

**Υπολογιστική προσέγγιση της
αναλυτικής λύσης της εξίσωσης
μεταφοράς μάζας για την
περίπτωση ρύπανσης υπογείων
υδάτων από DNAPLs και του
πάχους συγκέντρωσης του
οριακού στρώματος. Εφαρμογή
στην περιοχή Tucson.**

Ρέππας Χρυσοβιτσινός Ευστάθιος

Σεπτέμβριος 2012



Πολυτεχνείο Κρήτης

Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Επιβλέπων Καθηγητής

Γεώργιος Καρατζάς

Εξεταστική Επιτροπή

Γεώργιος Καρατζάς

Κωνσταντίνος Χρυσικόπουλος

Νικόλαος Νικολαΐδης

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στη Δέσποινα Κυριακούλια και
στη μνήμη των Τριανταφυλλιά Ζαχαριά, Στάθη Ρέππα και
Τάκη (Δημήτρη) Χρυσοβιτσινού.

“Για να φτάσουμε στο μεγάλο χρειαζόμαστε μεγάλες αλλαγές.
Οι μικρές αλλαγές είναι εχθροί των μεγάλων αλλαγών.”
Μπέρτολτ Μπρεχτ.

Περίληψη Εργασίας- Εισαγωγικό Σημείωμα

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2011-2012 στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του καθηγητή Γεώργιου Καρατζά. Κατατίθεται από τον Ρέππα- Χρυσοβιτισινό Ευστάθιο στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των εκπαιδευτικών του υποχρεώσεων για την κατοχύρωση προπτυχιακού διπλώματος πενταετούς φοίτησης.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μια σύντομη, βιβλιογραφική παρουσίαση του ζητήματος της ρύπανσης υπογείων υδάτων και της μεταφοράς ρύπων στους υπόγειους υδρογεωλογικούς σχηματισμούς, με σαφή έμφαση στη χαρακτηριστική περίπτωση ρύπανσης υπογείων υδάτων από NAPLs (υγρά στη μη- υδατική φάση)- και ιδιαίτερα τη γενική κατηγορία των DNAPLs (πυκνά υγρά στη μη- υδατική φάση). Επίσης, παρουσιάζονται οι έννοιες του συντελεστή μεταφοράς μάζας και του πάχους συγκέντρωσης του οριακού στρώματος καθώς και η χρήση τους για την προσέγγιση προβλημάτων υπόγειας ρύπανσης. (Μέρος 1ο)

Για την περίπτωση ρύπανσης υπογείων υδάτων από DNAPLs, δημιουργείται -με βάση κάποιες αναλυτικές λύσεις της εξίσωσης μεταφοράς μάζας, του συντελεστή μεταφοράς μάζας (mass transfer coefficient) και του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος (concentration boundary layer thickness), καθώς και του σχετικού μαθηματικού μοντέλου που τις πλαισιώνει- ένα υπολογιστικό εργαλείο με χρήση Matlab και Maple με σκοπό την προσπάθεια μιας υπολογιστικής προσέγγισης του προβλήματος. (Μέρος 2ο)

Έπειτα, γίνεται μια πρακτική εφαρμογή του παραγόμενου εργαλείου για την περίπτωση της ρύπανσης της περιοχής Tucson στην Arizona των Η.Π.Α. και εξάγονται συμπεράσματα. (Μέρος 3ο)

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τον Καθηγητή Γεώργιο Καρατζά, τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο και τον Καθηγητή Νικόλαο Νικολαΐδη, καθώς επίσης και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ευάγγελο Παλαιολόγο, ελπίζοντας να νιώθουν και οι ίδιοι πως ο χρόνος που μου αφιέρωσαν και η προθυμία που έδειξαν στο να με βοηθήσουν να καταπιαστώ με αυτό το ζήτημα βρίσκουν τη δικαίωσή τους στο αποτέλεσμα. Τον Καθηγητή Γεώργιο Καρατζά καθώς και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ευάγγελο Παλαιολόγο οφείλω να τους ευχαριστήσω ιδιαίτερα και για την αμέριστη βοήθειά τους σε όλη μου την πορεία έως τώρα.
- Την Δρ. Ζωή Δόκου για την υπομονή και τη βοήθειά της χωρίς την οποία η εργασία αυτή θα ήταν ελλιπής.
- Όλους όσους με στήριξαν με τον ένα ή τον άλλο τρόπο κατά τη διαδικασία ολοκλήρωσης αυτής της εργασίας αλλά, πολύ περισσότερο, όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

I. Εισαγωγή- Θεωρητική Συγκρότηση	1
1. Εισαγωγή- Ρύπανση Υπογείων Υδάτων και Μεταφορά Ρύπων	3
1.1. Εισαγωγικές Επισημάνσεις.	3
1.2. Μια Ιστορική Επισκόπηση.	7
1.3. Ροή Στα Υπόγεια Ύδατα.	9
1.3.1. Βασικοί Ορισμοί και Κύριες Εξισώσεις.	10
1.4. Μεταφορά Μάζας.	17
1.4.1. Βασικοί Ορισμοί, Μηχανισμοί Μεταφοράς Μάζας και Κύριες Εξισώσεις.	17
1.4.2. Μοντέλα και Κλίμακα Εργασίας- Μοντέλα συνέχειας.	22
1.4.3. Ο Συντελεστής Μεταφοράς Μάζας.	26
1.4.4. Πάχος Οριακού Στρώματος Συγκέντρωσης.	28
1.5. Ρύπανση Υπογείων Υδάτων.	31
1.5.1. Τύποι Ρύπων Των Υπογείων Υδάτων	32
1.5.2. Κατηγοριοποίηση Πηγών της Ρύπανσης των Υπογείων Υδάτων.	33
1.5.3. Η χαρακτηριστική περίπτωση των Υγρών Μη- Υδατικής Φάσης.	35
1.5.4. DNAPLs.	42
1.6. Συμβολή Της Παρούσας Εργασίας.	50
1.7. Επισκόπηση Εργασίας.	51
 II. Μέθοδος Εργασίας- Υπολογιστικό Εργαλείο.	 53
2. Πλαίσιο Μελέτης.	55
2.1. Αναλυτικές Λύσεις και Αριθμητικές Μέθοδοι.	55
2.2. Αρχικές και Οριακές Συνθήκες	61
2.2.1. Αρχικές Συνθήκες	61
2.2.2. Οριακές συνθήκες	61
2.3. Θεωρητικές- Εισαγωγικές Επισημάνσεις. Το Μαθηματικό Μοντέλο.	63
2.4. Δημιουργία Υπολογιστικού Εργαλείου.	68
2.4.1. Εισαγωγικά για το εργαλείο.	68
2.4.2. Ανάπτυξη Κώδικα.	68
2.4.3. Διάγραμμα Ροής Κώδικα.	70
2.5. Αποτελέσματα.	72

III. Πρακτική Εφαρμογή.	87
3. Η Ρύπανση στο Tucson, Arizona.	89
3.1. Μια σύντομη επισκόπηση.	89
3.2. Εφαρμογή του Εργαλείου- Αποτελέσματα.	95
3.2.1. Χρήση του Εργαλείου.	95
3.2.2. Αποτελέσματα.	99
4. Συμπεράσματα.	117
 Βιβλιογραφία	 121
 IV. Παράρτημα	 125

Μέρος Ι.

Εισαγωγή- Θεωρητική Συγκρότηση

1. Εισαγωγή- Ρύπανση Υπογείων Υδάτων και Μεταφορά Ρύπων

1.1. Εισαγωγικές Επισημάνσεις.

Ο τομέας μελέτης της ροής στα υπόγεια ύδατα, της ρύπανσης αυτών καθώς και της μεταφοράς ρύπων σε αυτά είναι μεγάλου ενδιαφέροντος τόσο από καθαρά επιστημονική και τεχνική πλευρά όσο και στην αμιγώς κοινωνική και οικονομική του διάσταση¹.

Μπορεί η χρήση των υπογείων υδάτων να έχει τις ρίζες της στην αρχαιότητα, όμως το αντικείμενο μελετάται επιστημονικά ευρέως τις λίγες τελευταίες δεκαετίες².

Στο υδατικό ισοζύγιο του πλανήτη μας, η μάζα των υπογείων υδάτων καταλαμβάνει ποσοστιαία τη δεύτερη θέση σε όγκο σύμφωνα με τον πίνακα 1.1, ενώ ο χρόνος παραμονής της θα μπορούσε να χαρακτηριστεί εν γένει υψηλός.

Από αυτή τη σύγκριση προκύπτει πως ο ρόλος των υπογείων υδάτων:

“είναι πολύ σημαντικός και θα πρέπει να διαχειρίζονται ορθολογικά τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά.

Οι προϋποθέσεις για αυτό είναι:

1. Γνώση των νόμων που διέπουν την κίνηση των υπογείων υδάτων.
2. Γνώση των μηχανισμών εμπλουτισμού των υπογείων υδάτων.
3. Γνώση των μηχανισμών διεύθυνσης και εξάπλωσης των ρύπων εντός των υπογείων υδάτων.” [1]

Για να εξετασθεί ο ρόλος που μπορεί να διαδραματίσουν τα υπόγεια ύδατα στην διαχείριση των υδάτινων πόρων τοπικά, ας υποθέσουμε ότι τόσο τα επιφανειακά όσο και τα υπόγεια ύδατα υπάρχουν σε σχετική αφθονία σε μια περιοχή. Στην πραγματικότητα,

¹Εν τέλει αυτές οι δυο όψεις (επιστημονικο-τεχνική & κοινωνικο-οικονομική)- παρόλο που διατηρεί η κάθε μία από αυτές μια κάποια σχετική αυτοτέλεια- έχουν ένα κοινό παρανομαστή, μια κοινή αφετηρία και η μία προϋποθέτει και καθορίζει τη σημασία της άλλης. Ωστόσο, εδώ, θα αναφερθούμε στην πρώτη, στο επίπεδο της σχετικής της αυτοτέλειας.

²Η ροή υπογείων υδάτων ξεκίνησε να μελετάται περίπου από τα μέσα του 19ου αιώνα και πιο συστηματικά τον 20ο αιώνα ενώ η μεταφορά ρύπων σε αυτά (και δη των NAPLs που θα μας απασχολήσουν εκτενέστερα στην πορεία αυτής της εργασίας) είναι αποτέλεσμα “εντατικής” επιστημονικής εργασίας κυρίως από τα μέσα του 20ου αιώνα και έπειτα. Ενδεικτικό στοιχείο για την αναγνώριση του προβλήματος είναι η “είσοδος” του στη σχετική νομοθεσία περίπου τριάντα (μόλις) χρόνια πριν.

	Επιφάνεια (Km ² *10 ⁶)	Όγκος (Km ³ *10 ⁶)	Όγκος (%)	Βάθος (m)	Χρόνος παραμονής
Ωκεανοί- Θάλασσες	361	1370	94	2500	~4000 χρόνια
Λίμνες- Αποθηκευτήρες	1.55	0.13	0.01	0.25	~ 10 χρόνια
Έλη	<0.1	<0.01	<0.01	0.007	1- 10 χρόνια
Ανοικτοί Αγωγοί	<0.1	<0.01	<0.01	0.003	~ 2 εβδομάδες
Υγρασία Εδάφους	130	0.07	<0.01	0.13	2 εβδομάδες- 1 χρόνο
Υπόγεια Υδατα	130	60	4	120	2 εβδομάδες- 10000 χρόνια
Παγετώνες	17.8	30	2	60	10- 1000 χρόνια
Ατμόσφαιρα	504	0.01	<0.01	0.025	~ 10 μέρες

Πίνακας 1.1.: Το υδατικό ισοζύγιο του πλανήτη μας.

[1]

τα επιφανειακά ύδατα (λίμνες και ρέματα) και τα υπόγεια ύδατα (υδροφορείς) δεν είναι απαραίτητα ανεξάρτητοι υδατικοί πόροι. Αρκεί να αναλογιστεί κανείς, για παράδειγμα, τις “διασυνδέσεις” ανάμεσα σε ένα ποτάμι (ή λίμνη) και ένα παρακείμενο υδροφορέα, ή ενός ποταμού που διέρχεται από μια περιοχή στην οποία υπάρχει ένας ελεύθερος υδροφορέας. Αν το ποτάμι (ή η λίμνη) δεν είναι τελείως φραγμένος σχηματισμός, το νερό θα ρέει μέσα αυτού από τον ποταμό στο υδροφόρο ορίζοντα, όταν τα επίπεδα του νερού στο πρώτο είναι υψηλότερα σε σχέση με τον δεύτερο, και αντιστρόφως. Η επιφανειακή ροή στην πραγματικότητα δεν είναι (σε μεγάλο βαθμό) τίποτα περισσότερο από υπόγεια ύδατα αναδυόμενα στην επιφάνεια του εδάφους. Με τον τρόπο αυτό, τα ποτάμια και οι λίμνες βρίσκονται σε άμεση, συνεχή υδραυλική επικοινωνία με τους παρακείμενους ή/και υποκείμενους υδροφόρους ορίζοντες ή ακόμα αποτελούν όρια του πεδίου ροής τους. Με τον έλεγχο των επιπέδων του νερού σε αυτά τα όρια, μπορούμε να ελέγξουμε την εισροή και την εκροή του νερού στους υδροφόρους ορίζοντες.

Μια πηγή είναι ένα άλλο παράδειγμα των υπόγειων υδάτων που, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, αναδύμενα στην επιφάνεια του εδάφους γίνονται μέρος της επιφανειακής απορροής. Με τον έλεγχο των επιπέδων των υπόγειων υδάτων στην περιοχή της πηγής, μπορεί να ελεγχθεί η συμπεριφορά της, ή ακόμα και να στερέψει εντελώς. Τα ανωτέρω ισχύουν όχι μόνο για την ποσότητα νερού, αλλά και για την ποιότητά του, η οποία ορίζεται, με βάση την ύπαρξη ή απουσία ορισμένων χημικών ειδών και κάποιων μικροοργανισμών που μεταφέρονται με το νερό. Η ρύπανση των επιφανειακών υδάτων μπορεί εύκολα να γίνει και ρύπανση των υπογείων υδάτων και το αντίστροφο. Έτσι, είναι προφανές ότι η διαχείριση των υδατικών πόρων πρέπει πάντα περιλαμβάνει και τις

δύο πηγές, ενσωματώνοντας κάθε ένα από αυτά σε ένα συνολικό σύστημα, βασισμένο στις εκάστοτε ιδιαιτερότητες της περιοχής. Με ένα ή τον άλλο τρόπο, οποιοσδήποτε έλεγχος του ενός εκ των δύο αυτών υδατικών πόρων θα καταλήξει τελικά, αν όχι άμεσα, να επηρεάζει τον άλλο. Οι πιθανές χρονικές καθυστερήσεις μπορεί να οφείλονται σε φαινόμενα αποθήκευσης ή/και στη σχετικά αργή κίνηση των υπόγειων υδάτων και των ρύπων που μεταφέρονται με αυτό. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι τα “σύνορα” του νερού δεν είναι κατ’ ανάγκην όμοια με τα γεωγραφικά· στην πραγματικότητα, γενικά, δεν είναι. Αν και μοιάζει προφανές ότι τα υπόγεια ύδατα, όταν υπάρχουν σε μια περιοχή, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με συνδυασμό με τα επιφανειακά ύδατα στο πλαίσιο κάποιου αναπτυξιακού και διαχειριστικού σχεδιασμού, σε πολλά μέρη του κόσμου, βρίσκει κανείς ένα ορισμένο βαθμό απροθυμίας να περιληφθούν τα υπόγεια ύδατα σε τέτοια σχέδια.

