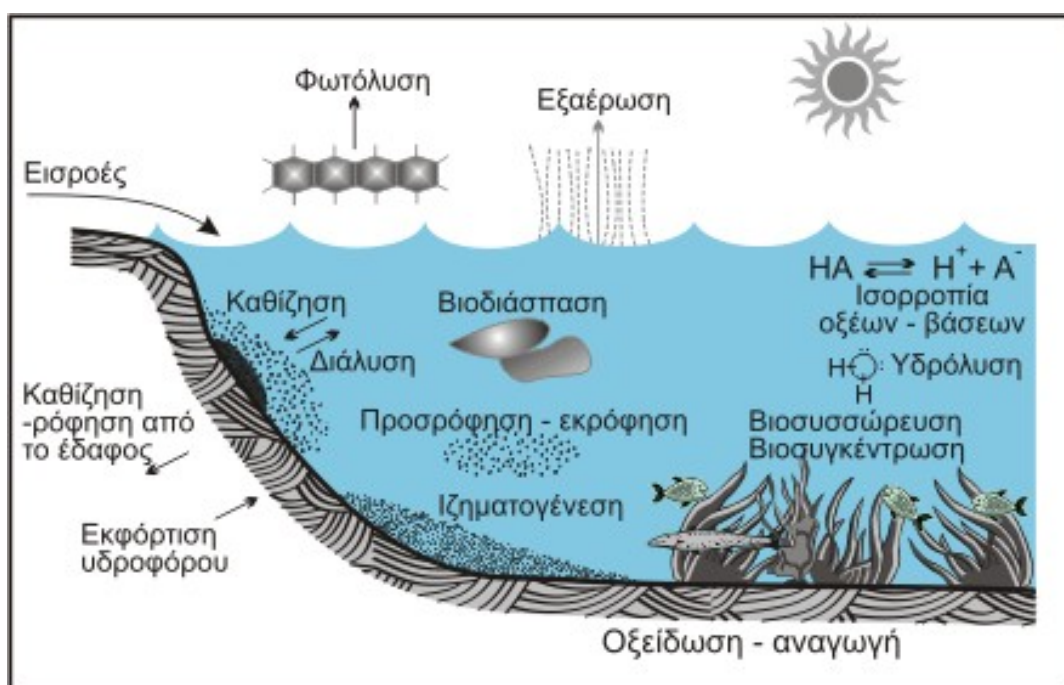
- Να είναι χαλαρό και όχι βραχώδες, ώστε να είναι εύκολος ο ενταφιασμός
- Ο υποκείμενος υδροφόρος ορίζοντας να είναι σε μεγάλο βάθος
- Το έδαφος πρέπει να είναι υδροπερατό και καλά αεριζόμενο, ώστε η αποσύνθεση να γίνεται γρήγορα. Στα αργιλικά εδάφη η διατήρηση των πτωμάτων είναι μακρόχρονη.
- Δεν πρέπει να λιμνάζουν νερά, γι' αυτό πρέπει να κατασκευάζεται επιφανειακό δίκτυο αγωγών για την αποχέτευση των ομβρίων υδάτων.
- Το ανάγλυφο της περιοχής να είναι σχετικά ομαλό και η εδαφική επιφάνεια επίπεδη, ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος κατολισθήσεων και ερπυσμού του εδαφικού μανδύα.
- Απαιτείται η κατασκευή ενός περιφερειακού στραγγιστηρίου βάθους >2 m
- Σε όλη την έκταση του νεκροταφείου πρέπει να κατασκευάζεται ένα δίκτυο στράγγισης 2,5 m βαθύτερα από τον πυθμένα των μελλοντικών τάφων, ώστε να συλλέγονται τα μολυσμένα νερά.
- Η δενδροφύτευση του χώρου του νεκροταφείου συμβάλλει στην αποσύνθεση των αζωτούχων ενώσεων.
- Η χωροθέτηση του νεκροταφείου πρέπει να εξετάζεται σχολαστικά σε σχέση με πηγές ύδρευσης, υδρορεύματα, οικισμούς, νοσοκομεία, δημόσιους χώρους κ.λπ.

Η διαδικασία για την ίδρυση νέων κοιμητηρίων καθορίζεται με υπουργική απόφαση (Αριθ. 26882/5769, Εφ. της Κυβερνήσεως, τεύχος 4, Αρ. φύλλου 838/23-10-998) και απαιτείται μελέτη γεωλογικής καταλληλότητας, υδρογεωτεχνική μελέτη και μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Στον Πίνακα 5.1 αναφέρονται οι κυριότεροι τρόποι ρύπανσης των νερών, το είδος των ρύπων και η επίδραση της ρύπανσης στο περιβάλλον και στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται ένα παραστατικό διάγραμμα, όπου αποτυπώνονται οι κυριότερες διαδικασίες μεταφοράς των ρύπων στο υδατικό περιβάλλον.

Πίνακας 5.1: Πηγές ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών.

Πηγή	Είδος ρύπου	Επίδραση
Χημικές βιομηχανίες Μεταλλουργεία	Cu, Pb, Zn, Cd, Hg Co, Cr, Ag, As, CN	Συσσώρευση στις τροφικές αλυσίδες
Χημικές βιομηχανίες Βιομηχανίες τροφίμων Φαρμακευτικές βιομηχανίες Χαρτοποιεία	Φαινόλες, Αμμωνία Απορρυπαντικά, Ίνες χαρτιού	Ελαττώνουν το οξυγόνο Φαινόμενα ευτροφισμού Τοξικά προϊόντα (αμμωνία, φαινόλες) Ελάττωση της οικολογικής ποικιλότητας
Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ)	Βαρέα μέταλλα, Αέρια Οργανικές ενώσεις, Ανόργανες ενώσεις	Ρύπανση υπόγειων υδροφόρων
Αγροτικές δραστηριότητες	Λιπάσματα, Εντομοκτόνα Παρασιτοκτόνα	Αύξηση νιτρικών ιόντων Καρκινογενέσεις
Κτηνοτροφικές δραστηριότητες Σφαγεία	Αζωτο, Φωσφόρος Βακτήρια, Μύκητες	Ρύπανση και μόλυνση υπόγειων και επιφανειακών νερών
Οξινή βροχή	Οξείδια S και N	Καταστροφή καλλιεργιών, δασών κ.λπ.
Πυρηνικοί σταθμοί	Ραδιενέργεια στο νερό	Γενετικές αλλοιώσεις Συσσώρευση στις τροφικές αλυσίδες
Διυλιστήρια Διαρροές υδρογονανθράκων	Υδρογονάνθρακες Πετρέλαιο, Ασφαλτος	Καταστροφή πανίδας και χλωρίδας Εμποδίζουν την οξυγόνωση του νερού
Μεταλλευτικές Δραστηριότητες	Αιωρούμενα στερεά, Ορυκτές ενώσεις Όξινα απόβλητα	Ρύπανση αέρα και υπόγειων νερών Καθιζήσεις εδάφους
Ενεργειακοί σταθμοί Βιομηχανίες	Θερμό νερό	Θανάτωση των αυγών των ψαριών Ελάττωση του O ₂ , αύξηση του ρυθμού μεταβολισμού των οργανισμών
Διείσδυση της θάλασσας	Άλατα	Καταστροφή παράκτιων υδροφόρων οριζόντων



Σχήμα 5.2: Μεταφορά ρυπαντών στο υδατικό περιβάλλον (Καλλέργης, 2001).

5.4. Επιπτώσεις-Ανίχνευση της ρύπανσης

Γενικά η ρύπανση του επιφανειακού και υπόγειου νερού έχει σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και ανιχνεύεται με έναν ή συνδυασμό περισσότερων τρόπων, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

- Από την περιεκτικότητα σε διαλυμένα άλατα

Μεγάλες συγκεντρώσεις αλάτων δημιουργούν προβλήματα στους χρήστες (αλλοίωση της γεύσης, αύξηση της διαβρωτικότητας, δυσμενείς επιπτώσεις στην καλλιέργεια κ.ά.).

- Από την περιεκτικότητα σε παθογόνους μικροοργανισμούς

Τα απόβλητα κυρίως αστικής και κτηνοτροφικής προέλευσης είναι φορείς παθογόνων μικροοργανισμών, που είναι υπεύθυνοι για τη διάδοση επικίνδυνων λοιμώξεων σε ανθρώπινους οργανισμούς.

- Από τα αιωρούμενα στερεά

Τα αιωρούμενα και κολλοειδή στερεά υλικά μειώνουν τη διέλευση του ηλιακού φωτός, συμβάλλοντας έτσι στη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αδυναμία επιβίωσης της υδρόβιας πανίδας και χλωρίδας. Τα αιωρούμενα στερεά υλικά προκαλούν επίσης σημαντικά προβλήματα στα δίκτυα μεταφοράς του νερού και στις δεξαμενές.

- Από την περιεκτικότητα σε διαλυμένο οξυγόνο

Μικρές τιμές του διαλυμένου οξυγόνου φανερώνουν ρυπασμένα νερά με οργανικές ουσίες.

- Από το φαινόμενο του ευτροφισμού-άνθηση του νερού

Ευτροφισμός είναι η συνθήκη που επικρατεί σε εμπλουτισμένα με θρεπτικά συστατικά επιφανειακά υδροσυστήματα, στα οποία παρατηρείται υπερβολική βιολογική δραστηριότητα, ελάττωση του διαλυμένου οξυγόνου και αύξηση των φυκών και αλγών του νερού. Τα θρεπτικά συστατικά είναι κυρίως ενώσεις του P και N, που προέρχονται από τα απόβλητα αστικής, γεωργο-κτηνοτροφικής και βιομηχανικής προέλευσης. Η ανάπτυξη των αλγών (φύκη, φυτοπλαγκτόν, κ.ά.) μπορεί να γίνει ραγδαία με αποτέλεσμα την πλήρη καταστροφή του υδάτινου οικοσυστήματος.

Η εμφάνιση των νερών είναι θολή, φαιοπράσινη και δίνουν την εικόνα του βρώμικου. Η απότομη αύξηση φυτικών οργανισμών σε μια λίμνη, λόγω μεγάλης προσφοράς θρεπτικών συστατικών ονομάζεται και **άνθηση του νερού** (water bloom). Ο ευτροφισμός μπορεί να μετατρέψει μια λίμνη σε έλος και στη συνέχεια σε στεριά.

- Από την περιεκτικότητα σε τοξικά μέταλλα και ενώσεις

Η παρουσία τοξικών στοιχείων στα νερά σχετίζεται με ανθρώπινες δραστηριότητες (απόβλητα). Περιεκτικότητες των στοιχείων αυτών άνω των επιτρεπτών ορίων έχει ως αποτέλεσμα τον θάνατο της υδρόβιας ζωής ή τη συσσωρευτική συγκέντρωση στους υδρόβιους οργανισμούς και διαμέσου της τροφικής αλυσίδας την άμεση επίδραση στον άνθρωπο.

- Από τη θερμική αλλοίωση

Μεγάλες ποσότητες φυσικών νερών χρησιμοποιούνται σαν ψυκτικό μέσο στη βιομηχανία (θερμοηλεκτρικά και πυρηνικά εργοστάσια) και αποβάλλονται μετά τη χρήση τους στους ποταμούς ή τη θάλασσα θερμότερα. Αυτό προκαλεί αρνητικές επιδράσεις όπως: μείωση διαλυμένου οξυγόνου, αύξηση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων, υπέρμετρο πολλαπλασιασμό των βακτηριδίων, μείωση της ικανότητας αντίστασης των υδροχαρών οργανισμών κ.λπ.

- Από την περιεκτικότητα σε ραδιενεργές ουσίες

Οι πυρηνικές δοκιμές, οι εναέριες δοκιμές και χρήσεις ατομικών όπλων, οι πυρηνικές εφαρμογές στη βιομηχανία και την ιατρική αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές απελευθέρωσης ραδιενεργών ουσιών στο περιβάλλον.

- Υφαλμύριση των παράκτιων υδροφόρων οριζόντων

Οι παράκτιοι υδροφόροι ορίζοντες, κάτω από φυσικές συνθήκες, αποστραγγίζονται προς τη θάλασσα. Οι έντονες αντλήσεις στις παράκτιες περιοχές ελαττώνουν ή αναστρέφουν τη φυσική υδραυλική βαθμίδα προς τη θάλασσα με συνέπεια τη διείσδυση του θαλασσινού νερού προς την ενδοχώρα. Ο συντελεστής Revelle, η ιοντική ισχύς και διάφοροι λόγοι είναι παράμετροι με τις οποίες ανιχνεύεται η θαλάσσια διείσδυση (βλ. παράγραφο 3.3).

5.5. Μόλυνση των υδροφόρων από μικροοργανισμούς

Οι πιο σημαντικοί μικροοργανισμοί στα υπόγεια νερά είναι τα παθογόνα βακτήρια, οι μύκητες και τα παράσιτα. Κυριότερη πηγή μικροβιακής μόλυνσης είναι τα λύματα, λόγω των εντερικών περιττωμάτων. Οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία είναι οι ασθένειες τύφος, γαστρεντερίτιδα, διάρροια, χολέρα, ηπατίτιδα κ.ά. Κατά την επεξεργασία των λυμάτων απομακρύνεται σημαντικός αριθμός παθογόνων μικροοργανισμών (97-100% με δευτεροβάθμια επεξεργασία).

Οι μικροοργανισμοί ανάλογα με το περιβάλλον που διαβιούν, διακρίνονται σε (Καλλέργης, 2000): θερμοφίλους (45-250 °C), ψυχρόφίλους (-36 έως -15 °C), οξινόφιλους (pH<5), αλκαλιόφιλους (8,5<pH<11,5), αερόβιους (παρουσία O₂), αναερόβιους (απουσία O₂), αλόφιλους (NaCl 2,8-6,2 M).

Η επιβίωση των βακτηρίων στο υπόγειο νερό επηρεάζεται από τις κλιματικές συνθήκες, τη θερμοκρασία, την υγρασία, το pH, την πίεση και τη συγκέντρωση θρεπτικών. Επιπλέον το πάχος και η φύση της ακόρεστης ζώνης ελέγχουν καθοριστικά την ανάπτυξη μικροβίων. Η ταχύτητα ροής του υπόγειου νερού καθορίζει τον χρόνο παραμονής αυτών στον υδροφόρο. Στην ακόρεστη ζώνη επικρατούν αερόβιες συνθήκες, ενώ στην κορεσμένη αναερόβιες συνθήκες.

Στα επιφανειακά στρώματα αφθονεί η οργανική ύλη από την οποία εξασφαλίζουν τροφή τα μικρόβια, ενώ στα βαθύτερα στρώματα απουσιάζει η οργανική ύλη. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μη επιβίωση αυτότροφων μικροβίων στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα.

Οι σπουδαιότερες μικροβιολογικές παράμετροι για την ανθρώπινη υγεία είναι:

- α) Οργανισμοί-δείκτες (κολοβακτήρια, στρεπτόκοκκοι)
- β) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (σαλμονέλα, εντερομύκητες)

Η μεταφορά αυτών επηρεάζεται από την ταχύτητα κίνησης του υπόγειου νερού, τις ιδιότητες και το φορτίο του πορώδους μέσου. Η μεταφορά βακτηρίων στους υδροφορείς γίνεται με ελεύθερη μετακίνηση στα διάκενα, με διακοπτόμενη μετακίνηση κατά την οποία προσκολλώνται, αποκολλώνται και μετακινούνται εναλλάξ και τέλος με χημειοτακτισμό (chemotactic), κατά τον οποίο τα μικρόβια κινούνται εκλεκτικά από θέσεις με υψηλή συγκέντρωση σε κάποια χημική ουσία σε θέσεις με χαμηλή συγκέντρωση.

5.6. Αλληλεπίδραση ρυπαντών και εδάφους - Φυσική απορρύπανση

Οι ρυπαντικές ουσίες ρυπαίνουν τα υπόγεια νερά με διάφορους τρόπους όπως:

- Με απευθείας κατείσδυση στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες από ρυπαντές που αποτίθενται επιφανειακά ή ενταφιάζονται σε μικρό βάθος.
- Με διήθηση στο υπέδαφος από ρυπαντές που απορρίπτονται στα επιφανειακά νερά (ποτάμια, χείμαρροι).

Οι ρυπαντές μεταφέρονται στο σύστημα ροής των υπόγειων νερών με την επίδραση της υδραυλικής κλίσης και την υδροδυναμική διασπορά. Η διάδοση των ρύπων επηρεάζεται

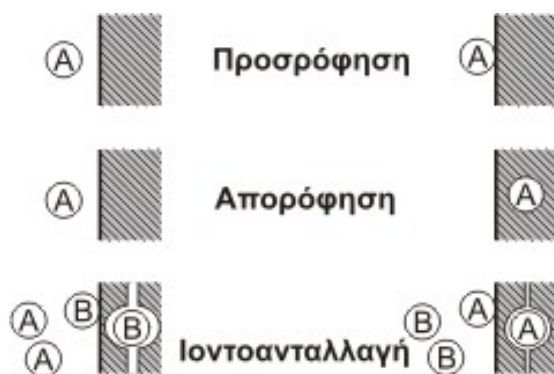
από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (πυκνότητα, ιξώδες, θερμοκρασία κ.λπ.), που καθορίζουν την κινητικότητα και τη διάχυσή τους.

Οι ρυπαντές κινούμενοι στην ακόρεστη ζώνη, υφίστανται τη διαδικασία του φυσικού αυτοκαθαρισμού με αποτέλεσμα τη μείωση ή και εξουδετέρωση του ρυπαντικού τους φορτίου. Η φυσική αυτή διαδικασία απορρύπανσης είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ρυπαντών με το έδαφος και περιλαμβάνει τους εξής μηχανισμούς:

Προσρόφηση (adsorption) είναι η διαδικασία κατά την οποία μια χημική ουσία προσκολλάται (δεσμεύεται) στην επιφάνεια των στερεών σωμάτων (αργιλικά ορυκτά).

Απορρόφηση (absorption) είναι η διαδικασία εκείνη κατά την οποία η χημική ουσία περνάει στο εσωτερικό των στερεών σωμάτων (Appelo & Postma, 1994). Η προσρόφηση και η απορρόφηση είναι δύο μορφές της ρόφησης (sorption), (Σχ. 5.3).

Με την προσρόφηση μπορούν να δεσμευθούν βαρέα μέταλλα (Pb, Hg, Ag), ιχνοστοιχεία (As, Se), μέταλλα (Cr, Cu), χημικές ενώσεις (οργανικοί διαλύτες, κυανίδια), ιόντα (NH_4^+). Η προσρόφηση των μετάλλων και των ιόντων γίνεται με την επίδραση ηλεκτρικών δυνάμεων μεταξύ των κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων αργιλικών στρώσεων. Μπορεί επίσης να επιτευχθεί προσρόφηση με καθίζηση του ιόντος μετάλλου ή των κυανιδίων με μορφή αλάτων π.χ. το Cr μπορεί να προσροφηθεί από υδροξείδιο του σιδήρου και να καθιζήσει ως αδιάλυτη ένωση σιδήρου.



Σχήμα 5.3: Σχηματική παράσταση διαδικασιών ρόφησης (Appelo & Postma, 1994).

Ιοντοανταλλαγή (ion exchange) είναι η διαδικασία κατά την οποία ανταλλάσσονται ιόντα μεταξύ των ρυπαντών και του εδαφικού υλικού (βλ. παράγραφο 4.3.1). Έτσι ιχνοστοιχεία όπως π.χ. το As μπορεί να δεσμευθεί στην επιφάνεια του ιλλίτη ή του μοντμοριλονίτη, αντικαθιστώντας ιόντα Ca^{2+} . Οι βάσεις ως πρωτονιοδέκτες (H^+) μπορούν να μετατραπούν σε θετικά φορτισμένα ιόντα (NH_4^+) και να αντικαταστήσουν άλλα ιόντα στην επιφάνεια των αργιλικών φύλλων. Τα οξέα μπορεί να ανταλλάξουν πρωτόνια (H^+) με

τα κατιόντα της επιφάνειας των διπλών στρώσεων ή το Al^{+3} , Mg^{2+} και Si^{4+} του αργιλικού πλέγματος και να αδρανοποιηθούν (Appelo & Postma, 1996).

Η ικανότητα των αργιλικών ορυκτών να δεσμεύουν κατιόντα ονομάζεται **ικανότητα κατιοντικής ανταλλαγής** (Cation Exchange Capacity, CEC) και ισούται:

$$CEC \text{ (meq/100 g)} = 0,7 \text{ (\% άργιλος)} + 3,5 \text{ (\%C)}$$

Όπου: C= η περιεκτικότητα (%) σε οργανικό άνθρακα.

Η ικανότητα εκφράζεται με τον αριθμό των χιλιοστοϊσοδυνάμων (meq) των κατιόντων που μπορούν να ανταλλάγουν σε δείγμα ξηρής μάζας 100 g και προσδιορίζεται εργαστηριακά.

Μπορεί να εκφρασθεί σε μονάδες συγκέντρωσης (meq/L νερού πόρων) χρησιμοποιώντας την κάτωθι εξίσωση (Appelo & Postma, 1993):

$$CEC \text{ (meq/L)} = CEC \text{ (mg/100g)} \times 10 \times w_s/n$$

Όπου w_s είναι το ειδικό βάρος και n το πορώδες του ιζήματος.

Σχετικά με τις ανωτέρω διαδικασίες πρέπει να σημειωθούν οι εξής παρατηρήσεις:

- 1) Οι μηχανισμοί της προσρόφησης και της ιοντοανταλλαγής δεν είναι ευδιάκριτοι και πολλές φορές συμβαίνουν ταυτόχρονα. Γενικά στους εδαφικούς ορίζοντες λαμβάνει χώρα η ιοντοανταλλαγή, ενώ στα βαθύτερα γεωλογικά στρώματα υπερισχύει η προσρόφηση.
- 2) Η προσρόφηση γίνεται λόγω της ύπαρξης μεταβλητών επιφανειακών φορτίων, ενώ η ιοντοανταλλαγή λόγω της ύπαρξης μόνιμων επιφανειακών φορτίων (Νικολαΐδης, 2005).
- 3) Κατά την προσρόφηση προκαλείται μείωση των συνολικών διαλυμένων στερεών (T.D.S.), ενώ αυτό δεν συμβαίνει κατά την ιοντοανταλλαγή (Καββαδάς, 1996).
- 4) Οι ανωτέρω μηχανισμοί επηρεάζονται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, υγρασία, pH, πίεση, παρουσία καταλυτών κ.ά), την ορυκτολογική σύσταση του εδάφους και τη χημική σύσταση των ρυπαντών (βλ. επόμενη παράγραφο).

Σε χαμηλό pH επικρατούν θετικά ηλεκτρισμένες επιφάνειες στις στρώσεις των αργιλικών ορυκτών, ενώ σε υψηλό pH επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Σε ενδιάμεσες τιμές pH δημιουργούνται συνθήκες γνωστές ως **“σημείο μηδενικού ηλεκτρικού φορτίου”** (zero point of charge).

- 5) Δεν έχουν απεριόριστες δυνατότητες μείωσης του ρυπαντικού φορτίου, γιατί υπόκεινται σε κορεσμό με συνέπεια την εξασθένηση της δράσης τους.

Παράλληλα με τους ανωτέρω δύο μηχανισμούς φυσικής απορρύπανσης λαμβάνουν χώρα, ανεξάρτητα της παρουσίας εδαφικών κόκκων και άλλες βιολογικές και χημικές διεργασίες

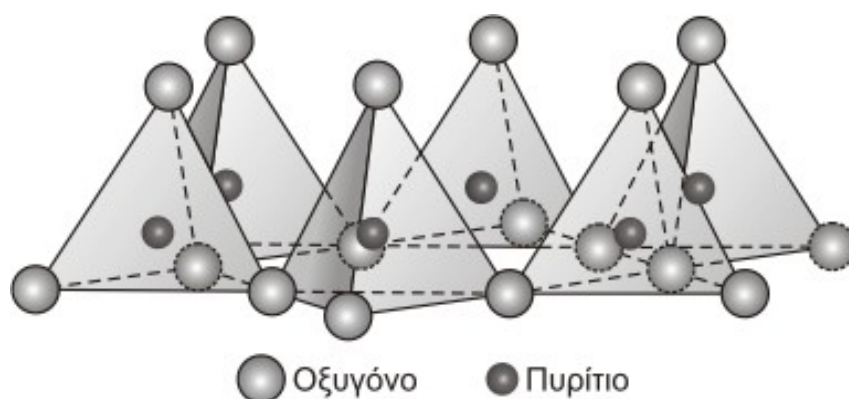
(υδρόλυση, νιτροποίηση, βιοχημική οξείδωση κ.ά.) με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυπαντικού φορτίου. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται και στα επιφανειακά νερά.

Τα αργιλικά ορυκτά είναι μια ομάδα αργιλοπυριτικών ενώσεων με φυλλοπυριτική δομή. Αργίλοι είναι τα κλαστικά ιζήματα με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 0,004 mm και μεγάλη περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά και μικρή περιεκτικότητα χαλαζία, αστρίων, οξειδίων του σιδήρου, ανθρακικών ορυκτών, οργανικής ύλης κ.ά. Όταν διαβραχούν με νερό σχηματίζουν μια πλαστική μάζα κολλώδη και αδιαπέρατη και όταν θερμανθούν στερεοποιούνται και σκληραίνουν (Θεοδωρίκας, 1997).

Η σύνδεση των αργιλικών ορυκτών γίνεται με πρωτεύοντες δεσμούς (ετεροπολικούς και ομοιοπολικούς) μεταξύ των ατόμων και με δευτερεύοντες (δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals και δεσμοί ισόμορφης αντικατάστασης) μεταξύ των αργιλικών φύλλων ή ενός αργιλικού φύλλου και μορίων νερού. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυροί και οι δεσμοί Van der Waals ασθενέστεροι. Κατά την ισόμορφη αντικατάσταση γίνεται αντικατάσταση ατόμων στο αργιλικό φύλλο με άτομα διαφορετικού σθένους (π.χ. Al^{3+} με Mg^{2+} ή Si^{4+} με Al^{3+}) και έχει ως αποτέλεσμα το πλεόνασμα αρνητικού φορτίου, το οποίο εξισορροπείται με τη δέσμευση ελεύθερων κατιόντων.

Η δέσμευση των ανιόντων γίνεται με την ίδια διαδικασία σε θετικά φορτισμένες περιοχές των οξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου, καθώς και στις θραυσμένες ακραίες επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών.

Τα αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται από δύο βασικές δομές: το τετράεδρο του **πυριτίου** (Σχ. 5.4) και το οκτάεδρο του **αργιλίου** (γυψίτης) ή **μαγνησίου** (βρουσίτης). Η συνένωση των δομών αυτών γίνεται στις δύο διαστάσεις με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός επιπέδου πλέγματος (αργιλικού φύλλου) με μικρό πάχος και μεγάλη έκταση.



Σχήμα 5.4: Το τετράεδρο του πυριτίου σ' ένα εξαγωνικό πλέγμα.

Διακρίνονται τέσσερις κατηγορίες αργιλικών ορυκτών με βάση τους μηχανισμούς συγκράτησης των στοιβάδων τους: η ομάδα του καολινίτη, η ομάδα του μοντμοριλλονίτη, η ομάδα του ιλλίτη και η ομάδα των χλωριτών (Σχήμα 5.5).

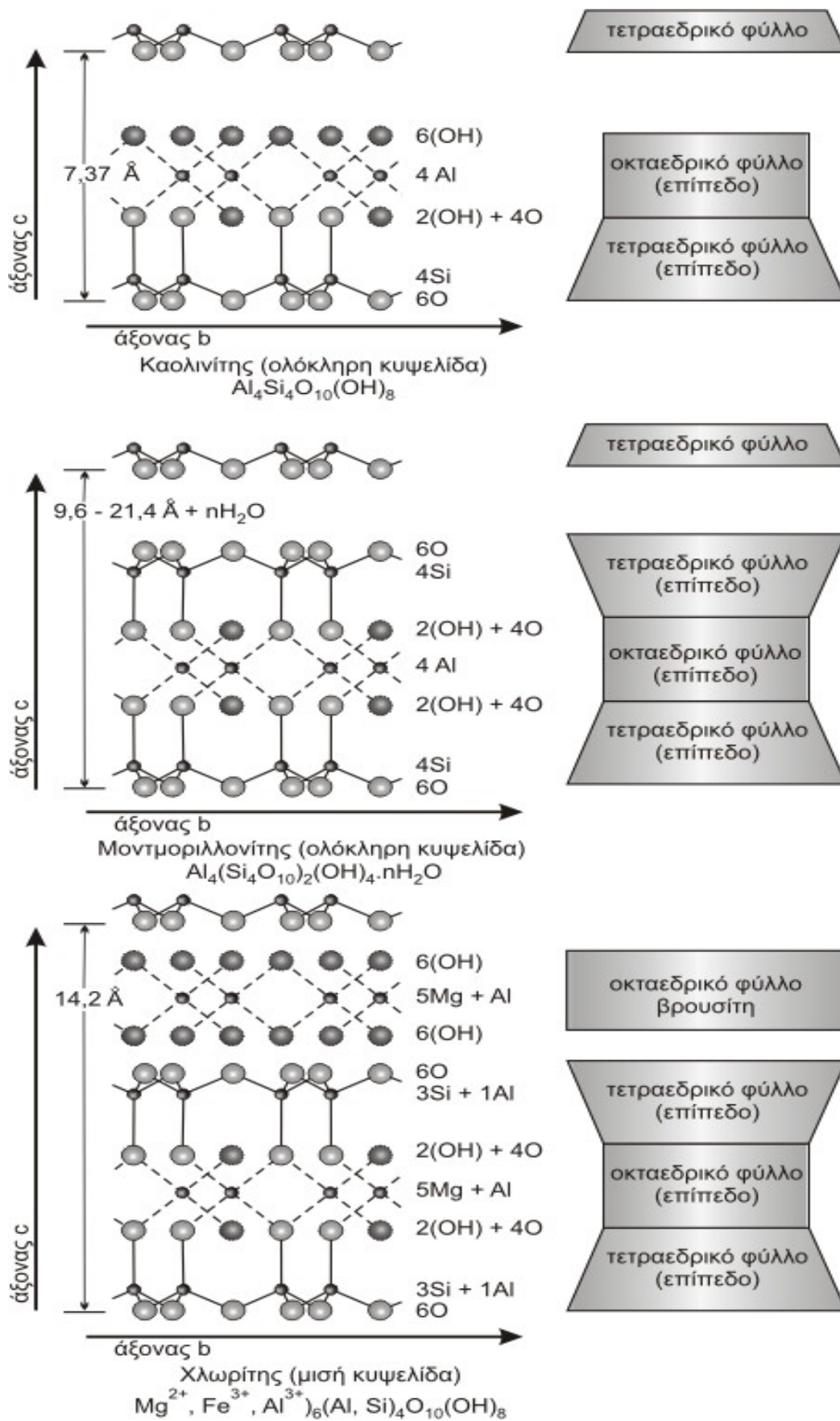
Η κρυσταλλική δομή του **καολινίτη** αποτελείται από ένα τετραεδρικό φύλλο πυριτίου και ένα οκταεδρικό γυψίτη που συγχωνεύονται σε μια στιβάδα. Ο αποχωρισμός των στιβάδων δεν είναι εύκολος και εμφανίζει μικρή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Το πλέγμα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο και δεν διογκώνεται κατά την ύγρανση. Η ειδική επιφάνεια (παράγραφος 2.4), που είναι μέτρο των επιφανειακών δυνάμεων σε σχέση με τις δυνάμεις βαρύτητας είναι μικρή ($5-20 \text{ m}^2/\text{g}$). Η μεγάλη ειδική επιφάνεια σχετίζεται με μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης ρυπαντών στην επιφάνεια των αργιλικών κόκκων, μέσω ανταλλαγής κατιόντων, αυξάνοντας έτσι την ικανότητα φυσικής απορρόπησης.