Αποτελεί, ωστόσο, γεγονός πως τα υπόγεια ύδατα αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πηγές πόσιμου (και μη) νερού για πολλούς ανθρώπους του πλανήτη. Σε πολλές περιοχές, η παροχή νερού για βιομηχανική, οικιακή και αγροτική χρήση εξαρτώνται από τα υπόγεια ύδατα. Ως “ανοιχτό” σύστημα τα υπόγεια ύδατα μπορούν και ανταλλάσσουν μάζα και ενέργεια με τα γειτονικά τους συστήματα (έδαφος, αέρας και επιφανειακά ύδατα) μέσω των μηχανισμών της προσρόφησης, της ανταλλαγής ιόντων, της διήθησης, της εισροής και της εκροής καθώς και άλλων μορφών ανταλλαγής.

Η αύξηση του πληθυσμού και οι συνεπακόλουθα αυξανόμενες ανάγκες για νερό καθώς και οι διαρκώς διογκούμενες απαιτήσεις του βιομηχανικού και του αγροτικού τομέα έχουν οδηγήσει σε μια ολοένα και αυξανόμενη άντληση (και κατά προέκταση ενασχόληση με το ζήτημα) των υπογείων υδάτων. Ωστόσο, αν το θέμα δεν αντιμετωπιστεί με τη δέουσα προσοχή, η υπεράντληση μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα όπως αυτό της υφαλμύρινσης και της καθίζησης³.

Πρακτικά, σύμφωνα με διάφορες έρευνες, η ποιότητα των υπογείων υδάτων φθίνει σε παγκόσμια κλίμακα ενώ η ρύπανση των υπογείων υδάτων δεν είναι ένα ζήτημα που αφορά πλέον μόνο τον ανεπτυγμένο κόσμο.

Το ζήτημα της ρύπανσης των υπογείων υδάτων είναι ένα από τα πιο σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, απειλή για το οικοσύστημα και συνολικά συντελεί στη μείωση των διαθέσιμων αποθεμάτων νερού. Καθώς η αποκατάσταση και η απορρύπανση των υπογείων υδάτων και εδαφών είναι συνήθως μια τεχνικά δύσκολη και οικονομικά δαπανηρή διαδικασία, στην κατεύθυνση προστασίας και βελτίωσης της ποιότητας αυτών ανακύπτουν δύο κομβικά όσο και απαιτητικά ζητήματα.

Σε ό,τι αφορά:

1. τους μη ρυπασμένους υδροφορείς: είναι απαραίτητο να διερευνηθούν και να αξιολογηθούν οι πιθανότητες ρύπανσής τους και

³ τέτοιου τύπου προβλήματα δεν αποτελούν πραγματικότητα μόνο σε παγκόσμιο επίπεδο αλλά και εντοπίζονται εντόνως και σε διάφορες περιοχές στη χώρα μας.

2. σε ό,τι αφορά τους ρυπασμένους υδροφορείς: είναι απαραίτητο να καταστρωθούν σχέδια απορρύπανσής τους. [58, 7, 12]

Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις προκύπτει η ανάγκη δημιουργίας **ενός όσο το δυνατόν πιο ενιαίου και καθολικού εργαλείου που θα περιγράφει, θα εξηγεί και θα προβλέπει** με επαρκή ακρίβεια τη μεταφορά των ρύπων στα υπόγεια ύδατα κάτι που, προφανώς, δεν μπορεί να προκύψει απλά και μόνο από μια εμμονική δραστηριότητα στο πεδίο και τις όποιες- θεμιτές- αναλύσεις αυτή γεννά. Ένα τέτοιο εργαλείο μπορεί να είναι αποτέλεσμα μόνο ενός συγκερασμού της ανάπτυξης της θεωρίας της μεταφοράς μάζας, της υπολογιστικής μηχανικής- και ιδιαίτερα του κλάδου της προσομοίωσης, της μαθηματικής μοντελοποίησης (με έμφαση στις αναλυτικές λύσεις και όχι μόνο αριθμητικές μεθόδους) και, φυσικά, των τεχνικών αναλύσεων και των δεδομένων που μπορούν να εξαχθούν από το πεδίο.

Γενικά, ο βαθμός πολυπλοκότητας τόσο της θεωρητικής κατανόησης (αδυναμία δημιουργίας ενός ολοκληρωμένου και πλήρους θεωρητικού μοντέλου, αντίστοιχη της τεχνικής δυσκολίας/ τεχνολογικής αδυναμίας που υπάρχει για μια ικανοποιητική εποπτεία ενός όγκου ελέγχου στο πεδίο ή και με απομακρυσμένα συστήματα παρακολούθησης μέσω αισθητήρων κλπ) όσο και της “μαθηματικοποίησης” του προβλήματος σε ικανοποιητικά επίπεδα είναι τέτοιος που συχνά καθιστά ελλιπή και όχι ιδιαίτερα αποτελεσματική (αν όχι και επιζήμια) την ανθρώπινη παρέμβαση, προκαλώντας παράλληλα και αρκετά συχνά σημαντικές διαφοροποιήσεις στη βιβλιογραφία και, τελικά, σύγχυση στον επίδοξο ερευνητή/ μελετητή ενώ, θα πρέπει να επισημανθεί, πως υπάρχουν ακόμα πολλά και σημαντικά ανοιχτά προβλήματα σε αυτό τον τομέα.

1.2. Μια Ιστορική Επισκόπηση.

Θα μπορούσαμε να πούμε πως η ροή υπογείων υδάτων είναι μια σχετικά νεαρή επιστήμη. Τα πειραματικά αποτελέσματα του Darcy δεν είχαν εκδοθεί μέχρι το 1856 ενώ η εφαρμογή τους ήρθε πολύ αργότερα. Η συμβολή των Dupuit, Theim, Forchheimer και Boussinesq στην εφαρμογή του νόμου του Darcy για τα υπόγεια ύδατα, ήταν καθοριστικού χαρακτήρα για την εξέλιξη του αντικειμένου.

Στις Η.Π.Α οι πρώτες έρευνες για τα υπόγεια ύδατα έγιναν από την Γεωλογική Υπηρεσία των Η.Π.Α με μεγάλη συνεισφορά στην ανάπτυξη του τομέα⁴. Οι προσπάθειες των Theis (1935) [48] και Jacob (1950) [49] έβαλαν τη βάση για τη σύγχρονη υδρογεωλογία ωστόσο, η συνολική θεωρία της ροής σε πορώδες μέσο προέκυψε ως αποτέλεσμα της έρευνας του τομέα της μηχανικής πετρελαίων.

Η μεταφορά διαλυμένης ουσίας είχε πολύ περιορισμένη “αναγνώριση” ως ζήτημα στον τομέα των ερευνών για τα υπόγεια ύδατα. Το πρόβλημα που συνηθέστερα καλούνταν να επιλύσει ένας μελετητής ήταν αυτό της υφαλμύρισης. Ωστόσο, η ανάπτυξη άλλων κλάδων όπως αυτός της χημικής μηχανικής, των φαινομένων μεταφοράς και της φυσικοχημείας έδωσαν πολύ και πολύτιμη γνώση στην κατεύθυνση ανάπτυξης της έρευνας για τα υπόγεια ύδατα από τη σκοπιά της θεωρίας για το πορώδες μέσο ενόσω -σχεδόν ταυτόχρονα- η ανάπτυξη του κλάδου που αφορά την τύχη των ραδιενεργών υλικών στο υπέδαφος (με διάφορες έρευνες) βοήθησε στο να αναδειχθεί το πρόβλημα της ρύπανσης και μεταφοράς ρύπων στα υπόγεια ύδατα ως ένα **ενιαίο υδροδυναμικό και φυσικοχημικό πρόβλημα** στο οποίο άλλες παράμετροι καθορίζονται από τις διεργασίες που συντελούνται κατά τη ροή και άλλες από τις αντιδράσεις που συντελούνται σε στατικό υδραυλικό περιβάλλον.

Αργότερα, η ανάπτυξη του κλάδου της προσομοίωσης⁵ ο οποίος- παρά τις όποιες φανερές πρωταρχικές αδυναμίες του- έβαλε τη βάση για την κατανόηση του φυσικού καθεστώτος που επικρατεί και αποτέλεσε μια πρώτη σημαντική εισαγωγή στον κλάδο της προσομοίωσης φαινομένων μεταφοράς.

Πιο συνοπτικά, οι βασικές τάσεις της υδρογεωλογίας (μέχρι το 1960) που είχαν αργότερα επίδραση στην ανάπτυξη του τομέα ήταν οι ακόλουθες:

1. η ανάπτυξη μιας βελτιωμένης θεωρίας για τη μεταφορά διαλυμένης ουσίας
2. η ανάπτυξη της προσομοίωσης τόσο ως αναλυτικό όσο και ως προγνωστικό εργαλείο και
3. η ανάδειξη της υδροχημικής σκοπιάς σύμφωνα με την οποία η ποιότητα των υπογείων υδάτων είναι αποτέλεσμα μιας σειράς αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τη ροή.

Κατά τη δεκαετία του 1960 υπήρξε μεγάλη ανάπτυξη της θεωρίας της συμμεταφοράς και της διασποράς, ιδιαίτερα με τις συνεισφορές των Bear (1961) [50], de Josselin de Jong

⁴ήταν πιθανότατα οι πρώτοι ερευνητές που αναγνώρισαν πως τα φαινόμενα συμμεταφοράς με τη χρήση μιας μέσης ταχύτητας διήθησης δεν επαρκούν για την περιγραφή της μεταφοράς ρύπων.

⁵εκείνη την πρώτη περίοδο με χρήση ηλεκτρικών κυκλωμάτων για τη δημιουργία ενός αναλόγου

& Bossen (1961) [51], Harleman & Rumer (1963) [53], Bachmat & Bear (1964) [52] και Bachmat (1967) [54]. Στην ίδια περίοδο προέκυψαν διάφορες αναλυτικές λύσεις για την εξίσωση συµµεταφοράς- διασποράς τις περισσότερες από τις οποίες συνόψισε στη δουλειά του ο Ogata (1970) [55]. Την ίδια περίοδο αναγνωρίστηκε ο ρόλος της μακροσκοπικής ετερογένειας στη µεταφορά διαλυµένων ουσιών ενώ οι έρευνες πεδίου αφορούσαν κατά βάση ζητήµατα υφαλµύρισης.

Η δεκαετία του 1970 καθορίστηκε από την έναρξη µιας αλµατώδους ανάπτυξης της προσοµοίωσης της µεταφοράς διαλυµένης ουσίας µε τις δουλειές των Bredehoeft και Pinder (1973) [56]. Η έµφαση στις εφαρµογές πεδίου πέρασε από το ζήτηµα της υφαλµύρισης στο πρόβληµα των ανθρωπογενών ρύπων ενώ η ανάπτυξη του κλάδου της πληροφορικής καθώς και της µηχανικής υπολογιστών έδωσαν νέα πνοή στην τεχνική της προσοµοίωσης. Η εντατική έρευνα, ανάπτυξη µοντέλων και η δουλειά στο πεδίο δημιούργησαν ένα µεγάλο αριθµό εργασιών ενώ προέκυψαν και τα πρώτα ξεχωριστά επιστηµονικά περιοδικά του τοµέα για τη βέλτιστη παρουσίαση του θέµατος.

Οι εξελίξεις στην προσοµοίωση της µεταφοράς ρύπων έγιναν στο έδαφος των αντίστοιχων εξελίξεων στην προσοµοίωση της ροής µε δύο απο τα κοµβικότερα να είναι η ανάπτυξη 3-D µοντέλων ροής και η εισαγωγή της µεθόδου πεπερασµένων στοιχείων στους υπολογιστικούς κώδικες- ζητήµατα που ευνόησαν σηµαντικά την προσέγγιση του φαινοµένου. Τη δεκαετία του 1970 επίσης έγινε ευρέως αποδεκτό πως η κύρια αιτία της διασποράς σε προβλήµατα πεδίου είναι η µακροσκοπική ετερογένεια (Schwartz, 1977 [57]). Ο Freeze (1975) [58] εφάρµοσε τη στοχαστική προσέγγιση για την περίπτωση της µονοδιάστατης ροής, βάζοντας τα θεµέλια για µια συνολικότερη στοχαστική προσέγγιση του προβλήµατος ενώ, η χρήση ιχνηθετών στο πεδίο έδωσε µια µοναδική δυνατότητα εξακρίβωσης της θεωρίας της µακρο-διασποράς. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα φαίνεται να επικεντρώνεται σε ζητήµατα οργανικών ρύπων, καταγµατικών µέσων και συστηµάτων πολυφασικής ροής. [7, 8, 31, 6]

1.3. Ροή Στα Υπόγεια Ύδατα.