Η κρυσταλλική δομή του **μοντμοριλλονίτη** αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου και ένα οκταεδρικό φύλλο γυψίτη στο εσωτερικό τους. Εμφανίζει μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Πίν. 5.2), λόγω σημαντικού βαθμού ισόμορφης αντικατάστασης, καθώς και συγκράτησης μορίων νερού. Η ειδική επιφάνεια είναι μεγάλη ($600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$) και μπορεί να δεσμεύει κατιόντα Cr, As, κ.ά, μειώνοντας το ρυπαντικό φορτίο.

Η κρυσταλλική δομή του **ιλλίτη** αποτελείται από ένα οκταεδρικό φύλλο γυψίτη μεταξύ δύο τετραεδρικών φύλλων πυριτίου. Λόγω αντικατάστασης κατιόντων Al^{3+} του γυψίτη με κατιόντα μικρότερου σθένους (Ca^{2+} , Mg^{2+}) παρουσιάζεται πλεόνασμα αρνητικών φορτίων και ως εκ τούτου δέσμευση ελεύθερων κατιόντων (σχετικά μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων). Η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται από $50-100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Η κρυσταλλική δομή της ομάδας των **χλωριτών** αποτελείται από ένα οκταεδρικό φύλλο γυψίτη ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου. Οι χλωρίτες περιέχουν αργίλιο στις τετραεδρικές θέσεις και στις οκταεδρικές θέσεις περιέχουν αργίλιο, μαγνήσιο, δισθενή και τρισθενή σίδηρο (Θεοδωρίκας, 1997). Είναι ένυδρες πυριτικές ενώσεις και εμφανίζουν ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων που κυμαίνεται από $10-40 \text{ meq}/100 \text{ g}$ (Πίν. 5.2).

Η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση από το νερό ανόργανων φορτισμένων ιόντων και αλάτων Ca^{2+} και Mg^{2+} (αποσκλήρυνση). Σαν ιοντοανταλλάκτες χρησιμοποιούνται φυσικές ή συνθετικές ρητίνες και ζεόλιθος. Ο φυσικός ζεόλιθος εμφανίζει υψηλή ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα $226 \text{ meq}/100 \text{ g}$, διευκολύνοντας τη δέσμευση μετάλλων, οργανικών οργανομεταλλικών ουσιών και αέριων φάσεων από τα υδατικά τους διαλύματα (Φιλιππίδης, 2005).



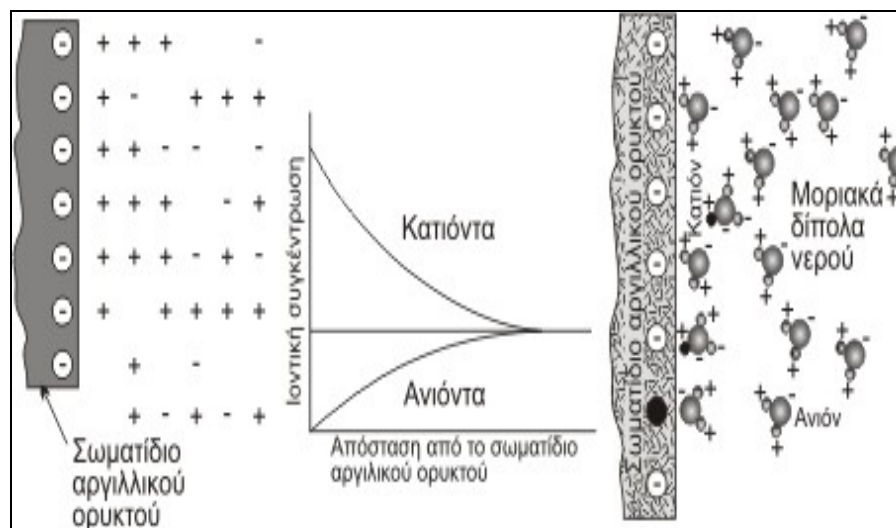
Σχήμα 5.5: Δομές αργιλικών ορυκτών
(Mason & Moore, 1982, από Θεοδωρικά, 1997 με τροποποιήσεις).

Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών ρύπων από το νερό. Ο ενεργός άνθρακας είναι πολύ πορώδης με μεγάλη ειδική επιφάνεια ($500-1400 \text{ m}^2/\text{g}$) και ως εκ τούτου με μεγάλη προσροφητική ικανότητα.

Πίνακας 5.2: Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων CEC σε meq/100g διαφόρων υλικών (Appelo & Postma, 1996).

Υλικό	CEC	Υλικό	CEC
Μοντμοριλονίτης	80-120	Ιλλίτης	20-50
Βερμικουλίτης	100-200	Χλωρίτης	10-40
Καολινίτης	3-15	Αλλοφανής	<100
Αλλοϊσίτης	5-10	Γκαιτίτης	<100
Γλαυκοφανίτης	5-40	Οργανικός άνθρακας	150-400 (pH=8)

Η συμπεριφορά των αργίλων επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε νερό, καθώς και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του (συγκέντρωση κατιόντων, pH). Πολλά μόρια νερού, λόγω της πολικότητας που εμφανίζουν, αντικαθιστούν κατιόντα από την επιφάνεια των αργιλικών φύλλων και προσροφώνται σε αυτή (Σχ. 5.6). Το φαινόμενο αυτό αποτελεί τη **διπλή στρώση ή στοιβάδα** (double layer), επειδή αναπτύσσεται στις δύο πλευρές του αργιλικού φύλλου.



Σχήμα 5.6: Δημιουργία διπλής στρώσης στα αργιλικά ορυκτά (Καλλέργης, 2000).

Το πάχος της διπλής στρώσης είναι συνάρτηση του διαθέσιμου νερού, της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των αργιλικών ορυκτών, της συγκέντρωσης των κατιόντων στους ρυπαντές, του σθένους, της θερμοκρασίας, του pH του διαλύματος κ.λπ.

Η ανάπτυξη διπλής στρώσης παρεμποδίζεται από την παρουσία οργανικών μορίων στο νερό, λόγω μη πολικότητας, καθώς και από την παρουσία κατιόντων γιατί εξουδετερώνουν

την περίσσεια των αρνητικών φορτίων. Το πάχος της διπλής στρώσης αυξάνει με τη μείωση της ιοντικής ισχύος, π.χ. αν αντικατασταθεί το ιόν Ca^{2+} από το ιόν του Na^+ .

Αφαίρεση νερού από τις αργίλους (ξηράνση) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους των διπλών στρώσεων και την αύξηση των δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των αργιλικών φύλλων, λόγω μείωσης της απόστασης των αργιλικών φύλλων. Με τον τρόπο αυτό προκαλείται κροκίδωση της αργίλου (flocculated μορφή) και αυξάνεται η διατμητική αντοχή του εδαφικού σχηματισμού.

Αντίθετα όταν το υπόγειο νερό δεν περιέχει ρυπαντές και η συγκέντρωση των ιόντων είναι μικρή, αυξάνεται το πάχος της διπλής στρώσης και μειώνονται οι δυνάμεις Van der Waals (dispersed δομή). Οι άργιλοι στην περίπτωση αυτή εμφανίζουν μικρότερη διατμητική αντοχή, μεγαλύτερη συμπιεστότητα και μικρότερη διαπερατότητα.

Η παρουσία διαλυμένων αλάτων (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ κ.ά.), ανόργανων οξέων (HCl , H_2SO_4 κ.ά) και οργανικών ουσιών προκαλεί αύξηση της διαπερατότητας των αργίλων κατά 10-1000 φορές (Καββαδάς, 1996). Αντίθετα η παρουσία βαρέων μετάλλων, βαρέων κλασμάτων υδρογονανθράκων ή αιωρούμενων ουσιών στο υπόγειο νερό προκαλεί μείωση της διαπερατότητας των αργίλων, λόγω απόφραξης των πόρων.

Η χρήση αργιλικών στρώσεων στον πυθμένα χώρων απόθεσης αποβλήτων για την παρεμπόδιση της επέκτασης της ρύπανσης πρέπει να γίνεται μετά από κατάλληλες δοκιμές ελέγχου της συμπεριφοράς του εδαφικού σχηματισμού με το συγκεκριμένο διάλυμα του ρυπαντή.

5.7. Διάδοση της ρύπανσης στους υδροφορείς

Γενικά διακρίνονται δύο μεγάλες κατηγορίες διαλυμένων ουσιών-ρύπων:

- *συντηρητικές ή αδρανείς* (conservative) και
- *ενεργές ή δραστικές* (reactive).

Συντηρητικές είναι αυτές που δεν αντιδρούν με το έδαφος και/ή με το γειτονικό υπόγειο νερό ή δεν υφίστανται βιολογικές ή ραδιενεργές διασπάσεις. Περιλαμβάνουν τους υδρόφοβους ρύπους (NAPL). Το ιόν του χλωρίου είναι αντιπροσωπευτικό παράδειγμα συντηρητικού ιόντος.

Στην περίπτωση συντηρητικού ρυπαντή, αυτός ακολουθεί την κίνηση του υπόγειου νερού και μεταφέρεται κατάντη επεκτείνοντας τη ρύπανση.

Οι βασικές διαδικασίες για τη διάδοση των αδρανών ρύπων στο χώρο είναι: **Μεταφορά**, **Διασπορά** και **μοριακή Διάχυση**.

Μεταφορά (ή ρεύματα μεταφοράς) είναι η διαδικασία κατά την οποία το κινούμενο νερό μεταφέρει τους διαλυμένους ρύπους. Ο όρος διάχυση χρησιμοποιείται για την εξάπλωση του ρύπου σε στάσιμα νερά, ενώ ο όρος διασπορά χρησιμοποιείται για κινούμενα νερά.

Στην περίπτωση των δραστικών ουσιών, υπάρχουν φυσικές και χημικές διαδικασίες (προσρόφηση, ιοντοανταλλαγή, χημικές αντιδράσεις κ.ά.), που προκαλούν μια επιβράδυνση (retardation) της κίνησης του ρύπου, έτσι ώστε δεν μετακινείται όπως προβλέπει ο ρυθμός μεταφοράς του.

Οι ανωτέρω διαδικασίες μπορεί να συμβαίνουν ταυτόχρονα στο πορώδες μέσο.

5.7.1 Μεταφορά-Διασπορά-Διάχυση

Κατά τη **μεταφορά** (advection) ο ρυπαντής ακολουθεί την κίνηση του υπόγειου νερού στις ίδιες τροχιές, η οποία ως γνωστόν υπακούει στο νόμο του Darcy δηλ. κίνηση από θέσεις υψηλού σε θέσεις χαμηλού υδραυλικού φορτίου:

$$v_x = ki/S_y$$

όπου: v_x =μέση γραμμική ταχύτητα, k =υδραυλική αγωγιμότητα, i =υδραυλική κλίση και S_y =ενεργό πορώδες.

Σε περιπτώσεις ρυπαντών μεγάλου ειδικού βάρους, τότε παρατηρείται απόκλιση στη ροή του υπόγειου νερού από εκείνη του ρυπαντή. Αρνητικά φορτισμένα ιόντα μπορούν να κινούνται ταχύτερα από το νερό, στο οποίο βρίσκονται διαλυμένα.

Η μάζα του ρύπου (m) που μεταφέρεται από μια επιφάνεια κάθετα στη διεύθυνση ροής με διατομή A , δίνεται από τη σχέση:

$$m = v_x A C S_y$$

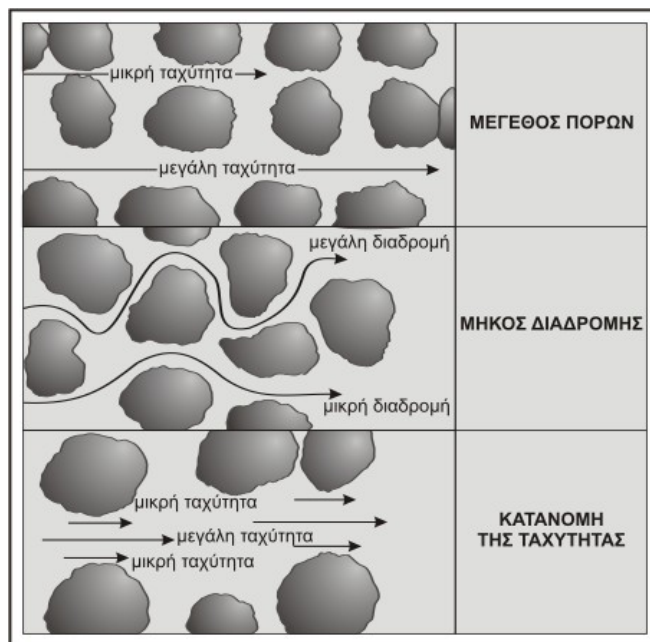
όπου C = η συγκέντρωση του ρύπου, v_x = η μέση γραμμική ταχύτητα και S_y = το ενεργό πορώδες.

Κατά τη μεταφορά η συγκέντρωση του ρυπαντή μένει σταθερή σε ένα συγκεκριμένο όγκο νερού, λόγω της αρχής διατήρησης της μάζας.

Κατά τη **διασπορά** (dispersion) οι ταχύτητες του νερού, κατά την κίνησή του στους πόρους του εδαφικού σχηματισμού, ποικίλλουν αποκλίνοντας σημαντικά από τη μέση μακροσκοπική ταχύτητα. Η διασπορά διακρίνεται σε μηχανική και υδροδυναμική.

Η επιμήκης **μηχανική διασπορά** (mechanical dispersion) οφείλεται:

- α) στο ότι η ταχύτητα ροής είναι μεγαλύτερη στο κέντρο των πόρων, όπως συμβαίνει στο κινούμενο νερό των ποταμών,
- β) στο ότι οι πόροι δεν έχουν όλοι την ίδια διάμετρο με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διαφορές μεταξύ των ταχυτήτων και
- γ) κάποια ποσότητα του κινούμενου υγρού κάνει μεγαλύτερες αποστάσεις. Έτσι οι ρύποι διασπείρονται τόσο κατά μήκος της κίνησης του υπόγειου νερού, όσο και εγκάρσια προς αυτήν (Σχ. 5.7).



Σχήμα 5.7: Παράγοντες που προκαλούν τη διαμήκη μηχανική διασπορά (Fetter, 1994).

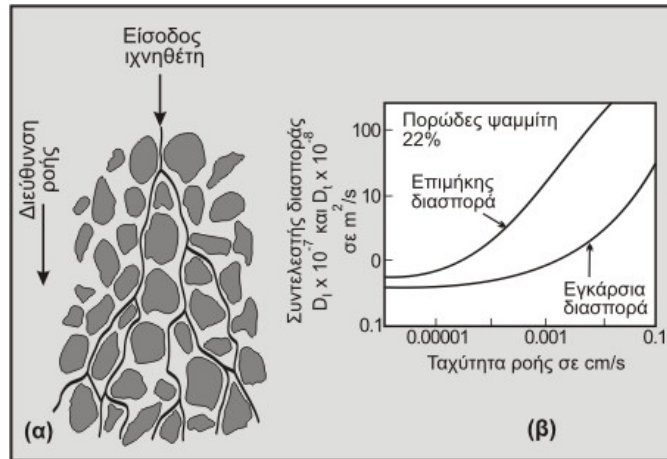
Η εγκάρσια (πλευρική) μηχανική διασπορά προκαλείται από το γεγονός ότι, καθώς κινείται το υγρό σε ένα πορώδες μέσο, η ροή του διακόπτεται από την παρουσία των κόκκων και διακλαδίζεται, επεκτεινόμενη πλευρικά (Σχ. 5.8).

Η μηχανική διασπορά (D') είναι ίση με το γινόμενο της μέσης γραμμικής ταχύτητας ροής (v_x) επί έναν παράγοντα που καλείται δυναμική διασπορικότητα και έχει διαστάσεις μήκους (dynamic dispersivity, α_L):

$$D' = v_x \cdot \alpha_L$$

Ο Neuman (1990) μελετώντας τη συσχέτιση μεταξύ της φαινομενικής επιμήκους δυναμικής διασπορικότητας (α_L) και του μήκους του δρόμου ροής (L), διατύπωσε την κάτωθι σχέση, που ισχύει για αποστάσεις μικρότερες των 3.500 m:

$$\alpha_L = 0,0175 L^{1,46}$$



Σχήμα 5.8: Διασπορά ρύπου σε υδροφόρο: (α) πλευρική διασπορά από ένα σημείο έκχυσης (Todd, 1980), (β) συντελεστής επιμήκους και εγκάρσιας διασποράς σε ψαμμίτες για διάφορες ταχύτητες ροής (Crane-Gardner, 1961, από Καλλέργη, 2000).

Η **μοριακή διάχυση** (molecular diffusion) συμβαίνει στη μικροκλίμακα των πόρων και οφείλεται στη διαφορά συγκέντρωσης του ρύπου από θέση σε θέση (χημικό δυναμικό). Η διάχυση είναι η διαδικασία κατά την οποία ιοντικά ή μοριακά συστατικά διαλυμένα στο νερό κινούνται από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης.

Η διάχυση μιας διαλυμένης ουσίας (ρύπου) περιγράφεται από τον πρώτο νόμο του **Fick**. Ο νόμος αυτός περιγράφει τη ροή μάζας (F) λόγω διάχυσης δηλ. την ποσότητα του ρύπου που περνά από τη μοναδιαία διατομή ενός πορώδους μέσου, στη μονάδα του χρόνου:

$$F = -D \frac{dC}{dx}$$

όπου: F =η ποσότητα του ρύπου (kg) ανά μονάδα επιφανείας στη μονάδα του χρόνου

D =ο συντελεστής διάχυσης (επιφάνεια /χρόνος)

C =η συγκέντρωση των ρύπων (μάζα /όγκος)

dC/dx =η βαθμίδα συγκέντρωσης δηλ. η μεταβολή της συγκέντρωσης (dC) δια της αντίστοιχης μεταβολής της απόστασης (dx).

Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το ιξώδες του υγρού και τη μέση ακτίνα των μορίων που διαχέονται. Με εξαίρεση το ιόν H^+ ($D=93,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) και το ανιόν OH^- ($D=52,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), ο συντελεστής D για τα υπόλοιπα ιόντα στο νερό κυμαίνεται από 5×10^{-6} έως $20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Πίν. 5.3). Οι τιμές αυτές ισχύουν για διαλύματα σε ανοικτούς αγωγούς.

Στην περίπτωση πορωδών μέσων, όπου οι ουσίες διανύουν μεγαλύτερες αποστάσεις οι συντελεστές χρειάζονται διόρθωση και για το λόγο αυτόν πολλαπλασιάζονται με ένα συντελεστή λ ($D^*=\lambda D$), ο οποίος παίρνει τιμές μεταξύ 0,5 και 0,01.

Πίν. 5.3: Τιμές του συντελεστή διάχυσης στο νερό διαφόρων ιόντων (Domenico-Schwartz, 1998).

Ιόν	D (x10 ⁻⁶ cm ² /s)	Ιόν	D (x10 ⁻⁶ cm ² /s)	Ιόν	D (x10 ⁻⁶ cm ² /s)
Na ⁺	13,30	Cr ³⁺	5,94	F ⁻	14,6
K ⁺	19,60	Ra ²⁺	8,89	Cl ⁻	20,3
Mg ²⁺	7,05	Ba ²⁺	8,48	Br ⁻	20,1
Ca ²⁺	7,93	Sr ²⁺	7,94	HCO ₃ ⁻	11,8
Fe ²⁺	7,19	Cs ⁺	20,70	SO ₄ ²⁻	10,7
Fe ³⁺	6,07	Rb ⁺	20,60	CO ₃ ²⁻	9,5
Mn ²⁺	6,88			HS ⁻	17,3

Για συστήματα στα οποία η συγκέντρωση αλλάζει με τον χρόνο, μπορεί να εφαρμοσθεί ο δεύτερος νόμος του Fick (συνδυασμός α' νόμου Fick και της εξίσωσης συνέχειας):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

όπου: $\frac{\partial C}{\partial t}$ είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης με τον χρόνο.

Σύμφωνα με την ανωτέρω εξίσωση αν θεωρήσουμε ότι σε ένα σημείο ενός πορώδους μέσου έχουμε σταθερή παροχή μιας ουσίας με συγκέντρωση C₀, τότε η συγκέντρωση C της ουσίας σε απόσταση L μετά από χρόνο t, παρέχεται από την εξίσωση:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{L}{2} \sqrt{Dt}\right)$$

όπου erfc είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος (βλ. κατωτέρω) και D ο συντελεστής διάχυσης.

Ο αριθμός **Peclet** (Pe) εκφράζει το λόγο της μεταφοράς μάζας από τη ροή προς τη μεταφορά μάζας με διάχυση. Ο αριθμός αυτός δίνεται από τη σχέση: $Pe = vd/D$

όπου v=η ταχύτητα ροής, d=η μέση διάμετρος κόκκων και D=ο συντελεστής διάχυσης.

Η **υδροδυναμική διασπορά** (hydrodynamic dispersion) είναι το αποτέλεσμα της μηχανικής διασποράς και της μοριακής διάχυσης. Η υδροδυναμική διασπορά προκαλεί αραίωση της διαλυμένης ουσίας λόγω μηχανικής ανάμιξης, καθώς και λόγω μοριακής διάχυσης που οφείλεται στη θερμοκινητική ενέργεια των σωματιδίων του ρύπου. Ο κύριος άξονας ανάμιξης συμπίπτει με τη διεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού, καθόσον η επιμήκης συνιστώσα είναι μεγαλύτερη από την εγκάρσια (πλευρική) .

Σε μονοδιάστατες ροές ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (D_L→m²/s) ισούται με:

$$D_L = D' + D^* = (v_\chi \cdot \alpha_L) + D^*$$

Οι παράμετροι v_x , D' και α_L αναλύθηκαν προηγούμενα και D^* είναι η ενεργή μοριακή διάχυση (effective diffusion coefficient).

Η παράμετρος D^* είναι συνάρτηση του συντελεστή μοριακής διάχυσης D : $D^* = \lambda D$

όπου λ είναι ένας εμπειρικός συντελεστής, που καθορίζεται με εργαστηριακές μετρήσεις.

Ο Berner (1971) υπολόγισε μια μη εμπειρική σχέση που συνδέει το D^* και το D , που δείχνει ότι το D^* είναι ίσο με D φορές το πορώδες (n) διαιρεμένο με το τετράγωνο της πολυπλοκότητας (tortuosity) της ροής:

$$(D^* = Dn/\tau^2)$$

Η πολυπλοκότητα (τ) είναι το πραγματικό μήκος της ροής, που είναι ελικοειδής στη μορφή, διαιρεμένο με την ευθεία απόσταση μεταξύ των άκρων της ροής.

Ο συντελεστής D_L παίρνει τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 10^{-9} - 10^{-8} m²/s στα λεπτόκοκκα υλικά και μεταξύ 10^{-8} - 10^{-6} m²/s στα χονδρόκοκκα υλικά.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ανωτέρω μηχανισμοί δρουν ταυτόχρονα και είναι δύσκολο να γίνει διαχωρισμός τους. Η υδροδυναμική διασπορά και η μεταφορά είναι οι κυρίαρχες διαδικασίες διάδοσης των ρύπων στα πορώδη μέσα, όπως οι υδροφόροι. Σε συνηθισμένες συνθήκες ροής καθορίζουν το σχήμα και την εξάπλωση του πλούμιου (θυσάνου) ρύπανσης.

Η επίδραση της υδροδυναμικής διασποράς γίνεται μελετώντας τη συμπεριφορά του Cl⁻, που είναι συντηρητικό (αδρανές) ιόν. Στην περίπτωση πολύ μικρών ταχυτήτων ροής (λεπτόκοκκους προσχωματικούς υδροφορείς) η υδροδυναμική διασπορά είναι πρακτικά ίση με τη μοριακή διάχυση. Σε συνθήκες πλήρους ακινησίας του υπόγειου νερού επικρατεί η μοριακή διάχυση. Αντίθετα, σε αδρομερείς προσχωματικούς υδροφορείς, όπου επικρατούν μεγάλες ταχύτητες ροής, η μηχανική διασπορά είναι σημαντική.

Η μονοδιάστατη εξίσωση για υδροδυναμική διασπορά σε ισότροπο πορώδες μέσο από πηγή ρύπανσης σταθερής συγκέντρωσης, δίνεται από την κάτωθι σχέση:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

Από την ανωτέρω εξίσωση προκύπτει ότι, η συγκέντρωση C (mg/L) σε απόσταση L (m) από την πηγή ρύπανσης με αρχική συγκέντρωση C_o (mg/L) μετά χρόνο t (s), δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$C = \frac{C_o}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) + \exp \left(\frac{v_x L}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L + v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right]$$

όπου v_x είναι η μέση γραμμική ταχύτητα του υπόγειου νερού (m/s), D_L είναι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (m²/s) και **erfc** είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος (complementary error function).

Η ανωτέρω εξίσωση ισχύει στην περίπτωση μεταφοράς συντηρητικών ρύπων (δεν αντιδρούν με το νερό, NAPL) από μια πηγή με σταθερή συγκέντρωση σε ισότροπα πορώδη μέσα και είναι γνωστή σαν λύση Ogata-Banks (1961).

Ισχύουν επιπλέον οι σχέσεις: $\text{erfc}(\chi)=1-\text{erf}(\chi)$, $\text{erf}(-\chi)=-\text{erf}(\chi)$ και $\text{erfc}(-\chi)=1+\text{erf}(\chi)$

Η τιμή της συνάρτησης σφάλματος **erf(x)** για τις διάφορες τιμές του χ προκύπτει από τον Πίνακα 5.4. Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής των συναρτήσεων $\text{erf}(\chi)$ και $\text{erfc}(\chi)$.

Προσεγγιστικά η $\text{erf}(\chi)$ μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση: $\text{erf}(\chi)=\{1-\exp(-4\chi^2/\pi)\}^{1/2}$

Σε μεγάλη απόσταση από την πηγή ρύπανσης ο δεύτερος όρος της αγκύλης στην ανωτέρω εξίσωση μεταφοράς των ρύπων των Ogata-Banks είναι πρακτικά μηδέν και παραλείπεται. Έτσι η εξίσωση παίρνει την παρακάτω απλούστερη μορφή:

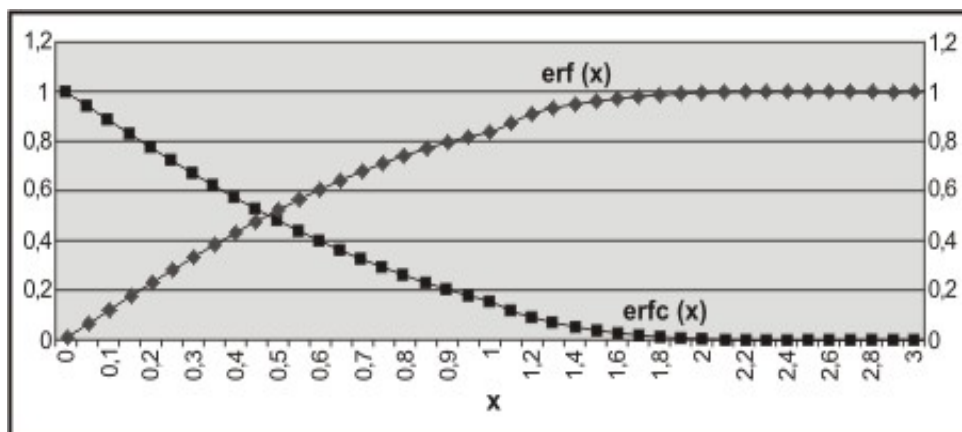
$$C = \frac{C_o}{2} \left[\text{erfc} \left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right]$$

Στην περίπτωση πηγής ρύπανσης με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση η αναλυτική επίλυση γίνεται από πιο πολύπλοκες εξισώσεις (Marino, 1974). Να σημειωθεί ότι η επίλυση των ανωτέρω εξισώσεων γίνεται από ειδικά προγράμματα σε H/Y, όπως το PHREEQM (Appelo & Willemssen, 1987).

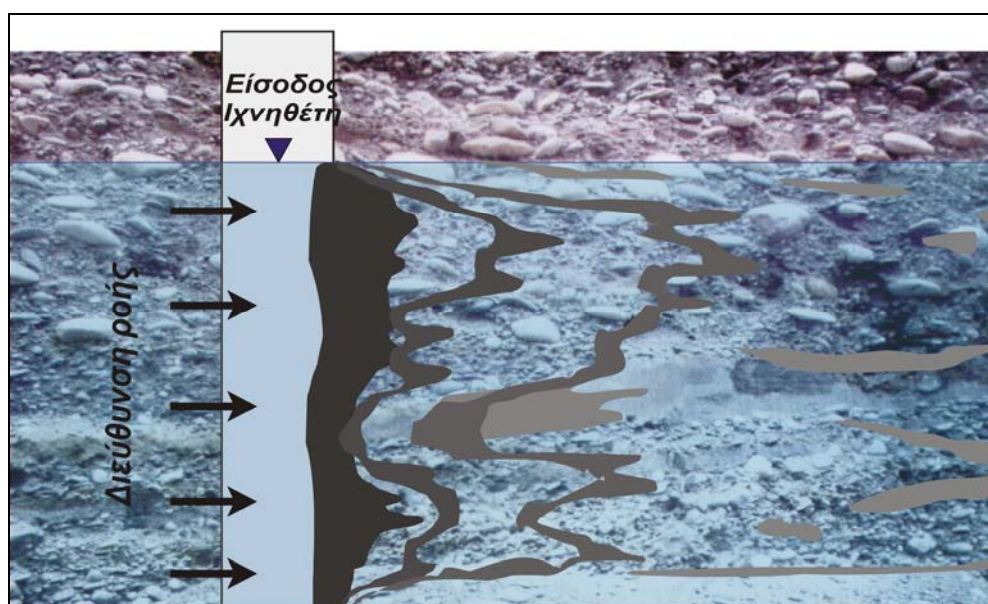
Στο Σχήμα 5.10 φαίνονται τα διαδοχικά στιγμιότυπα διασποράς ενός ρύπου σε ένα ετερογενές πορώδες μέσο.

Πίνακας 5.4: Τιμές της συνάρτησης σφάλματος (error function) $\text{erf}(\chi)$.