“Γενικά ο όρος υπόγεια ύδατα συνήθως αναφέρεται στις υδάτινες ποσότητες που ενυπάρχουν στο υπέδαφος και τους διάφορους υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς. Ειδικά όμως για τη μελέτη των υπογείων υδάτων είναι αναγκαίο να εξετάσουμε το θέμα σφαιρικά και σε άμεση συσχέτιση με τον ευρύτερο Υδρολογικό Κύκλο.”⁶

“Ο υδρολογικός κύκλος (σχήμα 1.3.1)— γνωστός και ως κύκλος του νερού — είναι η συνεχής ανακύκλωση του νερού της Γης μέσα στην υδρόσφαιρα και στην ατμόσφαιρα. Το συνεχές της κυκλικής διαδικασίας του κύκλου του νερού επιτυγχάνεται εξαιτίας της ηλιακής ακτινοβολίας. Το νερό του πλανήτη αλλάζει συνεχώς φυσική κατάσταση, από τη στερεά μορφή των πάγων στην υγρή μορφή των ποταμών, λιμνών και της θάλασσας και την αέρια κατάσταση των υδρατμών. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της θέρμανσης και των ανέμων στην επιφάνεια της γης τα νερά της εξατμίζονται και μαζεύονται ως υδρατμοί δημιουργώντας τα σύννεφα. Οι υδρατμοί συμπυκνώνονται, υγροποιούνται και στη συνέχεια πέφτουν ως βροχή ή άλλες μορφές υετού, εμπλουτίζοντας έτσι τις αποθήκες νερού της γης, είτε είναι αυτές επιφανειακές, όπως οι θάλασσες και οι λίμνες, είτε είναι υπόγειες. Αυτός ρυθμίζει την υγρασία του εδάφους, τη λαμπρότητα της ημέρας, και τέλος τη συχνότητα και ένταση των υδρομετεώρων, εκτός του γιγάντιου εκείνου έργου της μεταφοράς ενέργειας από τα μικρά στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη.”⁷

Εφαρμόζοντας το ισοζύγιο μάζας στο σύνολο του κύκλου έχουμε (με μια σχετική απλούστευση) την ακόλουθη σχέση:

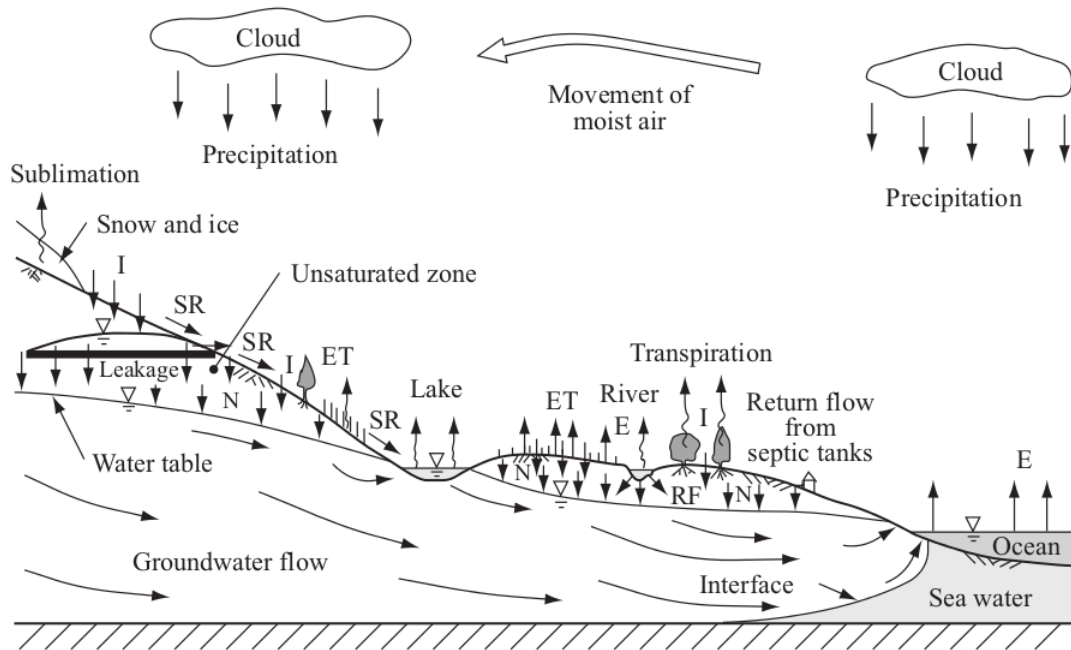
$$P - \Delta R - \Delta G - E - T = \Delta S \quad (1.3.1)$$

όπου:

- P : η κατακρήμνιση
- R : ο ρυθμός ροής (επιφανειακής)
- G : ο ρυθμός ροής (υπόγειας)
- E : η εξάτμιση
- T : η αναπνοή
- S : ο ρυθμός συσσώρευσης μάζας

⁶(Γεώργιος Π. Καρατζάς, Ροή Υπογείων Υδάτων και Μεταφορά Ρύπων, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.)

⁷(Πηγή: wikipedia) Περισσότερα για τον υδρολογικό κύκλο μπορεί κανείς να διαβάσει στην ιστοσελίδα για τον κύκλο του νερού από τη γεωλογική υπηρεσία των ΗΠΑ. <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclegreeks.html>



Σχήμα 1.3.1.: Ο υδρολογικός κύκλος. [13]

1.3.1. Βασικοί Ορισμοί και Κύριες Εξισώσεις.

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται οι απαραίτητες παράμετροι και οι σχετικές εξισώσεις που απαιτούνται για την πραγμάτωση και κατανόηση αυτής της εργασίας σε ό,τι αφορά τη ροή υπογείων υδάτων.

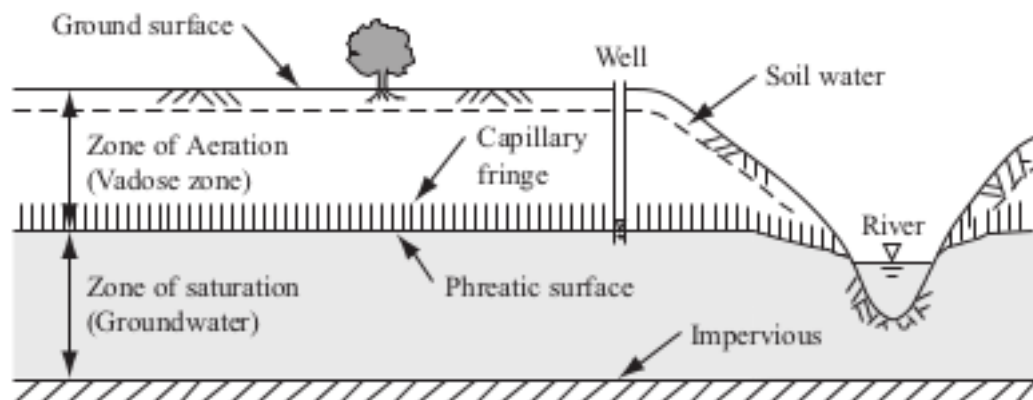
1.3.1.1. Βασικοί Ορισμοί

Ταξινόμηση Υπογείων Υδάτων.

Η βασική ταξινόμηση των υπογείων υδάτων γίνεται με τη διάκριση των υδάτων που βρίσκονται στην **ακόρεστη ζώνη** και τις υποζώνες αυτής (ζώνη εδαφικού ύδατος και ζώνη τριχοειδών φαινομένων) και αυτών που βρίσκονται στην **κορεσμένη ζώνη**, όπως συνοπτικά απεικονίζονται στο σχήμα 1.3.2. Ως ακόρεστη ζώνη ορίζεται εκείνη η περιοχή του υπεδάφους όπου οι εδαφικοί πόροι καταλαμβάνονται κυρίως από αέρα και νερό ενώ ως κορεσμένη ζώνη ορίζεται η ζώνη όπου όλοι οι πόροι είναι πλήρεις με νερό και δέχονται την υδροστατική πίεση που αυτό παράγει.

Στη συνέχεια, διακρίνουμε τα υπόγεια ύδατα με βάση την κατάστασή τους σχετικά με το ποιες δυνάμεις δρουν σε αυτά και αν και με ποιο τρόπο τα οδηγούν σε κίνηση.

Με αυτό τον τρόπο έχουμε την ακόλουθη ταξινόμηση:



Σχήμα 1.3.2.: Ακόρεστη και κορεσμένη ζώνη. [13]

1. Υμενοειδές νερό: μη κινούμενο νερό που διατηρείται σε αυτή την κατάσταση λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται από τα τριχοειδή φαινόμενα και τις υδροσκοπικές δυνάμεις.
2. Νερό βαρύτητας: Νερό που επιπλέει κινούμενο υπό την επίδραση της βαρυτικής δύναμης.
3. Εδαφικό νερό.

Μια περαιτέρω ταξινόμηση μπορεί να γίνει **βάσει του τύπου του υδροφορέα** στον οποίο κινείται το νερό.

Ως υδροφορέα ορίζουμε ένα σχηματισμό στο υπέδαφος που περιέχει σε σημαντικό βαθμό ποσότητες διαπερατών υλικών κορεσμένων με νερό προμηθεύοντας διάφορα φρέατα και πηγές με νερό. Οι περισσότεροι υδροφορείς μπορούν, λόγω της έκτασης που καταλαμβάνουν να θεωρηθούν υπόγειες δεξαμενές ύδατος.

Η διάκριση των υδροφορέων γίνεται σε:

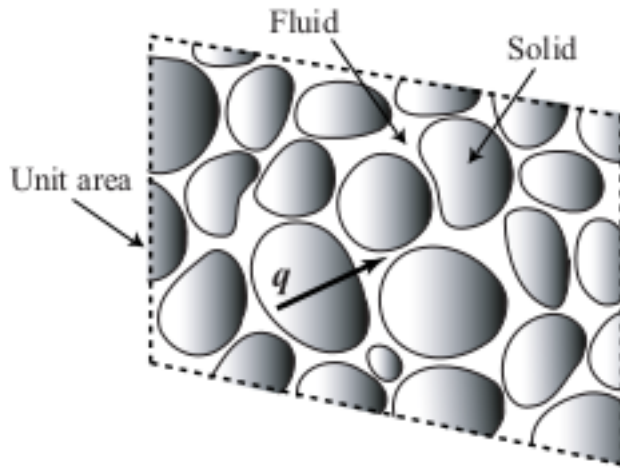
1. ελεύθερους (του οποίου η ανώτερη επιφάνεια είναι ο υδροφόρος ορίζοντας)⁸ και
2. σε περιορισμένους (οι οποίοι περιέχουν νερό το οποίο, περιορισμένο στην άνω και κάτω επιφάνειά του από μη διαπερατά στρώματα, βρίσκεται υπό πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής)⁹ [1].

Παράμετροι Υδροφορέων.

Μία ακόμα έννοια που θα μας χρειαστεί για αυτή την εργασία είναι το **πορώδες** (porosity). Το πορώδες είναι μια παράμετρος των υδροφορέων που βοηθάει στην εξέταση ενός υδροφορέα σχετικά με την ικανότητά του να συγκρατεί ή να διευκολύνει τη μετακίνηση του νερού.

⁸το ρευστομηχανικό ανάλογο των ανοιχτών αγωγών

⁹το ρευστομηχανικό ανάλογο των κλειστών αγωγών υπό πίεση



Σχήμα 1.3.3.: Ροή σε πορώδες μέσο (τομή). [13]

Πιο συγκεκριμένα, πορώδες ονομάζεται το ποσοστό του πετρώματος ή του εδάφους του υδροφορέα που δεν καταλαμβάνεται από στέρεα υλικά (κενοί πόροι) και ορίζεται μέσα από την ακόλουθη έκφραση:

Πορώδες:

$$n = \frac{V_v}{V_o} \quad (1.3.2)$$

όπου V_v : ο όγκος των κενών και

V_o : ο συνολικός όγκος του δείγματος του υπό εξέταση εδάφους.

Χαρακτηρηστικά, στο σχήμα 1.3.3 που ακολουθεί, βλέπουμε σε μία τομή του εδάφους (πορώδες μέσο) το ρευστό (fluid γύρω από το στερεό τμήμα (solid) και τη ροή (q) κάθετα στην τομή.

Ακολουθούν κάποιες χαρακτηριστικές τιμές του πορώδους για διάφορους τύπους εδάφους:

Αμμώδη εδάφη	0,45-0,55
Πηλός- Άργιλος	0,4-0,6
Ασβεστολιθικά εδάφη	0,20

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το πορώδες είναι

- η κοκχομετρική σύνθεση του εδάφους
- η διάταξη των κόκκων
- το σχήμα των κόκκων

Μία άλλη παράμετρος είναι αυτή του **ενεργούς πορώδους ή της ειδικής απόδοσης**, δηλαδή το ποσοστό των πόρων που είναι διαθέσιμο για τη ροή του ρευστού.

Το γεγονός της ύπαρξης πόρων που δεν προσφέρονται για ροή προκύπτει λόγω της ύπαρξης πόρων που δεν επικοινωνούν μεταξύ τους. Σε κάποιους τύπους εδαφών (π.χ ιζηματογενή πετρώματα) η παράμετρος αυτή δεν διαφέρει από αυτή του πορώδους. Σε άλλους τύπους εδαφών όμως (π.χ αργιλώδη εδάφη) οι τιμές των δύο αυτών παραμέτρων διαφέρουν σημαντικά με αποτέλεσμα να υπάρχουν αποκλίσεις από τις πραγματικές μετρήσεις σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί λανθασμένα η μία παράμετρος αντί της άλλης.

$$ne = \frac{Vy}{Vo} \quad (1.3.3)$$

όπου ne : το ενεργό πορώδες

Vy : ο όγκος του νερού που μπορεί να στραγγιστεί υπό την επίδραση της βαρύτητας και

Vo : ο συνολικός όγκος του εδάφους. [1, 13, 30, 31]

1.3.1.2. Κυρίαρχες εξισώσεις.

Ο Νόμος του Darcy.