X	erf(χ)	χ	erf(χ)	χ	erf(χ)	χ	erf(χ)
0	0,0	0,55	0,563323	1,1	0,880205	2,1	0,997021
0,05	0,056372	0,6	0,603856	1,2	0,910314	2,2	0,998137
0,1	0,112463	0,65	0,642029	1,3	0,934008	2,3	0,998857
0,15	0,167996	0,7	0,677801	1,4	0,952285	2,4	0,999311
0,2	0,222703	0,75	0,711156	1,5	0,966105	2,5	0,999593
0,25	0,276326	0,8	0,742101	1,6	0,976348	2,6	0,999764
0,3	0,328627	0,85	0,770668	1,7	0,983790	2,7	0,999866
0,35	0,379382	0,9	0,796908	1,8	0,989091	2,8	0,999925
0,4	0,428392	0,95	0,820891	1,9	0,992790	2,9	0,999959
0,45	0,475482	1,0	0,842701	2,0	0,995322	3,0	0,999978
0,5	0,520500					∞	1,00000



Σχήμα 5.9: Διάγραμμα μεταβολής των συναρτήσεων $\text{erf}(x)$ και $\text{erfc}(x)$.



Σχήμα 5.10: Διαδοχικά στιγμιότυπα διασποράς ρύπου σε ένα ετερογενές μέσο (Από Wohnlich, 2005 με τροποποιήσεις).

Εφαρμογή 5.1 (από Fetter, 1994)

Το στράγγισμα μιας χωματερής σε αρχική συγκέντρωση χλωριόντων ίση με $C_0=725 \text{ mg/L}$ εισέρχεται σ' ένα υδροφόρο ορίζοντα που έχει συντελεστή υδροπερατότητας $k=3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, ενεργό πορώδες $S_v=23\%$ και υδραυλική κλίση $i=2 \cdot 10^{-3}$.

Αν ο συντελεστής $D^*=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ να υπολογισθεί η δυναμική διασπορικότητα (α_L), ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (D_L) σε απόσταση 15 m από την εισαγωγή του ρύπου στον υδροφόρο και η συγκέντρωση C του ρύπου μετά από χρόνο $t=1$ έτος.

Λύση: Υπολογίζω την πραγματική ταχύτητα με τον νόμο του Darcy: $v_x=(k \cdot i)/S_v$

Αντικαθιστώ και έχω $v_x=(3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} \times 2 \cdot 10^{-3})/0,23=2,6 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$.

Ο συντελεστής $\alpha_L=0,0175 \text{ L}^{1,46}$. Αντικαθιστώ και έχω $\alpha_L=0,0175 \text{ L}^{1,46}=0,91 \text{ m}$.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς αντικαθιστώ στη σχέση $D_L=(v_x \cdot \alpha_L)+D^*$ και έχω: $D_L=(2,6 \cdot 10^{-9} \text{ m/s} \times 0,91 \text{ m})+10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}=2,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

Αντικαθιστώ στη σχέση που δίνει τη συγκέντρωση για $t=1 \text{ year}=3.15 \cdot 10^7 \text{ s}$ και έχω:

$$C=(725/2) \times [\text{erfc}(1,24)+\exp(16,25) \times \text{erfc}(4,22)]$$

Επειδή $\text{erfc}(1,24)=0,083$ και για τιμές >3 η συνάρτηση erfc τείνει στο 0, προκύπτει ότι:

$$C=(725/2) \times 0,083=30 \text{ mg/L}.$$

Εφαρμογή 5.2 (από Domenico & Schwartz, 1998)

Σε μια στήλη πορώδους υλικού με μήκος 30 cm και ταχύτητα ροής του νερού $v_x=0,01$ cm/s εισάγεται ένας ρύπος που δεν προσροφάται. Ο λόγος C/C_o είναι 0,42 και 0,573 μετά από χρόνο $t_1=46,6$ min και $t_2=53,3$ min, αντίστοιχα. Να υπολογισθεί ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (D_L) και η διασπορικότητα (α_L).

Λύση: Η προσεγγιστική συνάρτηση έχει τη μορφή:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right]$$

$$\text{Έχω } 0,42 = 1/2 \operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t_1}{2\sqrt{D_L t_1}} \right) \text{ και } 0,84 = \operatorname{erfc} \left(\frac{30 - 28}{2\sqrt{D_L t_1}} \right)$$

$$\text{Από τον Πίνακα 5.3 προκύπτει η παράσταση } \frac{30 - 28}{2\sqrt{D_L (46,6 \times 60)}} = 0,14$$

Αντικαθιστώ και λύνω ως προς D_L και έχω $D_L=0,018$ cm²/s.
Για το δεύτερο ζεύγος τιμών έχω:

$$0,573 = 1/2 \operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t_2}{2\sqrt{D_L t_2}} \right) \text{ και } 1,146 = \operatorname{erfc} \left(\frac{30 - 32}{2\sqrt{D_L (53,3 \times 60)}} \right)$$

Αντικαθιστώ και έχω $D_L=0,018$ cm²/s.
Η διασπορικότητα (dispersivity) θεωρώντας ασήμαντη τη μοριακή διάχυση ισούται με $\alpha_L=D_L/v_x$ και είναι ίσος με $0,018/0,01=1,8$ cm.

Εφαρμογή 5.3

Δύο λίμνες που απέχουν 2000 m επικοινωνούν υδραυλικά μεταξύ τους. Η στάθμη στη μία λίμνη είναι στα +280 m και η στάθμη της άλλης στα +260 m. Η λίμνη με την υψηλότερη στάθμη ρυπαίνεται με μια ουσία, η αρχική συγκέντρωση της οποίας είναι $C_o=200$ mg/L. Αν η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα που συνδέει τις δύο λίμνες είναι $k=10^{-3}$ m/s και το ενεργό πορώδες $S_y=20\%$ να υπολογίσετε τον χρόνο που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση του ρύπου στη λίμνη με τη χαμηλότερη στάθμη να είναι η μισή της αρχικής.

Λύση: Επειδή η απόσταση των δύο λιμνών είναι μεγάλη για τη διάδοση του ρύπου ισχύει ο κάτωθι προσεγγιστικός τύπος:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right]$$

Για να είναι $C=C_o/2$ πρέπει η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος να είναι $\operatorname{erfc}(\chi)=1$ και συνεπώς $\operatorname{erf}(\chi)=0$. Από τον Πίνακα 5.3 προκύπτει ότι $\operatorname{erf}(\chi)=0$ ισχύει για $\chi=0$ δηλ. πρέπει $L-v_x t=0$ και άρα $t=L/v_x$.

Η ταχύτητα v_x υπολογίζεται από τον νόμο του Darcy:

$$v_x=(k \cdot i)/S_y, \text{ όπου } i \text{ η υδραυλική κλίση ίση με } i=dh/L=20/2000=10^{-2}.$$

Άρα $v_x=5 \cdot 10^{-5}$ m/s. Αντικαθιστώ και έχω $t=463$ ημέρες.

Εφαρμογή 5.4

Σ' ένα πορώδες υλικό στο οποίο η ταχύτητα ροής του νερού είναι 30 cm/h εισάγεται ένας ρύπος που δεν προσροφάται με αρχική συγκέντρωση C_0 . Αφού διανύσει απόσταση 1 m σε χρόνο $t \approx 3$ ώρες η συγκέντρωση C γίνεται ίση με $C_0/4$. Να υπολογισθεί ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (D_L).

Λύση: Η προσεγγιστική συνάρτηση έχει τη μορφή:

$$C = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right]$$

$$\text{Για να ισχύει } C=C_0/4 \text{ πρέπει } \operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} \right) = 0,5$$

$$\text{Από τον Πίνακα 5.3 προκύπτει } \frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_L t}} = 0,48.$$

$$\text{Αντικαθιστώ και λύνω ως προς } D_L \text{ και έχω } D_L = 36,2 \text{ cm}^2/\text{h} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Εφαρμογή 5.5

Η μέση ταχύτητα ροής του νερού σ' ένα πορώδες μέσο είναι $v_x = 10^{-5} \text{ m/s}$. Το πορώδες του μέσου είναι $S_y = 10\%$ και ο συντελεστής διάχυσης $D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Η συγκέντρωση C ενός ρύπου στην είσοδο, το μέσο και την έξοδο ενός κυβικού στοιχείου μήκους 1 m κατά τη διεύθυνση ροής είναι 1,2, 1,0, 0,8 mg/m³, αντίστοιχα. Να υπολογισθεί η μάζα του ρύπου που περνάει από το μέσο του στοιχείου λόγω μεταφοράς και λόγω διάχυσης.

Λύση: Η μάζα που περνάει κάθετα από μια διατομή λόγω μεταφοράς δίνεται από τη σχέση:

$$m = v_x A C S_y = 10^{-5} \text{ m/s} \cdot 1 \cdot 0,1 \cdot 1,0 \text{ mg/m}^3 = 10^{-6} \text{ mg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Η ποσότητα του ρύπου (F) που περνάει κάθετα, λόγω διάχυσης δίνεται από το νόμο του Fick: $F = -D (dC/dx) = -10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} (0,8-1,2 \text{ mg/m}^3) / 1 \text{ m} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.7.2. Διάδοση δραστικών ρύπων

Όταν ο ρυπαντής είναι ενεργός (μη συντηρητικός) αντιδρά με το υπόγειο νερό με αποτέλεσμα τη μείωση της μάζας του και η ταχύτητά του είναι μικρότερη από την ταχύτητα του υπόγειου νερού, προκαλώντας επιβράδυνση της ρύπανσης.

Όπως έχει προαναφερθεί, η επιφάνεια κυρίως των αργιλικών ορυκτών έχει ηλεκτρικά φορτία που οφείλεται στην ισόμορφη αντικατάσταση. Για την εξισορρόπηση του φορτίου προσροφώνται φορτισμένα άτομα (π.χ. φωσφορικά ιόντα). Η προσρόφηση μπορεί να είναι σχετικά ασθενής αν προκαλείται από δυνάμεις van der Waals ή ισχυρή αν αναπτυχθούν χημικοί δεσμοί μεταξύ της επιφάνειας του κόκκου και του ιόντος.

Τα αργιλικά ορυκτά είναι ισχυροί προσροφητές αν έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και σημαντικά ηλεκτρικά φορτία. Επειδή δε τα περισσότερα αργιλικά ορυκτά έχουν πλεόνασμα αρνητικού φορτίου στην επιφάνειά τους, ευνοείται η προσρόφηση κατιόντων.

Τα δισθενή κατιόντα προσροφώνται πιο εύκολα από ότι τα μονοσθενή ιόντα. Η προσρόφηση των ανιόντων μετάλλων (Se, Cr^{IV}) ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH. Μερικά γνωστά ανιόντα όπως HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ είναι πολύ μεγάλα για να προσροφηθούν.

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας από το έδαφος είναι ευθέως ανάλογη της χημικής δραστηριότητας αυτής. Η προσρόφηση μεταξύ των ρυπαντών και των αργιλικών ορυκτών των κόκκων του υδροφορέα γίνεται μέχρι ενός σημείου κορεσμού και όχι απεριόριστα.

Θεωρώντας: C= η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την επίτευξη ισορροπίας (g/L)

C*= η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που είναι προσροφημένη στη στερεά φάση, ανά μονάδα μάζας ξηρού εδάφους (g/g).

Ο λόγος C*/C ονομάζεται **συντελεστής κατανομής K_d** (distribution coefficient) και καθορίζει την κατανομή ενός ρυπαντή μεταξύ στερεάς (εδάφους) και υγρής φάσης. Εξαρτάται από το pH και την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων.

Αν K_d=0 ο ρυπαντής δεν αντιδρά με το υπόγειο νερό, κινείται με την ταχύτητα του υπόγειου νερού και δεν παρατηρείται επιβράδυνση της μετανάστευσης της ρύπανσης.

Όταν δεν γίνεται προσρόφηση π.χ. τα ιόντα Cl⁻, τότε K_d=0. Θεωρητικά μια χημική ουσία μπορεί να προσροφηθεί από τους κόκκους των ιζημάτων και K_d>0. Ακόμα και τα ιόντα Cl⁻ προσροφώνται σε ειδικές συνθήκες, κυρίως σε χαμηλό pH. Οι ρύποι που προσροφώνται εύκολα είναι τα βαρέα μέταλλα και οι οργανικές ουσίες.

Η γραφική παράσταση της συνάρτησης C*=f(C) ονομάζεται **ισόθερμη προσρόφησης**.

Η πλέον απλή και ευρύτατα χρησιμοποιούμενη είναι η γραμμική ισόθερμη ισορροπίας του **Freundlich**. Αν η συσχέτιση προσρόφησης παρασταθεί σε ένα λογαριθμικό χαρτί τότε προκύπτει ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας δίνει τον συντελεστή κατανομής.

Μια δεύτερη ισόθερμη μπορεί να προκύψει αν γίνει το διάγραμμα C/C* versus C σε αριθμητικό χαρτί και ονομάζεται ισόθερμη του **Langmuir**, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για κατιόντα και για ανιόντα.

Η τιμή του συντελεστή κατανομής K_d μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του **παράγοντα επιβράδυνσης R_f** (retardation factor) με βάση τις κάτωθι σχέσεις:

$$R_f = 1 + (\rho_b K_d) / n \quad (\text{Fetter, 1994})$$

$$\text{ή} \quad R_f = 1 + [(1-n) / n] \rho_b K_d \quad (\text{Domenico \& Schwartz, 1998})$$

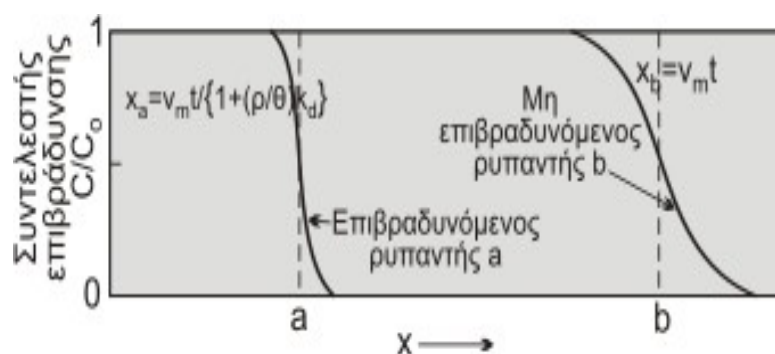
όπου: ρ_b είναι η πυκνότητα του ξηρού εδάφους (1,6-2,2 g/cm³) και n το πορώδες.

Ο παράγοντας ή συντελεστής επιβράδυνσης ($R_f \geq 1$) εκφράζει το λόγο της ολικής συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας (ρυπαντής) που έχει προσροφηθεί στη στερεά φάση (έδαφος) προς τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην κινούμενη υγρή φάση (Σχ. 5.11).

Στην περίπτωση μεταφοράς μάζας με προσρόφηση η εξίσωση των Ogata-Banks έχει την κάτωθι μορφή:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{R_f \partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{R_f \partial x}$$

όπου R_f είναι ο παράγοντας επιβράδυνσης και οι άλλοι όροι έχουν αναλυθεί νωρίτερα.



Σχήμα 5.11: Επιβράδυνση μετανάστευσης ρύπου, λόγω προσρόφησης (Freeze-Cherry, 1979).

Αν η διαλυμένη ουσία αντιδρά με το υπόγειο νερό, κινείται με μικρότερη ταχύτητα, ο ρυθμός της οποίας καθορίζεται από την **εξίσωση επιβράδυνσης**:

$$v_c = v_w / R_f$$

όπου: v_c είναι η μέση ταχύτητα του ρυπαντή, v_w είναι η μέση γραμμική ταχύτητα του υπόγειου νερού και R_f είναι ο παράγοντας επιβράδυνσης.

Όταν λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις κατά τη μετανάστευση του ρύπου, η μονοδιάστατη εξίσωση διάδοσης σε ισότροπο μέσο παίρνει την κάτωθι μορφή:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \pm \frac{m}{S_y}$$

όπου m = η μάζα που παράγεται ή καταναλώνεται στη μονάδα του όγκου και του χρόνου,

S_y = το ενεργό πορώδες, ενώ τα υπόλοιπα σύμβολα έχουν καθορισθεί προηγούμενα.

Η εξίσωση της επιβράδυνσης προβλέπει τη θέση του μετώπου ενός ρυπαντή και ο λόγος v_c/v_w εκφράζει πόσες φορές κινείται το υπόγειο νερό σχετικά με τον προσροφούμενο ρυπαντή (Domenico & Schwartz, 1998), το αντίστροφο δηλ. του παράγοντα επιβράδυνσης εκφράζει την ταχύτητα μετανάστευσης του μετώπου της ρύπανσης.

Οι διάφορες ουσίες παρουσιάζουν διαφορετικό βαθμό προσρόφησης από τα εδαφικά υλικά. Ο ρυπαντής που δεν αντιδρά με το νερό κινείται με την ταχύτητα ροής και προηγείται των ρυπαντών που προσροφώνται.

Η επιβράδυνση του μετώπου ρύπανσης εξαρτάται από την ταχύτητα του υπόγειου νερού, το πορώδες, την πυκνότητα και τον συντελεστή κατανομής K_d . Η επιβράδυνση της ρύπανσης για χαμηλές συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερη από υψηλές συγκεντρώσεις. Με άλλα λόγια οι χαμηλές συγκεντρώσεις κινούνται αργότερα από τις υψηλές συγκεντρώσεις.

Εφαρμογή 5.5

Η ταχύτητα του υπόγειου νερού είναι 15 cm/day. Ποια είναι η ταχύτητα μεταφοράς ενός οργανικού ρύπου που έχει συντελεστή κατανομής $K_d=6,6$ mL/g, σε ένα μέσο με πυκνότητα ξηρού εδάφους $\rho_b=2,65$ g/cm³ και πορώδες $n=0,35$.

Λύση: Χρησιμοποιώ την εξίσωση επιβράδυνσης: $v_c=v_w/R_f$ με $R_f=1+[(1-n)/n] \rho_b K_d$
Υπολογίζω τον παράγοντα $R_f=1+[(1-0,35)/0,35] \times 2,65 \times 6,6=33,48$
Από τη σχέση $v_c=v_w/R_f$ έχω $v_c=15/33,48=0,45$ cm/day.

Εφαρμογή 5.6

Ποια είναι η σχετική ταχύτητα v_c/v_w ενός μετώπου ρύπανσης σε ένα διαφασικό σύστημα διαλυμένης ουσίας-εδάφους, που έχει συντελεστή κατανομής $K_d=23$ mL/g, πυκνότητα ξηρού εδάφους $\rho_b=2,12$ g/cm³ και πορώδες $n=0,2$;

Λύση: Χρησιμοποιώ τη σχέση: $v_c=v_w/R_f$ με $R_f=1+[(1-n)/n] \rho_b K_d$
Υπολογίζω τον παράγοντα $R_f=1+[(1-0,2)/0,2] \times 2,12 \times 23=196,04$
Τελικά προκύπτει $v_c/v_w=0,005$.

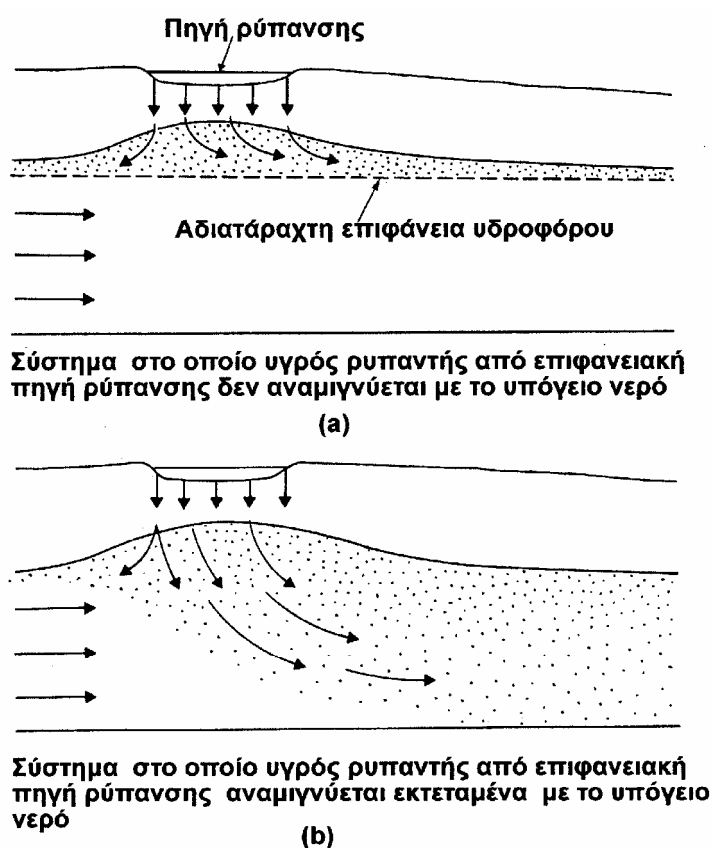
5.8. Διάδοση μη αναμειξιμων ρύπων

Οι μη αναμειξιμοί ρύποι με το νερό διακρίνονται στους:

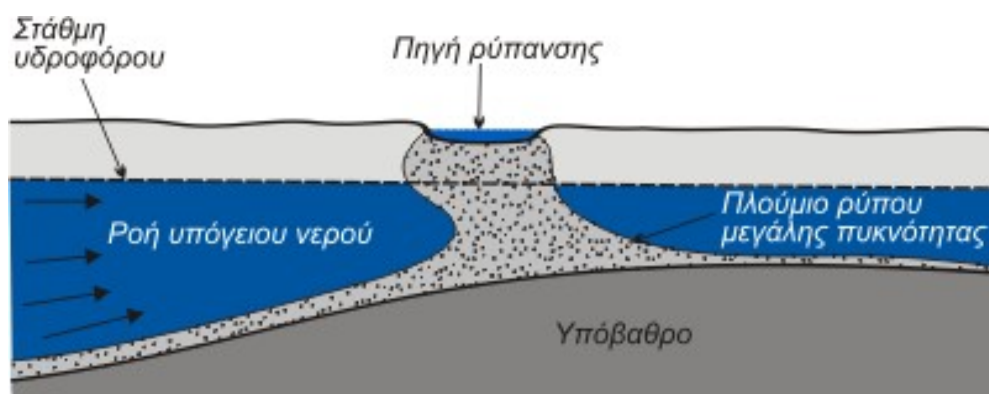
- DNAPLs, που έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτό και στους
- LNAPLs που έχουν μικρότερη πυκνότητα από το νερό (υγρά καύσιμα: πετρέλαιο, βενζίνη, κηροζίνη).

Γενικά υπάρχουν δύο μοντέλα, που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές συμπεριφορές κατά την κίνηση του ρύπου προς το υπόγειο νερό. Τα μοντέλα αυτά είναι το μοντέλο μηδενικής και πλήρους ανάμειξης (Σχ. 5.12).

Στην ακόρεστη ζώνη επικρατεί η κατακόρυφη κίνηση και ο ρύπος μεταφέρεται από το κατεισδύον νερό στο υπέδαφος. Οι ρύποι με μεγαλύτερη πυκνότητα από το νερό (DNAPL) κινούνται κατακόρυφα και στην κορεσμένη ζώνη μέχρι το στεγανό υπόβαθρο. Στη συνέχεια επεκτείνονται πλευρικά με μοριακή διάχυση, ακολουθώντας την κλίση του υποβάθρου (Σχ. 5.13).



Σχήμα 5.12: Δύο μοντέλα ανάμιξης υπόγειου νερού με υγρό ρυπαντή που προέρχεται από επιφανειακή πηγή ρύπανσης: (a) μοντέλο μηδενικής ανάμιξης και (b) μοντέλο πλήρους ανάμιξης (Tchobanoglous & Schroeder, 1985, από Καλλέργη, 2000).



Σχήμα 5.13: Πλούμιο ρύπου μεγάλης πυκνότητας (Tchobanoglous-Schroeder, 1985).

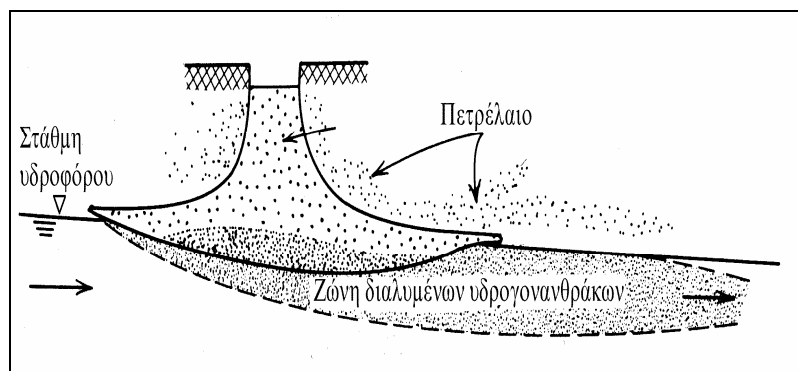
Αντίθετα οι ρύποι με μικρότερη πυκνότητα από το νερό (LNAPL) κινούνται κατακόρυφα στην ακόρεστη ζώνη και θα εισέλθουν στην κορεσμένη ζώνη, μόνο όταν το βάρος τους υπερβεί την τριχοειδή πίεση.

Στην περίπτωση μη αναμειξιμων υγρών π.χ. πετρέλαιο, η μετανάστευση από επιφανειακή πηγή ρύπανσης γίνεται κατακόρυφα, εξ' ολοκλήρου στην ακόρεστη ζώνη, ακολουθώντας το μοντέλο της μηδενικής ανάμειξης (Σχ. 5.14). Στη στάθμη του υπόγειου νερού σταματά

η καθοδική κίνηση. Η πλευρική εξάπλωση λαμβάνει χώρα μέχρι ότου κάποιο τμήμα της ακόρεστης ζώνης κορεσθεί και αποκατασταθεί ισορροπία.

Ο εδαφικός όγκος (V) που απαιτείται για την ακινητοποίηση κάποιου όγκου πετρελαίου (V_p) ισούται με: $V = V_p / nS_o$

όπου: n =το πορώδες και S_o = ο υπολειμματικός κορεσμός που εκφράζει τον κορεσμό κάτω από τον οποίο το πετρέλαιο δεν μπορεί να κινηθεί στο πορώδες του πετρώματος.



Σχήμα 5.14: Πλούμιο ρύπου μικρής πυκνότητας (Καλλέργης, 2000).

Εφαρμογή 5.7

Ποια είναι η επιφάνεια ρύπανσης ενός υδροφορέα με πορώδες $n=0,25$ που ρυπάνθηκε από υγρά καύσιμα συνολικού όγκου 30 m^3 σε βάθος $D=2 \text{ m}$; Ο υπολειμματικός κορεσμός είναι $S_o=12\%$.

Λύση: Χρησιμοποιώ τη σχέση: $V = V_p / nS_o$

Αντικαθιστώ και έχω $V = 30 \text{ m}^3 / (0,25 \cdot 0,12) = 1000 \text{ m}^3$

Η επιφάνεια A υπολογίζεται από τη σχέση: $A = V/D = 1000 \text{ m}^3 / 2 \text{ m} = 500 \text{ m}^2$.

5.9. Εξασθένηση της ρύπανσης

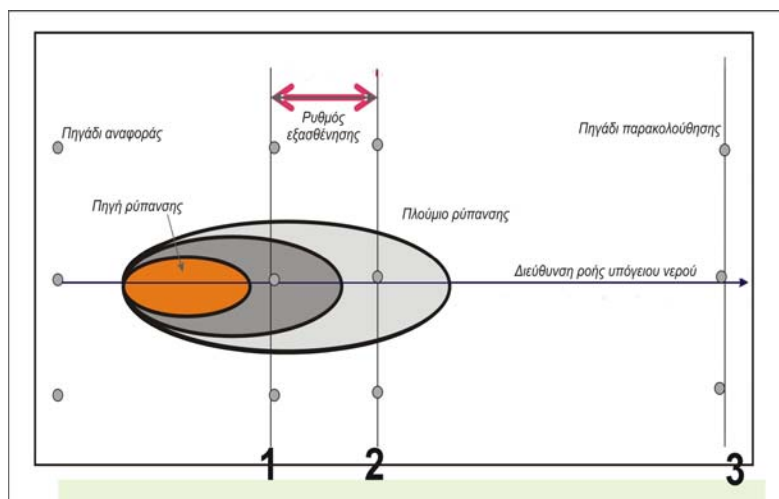
Λόγω της μεγάλης ικανότητας αυτοκαθαρισμού του εδάφους και λόγω μιας σειράς διαδικασιών στην ακόρεστη ζώνη παρατηρείται μείωση του ρυπαντικού φορτίου και αναγέννηση του ρυπασμένου νερού. Το σύνολο των διαδικασιών αυτών συνιστά την ικανότητα εξασθένησης του ρυπαντικού φορτίου.

Στην ακόρεστη ζώνη υπάρχει περίσσεια οργανικής ύλης και οξυγόνου και παρατηρούνται κυρίως αερόβιες αντιδράσεις με αποτέλεσμα τη μείωση του BOD, τη μετατροπή του αζώτου και της αμμωνίας σε νιτρικά ιόντα με τη δράση βακτηρίων.

Η ακόρεστη ζώνη φιλτράρει επίσης το νερό, λόγω της βραδείας κίνησης που έχει στη ζώνη αυτή και απομακρύνει τα βακτήρια και τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Τα μικρά σε μέγεθος βακτήρια προσροφώνται σε αργιλικά ορυκτά, σε οργανικές ουσίες και σε ιόντα του εδάφους. Ο χρόνος επιβίωσης των βακτηρίων στο έδαφος κυμαίνεται από

μερικές εβδομάδες έως μερικούς μήνες, ενώ οι ιοί του εντέρου ζουν από 1-6 μήνες. Το έδαφος που αποτελεί το ανώτερο στρώμα της ακόρεστης ζώνης εμφανίζει αυξημένη βιολογική δραστηριότητα που συμβάλλει στη μείωση της ρύπανσης.

Ο ρυθμός εξασθένησης της ρύπανσης κατά τη μετανάστευση αυτής στην κορεσμένη ζώνη εκφράζει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου στη μονάδα του χρόνου (Σχ. 5.15) και εξαρτάται από το είδος του ρύπου και τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του υδροφορέα.



Σχήμα 5.15: Επέκταση του πλούμιου ρύπανσης στην κορεσμένη ζώνη (Wohnlich, 2005 με τροποποιήσεις).

Τα νιτρικά όταν φθάσουν στην κορεσμένη ζώνη κινούνται με το υπόγειο νερό, χωρίς να υφίστανται εξασθένηση.