Το 1856 ο Γάλλος μηχανικός υδραυλικής Henry Darcy μελετώντας τη ροή του νερού διαμέσω ενός πορώδους μέσου (οριζόντια στρώματα άμμου ως μηχανισμό φίλτρου-εικόνα 1.3.4) ανέπτυξε μια **εμπειρική σχέση** που δείχνει ότι η ειδική παροχή Vx είναι απευθείας ανάλογη με την ενεργειακά κινητήρια δύναμη (τη δρώσα δύναμη) η οποία είναι η υδραυλική κλίση $\Delta h/\Delta x$. Δηλαδή, $Vx \propto \Delta h/\Delta x$

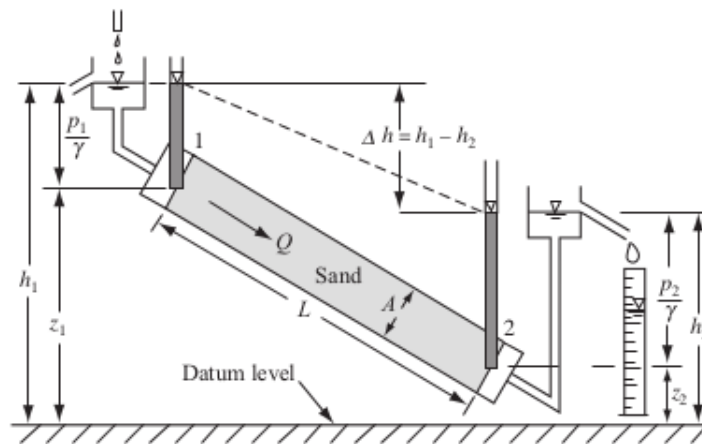
Ο ίδιος αναφέρει:

“Προσπάθησα με ακριβή πειράματα να εξακριβώσω το νόμο της ροής του νερού μέσα σε φίλτρα [...] Τα πειράματα δείχνουν ξεκάθαρα ότι ο όγκος του νερού που περνά διαμέσω ενός στρώματος άμμου μιας δεδομένης και συγκεκριμένης φύσης είναι ανάλογος της πίεσης και αντιστρόφως ανάλογος του πάχους του στρώματος. Έτσι, ονομάζοντας s την επιφάνεια διατομής του φίλτρου, k ένα συντελεστή της φύσης της άμμου, e το πάχος του στρώματος άμμου, $P - H_0$ την πίεση κάτω του στρώματος φίλτρου, $P + H$ την ατμοσφαιρική πίεση προστιθέμενη στο βάθος του νερού στο φίλτρο μπορεί κάποιος να έχει για τη δεδομένη ροή

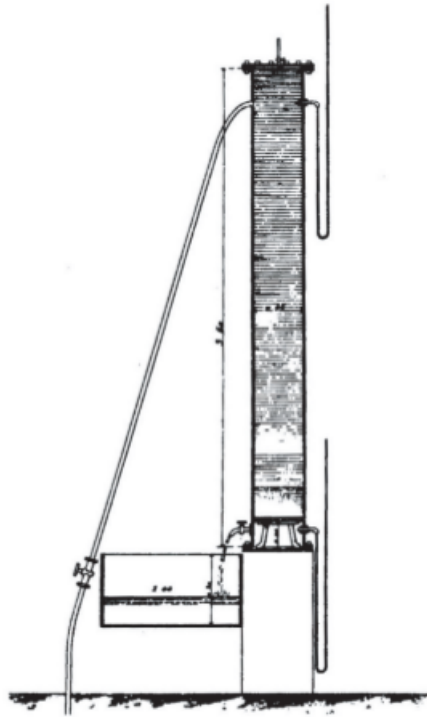
$$Q = \frac{ks(H + e + H_0)}{e} \quad (1.3.4)$$

το οποίο γίνεται

$$Q = \frac{ks(H + e)}{e} \quad (1.3.5)$$



(α)



(β)

Σχήμα 1.3.4.: Η διάταξη του πειράματος (α) και μια απεικόνιση της συσκευής (β).
[13]

όταν το $H_o = 0$ ή όταν η πίεση κάτω του φίλτρου ισούται με το βάρος της ατμόσφαιρας.”

Η διατύπωση αυτή, πως η ροή (ο ρυθμός ροής) διαμέσω ενός πορώδους μέσου είναι ανάλογος των απωλειών (πτώση πίεσης) και αντιστρόφως ανάλογος του μήκους της διαδρομής της ροής είναι παγκοσμίως γνωστή ως ο **Νόμος του Darcy**. Αυτό, περισσότερο από κάθε άλλη συνεισφορά, είναι η βάση για τη μέχρι σήμερα παραγόμενη γνώση σε ότι αφορά το ζήτημα της υπόγειας ροής. Η ανάλυση και η επίλυση προβλημάτων που σχετίζονται με τη κίνηση των υπογείων υδάτων ξεκίνησε έπειτα της δουλειάς του Darcy.

Η μαθηματική έκφραση του νόμου του Darcy είναι:

$$\frac{Q}{A} = -\frac{K\Delta h}{L} \quad (1.3.6)$$

όπου Q : η παροχή

A : η επιφάνεια

K : η υδραυλική αγωγιμότητα

Δh : η απώλεια φορτίου

L : το μήκος της στήλης

και για την οποία διαιρώντας Q με A έχουμε την **ταχύτητα Darcy ή ειδική παροχή (q)**.

Επειδή, ωστόσο, για την ταχύτητα Darcy θεωρείται εξ' ορισμού πως η ροή αφορά όλη την επιφάνεια του μέσου χωρίς να λαμβάνεται υπόψη το πορώδες του μέσου (n), χρειάζεται να διαιρέσουμε την ταχύτητα Darcy (q) με το πορώδες (n) και έχουμε έτσι την **ταχύτητα διήθησης**.

Με βάση τις μεταβολές (ή την απουσία αυτών) της υδραυλικής αγωγιμότητας σε ένα υδροφορέα από σημείο σε σημείο ή στο ίδιο σημείο ανάλογα την κατεύθυνση κίνησης του ρευστού, μπορούμε να διακρίνουμε μερικές ακόμα περιπτώσεις υδροφορέων.

- Ομοιογενής: υδροφορέας που έχει τις ίδιες υδραυλικές ιδιότητες σε κάθε σημείο του.
- Ετερογενής: υδροφορέας που οι υδραυλικές του ιδιότητες μεταβάλλονται στο χώρο.
- Ισότροπος: υδροφορέας που σε κάθε σημείο του έχει προς όλες τις κατευθύνσεις τις ίδιες υδραυλικές ιδιότητες.
- Ανισότροπος: υδροφορέας με διαφορετικές υδραυλικές ιδιότητες σε κάθε κατεύθυνση.

Με βάση το νόμο του Darcy (ή την άρνηση αυτού για ροές που δεν είναι τύπου Darcy) και το νόμο διατήρησης μάζας- καθώς και μια ανάλυση της υδραυλικής αγωγιμότητας (K) για τους διάφορους τύπους μέσων, ρευστών και υδροφορέων- μπορούμε να

καταλήξουμε πρακτικά σε όλες τις εξισώσεις ροής (για κάθε τύπο ροής) για τα υπόγεια ύδατα¹⁰. [8, 11, 13, 32, 31, 30]

Κριτήριο Χρήσης Του Νόμου Του Darcy.

Ο Νόμος του Darcy έχει ένα βασικό κριτήριο χρήσης το οποίο αφορά την ταχύτητα της ροής στα υπόγεια ύδατα και τον τύπο της ροής (στρωτή ή τυρβώδης ροή). Τα παραπάνω στοιχεία συμπυκνώνονται και εκφράζονται από τον **αριθμό Reynolds (Re)**. Έτσι, λοιπόν, έχουμε πως για $Re < 1$ (σύνηθες για υπόγεια ροή) ο νόμος Darcy ισχύει κανονικά¹¹.

¹⁰Μια τέτοια παράθεση δεδομένων ωστόσο δεν μας αφορά στην παρούσα εργασία. Μπορεί κανείς να απευθυνθεί στη σχετική βιβλιογραφία στο τέλος για περισσότερες πηγές προς μελέτη.

¹¹έχει παρατηρηθεί ότι ο Νόμος του Darcy μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς σοβαρές αποκλίσεις ακόμα και για $Re=10$. Επίσης, όμως, υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις πως για πολύ χαμηλές ταχύτητες προκύπτουν μη γραμμικές συμπεριφορές που καθιστούν προβληματική τη χρήση του νόμου του Darcy.

1.4. Μεταφορά Μάζας¹².

Στο τμήμα αυτό θα ασχοληθούμε με τη μεταφορά ουσιών διαλυμένων σε υπόγεια ύδατα¹³. Πρόσφατα, έχει συντελεστεί μεγάλη πρόοδος στη θεωρία μεταφοράς μάζας, ως αποτέλεσμα του μεγάλου ενδιαφέροντος για προβλήματα ρύπανσης.

1.4.1. Βασικοί Ορισμοί, Μηχανισμοί Μεταφοράς Μάζας και Κύριες Εξισώσεις.

1.4.1.1. Μεταφορά Λόγω Διαφοράς Συγκέντρωσης- Διάχυση.

Οι διεργασίες διάχυσης παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της υδρογεωλογικής μοντελοποίησης. Ας υποθέσουμε μια διαλυμένη ουσία στο νερό. Αυτή θα κινείται από μία περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς μία άλλη χαμηλής. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως “μοριακή διάχυση” ή “διάχυση”, συμβαίνει ακόμα και αν το υγρό δεν κινείται. Η μάζα του υγρού που διαχέεται είναι ανάλογη της διαφοράς των συγκεντρώσεων και μπορεί να εκφραστεί από τον πρώτο νόμο του Fick.

$$F = - \frac{Dd}{dx} \frac{dC}{dx} \quad (1.4.1)$$

όπου F : ροή μάζας διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου.

Dd : σταθερά διάχυσης

C : συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας

dC/dx : μεταβολή της συγκέντρωσης

Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η κίνηση είναι από περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προς περιοχές μικρής συγκέντρωσης.

Σε πορώδη υλικά, η διάχυση δεν μπορεί να προχωρήσει τόσο γρήγορα όσο στο νερό, διότι τα ιόντα πρέπει να ακολουθήσουν μακρύτερες διαδρομές καθώς ταξιδεύουν γύρω από τους πόρους. Για να εξηγηθεί αυτό χρησιμοποιείται η πραγματική σταθερά διάχυσης D^* (effective diffusion coefficient).

$$D^* = \omega Dd \quad (1.4.2)$$

¹²Το ζήτημα έχει πραγματικά πολλές προεκτάσεις και δεν υπάρχει κάποια φιλοδοξία κάλυψής του στην παρούσα εργασία. Μπορεί κανείς να απευθυνθεί στη σχετική βιβλιογραφία στο τέλος για περισσότερες πηγές προς μελέτη.

¹³δηλαδή το φαινόμενο που είναι γνωστό ως “μεταφορά μάζας” ή “μεταφορά διαλυμένης ουσίας”.

Όπου ω είναι μια σταθερά που σχετίζεται με τη στροφική ή ελικοειδή κίνηση (turtuosity). Η **στρεβλότητα (turtuosity)**, τ , είναι ένας παράγοντας εξαρτώμενος από το σχήμα της γραμμής ροής που ακολουθούν τα μόρια του νερού στα πορώδη υλικά. Η στρεβλότητα είναι πάντα μικρότερη της μονάδας καθώς η γραμμή ροής που τα μόρια του νερού ακολουθούν παρεκκλίνει γύρω από τα στέρεα μόρια. Σύμφωνα με τους Freeze & Cherry (1979) το ω κυμαίνεται από 0,5 έως 0,01 ενώ οι Perkins & Johnson (1963) το προσδιόρισαν στο 0,7 για ομοιόμορφα κατανεμημένη άμμο¹⁴.

Φυσικώς, ο χαρακτηριστικός χρόνος της διεργασίας της διάχυσης είναι L^2/D όπου L είναι ο χώρος στον οποίο παρατηρείται αλλαγή στη συγκέντρωση. Βέβαια, όπως είδαμε και προηγουμένως, το D δεν είναι πάντα σταθερό καθώς μπορεί εξαρτάται από τις χωρικές μεταβλητές του μέσου και από τη συγκέντρωση. Για την εργασία αυτή, ωστόσο, το D το υποθέτουμε σταθερό.

1.4.1.2. Συμμεταφορά.

Ο μηχανισμός της συμμεταφοράς αναφέρεται στη κίνηση διαλυμένων ουσιών με τη μέση ταχύτητα διήθησης των υπογείων υδάτων (δηλαδή τη μεταφορά των διαλυμένων ουσιών λόγω της ροής των υπογείων υδάτων). Στις περισσότερες περιπτώσεις πεδίου ο όρος της συμμεταφοράς είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της διάχυσης και- υπολογιστικά- μια πρώτη εκτίμηση με βάση τον όρο της συμμεταφοράς, προσφέρει μια πολύ καλή εικόνα της κατάστασης. Όπου χρειάζεται να ληφθούν υπόψη φαινόμενα ρόφησης, ο υπολογισμός τους συχνά μπορεί να αναχθεί σε μια μορφή καθαρά συμμεταφοράς μέσω της εισαγωγής ενός παράγοντα επιβράδυνσης και στις περιπτώσεις όπου χρειάζεται να ληφθεί υπόψη το πλήρες διάλυμα των φαινομένων μεταφοράς, ο υπολογισμός του όρου της συμμεταφοράς είναι συνήθως το πρώτο και σημαντικότερο βήμα για τη δημιουργία μιας συνολικής λύσης.

Η ποσότητα της ουσίας που μεταφέρεται είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης αυτής στα υπόγεια ύδατα και της ποσότητας του νερού της υπόγειας ροής.

$$Vx = \frac{K dh}{ne dl} \quad (1.4.3)$$

όπου Vx : μέση γραμμική ταχύτητα

K : υδραυλική αγωγιμότητα

ne : ενεργό πορώδες

dh/dl : υδραυλική κλίση

Υποθέτωντας μια μεταφορά μάζας για την οποία ο μόνος μηχανισμός μεταφοράς μάζας είναι αυτός της συμμεταφοράς θα έχουμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{d(vi C)}{dxi} + \frac{qs Cs}{\theta} \quad (1.4.4)$$

¹⁴ συχνά χρησιμοποιείται το τ αντί του ω και έτσι έχουμε: $D^* = D_d/\tau$

όπου ο δείκτης i αντιπροσωπεύει τη κατεύθυνση των συντεταγμένων και q_s , θ και C_s είναι η ταχύτητα διήθησης, το ενεργό πορώδες και η αρχική συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που προστίθεται, αντιστοίχως.

Με την απλοποίηση κατά Lagrange πως η συγκέντρωση που σχετίζεται με ένα σωματίδιο ρύπου δεν αλλάζει με το χρόνο κατά το μήκος της γραμμής της ροής αυτού του σωματιδίου αλλά η συγκέντρωση του σωματιδίου παραμένει σταθερή από τη στιγμή εκκίνησης και για κάθε σημείο της γραμμής ροής του, τότε ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης γίνεται μηδέν, απλοποιώντας περαιτέρω την παραπάνω εξίσωση. Αυτή η σκέψη βασίζεται στην αντίληψη πως τα σωματίδια που προέρχονται από την πηγή, διατηρούν τη συγκέντρωσή τους σταθερή ακριβώς επειδή κινούνται μαζί (και μέσα) στο ίδιο νερό και το ίδιο μέσο με την ίδια ταχύτητα με το νερό σε αυτό.

Η θεωρήση της συμμεταφοράς είναι μια μακροσκοπική θεωρήση η οποία εμπεριέχει όλα τα πλεονεκτήματα που συζητήθηκαν στην αρχή αυτής της παραγράφου (άμεσα και χοντρικά καλά αποτελέσματα) αλλά δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν κυριαρχούν άλλα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

1.4.1.3. Μηχανική Διασπορά.

Τα υπόγεια ύδατα κινούνται με ταχύτητες που μπορεί να είναι είτε μικρότερες είτε μεγαλύτερες από τη μέση γραμμική ταχύτητα. Σε μακροσκοπική κλίμακα υπάρχουν τρεις βασικές αιτίες για αυτό.

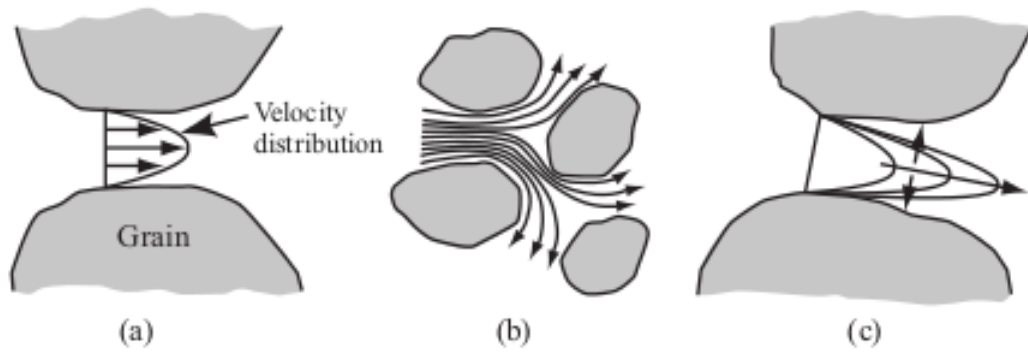
1. Κατά την κίνηση του ρευστού μέσω των πόρων, η ταχύτητά του είναι μεγαλύτερη στο μέσο από ότι κατά μήκος των πλευρών.
2. Κάποια από τα μόρια του ρευστού ακολουθούν μεγαλύτερες διαδρομές από άλλα.
3. Το μέγεθος των πόρων δεν είναι σταθερό με αποτέλεσμα την ταχύτερη κίνηση του ρευστού στους μεγαλύτερους πόρους.

Εξαιτίας των ουσιών που επεισέρχονται αναμειγνύμενες στο νερό στη διαδρομή της ροής, το νερό δεν ταξιδεύει με την ίδια ταχύτητα. Η ανάμιξη αυτή καλείται **μηχανική διασπορά** και επιφέρει τη διάλυση των ουσιών στη ροή.

Επίσης, καθώς η κατανομή των διαλυμένων ιόντων εξαρτάται και από το φορτίο τους, καθώς και από το φορτίο στα τοιχώματα των πόρων, κάποια διαλυμένα συστατικά μπορεί να κινηθούν σημαντικώς ταχύτερα από άλλα. Σε κάποιες περιπτώσεις, (για παράδειγμα αρνητικά φορτισμένα ανιόντα σε πολύ ομαλή περιοχή) οι διαλυμένες ουσίες μπορούν να ταξιδέψουν πιο γρήγορα και από την ίδια την ταχύτητα του νερού.

Χρησιμοποιώντας το νόμο του Poiseuille μπορούμε να δείξουμε ότι οι ταχύτητες μέσα σε ένα τριχοειδή σωλήνα εξαρτώνται άμεσα από την ακτίνα του σωλήνα (κυλίνδρου), και ότι η μέση ταχύτητα αυξάνεται στο τετράγωνο της αύξησης της ακτίνας αυτής. Καθώς τα εδάφη αποτελούνται από πόρους διαφορετικών ακτίνων, το δυναμικό των διαλυμένων ουσιών σε πόρους με διαφορετική ακτίνα θα διαφέρει σημαντικά κάτι που οδηγεί στην αύξηση της ταχύτητας μεταφοράς σε κάποιους πόρους ενώ σε άλλους όχι.

[3]



Σχήμα 1.4.1.: Μηχανική διασπορά (α), (β) και μοριακή διάχυση (γ). [13]

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να κάνουμε μια σημαντική μεθοδολογική παρατήρηση σχετικά με τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στα υπόγεια νερά:

Καθώς η κατάσταση μοριακής διάχυσης δεν ξεχωρίζει από τη μηχανική διασπορά στα κινούμενα υπόγεια ύδατα, ο συνδυασμός των δυο αυτών φαινομένων καθορίζουν μια παράμετρο που ονομάζεται **συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (D , hydrodynamic dispersion coefficient)** ο οποίος εκφράζεται ως ακολούθως:

$$D_L = a_L v_i + D^* \quad (1.4.5)$$

$$D_T = a_T v_i + D^* \quad (1.4.6)$$

όπου D_L και D_T (ή όπως, επίσης εμφανίζονται D_x και D_z) είναι οι συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς παράλληλα και κάθετα στην κύρια κατεύθυνση ροής, και αντίστοιχα

a_L και a_T οι συντελεστές διαμήκους και εγκάρσιας δυναμικής διασποράς.

Στο σχήμα 1.4.1, παρατηρούμε την κίνηση σε πορώδες μέσο λόγω μηχανικής διασποράς (α, β) και λόγω μοριακής διάχυσης (γ).

Ο συντελεστής διασποράς έχει βρεθεί ότι είναι ευθέως ανάλογος της μέσης ταχύτητας νερού μέσα στους πόρους, με το συντελεστή αυτής της αναλογίας να αναφέρεται γενικά ως (κατά μήκος) **διαχυτότητα**. Η παραπάνω περιγραφή αντιστοιχεί σε μονοδιάστατη μεταφορά. Η πολυδιάστατες εφαρμογές απαιτούν ένα πιο περίπλοκο τανυστή διασποράς συμπεριλαμβάνοντας και την κατά μήκος αλλά και την εγκάρσια διασπορά (Bear, 1972 [59]).

Η διασπορά είναι μια διεργασία που είναι σχετικά δύσκολο να μετρηθεί πειραματικά. Οι προσεγγίσεις συνήθως γίνονται με την σύγκριση νέων γραφημάτων που προκύπτουν από μετρήσεις με τις καμπύλες που προκύπτουν από της αναλυτικές λύσεις της εξίσωσης συναγωγής- διασποράς. Η διαχυτότητα (ή τάση διασποράς) συχνά αλλάζει σε σχέση με την απόσταση που διανύει μια διαλυμένη ουσία. Οι τιμές αυτές μπορεί να κυμαίνονται από 1 cm για καλώς πακτωμένες στήλες εργαστηρίου, έως 5 ή 10 cm για εδάφη στο

πεδίο. Η κατά μήκος τάση διασποράς μπορεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερη (της τάξης των εκατοντάδων μέτρων) σε συγκεκριμένα προβλήματα μεταφοράς στο υπέδαφος. Εάν δεν υπάρχει άλλη πληροφορία μια πρώτη προσέγγιση μπορεί να είναι το ένα δέκατο της απόστασης που μεταφέρεται η ουσία για την κατά μήκος διασπορά και της τάξης του ενός εκατοστού της απόστασης μεταφοράς για την εγκάρσια.

Γενικά, με βάση τις καταστατικές εξισώσεις που χρησιμοποιούμε, τα βασικά ισοζύγια (μάζας, ορμής, ενέργειας κλπ), το ποιές αρχικές και οριακές συνθήκες επιλέγουμε, αλλά και το πλήθος των διαστάσεων για τις οποίες θέλουμε να υπολογίσουμε τη μεταφορά μάζας, προκύπτουν, αντίστοιχα, οι διαφορικές εξισώσεις που την περιγράφουν¹⁵. [8, 11, 13, 32, 31, 30]

¹⁵η λύση των οποίων δεν θα πρέπει να θεωρείται μια απλή υπόθεση. Μεγάλη σημασία, επίσης, για μια κάποια ικανοποιητικά αποτελέσματα, έχει η καλή τοποθέτηση του προβλήματος.

1.4.2. Μοντέλα και Κλίμακα Εργασίας- Μοντέλα συνέχειας.

Ο πυρήνας κάθε μοντέλου ροής και μεταφοράς διαλυμένης ουσίας αποτελείται από μια μερική διαφορική εξίσωση (συντομογραφία PDE) που αντιπροσωπεύει τη φυσική πραγματικότητα του υπεδάφικου πορώδους μέσου και τα φαινόμενα ροής και μεταφοράς διαλυμένης ουσίας που συμβαίνουν εκεί. Η δομή της εν λόγω εξίσωσης βασίζεται στην υπόθεση ότι τα τμήματα του πορώδους μέσου που έχουν ενδιαφέρον μπορεί να χαρακτηριστούν ως συνεχή- τα μοντέλα είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να αναφέρονται ως «**συνεχή μοντέλα**». Τι είναι, όμως, ένα μοντέλο συνέχειας; Το υπέδαφος- τόσο η κορεσμένη όσο και η ακόρεστη ζώνη- είναι ένας τομέας που καταλαμβάνεται από ένα πορώδες μέσο. Χώμα, άμμος, πέτρες με σχισμές, ψαμμίτης και καρστικός ασβεστόλιθος, είναι παραδείγματα πορώδους μέσου. Κοινό στοιχείο σε όλα αυτά τα παραδείγματα είναι η ύπαρξη μιας στερεάς μήτρας και ενός κενού διαστήματος στο εσωτερικό του εν λόγω τομέα. Το κενό διάστημα καταλαμβάνεται από μία ή περισσότερες υγρές φάσεις (π.χ νερό και αέρα). Το ενδιαφέρον μας είναι στη μαθηματική αναπαράσταση, στο μοντέλο που περιγράφει την κίνηση του νερού και των ρύπων μέσω του κενού χώρου. Άπαξ και ένα τέτοιο μαθηματικό μοντέλο έχει δημιουργηθεί για μια δεδομένη περίπτωση, η λύση του- αναλυτική ή αριθμητική- μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μελλοντική συμπεριφορά των υγρών και των ρύπων στο εξεταζόμενο πλαίσιο. Επειδή η ροή και η μεταφορά ρύπων στο υπέδαφος περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια και συχνά πολλαπλές φάσεις και πολλαπλές, πολυσυστατικές υγρές φάσεις, χρειάζεται να καθοριστούν οι φάσεις, τα χημικά είδη και τα χημικά συστατικά.

Φάσεις, Χημικά Είδη Και Χημικά Συστατικά.

Μια **φάση** είναι ένα μέρος του χώρου που καταλαμβάνεται από υλικό τέτοιο ώστε ένα σύνολο καταστατικών σχέσεων (π.χ η σχέση μεταξύ της πυκνότητας, πίεσης και θερμοκρασίας) να περιγράφει τη συμπεριφορά των μεγεθών αυτών παντού εντός του εν λόγω υλικού. Ένας άλλος ορισμός της φάσης είναι ένα μέρος του χώρου που διαχωρίζεται από τα άλλα, από ένα ορισμένο φυσικό όριο (διεπαφή, ή διαφανικό όριο). Σύμφωνα με τον δεύτερο ορισμό, τα σφαιρίδια ενός NAPL που περιβάλλεται από νερό θεωρούνται ξεχωριστές φάσεις (αν δεν εκληφθούν ως μια ενιαία, πολύπλοκα συνδεδεμένη φάση). Μπορεί να υπάρχει μονάχα μία αέρια φάση σε ένα σύστημα, μιας και όλες οι αέριες φάσεις είναι εντελώς αναμίξιμες και δεν διατηρείται κάποιο ξεχωριστό σύνορο μεταξύ τους. Ωστόσο, μπορεί να υπάρχουν περισσότερες από μία υγρές φάσεις σε ένα σύστημα. Τέτοιες υγρές φάσεις αναφέρονται ως μη αναμειγνύόμενα υγρά.

Με αυτούς τους ορισμούς, μια περιοχή που καταλαμβάνεται από μια φάση θεωρείται ως μία συνέχεια στο **μικροσκοπικό επίπεδο** (ή στην κλίμακα της περιγραφής του φαινομένου), εάν οι τιμές των καταστατικών μεταβλητών και των παραμέτρων του υλικού ή των συντελεστών της φάσης, μπορεί να αντιστοιχηθούν σε κάθε σημείο μέσα στην περιοχή. Παραδείγματα καταστατικών μεταβλητών είναι η πίεση και η συγκέντρωση των διαλυτών και παραδείγματα των συντελεστών του υλικού είναι το ιξώδες του υγρού και ο συντελεστής συμπίεστότητας. Οι συντελεστές αυτοί προέρχονται από το μέσο όρο της συμπεριφοράς που λαμβάνει χώρα σε μοριακό

επίπεδο πάνω σε ένα μικροσκοπικό αντιπροσωπευτικό στοιχειώδη όγκο (microscopic Representative Elementary Volume, συμβολίζεται ως μREV), γύρω από κάθε σημείο μέσα στην περιοχή που καταλήφθηκε από τη φάση. Έτσι, μια «ρευστή φάση» και μια «στερεά φάση» είναι έννοιες συνέχειας, που προέρχονται από το μοριακό επίπεδο για έναν μέσου όρου όγκο από κατάλληλους αντιπροσωπευτικούς στοιχειώδεις όγκους. Αυτή η ιδέα επεξηγείται περαιτέρω στη συνέχεια. Μια φάση μπορεί να αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών χημικών ειδών. Ένα **χημικό είδος** είναι ένα άτομο, ένα μόριο ή ένα ιόν διακρινόμενο από το υπόλοιπο της φάσης λόγω της χημικής σύνθεσής του. Συχνά, ο αριθμός των ειδών σε μια φάση είναι πολύ μεγάλος και σε ένα υγρό οι διάφορες φάσεις μπορεί να αλληλεπιδρούν χημικά. Ωστόσο, υπό όρους χημικής ισορροπίας, ο ελάχιστος αριθμός ανεξάρτητων χημικών ειδών απαραίτητων για την πλήρη περιγραφή της σύνθεσης μιας συγκεκριμένης φάσης μπορεί να είναι κατά πολύ μικρότερος. Χρησιμοποιείται ο όρος **χημικό συστατικό** για να υποδηλώσει ένα χημικό είδος που ανήκει στο μικρότερο σύνολο αυτών των ειδών που απαιτείται για να καθορίσει πλήρως τη χημική σύνθεση μιας φάσης υπό συνθήκες ισορροπίας. Ως ένα απλό παράδειγμα, ας πάρουμε το υγρό νερό σε επαφή με τον υδρατμό του. Το νερό αποτελείται από υδρογόνο και οξυγόνο, με αυτά τα δύο στοιχεία να είναι πάντοτε παρόντα σε σταθερές και συγκεκριμένες αναλογίες. Ως εκ τούτου, το σύστημα αποτελείται από δύο χημικά είδη, αλλά μόνο ένα συστατικό. Όταν δεν θεωρείται κατάσταση χημικής ισορροπίας, όλα τα είδη ορίζονται ως συστατικά. Συχνά, μόνο ένα υποσύνολο των ειδών στο εσωτερικό μιας φάσης είναι σε ισορροπία. Τότε, το σύνολο των στοιχείων αποτελείται από τα στοιχεία του συστήματος που είναι σε ισορροπία, μαζί με τα είδη που δεν βρίσκονται σε ισορροπία. [13]

Σημασία Της Προσέγγισης Του Συνεχούς.