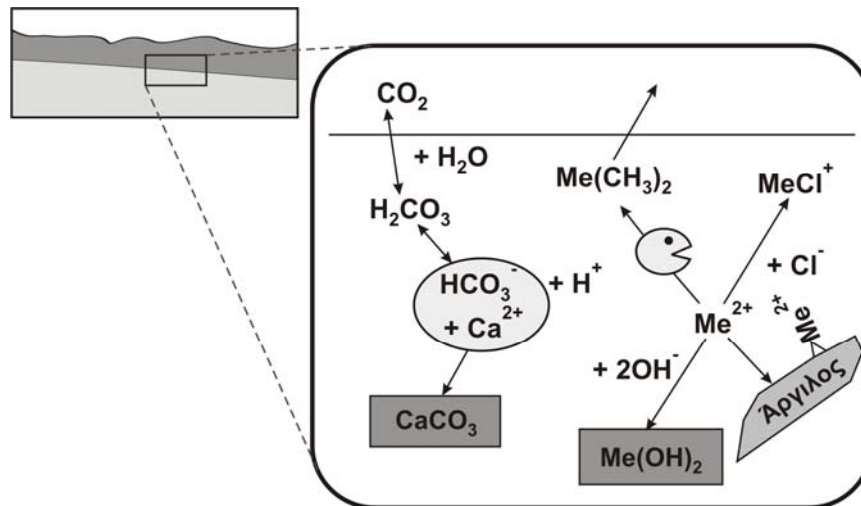
Τα κυανίδια μπορεί να αποδομηθούν υπό αερόβιες συνθήκες σε αμμωνία, άζωτο ή νιτρικά άλατα.

Τα φωσφορικά προσροφώνται και κατακρημνίζονται κατά την κίνησή τους στην ακόρεστη ζώνη μαζί με ιόντα Ca, Fe, Al.

Τα μεταλλικά ιόντα δεσμεύονται στα αργιλικά ορυκτά, τα υδροξείδια και το οργανικό υλικό (Σχ. 5.16). Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί εξασθένησης των κυριότερων ρυπαντών στο φυσικό περιβάλλον.

Αποδόμηση των οργανικών ουσιών γίνεται σε αερόβιες συνθήκες στα όρια των πλουμιών ρύπανσης. Επίσης οι μικροβιακοί οργανισμοί των υπόγειων νερών έχουν τη δυνατότητα δέσμευσης ανόργανων στοιχείων (N, C, P, S) και ορισμένων ιχνοστοιχείων για τη σύνθεση των κυττάρων τους (Αντωνόπουλος, 2001).

Η ύπαρξη ακόρεστης ζώνης, πάχους μερικών μέτρων, αποτελούμενη από λεπτόκοκκα έως μεσόκοκκα υλικά προστατεύει ικανοποιητικά τους υδροφόρους από τη μόλυνση.



Σχήμα 5.16: Αντιδράσεις μετάλλων στο έδαφος (Wohnlich 2005, με τροποποιήσεις).

Συνοψίζοντας τα ανωτέρω οι κυριότεροι **μηχανισμοί εξασθένησης της ρύπανσης** είναι:

- Η προσρόφηση

Κατά την προσρόφηση (βλ. αναλυτικά στην παράγραφο 5.6) ο ρύπος ενσωματώνεται πάνω στην επιφάνεια του εδαφικού κόκκου της ακόρεστης ζώνης. Η χημική ρόφηση συμβαίνει όταν ο ρύπος ενσωματώνεται στα αργιλικά ορυκτά ή σε ίζημα με χημική αντίδραση. Η προσρόφηση αποτελεί τον σημαντικότερο μηχανισμό εξασθένησης του ρυπαντικού φορτίου. Όλοι οι ρύποι έχουν την ικανότητα να προσροφώνται, εκτός των ιόντων Cl^- και σε μικρότερο βαθμό των NO_3^- και SO_4^{2-} .

- Η αραιώση

Οι ρύποι κινούμενοι στο πορώδες μέσο, λόγω της υδροδυναμικής διασποράς, αραιώνονται με συνέπεια τη μείωση της συγκέντρωσής τους με βάση την απόσταση που διανύει ο ρύπος.

- Η διήθηση

Παίζει σημαντικό ρόλο στην ακόρεστη ζώνη απ' όπου περνούν οι ρύποι προς τους υποκείμενους υδροφόρους ορίζοντες, απομακρύνοντας τα αιωρούμενα υλικά.

- Βιολογικές αντιδράσεις

Περιλαμβάνουν μικροβιακές διασπάσεις με αποτέλεσμα την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, κυτταρικές συνθέσεις, οργανικές αποικοδομήσεις κ.λπ. Η μικροβιολογική δράση είναι πιο ενεργή στην εδαφική ζώνη και στο επίπεδο της στάθμης του υπόγειου νερού (Σχ. 5.14). Η μείωση του BOD γίνεται πιο γρήγορα σε αερόβιες συνθήκες. Οι οργανικοί ρυπαντές κατά την κίνηση στο υπέδαφος υφίστανται βραδεία ή ταχεία αποδόμηση με αποτέλεσμα την εξασθένηση της ρύπανσης.

Πίνακας 5.5: Μηχανισμοί εξασθένησης των ρυπαντών στο έδαφος (Καλλέργης, 2000).

a/a	Ρυπαντής	Κύριοι μηχανισμοί εξασθένησης της ρύπανσης
1	Al	- pH≥7 Καθίζηση με τη μορφή οξειδίων, υδροξειδίων και πυριτικών αλάτων - pH<7 είναι ευδιάλυτο. Χαμηλής γενικώς κινητικότητας στις αργίλους.
2	NH ₄	Κατιοντική ανταλλαγή, νίτρωση σε νιτρικά ή/και οργανικό άζωτο σε pH~8,5 και αντίστροφα απονίτρωση. Μέτρια κινητικότητα σε αργιλικά εδάφη.
3	As	Καθίζηση-προσρόφηση. Σε αερόβιο περιβάλλον αντιδρά με Fe, Ca, Al και δημιουργεί δυσδιάλυτες αρσενικούχες ενώσεις. Σε συνθήκες κορεσμού, η αναγμένη μορφή του είναι πιο ευδιάλυτη και ευκίνητη από τις αρσενικούχες ενώσεις. Η αφαίρεση από το στράγγισμα μεγιστοποιείται σε pH=4-6 με την προσθήκη ασβέστου, ενώ σε pH=7 η αφαίρεση (προσρόφηση) της αναγμένης μορφής είναι ευθέως ανάλογη με την προστιθέμενη ποσότητα της ασβέστου. Σε pH=7: Προσρόφηση ανηγμένου As ανάλογη της χρησιμοποιούμενης ποσότητας ασβέστου. Σε pH=4-6: Μέγιστη απομάκρυνση οξειδωμένου As. Απομάκρυνση As αυξάνει από pH=3 σε pH=3-9. Προσρόφηση από μοντοριλονίτη διπλάσια εκείνης από καολινίτη.
4	Ba	Προσρόφηση, ιοντοανταλλαγή, καθίζηση. Με παρουσία ασβέστου καθιζάνει ως BaCO ₃ . Χαμηλή κινητικότητα σε αργιλικά εδάφη.
5	Be	Καθίζηση, κατιοντική ανταλλαγή ιδιαίτερα με μοντοριλονίτες και ιλλίτες. Λόγω υδρόλυσης είναι πολύ ευκίνητο σε υψηλό και χαμηλό pH. Χαμηλή κινητικότητα στις αργίλους.
6	B	Προσρόφηση-καθίζηση ανάλογα με την παρουσία Al και Fe ³⁺ . Μεγάλη κινητικότητα στις αργίλους.
7	Cd	Καθίζηση-προσρόφηση. Συνήθως οι ενώσεις του (όπως και των Zn, Hg, Pb) υδrolούνται στο σύνηθες pH του εδάφους. Η ακινητοποίησή του αυξάνει από pH=6 σε pH=8. Η δημιουργία «φραγμού» από CaCO ₃ ανάμεσα στην υπόβαση της χωματερής και το έδαφος αυξάνει την ακινητοποίηση του Cd. Μέτρια κινητικότητα στα αργιλικά εδάφη.
8	Ca	Καθίζηση, κατιοντική ανταλλαγή. Απελευθερώνεται από τα αργιλικά εδάφη λόγω ιοντοανταλλαγής. Υψηλή κινητικότητα στα αργιλικά εδάφη.
9	COD	Βιολογικός μετασχηματισμός σε μεθάνιο και SO ₂ . Σχετικά ευκίνητο σε αργιλικό έδαφος. Στους ΧΥΤΑ η αποσύνθεσή του γίνεται αναερόβια. Έντονη μικροβιακή δραστηριότητα σε περιβάλλον με pH~7, επάρκεια θρεπτικών και διαλυμένου οξυγόνου, απορρόφηση και ιοντοανταλλαγή ευνοούν την εξασθένηση.
10	Cl	Αραιώση μόνον. Υψηλή κινητικότητα σε όλα τα εδάφη και υπό όλες τις συνθήκες.
11	Cr	Καθίζηση, ιοντοανταλλαγή και προσρόφηση. Το Cr ³⁺ (κατιοντικό) εξασθενεί σημαντικά στο έδαφος. Σε pH<4 προσρόφηση από καολινίτη και μοντοριλονίτη. Σε pH>6 καθιζάνει ως οξείδιο, CrS ή Cr ₂ (CO ₃) ₃ . Η εξασθένηση Cr ⁶⁺ (ανιοντικό) συνδέεται με την παρουσία οξειδίων του Fe, Mn και αργίλου. Ο μοντοριλονίτης προσροφά περισσότερο το Cr ⁶⁺ από τον ιλλίτη. Στα αργιλικά εδάφη το Cr ³⁺ ακινητοποιείται, ενώ το Cr ⁶⁺ είναι πολύ ευκίνητο.
12	Cu	Προσρόφηση, ιοντοανταλλαγή και χημική καθίζηση, ελεγχόμενες τιμές pH του εδάφους. Η εξασθένηση είναι συνάρτηση του τύπου του εδάφους. Είναι μεγαλύτερη στο μοντοριλονίτη από όσο στον καολινίτη. Επιτυγχάνεται ακινητοποίηση με κολλοειδή υλικά, άσβεστο, ένυδρα οξείδια του Fe και Mn, υψηλή περιεκτικότητα αργίλου σε ουδέτερο και οργανικών.
13	Κυανιούχα	Μόνον η προσρόφηση ανάλογα με το pH. Είναι πολύ ευκίνητα στα αργιλικά εδάφη.
14	F	Ανιοντική ανταλλαγή. Υψηλή κινητικότητα σε αργιλικά εδάφη. Η διαλυτότητα του αυξάνει τόσο στα όξινα όσο και στα αλκαλικά εδάφη.
15	Fe	Καθίζηση, κατιοντική ανταλλαγή, προσρόφηση, βιολογική δέσμευση. Σε ουδέτερο pH η διαλυτότητα Fe ²⁺ 100-πλασιάζεται για κάθε μονάδα μείωσης του pH. Οι ενώσεις του Fe ²⁺ (αναερόβια περιβάλλοντα) είναι πιο ευκίνητες σε αντίθεση με εκείνες του Fe ³⁺ (οξειδωτικό περιβάλλον). Συχνά το πλούμιο αποτελείται κυρίως από μια ζώνη όπου η διαλυτότητα του Fe ²⁺ ξεπερνά τα όρια ποσιμότητας, έχει ουδέτερο pH και ελαφρά αναγωγικές συνθήκες. Η υψηλή συγκέντρωση Fe στο υπόγειο νερό κοντά στις χωματερές οφείλεται στη μετανάστευση κυρίως της αναγωγικής ζώνης και όχι ιόντων Fe από τη χωματερή.
16	Mg	Κατιοντική ανταλλαγή-καθίζηση. Μέτρια απομάκρυνση στα αργιλικά εδάφη. Σχηματίζει MgCO ₃ (ίζημα) σε pH≤7.
17	Pb	Προσρόφηση, κατιοντική ανταλλαγή, καθίζηση. Η εξασθένησή του στα αργιλικά εδάφη

		αυξάνει καθώς το pH ξεπερνά το 5. Η απομάκρυνσή του από τον μοντμοριλονίτη ξεπερνά εκείνη από τον καολινίτη. Η καθίζηση που αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης του Pb εξαρτάται από τη σχέση pH-Eh στο έδαφος. Οργανικά, άργιλοι και άσβεστος διευκολύνουν την απομάκρυνσή του ιδιαίτερα σε pH>5-6. Μικρή κινητικότητα σε αργιλικά εδάφη.
18	Mn	Καθίζηση-κατιοντική ανταλλαγή. Σε συνθήκες εναλλαγής, διαβροχής και ξήρανσης η απορρόφησή του είναι υψηλή από τον μοντμοριλονίτη, μέτρια από τον ιλλίτη και χαμηλή από τον καολινίτη. Η κινητικότητα του στα αργιλικά εδάφη είναι υψηλή, η οποία μειώνεται σε αλκαλικό pH, και με την παρουσία ανιόντων όπως τα σουλφίδια και τα ανθρακικά, τα οργανικά μεταλλικά υδροξείδια και άσβεστος.
19	Hg	Προσρόφηση, καθίζηση, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που οδηγούν σε εξαέρωση. Στο στράγγισμα συνήθως απαντά ως HgCl ₂ . Η προσρόφηση του Hg διευκολύνεται από την παρουσία οργανικών, αργίλων και οξειδίων του Fe. Ο μέγιστος βαθμός απομάκρυνσής του γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Γενικά πάντως είναι πολύ κινητικός στο έδαφος.
20	Ni	Ρόφηση, καθίζηση. Απομακρύνεται πιο εύκολα σε αλκαλικό περιβάλλον, με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων υδροξειδίων των μετάλλων και άσβεστου. Η κινητικότητά του είναι μέτρια στα αργιλικά εδάφη.
21	NO ₃	Βιολογικός μετασχηματισμός (απονίτρωση) σε αναγωγικό περιβάλλον και με παρουσία άνθρακα. Η απονίτρωση αρχίζει σε pH=7 και Eh=+225mV. Πολύ ευκίνητο στο έδαφος.
22	PCB _s	Προσρόφηση και βιοδιάσπαση. Η προσρόφηση μεγαλώνει όσο μικραίνει η κοκκομετρία. Η κινητικότητά τους στα αργιλικά εδάφη είναι από μέτρια έως υψηλή.
23	K	Καθίζηση, κατιοντική ανταλλαγή. Εξουδετερώνεται εύκολα στα αργιλικά εδάφη, ιδιαίτερα όταν επικρατεί ο ιλλίτης και σε περιβάλλον ουδέτερο ή αλκαλικό. Μετρία κινητικότητα στα αργιλικά εδάφη.
24	Se	Προσρόφηση, ανιοντική ανταλλαγή. Η προσρόφηση από το μοντμοριλονίτη είναι διπλάσια έως τριπλάσια από εκείνη από τον καολινίτη. Η απομάκρυνσή του βελτιώνεται όταν το pH πέσει στο 2-4, αλλά όχι <4. Μέτρια κινητικότητα στα αργιλικά εδάφη.
26	Na	Κατιοντική ανταλλαγή. Μικρές συγκεντρώσεις ιόντων, μετακινούνται στο έδαφος χωρίς να απομακρύνονται.
27	SO ₄	Ανιοντική ανταλλαγή. Έχει αναφερθεί και προσρόφηση από αργίλους, οργανικά και από υδροξείδια του Al και Fe. Υψηλή κινητικότητα στο έδαφος. Σε pH=7 η αναγωγή τους λαβαίνει χώρα σε Eh=150 mV. Με απουσία Fe δημιουργείται H ₂ S.
28	Ιοί	Μικρή κινητικότητα στο έδαφος. Η απομάκρυνσή τους γίνεται κυρίως στα πρώτα μέτρα της ακόρεστης ζώνης, ιδιαίτερα όταν το έδαφος είναι αργιλικό, το pH είναι μικρό, και με παρουσία κατιόντων.
29	Πτητικές οργανικές ενώσεις	Βιολογική δέσμευση και αραίωση πάντως σε μικρή έκταση.
30	Zn	Προσρόφηση-κατιοντική ανταλλαγή ελεγχόμενες από το pH. Υψηλή απομάκρυνση σε pH=6-8, αν το έδαφος είναι αργιλικό, πλούσια σε οργανικά ή μεταλλικά υδροξείδια. Γενικώς η κινητικότητά του είναι μικρή σε αργιλικό περιβάλλον.