Ένα χωρικό πεδίο λέγεται πως συμπεριφέρεται ως συνεχές, εάν οι καταστατικές μεταβλητές και οι ιδιότητες που περιγράφουν τη συμπεριφορά του υλικού που το καταλαμβάνει μπορεί να αντιστοιχίζονται σε κάθε σημείο μέσα σε αυτό. Με τον ορισμό αυτό κατά νου, αν θεωρήσουμε ένα τομέα πορώδους μέσου, που περιέχει μια στερεή μήτρα και τουλάχιστον μία υγρή φάση, μπορούμε να εντοπίσουμε σε αυτόν τον τομέα τους υποτομείς που καταλαμβάνονται από τη στερεά και κάθε υγρή φάση, αντίστοιχα. Η περιοχή που καταλαμβάνεται από το νερό συμπεριφέρεται ως μία συνέχεια σε σχέση με το νερό και το ίδιο συμβαίνει με τον τομέα που καταλαμβάνεται από το στερεό.

Σε αυτό το μικροσκοπικό επίπεδο περιγραφής, η υδατική φάση θεωρείται ως μία συνέχεια μέσα στην περιοχή που καταλαμβάνει, όπως και η στερεά. Για παράδειγμα, για τον υπολογισμό της κατανομής της ταχύτητας μέσα στο νερό (που θεωρείται Νευτώνειο ρευστό), θα μπορούσαμε να κάνουμε χρήση της εξίσωσης Navier- Stokes (η οποία είναι μια PDE που περιγράφει το γραμμικό ισοζύγιο της ορμής ενός νευτώνειου ρευστού) και να λυθεί το πρόβλημα στο πλαίσιο της κατειλημμένης από το νερό περιοχής, όπου υπόκειται στις οριακές συνθήκες στη διεπιφάνεια στερεού- υγρού που ορίζει αυτός ο τομέας. Προφανώς, για προβλήματα ροής μέσω του πορώδους μέσου, η προσέγγιση αυτή είναι, συνήθως, πρακτικώς αδύνατη, λόγω της αδυναμίας περιγραφής της πολύπλοκης διαμόρφωσης των ορίων στερεού- υγρού σε μεγάλους τομείς του πορώδους μέσου. Επιπλέον, ακόμη και αν μπορούσε να λυθεί το πρόβλημα

με ένα τέτοιο τρόπο για τις τιμές των διαφόρων μεταβλητών (π.χ, την πίεση), θα ήταν πρακτικά αδύνατο να εξακριβωθεί η λύση από μετρήσεις σε ένα τέτοιο επίπεδο. Για την “παράκαμψη” τέτοιων δυσκολιών, που σχετίζονται με την προσπάθεια επίλυσης προβλημάτων στο μικροσκοπικό επίπεδο, απαιτείται ένα άλλο επίπεδο περιγραφής, το **μακροσκοπικό**. Σε αυτό το επίπεδο, οι ιδιότητες ορίζονται σε κάθε σημείο του χώρου του πορώδους μέσου, έτσι ώστε η γνώση της πολύπλοκης διαφασικής γεωμετρίας να μην είναι απαραίτητη.

Η προσέγγιση του μέσου όρου που περιγράφηκε προηγουμένως για το μικροσκοπικό επίπεδο, μπορεί να επεκταθεί και σε ένα πολυφασικό σύστημα, όπως ένα τομέα πορώδους μέσου, όπου οι διάφορες φάσεις διαχωρίζονται μεταξύ τους με εμφανείς διεπιφάνειες. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, ο πραγματικός τομέας του υπό εξέταση πορώδους μέσου- που περιέχει δύο ή και περισσότερες φάσεις (καθεμία από τις οποίες θεωρείται ήδη ως μια συνέχεια στο μικροσκοπικό επίπεδο που καταλαμβάνει ένα συγκεκριμένο τμήμα του χώρου- το οποίο οι ίδιες φάσεις καταλαμβάνουν, επίσης, πλήρως και από κοινού στον τομέα του πορώδους μέσου), αντικαθίσταται από ένα μοντέλο, στο οποίο καθεμία εκ των φάσεων θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ως μία συνέχεια που γεμίζει πλήρως αυτό το τμήμα του πορώδους μέσου.

Τότε έχουμε αυτό που καλείται **«επικαλυπτόμενη συνέχεια»**, όπου κάθε συνέχεια αντιστοιχεί σε μία από τις φάσεις που υπάρχουν στο χώρο. Αν οι διακριτές φάσεις αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, το ίδιο θα συμβαίνει και με αυτές τις συνέχειες. Ο χώρος που καταλαμβάνεται από αυτή την επικαλυπτόμενη συνέχεια αυτών των φάσεων θα αναφέρεται ως ο “μακροσκοπικός χώρος” για τον οποίο, για κάθε σημείο μέσα σε αυτόν, οι μέσες τιμές των μεταβλητών που περιγράφουν τη συμπεριφορά μιας φάσης, λαμβάνονται σε στοιχειώδη όγκο, κεντρωμένα στο σημείο, ανεξάρτητα από το αν στον πραγματικό τομέα το σημείο αυτό εμπίπτει εντός αυτής της φάσης, ή εκτός αυτής. Οι μέσες τιμές αναφέρονται ως μακροσκοπικές τιμές των συγκεκριμένων μεταβλητών. Θεωρώντας πως διέρχονται ολόκληρο το τμήμα του πορώδους μέσου κινούμενοι στοιχειώδεις όγκοι, επιτυγχάνεται αντιστοίχιση- κατά μέσο όρο- τιμών για κάθε σημείο, εξάγονται οι **μακροσκοπικές μεταβλητές**, οι οποίες είναι **διαφορίσιμες συναρτήσεις των χωρικών συντεταγμένων**. Με αυτόν τον τρόπο, έχουμε μετατρέψει το τμήμα του πορώδους μέσου σε ένα συνεχή χώρο στον οποίο η συμπεριφορά της καθεμιάς από τις φάσεις περιγράφεται σε κάθε σημείο από τις μέσες τιμές των μεταβλητών και των ιδιοτήτων των υλικών.

Τα πλεονεκτήματα ενός τέτοιου μοντέλου είναι:

- “Παρακάμπτει” την ανάγκη να διευκρινιστεί η ακριβής διαμόρφωση των διαφασικών ορίων, γνώση που είναι, ούτως ή άλλως, πρακτικά μη διαθέσιμη.
- Περιγράφει τις διεργασίες που συμβαίνουν σε πορώδη μέσα με όρους διαφορίσιμων ποσοτήτων, επιτρέποντας έτσι τη λύση των προβλημάτων με τη χρησιμοποίηση των μεθόδων της μαθηματικής ανάλυσης.
- Οι (μακροσκοπικές) ποσότητες που αναφέρονται παραπάνω είναι μετρήσιμες και επομένως είναι εφικτή και χρήσιμη η αξιοποίησή τους στην επίλυση των προβλημάτων πεδίου άμεσου, πρακτικού ενδιαφέροντος.

Τα πλεονεκτήματα αυτά έρχονται με το κόστος της απώλειας πληροφορίας σχετικά με

1. τις μικροσκοπικές κατανομές των μεταβλητών σε κάθε φάση, και
2. της μικροσκοπικής διαμόρφωσης των διαφασικών ορίων.

Ωστόσο, οι μακροσκοπικές συνέπειες αυτής της προσέγγισης διατηρούνται υπό τη μορφή συντελεστών που δημιουργούνται με τη διαδικασία εξαγωγής μέσω των όρων. Η δομή και η σχέση αυτών των συντελεστών με τις στατιστικές ιδιότητες του κενού χώρου (ή της εκάστοτε φάσης) εντός των στοιχειωδών όγκων μπορεί να προσδιοριστεί. Παραδείγματα τέτοιων συντελεστών είναι το πορώδες, η διαπερατότητα, και οι συντελεστές διασποράς. Για ένα συγκεκριμένο πορώδες μέσο, οι αριθμητικές τιμές των συντελεστών αυτών θα πρέπει να καθοριστούν πειραματικά, στο εργαστήριο ή στο πεδίο. Με τρόπο ανάλογο, που δεν θα συζητηθεί εδώ, γίνεται και η εξομάλυνση των ετερογενειών. [13]

1.4.3. Ο Συντελεστής Μεταφοράς Μάζας¹⁶.

Γενικά, οι συντελεστές μεταφοράς μάζας (φαίνεται να) αποτελούν μια απλοποιημένη μέθοδο προσέγγισης για να περιγραφούν σύνθετες οριακές συνθήκες οι οποίες περιλαμβάνουν φαινόμενα ροής (και άρα συμεταφοράς) και διάχυσης.

Στη μηχανική εν γένει, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι μια σταθερά του ρυθμού της διάχυσης που συσχετίζει το ρυθμό μεταφοράς μάζας, την επιφάνεια όπου συμβαίνει η μεταφορά μάζας και τη διαφορά συγκέντρωσης ως δρώσα δύναμη.

$$Kc = \frac{n}{A\Delta C} \quad (1.4.5)$$

όπου Kc (με μονάδες μέτρησης $[\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)/(\text{mol}/\text{m}^3)$, ή m/s) είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας, n είναι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας, A είναι η επιφάνεια και ΔC είναι η διαφορά συγκέντρωσης.

Ο ρυθμός μεταφοράς μιας διεργασίας ισούται με τη δρώσα δύναμη αυτής διαιρεμένος με την αντίσταση του συστήματος σε αυτή την κίνηση. **Στην ουσία, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αποτελεί την έκφραση της αντίστασης στη μεταφορά μάζας.** Σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας η συνήθης δρώσα δύναμη είναι η συγκέντρωση. Ως συντελεστής μεταφοράς μάζας νοείται κάθε φορά ο κάθε παράγοντας συνεισφοράς στην αντίσταση της μεταφοράς μάζας (διαχυτότητα, απόσταση κλπ).

Ο νόμος του Fick για τη διάχυση περιγράφει τη μεταφορά μάζας με συναγωγή ως ακολούθως:

$$N = -\frac{c(D)(ca2 - ca1)}{z2 - z1} \quad (1.4.6)$$

όπου:

c είναι κάποια αδιάστατη πολλαπλασιαστική σταθερά, η ποσότητα $(z2 - z1)$ είναι η απόσταση μεταξύ δύο σημείων, D είναι η διαχυτότητα της μάζας ή ο συντελεστής διάχυσης (εξαρτώμενος από τις ιδιότητες της μεταφερόμενης ουσίας και τη θερμοκρασία), η ποσότητα $(ca2 - ca1)$ είναι η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ των δυο σημείων και N είναι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας.

Τοποθετώντας το νόμο του Fick με όρους συντελεστή μεταφοράς μάζας Kc έχουμε:

$$N = -Kc (ca2 - ca1) \quad (1.4.7)$$

¹⁶Αυτό το ζήτημα είναι αρκετά σύνθετο και αποτελεί αντικείμενο βαθιάς και ξεχωριστής έρευνας. Εδώ θα αναλυθεί όσο χρειάζεται για την ολοκληρωμένη τοποθέτηση αυτής της εργασίας.

όπου

$$Kc = -\frac{c(D)}{z2 - z1} \quad (1.4.8)$$

Εδώ βλέπουμε πως ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι στην πραγματικότητα μια συνάρτηση της διαχυτότητας.

Ο συντελεστής αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση της μεταφοράς μάζας μεταξύ φάσεων, μη αναμειγνυόμενων και μερικώς αναμειγνυόμενων υδατικών διαλυμάτων ή μεταξύ ενός υγρού και ενός πορώδους σχηματισμού. Η ποσοτικοποίηση της μεταφοράς μάζας επιτρέπει το σχεδιασμό και τη κατασκευή εξοπλισμού διεργασιών διαχωρισμού προσδιορισμένων απαιτήσεων καθώς και τον υπολογισμό έκβασης πραγματικών καταστάσεων. Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας μπορεί να προκύπτουν από διάφορες θεωρητικές εξισώσεις, αναλογίες και συσχετίσεις οι οποίες είναι συναρτήσεις των ιδιοτήτων του υλικού, εντατικών ιδιοτήτων και του τύπου ροής (γραμμική ή τυρβώδης ροή). Η επιλογή του καταλληλότερα εφαρμόσιμου μοντέλου εξαρτάται από τα υλικά, το σύστημα και το περιβάλλον μελέτης.

Βάσει των παραπάνω, ας υποθέσουμε ένα οργανικό διαλύτη ο οποίος ροφάται υπό συνθήκες τοπικής ισορροπίας σε ένα πορώδες μέσο. Αν θεωρήσουμε πως το πάχος του στρώματος- κηλίδας που αυτός σχηματίζει είναι αμελητέο συγκριτικά με το πάχος ολόκληρου του υδροφορέα, τότε η διάλυση αυτού στη διεπιφάνεια κηλίδας ρύπου- νερού, περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση μεταφοράς μάζας:

$$-\frac{De dC(t, x, 0)}{dz} = k(t, x) [Cs - C(t, x, \infty)] \quad (1.4.9)$$

όπου

$$De = \frac{D}{\tau^*} \quad (1.4.10)$$

είναι ο πραγματικός συντελεστής μοριακής διάχυσης, D είναι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης, τ^* είναι ο συντελεστής στρεβλότητας ($\tau^* \geq 1$)¹⁷, $k(t, x)$ είναι ο τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας- εξαρτώμενος από το χρόνο και τη θέση της διεπιφάνειας από την οποία συμβαίνει η μεταφορά¹⁸, Cs είναι η υδατική συγκέντρωση στη διεπιφάνεια (και για καθαρά οργανικά ρευστά ισούται με την υδατική συγκέντρωση κορεσμού (διαλυτότητα) του ρευστού) ενώ, $C(t, x, \infty) \approx 0$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου εκτός του οριακού στρώματος. [9, 18, 17, 20, 21, 29, 33, 35, 39, 43, 44, 45, 28, 14, 5, 4, 10]

¹⁷αντίστοιχο του ω από την παράγραφο 1.3.1.1, μόνο που επειδή εδώ έχουμε διαίρεση θα είναι $\tau^* \geq 1$ αντί για $\omega \leq 1$.

¹⁸ο συντελεστής αυτός δεν αποτελεί εγγενή ιδιότητα του συστήματος

1.4.4. Πάχος Οριακού Στρώματος Συγκέντρωσης¹⁹.

Κατά τη ροή ενός ρευστού σε μια στέρεη επιφάνεια, διαμορφώνεται μία περιοχή εντός της οποίας εντοπίζονται (πρακτικά) οι αλλαγές στην ταχύτητα. Η περιοχή αυτή είναι γνωστή ως οριακό στρώμα. Ένα ανάλογο φαινόμενο εμφανίζεται κατά τη μεταφορά μάζας από μία σταθερή επιφάνεια προς ένα ρευστό σε κίνηση που βρίσκεται σε επαφή με αυτήν (π.χ ρέει πάνω σε αυτή). Διαπιστώνεται, πως η μεταβολή της τιμής της συγκέντρωσης μιας διαχεόμενης ουσίας συντελείται σε μια περιοχή κοντά στη στέρεη επιφάνεια η οποία (περιοχή) καλείται **οριακό στρώμα συγκέντρωσης**.

Αν υποθέσουμε μονοδιάστατη ροή στη διεύθυνση x πάνω από μία επίπεδη οριζόντια επιφάνεια (π.χ την επιφάνεια ενός πορώδους μέσου) και μια ταχύτητα u σε μια αρκούντως μακρινή απόσταση από την επιφάνεια, καθώς επίσης τη μεταφορά μάζας από την επιφάνεια μιας ουσίας στο ρευστό, τότε -αγνοώντας την οριζόντια αυτή ροή, αρχικά- θα έχουμε μια διάχυση της ουσίας προς τα πάνω. Συμβολίζοντας ως C_p τη μερική συγκέντρωση που οφείλεται καθαρά και μόνο στη διάχυση προς τα πάνω του συστατικού στη θέση $y=0$, η τιμή της συγκέντρωσης στην επιφάνεια της πλάκας θα είναι το άθροισμα της συγκέντρωσης C_b (η συγκέντρωση στο περιβάλλον) και της συγκέντρωσης λόγω διάχυσης C_p .

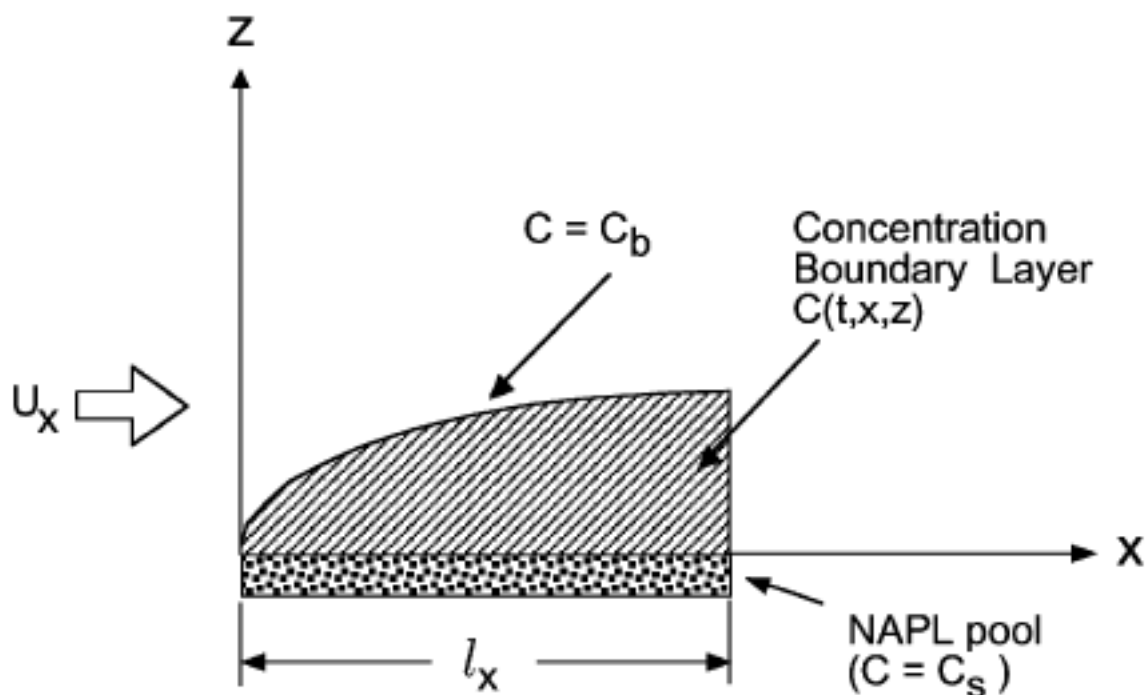
$$C_s = C_b + C_p \quad (1.4.11)$$

Η συγκέντρωση C_s θα είναι σταθερή σε οποιοδήποτε σημείο πάνω στην επιφάνεια.

Έτσι, στην περίπτωση όπου θα είχαμε μόνο διάχυση της ουσίας με κατεύθυνση προς τα πάνω, η κατανομή της συγκέντρωσης θα καθοριζόταν πλήρως από τις οριακές συνθήκες που ισχύουν για την επιφάνεια και από τις συνθήκες που ισχύουν σε μια αρκούντως μακρινή απόσταση από αυτή.

Τώρα, όμως, η “επίβολη” της ροής με ταχύτητα u πάνω από την επιφάνεια, θα έχει ως αποτέλεσμα τη μερική “σάρωση” του χώρου με τρόπο ώστε να δημιουργείται πάνω από την επιφάνεια ένα οριακό στρώμα, χαρακτηριστικό του οποίου είναι ότι η κατανομή της συγκέντρωσης κατά μήκος μιας καθέτου προς την επιφάνεια είναι μεταβλητή με ακραίες τιμές C_s και C_b . Εκτός της περιοχής του οριακού στρώματος η συγκέντρωση λαμβάνεται σταθερή και ίση με C_b . Χαρακτηρηστικά, στις εικόνες 1.4.2 και 1.4.3 βλέπουμε την “ανάπτυξη” του οριακού στρώματος συγκέντρωσης. Το οριακό στρώμα αναπτύσσεται αρχίζοντας από το άκρο (την “αιχμή”) της επιφάνειας κατά τρόπο ανάλογο με την περίπτωση του οριακού στρώματος ταχύτητας. Επίσης ανάλογα, **το πάχος του οριακού στρώματος της συγκέντρωσης ορίζεται ως η απόσταση από την επίπεδη επιφάνεια στην οποία η τιμή της συγκέντρωσης αποκλίνει κατά ποσοστό 1% της σταθερής τιμής C_b** . Εκτός του οριακού στρώματος η συγκέντρωση θα είναι πρακτικά ίση με C_b .

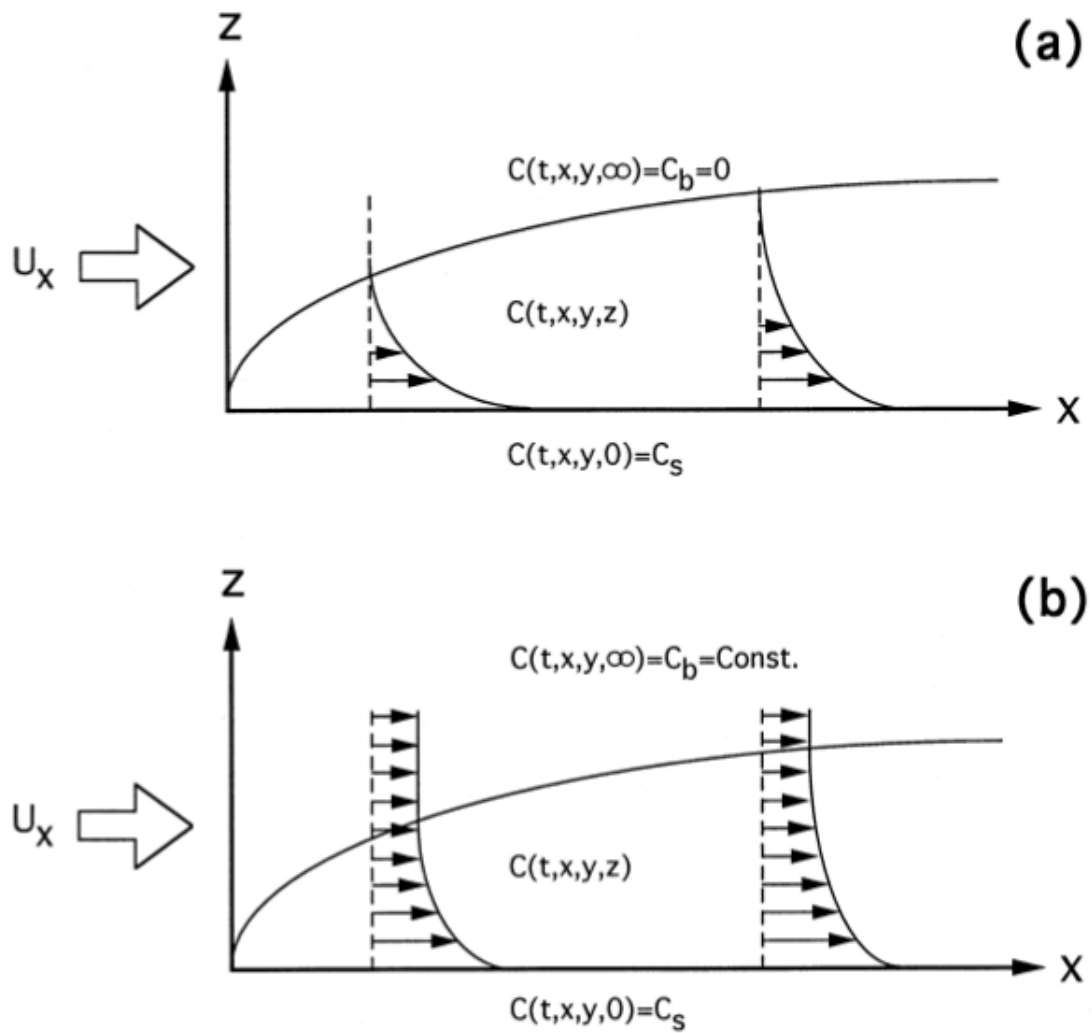
¹⁹Αυτό το ζήτημα, επίσης, αναλύεται στην παρούσα εργασία όσο χρειάζεται για την ολοκληρωμένη τοποθέτηση αυτής.



Σχήμα 1.4.2.: Το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης. [45]

Υποθέτουμε μια ρύπανση από NAPL ενός υπόγειου υδροφορέα και τη ρύπανση του NAPL στο πορώδες μέσο καθώς και τη δημιουργία κηλίδας στο κάτω όριο της κίνησής του- ένα μη διαπερατό στρώμα²⁰. Το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης (δ_c) θα ορίζεται ως η κάθετη απόσταση από τη διεπιφάνεια μεταξύ νερού και NAPL όπου η υδατικής φάσης συγκέντρωση C είναι 1% της συγκέντρωσης κορεσμού C_s ($C = 0,01 C_s$). [2, 43, 14, 4]

²⁰πιο αναλυτικά μια τέτοια περίπτωση περιγράφεται στην παράγραφο 1.4.2 που ακολουθεί



Σχήμα 1.4.3.: Το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης για συγκέντρωση περιβάλλοντος ίση με το μηδέν (α) και για σταθερή συγκέντρωση περιβάλλοντος, διάφορη του μηδενός (β). [45]

1.5. Ρύπανση Υπογείων Υδάτων.

Στο τμήμα αυτό θα αναφερθούμε με συντομία στις βασικές πηγές ρύπανσης υπογείων υδάτων, καθώς και στα NAPLs- για την περίπτωση των οποίων έχει δημιουργηθεί το υπολογιστικό εργαλείο της παρούσας εργασίας.

Όπως έχει γίνει ήδη αντιληπτό, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των βασικών συστατικών του περιβάλλοντος συνδέονται με τη διάταξη (και αναδιάταξη) και την αλληλεπίδραση κάθε μιας εκ των επιμέρους “ομάδων” στο εσωτερικό του, αλλά και του συστήματος ως ολότητας καθιστώντας το σύστημα που προκύπτει αρκετά σύνθετο για μια πλήρη και εις βάθος κατανόηση και ανάλυση και πολύπλοκο ως προς τα μέσα, τους όρους και τα όρια επέμβασης σε αυτό. Τέτοια πολύπλοκα συστήματα αλληλεπιδρώντων παραγόντων, συχνά περιπλέκονται περαιτέρω από την ανθρωπογενή ρύπανση, όπως θα γίνει κατανοητό και στη συνέχεια- ιδιαιτέρως με αφορμή την περίπτωση των NAPLs.

Οι υγροί ρύποι, είτε ως τοξικά υγρά ή ως διάλυμα τοξικών χημικών ειδών διαλυμένων στο νερό, μερικές φορές διαφεύγουν στην επιφάνεια του εδάφους. Με την απελευθέρωσή του, ένας υγρός ρύπος θα φιλτράρεται σε μια καθοδική κίνηση μέσω της αχώρεστης ζώνης, φτάνοντας τελικά μέχρι τον υποκείμενο υδροφόρο ορίζοντα. Διάφοροι τύποι βιολογικών και χημικών διεργασιών μπορεί να λάβουν χώρα κατά την κίνηση του ρύπου στην αχώρεστη ζώνη, πριν ο ρύπος συναντήσει τον υποκείμενο υδροφορέα. Μόλις ο ρύπος συναντήσει τον υδροφόρο ορίζοντα, ο υγρός ρύπος θα μεταφερθεί μέσω του υδροφόρου ορίζοντα στον υδροφορέα και στη συνέχεια στα σημεία εξόδου. Στη διαδρομή του προς τα σημεία εξόδου (ποταμοί, λίμνες, πηγές, πηγάδια άντλησης) η συγκέντρωση του ρυπαντικού παράγοντα θα μειωθεί σταδιακά από διάφορες διαδικασίες βιολογικού, χημικού και φυσικού χαρακτήρα. Σε πολλές περιπτώσεις η ρύπανση μπορεί να είναι τέτοια που να καταστήσει ακατάλληλα τα υπόγεια ύδατα για τις περισσότερες δυνατές χρήσεις αυτών. Ως εκ τούτου, γίνεται εύκολα αντιληπτό πως η διαχείριση των υδροφορέων πρέπει να περιλαμβάνει τόσο ποσοτικές όσο και ποιοτικές προσεγγίσεις. Προφανώς, βέβαια, η καλύτερη στρατηγική είναι να καταβληθεί κάθε δυνατή προσπάθεια μέσω των κατάλληλων τεχνολογικών μέσων, νομοθεσίας και εκπαίδευσης, για την αποφυγή κάθε ρύπανσης.