- Χημικές αντιδράσεις

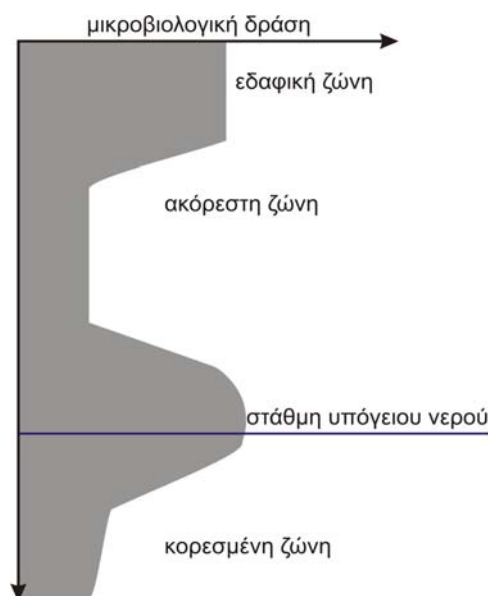
Λαμβάνουν χώρα και στην ακόρεστη και στην κορεσμένη ζώνη και περιλαμβάνουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, εξουδετερώσεις, ιοντοανταλλαγή, οργανικές αντιδράσεις, διάλυση αερίων, καθίζηση.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής περιλαμβάνουν οξειδώσεις σιδήρου, μαγγανίου, σουλφιδίων, νίτρωση και απονίτρωση, αναγωγή Fe³⁺, θείου, μεθανογένεση κ.ά και ελέγχονται από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh).

Κατά την κατιοανταλλαγή (βλ. παράγραφο 5.6) τα κατίοντα δεσμεύονται από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Τα

ανιόντα είναι δυνατόν να δεσμευτούν με την ίδια διαδικασία, αλλά σε θετικά φορτισμένες περιοχές των οξειδίων Fe και Al, καθώς και στις ακραίες επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών.

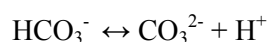
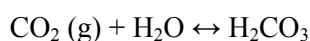
Στους Πίνακες 5.6 και 5.7 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις που γίνονται στην ακόρεστη και την κορεσμένη ζώνη.



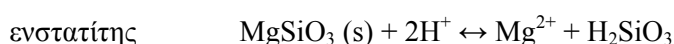
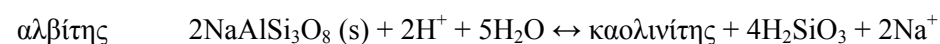
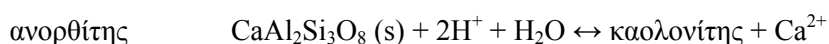
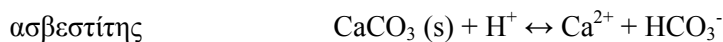
Σχήμα 5.14: Μικροβιολογική δράση σε σχέση με το βάθος (Wohnlich, 2005 με τροποποιήσεις).

Πίν. 5.6: Χημικές αντιδράσεις στην ακόρεστη ζώνη (Domenico & Schwartz, 1998).

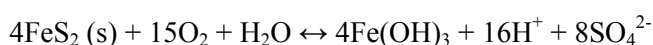
1) Διάλυση αερίων



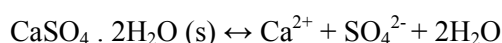
2) Αντιδράσεις ασθενούς οξέος-ισχυρής βάσης



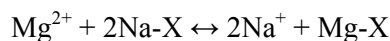
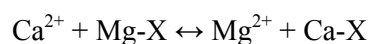
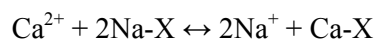
3) Οξείδωση σουλφιδίων



4) Διάλυση γύψου



5) Κατιοανταλλαγή

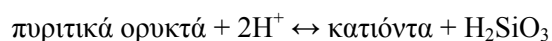


Όπου Na-X είναι το απορροφημένο Na στα αργιλικά ορυκτά.

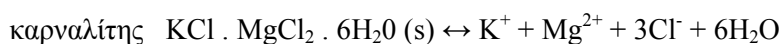
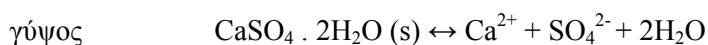
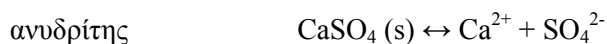
6) Οργανικές αντιδράσεις

Πίν. 5.7: Χημικές αντιδράσεις στην κορεσμένη ζώνη (Domenico & Schwartz, 1998).

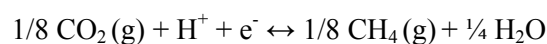
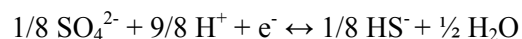
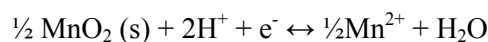
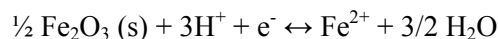
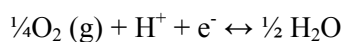
1) Αντιδράσεις ασθενούς οξέος-ισχυρής βάσης



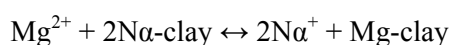
2) Διάλυση αλάτων



3) Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής



4) Κατιοανταλλαγή



5) Φωτοχημικές αντιδράσεις

Επιταχύνονται από την ηλιακή ακτινοβολία και συμβάλλουν στη διάσπαση πολλών οργανικών ενώσεων, όταν βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια σωμάτων νερού (λίμνες, ποταμοί). Τα συνθετικά πολυμερή (πλαστικά) διασπώνται με υπεριώδη ακτινοβολία.

Λόγω των ανωτέρω διαδικασιών ο ρυπαντής υφίσταται μετασχηματισμούς που μειώνουν τη συγκέντρωσή του, μέχρι και πλήρους εξαφάνισης. Ο ρυθμός εξασθένησης εξαρτάται από το είδος του ρύπου και τις τοπικές υδρογεωλογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες.

5.10. Μαθηματικά μοντέλα υδάτινης ρύπανσης

Η εφαρμογή μαθηματικών μοντέλων για την επίλυση προβλημάτων ρύπανσης των υπόγειων νερών περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Sun, 1995, Αντωνόπουλος, 2001):

- Προσδιορισμός του σκοπού και των έργων μελέτης

Ανάλυση και πρόβλεψη της τάσης ρύπανσης του νερού που προμηθεύει οικισμούς, εκτίμηση των επιπτώσεων από εκροές λυμάτων, μελέτη της υδραυλικής επικοινωνίας μεταξύ επιφανειακών και υπόγειων νερών, καθώς και επικοινωνία με γειτονικούς υδροφορείς, εκτίμηση της ρύπανσης από γεωργοκτηνοτροφικές δραστηριότητες, διερεύνηση της πιθανής διείσδυσης θαλασσινού νερού, διερεύνηση της επίδρασης του τεχνητού εμπλουτισμού στην ποιότητα των υπόγειων νερών, προσδιορισμός της μέγιστης επιτρεπόμενης παροχής άντλησης για την αποφυγή της υποβάθμισης της ποιότητας, καθορισμός των ρυπασμένων περιοχών.

- Συλλογή στοιχείων υπαίθρου

Συγκέντρωση στοιχείων που αφορούν τη γεωλογία, την υδρογεωλογία, τη γεωμετρία των υδροφορέων, τις παροχές αντλήσεων ή εμπλουτισμού, τη σχέση επιφανειακών και υπόγειων νερών, τις οριακές και αρχικές συνθήκες, τις πηγές ρύπανσης, την πιεζομετρία, τις υδραυλικές παραμέτρους κ.λπ. Επίσης γίνεται δειγματοληψία για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας διαφόρων στοιχείων στο υπόγειο νερό.

- Επιλογή του μοντέλου

Επιλογή του μοντέλου και των παραμέτρων ποιότητας που θα εξετασθούν ανάλογα με τις μετρήσεις υπαίθρου και τον επιθυμητό βαθμό πολυπλοκότητας.

- Ρύθμιση του μοντέλου

Η ταυτόχρονη ρύθμιση του υδραυλικού μοντέλου και του μοντέλου ποιότητας δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

Με τη διαδικασία δοκιμής-λάθους (trial and error) τροποποιούνται οι παράμετροι, ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική σύγκλιση.

- Πρόβλεψη και έλεγχος

Με το κατάλληλο μοντέλο γίνεται πρόβλεψη για την τάση ρύπανσης και να συγκριθούν τα αποτελέσματα μεταξύ διαφορετικών σεναρίων αποκατάστασης και ελέγχου.

Το πακέτο MT3D της εταιρείας Papadopoulos & Associates, Inc. χρησιμοποιείται ευρύτατα για την προσομοίωση της διασποράς ρύπων. Στηρίζεται στην αριθμητική επίλυση της μερικής διαφορικής εξίσωσης, που περιγράφει τη διασπορά ρύπων στα υπόγεια νερά, λαμβάνοντας υπόψη όλους τους πιθανούς μηχανισμούς (διασπορά, διάχυση, χημικές διαδικασίες απορρόφησης κ.λπ.).

Το MT3D χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα του υδραυλικού μοντέλου, ως στοιχεία εισόδου για την επίλυση του μοντέλου διασποράς ρύπων. Είναι γραμμένο σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran, πεπερασμένων διαφορών με επίλυση των εξισώσεων στο κέντρο των κυψελίδων (block centered). Τα προγράμματα MT3D και MODFLOW συντονίζονται από το κεντρικό πρόγραμμα κάθε πακέτου.

Το MT3D έχει τη δυνατότητα προσομοίωσης ενός ιόντος κάθε φορά. Συνήθως χρησιμοποιείται το ιόν του χλωρίου (Cl^-). Το ιόν του χλωρίου είναι συντηρητικό ιόν και για το λόγο αυτό η ταχύτητα κίνησής του ταυτίζεται με την ταχύτητα κίνησης του υπόγειου νερού. Επιπλέον το ιόν του χλωρίου δεν αντιδρά με τα υλικά του υδροφορέα και αυτό περιορίζει τις απαιτούμενες παραμέτρους του μοντέλου. Αυτό διευκολύνει την προσομοίωση γιατί ελαττώνεται ο χρόνος που απαιτεί ο υπολογιστής και περιορίζει το επίπεδο αβεβαιότητας από την εισαγωγή πολλών παραμέτρων. Για την επίλυση του μοντέλου απαιτείται ο καθορισμός των εξής υδροχημικών παραμέτρων:

- Ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς
- Ο συντελεστής διάχυσης
- Η τιμή του λόγου οριζόντιας και κατακόρυφης ανισοτροπίας

Για την κατανομή των ρυπαντικών φορτίων στην προσομοιούμενη περιοχή το πρόγραμμα MT3D δίνει τη δυνατότητα εισαγωγής με δύο τρόπους:

1. Σημειακές πηγές (point sources), στις οποίες εντάσσονται τα πηγάδια-γεωτρήσεις
2. Διάχυτες πηγές (recharge sources), στις οποίες εντάσσονται οι εισαγωγές ρύπων από την κατείσδυση.

Για περισσότερες πληροφορίες μπορεί ο ενδιαφερόμενος να ανατρέξει σε εξειδικευμένη βιβλιογραφία.

Ερωτήσεις

- 5.1.** Ποιες είναι οι κύριες πηγές ρύπανσης;
- 5.2.** Τι είναι σημειακές και τι διάχυτες πηγές ρύπανσης;
- 5.3.** Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων;
- 5.4.** Ποια απόβλητα κατατάσσονται στην κατηγορία των επικίνδυνων;
- 5.5.** Πως αλληλεπιδρούν οι ρυπαντές με το έδαφος;
- 5.6.** Τι είναι το φαινόμενο της διπλής στρώσης;
- 5.7.** Ποιοι είναι οι μηχανισμοί φυσικής εξασθένησης των ρύπων;
- 5.8.** Πως διαδίδεται η ρύπανση στο υπόγειο νερό;
- 5.9.** Τι είναι το πλούμιο (θύσανος) ρύπανσης;
- 5.10.** Τι είναι ικανότητα κατιοντικής ανταλλαγής και από τι εξαρτάται;

5.11. Ποιες διαλυμένες ουσίες είναι συντηρητικές και ποιες δραστικές και πως σχετίζεται η ταχύτητά τους με αυτήν του υπόγειου νερού;

5.12. Με τι ισούται και τι εκφράζει ο παράγοντας επιβράδυνσης;

5.13. Ποια είναι τα στάδια εφαρμογής ενός μοντέλου υδάτινης ρύπανσης;

Ασκήσεις

5.1. Θεωρούμε δύο διαφορετικά μέσα, ένα διαρρηγμένο και το άλλο αδιάρρηκτο. Η υδραυλική αγωγιμότητα έχει την ίδια τιμή $k=10^{-8}$ m/s και για τα δύο μέσα, αλλά το πορώδες έχει τιμή 3×10^{-4} και 3×10^{-1} , αντίστοιχα. Υπολογίστε πόσος χρόνος θα απαιτηθεί για να μεταφερθεί ένας ρύπος σε απόσταση 30 m με υδραυλική κλίση 10^{-2} σε κάθε μέσο.

5.2. Ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων Cl^- στο νερό είναι $2 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Να υπολογισθεί η τιμή του σε κορεσμένο πορώδες μέσο που έχει πορώδες 25% και συντελεστή πολυπλοκότητας 1,25.

5.3. Α) Να υπολογισθεί η ταχύτητα μεταφοράς ενός ρύπου σε ένα υδροφόρο στρώμα με υδραυλική κλίση 0,01 και συντελεστή $k=10$ m/day. Το ενεργό πορώδες του υδροφόρου είναι 0,2.

Β) Να υπολογισθεί ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς D_L αν ο συντελεστής δυναμικής διασποράς στην κατεύθυνση της ροής είναι $\alpha_L=1$ m. Η ενεργή μοριακή διάχυση D^* θεωρείται πρακτικά μηδενική.

Γ) Θεωρώντας τη ροή μονοδιάστατη, να υπολογίσετε τη συγκέντρωση C ως ποσοστό (%) της C_0 (C_0 η συγκέντρωση του ρύπου στην είσοδο του υδροφορέα για $x=0$), σε σημείο που απέχει 40 m από την είσοδο, 60 days μετά την εισαγωγή του ρύπου.

5.4. Δύο ποταμοί που απέχουν 1000 m επικοινωνούν υδραυλικά μεταξύ τους. Η στάθμη στον ένα ποταμό είναι στα +100 m και η στάθμη του άλλου στα +75 m. Ο πρώτος ποταμός ρυπαίνεται με μια ουσία, η αρχική συγκέντρωση της οποίας είναι $C_0=250$ mg/L. Αν η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα που συνδέει τους δύο ποταμούς είναι $k=5 \cdot 10^{-3}$ m/s και το ενεργό πορώδες $S_y=10\%$ να υπολογίσετε τον χρόνο που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση του ρύπου στον δεύτερο ποταμό να είναι $C_0/4$.

5.5. Σ' ένα πορώδες υλικό στο οποίο η ταχύτητα ροής του νερού είναι 0,25 m/h εισάγεται ένας ρύπος που δεν προσροφάται με αρχική συγκέντρωση C_0 . Αφού διανύσει απόσταση 1,5 m σε χρόνο $t \approx 4$ ώρες η συγκέντρωσή του C γίνεται ίση με $C_0/2$.

Να υπολογισθεί ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (D_L).