Ανθρωπογενείς ρύποι είναι αυτοί που εισάγονται στο περιβάλλον κυρίως, ή αποκλειστικά, από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Περιλαμβάνουν ανόργανες και οργανικές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για γεωργικούς, βιομηχανικούς και οικιακούς σκοπούς. Τέτοια υλικά συνήθως διαλύονται στην υδατική φάση- το νερό. Μπορεί, επίσης, να εισέλθουν στο έδαφος από διαρροές δεξαμενών αποθήκευσης, σωλήνες και υπονόμους, από τους χώρους υγειονομικής ταφής, και την εξάτμιση τους από αποθηκευτικούς χώρους. Ορισμένα υλικά, όπως το φθόριο και το αρσενικό, υπάρχουν και φυσικά στην υδατική φάση σε ορισμένες περιοχές. Βαρέα μέταλλα μπορεί να προέρχονται από απόβλητα βιομηχανικών διεργασιών, όπως είναι τα οργανικά υγρά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό μεταλλικών προϊόντων. Γενικά, το νερό της βροχόπτωσης σπάνια είναι εντελώς «καθαρό» καθώς περιέχει διάφορες χημικές ουσίες που είναι παρούσες στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα χημικά που βρίσκονται πάνω

από την επιφάνεια του εδάφους, αποτελούν πηγές ρύπανσης του υπόγειου νερού. Η επιφανειακή απορροή έρχεται σε επαφή, διαλύει και μεταφέρει διάφορες χημικές ουσίες που περιέχονται στην επιφάνεια του εδάφους. Μέρος αυτής της απορροής διηθείται στην επιφάνεια του εδάφους, ρυπαίνοντας έτσι το νερό στους υποκείμενους υδροφορείς.

Συμπληρωματικά στο νερό (υδατικής φάσης υγρό), μπορεί- μερικές φορές- να υπάρχουν στην ακόρεστη ζώνη και ορισμένα μη υδατικής φάσης υγρά (NAPLs), π.χ, υδρογονάνθρακες και οργανικοί διαλύτες. Τις περισσότερες φορές, η πηγή τους είναι μια διαρροή από σωλήνες και δεξαμενές αποθήκευσης στην επιφάνεια του εδάφους, ή από ακατάλληλες προς χρήση εγκαταστάσεις διάθεσης αποβλήτων. Παρά το γεγονός ότι μικρές ποσότητες των υλικών αυτών πράγματι διαλύονται στην υδατική φάση, οι δύο αυτές φάσεις συνήθως θεωρείται ότι είναι μη αναμειγνύμενες. Ωστόσο, δεδομένου ότι οι αποδεκτές συγκεντρώσεις αυτών των χημικών ουσιών στο πόσιμο νερό είναι συχνά λιγότερο από 5 μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb), ή ακόμη και λιγότερο από 10 μέρη ανά τρισεκατομμύριο (ppt), ακόμα και πολύ χαμηλή συγκέντρωση τέτοιων ουσιών, μπορεί να είναι εξαιρετικά σημαντική όσον αφορά τη ρύπανση του νερού. Χημικές ουσίες που υπάρχουν στο νερό μπορεί να αντιδρούν με τα στερεά του εδάφους, ή με άλλες χημικές ουσίες που υπάρχουν πρωταρχικά στο νερό στους πόρους. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση των διαφόρων χημικών ουσιών, με την πιθανότητα αλλαγής της φύσης του εδάφους. [10, 13, 23, 25, 31, 36, 45]

1.5.1. Τύποι Ρύπων Των Υπογείων Υδάτων

Οι ρυπογόνες ουσίες σε υπόγεια ύδατα είναι διαφόρων μορφών.

- Παθογόνοι οργανισμοί, που προέρχονται από πλημμελούς κατασκευής σηπτικές δεξαμενές ή από την ανεξέλεγκτη απόρριψη νοσοκομειακών αποβλήτων.
- Ανόργανοι ρύποι, όπως αυξημένα επίπεδα χλωρίου, θεικών, νιτρικού νατρίου και ιόντων που προέρχονται από τους χώρους υγειονομικής ταφής οικιακών απορριμμάτων. Κυάνιο, αρσενικό και βαρέα μέταλλα μπορεί επίσης να υπάρχουν στα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής, όταν αυτοί περιέχουν απόβλητα και από άλλες πηγές εκτός των οικιακών. Θα μπορούσαν επίσης να περιληφθούν εδώ ραδιονουκλίδια απορριμμάτων ουρανίου και πυρηνικών αποβλήτων χώρων αποθήκευσης και επεξεργασίας των πυρηνικών.
- Οργανικοί ρυπαντές, που προέρχονται κυρίως από βιομηχανικά απόβλητα και σχετικές διαρροές. Παραδείγματα είναι οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας, τριχλωροαιθυλένιο) και αρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, ναφθαλίνη).

1.5.2. Κατηγοριοποίηση Πηγών της Ρύπανσης των Υπογείων Υδάτων.

Το Γραφείο της Αξιολόγησης Τεχνολογίας (Office of Technology Assessment) του Κογκρέσου των ΗΠΑ, έχει κατηγοριοποιήσει τις πηγές που είναι γνωστό ότι έχουν μολύνει το υπέδαφος, σύμφωνα με τη φύση των χαρακτηριστικών της απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον.

1. Πηγές που έχουν σχεδιασθεί για την απόρριψη διαφόρων ουσιών όπως υπόγειες δεξαμενές αποχετεύσεων, φρέατα αποχέτευσης, χρήσεις γαιών.
2. Πηγές που έχουν σχεδιασθεί για την αποθήκευση, κατεργασία και ίσως και την απόρριψη διαφόρων ουσιών. Τέτοιες μπορεί να είναι τα ΧΥΤΑ, διάφοροι χώροι εναπόθεσης αποβλήτων, επιφανειακές κοιλότητες (λάακοι, στέρνες, λιμνοθάλασσες), απόβλητα ορυχείων, σωροί υλικών, νεκροταφεία, χώροι ταφής ζώων, υπέργειες δεξαμενές, υπόγειες δεξαμενές, χώροι ανοικτής καύσης, χώροι ραδιενεργών αποβλήτων.
3. Πηγές που έχουν σχεδιασθεί για να περιέχουν ουσίες κατά τη διάρκεια μεταφοράς αυτών (συστήματα σωληνώσεων και υλικά που μεταφέρονται και μεταγγίζονται).
4. Πηγές- συνέπεια άλλων σχεδιασμένων δραστηριοτήτων. Τέτοιες δραστηριότητες μπορεί να είναι η άρδευση, η χρήση μυκητοκτόνων, η χρήση λιπασμάτων, απόβλητα από εκτροφεία, αλάτι αποπαγοποίησης, αποσκληριντικά ύδατος, επιφανειακές απορροές, διείσδυση ατμοσφαιρικών ρυπαντών.
5. Πηγές- δίοδοι ρυπασμένου ύδατος προς τους υδροφορείς (φρέατα παραγωγής, φρέατα μετρήσεων και παρατηρήσεων, εκσκαφές δομικών έργων).
6. Φυσικές πηγές- αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων (αλληλοεπιδράσεις επιφανειακών και υπογείων υδάτων, φυσικές διαρροές, φαινόμενα υφαλμύρινσης).

Ένας άλλος τρόπος κατηγοριοποίησης των πηγών είναι σύμφωνα με τη “γεωμετρία” τους.

Α. Σημειακές πηγές. Εδώ, ως «σημείο», πρέπει να νοείται μια «μικρή χωρική έκταση»- σε σύγκριση πάντα με τον υπόγειο υπό εξέταση τομέα. Για παράδειγμα, ένας μεγάλος χώρος υγειονομικής ταφής μπορεί να θεωρηθεί ως μια «σημειακή πηγή» εάν ο υποκείμενος υδροφορέας έχει ρυπανθεί από τα στραγγίσματα από το ΧΥΤΑ και το πλούμιο των ρύπων έχει φθάσει σε απόσταση η οποία είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τις διαστάσεις του ίδιου του χώρου υγειονομικής ταφής. Μια πετρελαιοκηλίδα από ένα σπασμένο αγωγό πετρελαίου, διαρροές από υπέργεια κατασκευές, ή θαμμένες δεξαμενές, μια διάταξη απόθεσης ραδιενεργών αποβλήτων, σηπτικές δεξαμενές συχνά αποτελούν παραδείγματα σημειακών πηγών. Ωστόσο, αν έχουμε ένα μεγάλο αριθμό σηπτικών δεξαμενών εντός μιας συγκεκριμένης περιοχής, μπορούμε να θεωρήσουμε ένα μέσο όρο (ή να προσεγγίσουμε μια μέθοδο ολοκλήρωσης) το αποτέλεσμά τους, θεωρώντας ότι η πηγή που δημιουργούνται από αυτές είναι μια κατανεμημένη πηγή και όχι σημειακή.

Β. Κατανεμημένες πηγές (που ονομάζονται επίσης μη-σημειακές ή διάχυτες πηγές). Εδώ, η πηγή εκτείνεται πάνω από μια μεγάλη οριζόντια επιφάνεια σε σχέση με την έκταση του ρυπασμένου υπεδάφους. Η χρήση φυτοφαρμάκων, ζιζανιοκτόνων και λιπασμάτων στη γεωργία είναι παραδείγματα τέτοιων πηγών. Ένα άλλο παράδειγμα είναι οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις που μεταφέρουν ατμοσφαιρικούς ρύπους (όξινη βροχή).

Σε τελική ανάλυση, το ζήτημα του αν πρέπει να θεωρείται κάποια πηγή ως “σημειακή” ή «μη-σημειακή», εξαρτάται από το μέγεθος (scale) του προβλήματος. Αυτό μπορεί να μεταβάλλεται στο χρόνο, έτσι ώστε μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, ένα πλούμιο που προέρχεται από μια μη-σημειακή πηγή μπορεί να προσεγγίζεται ως προερχόμενο από μια σημειακή πηγή.

Οι πηγές μπορούν, επίσης, να κατατάσσονται *ανάλογα με τη χρονική διακύμανση του ρυθμού απελευθέρωσης του ρύπου* (στιγμιαία, διαρροή μικρής διάρκειας, χρόνια πηγή ρύπανσης), που προκαλεί ρύπανση μία φορά ή επανειλημμένα, ή συνεχούς απελευθέρωσης ρύπου κατά τη διάρκεια ενός εκτεταμένου χρονικού διαστήματος. [13]

1.5.3. Η χαρακτηριστική περίπτωση των Υγρών Μη-Υδατικής Φάσης.

Τα NAPLs (non-aqueous phase liquids) είναι υδρογονάνθρακες αδιάλυτοι στο νερό. Τα μη αναμειγνύόμενα αυτά ρευστά έχουν διαφορετική συμπεριφορά και ιδιότητες βρισκόμενα εντός του υπεδάφους εν συγκρίσει με τα αναμειγνύόμενα με το νερό ρευστά. Ο όρος “NAPL” χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις φυσικοχημικές διαφορές μεταξύ ενός υγρού υδρογονάνθρακα και του νερού οι οποίες οδηγούν σε μια φυσική διεπιφάνεια ανάμεσα τους σε ένα μείγμα των δυο ρευστών. Η διεπιφάνεια αυτή είναι μια φυσική διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στις ελεύθερες φάσεις των δύο ρευστών η οποία, ωστόσο, δεν εμποδίζει τα συστατικά που βρίσκονται στα NAPL να διαλυθούν στα υπόγεια ύδατα. Η κατάσταση της μη-ανάμειξης προσδιορίζεται τυπικά βάσει της οπτικής παρατήρησης της φυσικής διεπιφάνειας ενός μείγματος νερού- υδρογονανθράκων.

Στην περίπτωση που έχουμε την ανάμειξη κάποιου ρευστού ρύπου με το υπόγειο νερό, τα συστατικά της ζώνης ρύπανσης είναι πρακτικά αδύνατο να διακριθούν με γυμνό μάτι και ταξιδεύουν μαζί.

Το αντίθετο συμβαίνει με τα NAPLs. Είναι ορατά, σε ελαιώδη μορφή και η κίνησή τους είναι εξάρτηση τριών παραγόντων:

- βαρύτητα
- άνωση
- τριχοειδή φαινόμενα

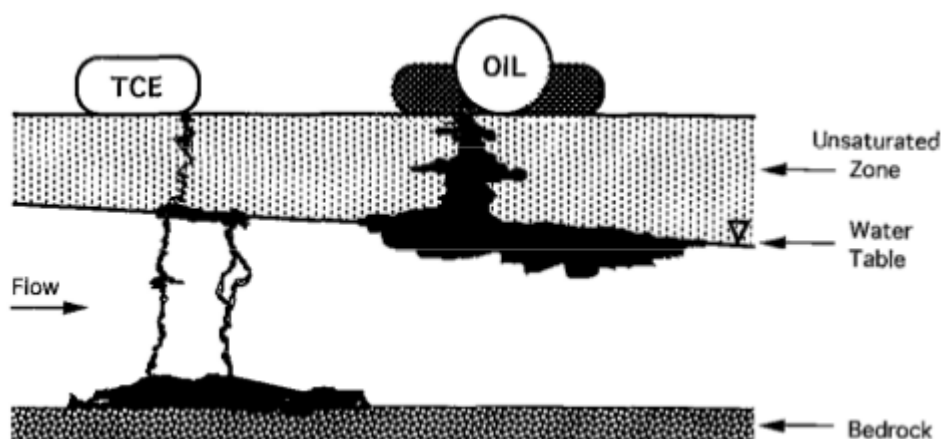
Τα NAPLs χωρίζονται σε δύο μεγάλες, γενικές κατηγορίες, τα DNAPLs και τα LNAPLs. Οι όροι αυτοί προκύπτουν βάσει του ειδικού βάρους ή της πυκνότητας των υγρών αυτών σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του νερού.

Τα NAPLs είναι δυνατό να αποτελούνται είτε από μία και μόνο χημική ουσία είτε από ένα μείγμα πολύπλοκο με συστατικά από μερικές ή ακόμα και εκατοντάδες χημικές ουσίες. Η κατανόηση και πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός πολυσυστατικού NAPL είναι πολύ πιο δύσκολη διαδικασία από εκείνη ενός μονοσυστατικού.

Σε μερικές περιπτώσεις ο προσδιορισμός των NAPLs στο υπέδαφος είναι σχετικά εύκολος και, πιο συγκεκριμένα, γίνεται με τη συλλογή δειγμάτων από φρέατα παρατήρησης όπου τα NAPLs εμφανίζονται στην ελεύθερη μορφή τους. Σε άλλες περιπτώσεις, όμως, είναι εγκλωβισμένα εντός του υπεδάφους και δεν ρέουν εντός φρέατος παρατήρησης οπότε και ο προσδιορισμός της παρουσίας τους γίνεται από δύσκολος και περίπλοκος, μέχρι και ανέφικτος.

Οι υπόγειοι σχηματισμοί συχνά ρυπαίνονται από NAPLs που προέρχονται από διαρροές υπόγειων δεξαμενών, φθαρμένων σωληνώσεων, εδαφικών διαρροών, ταφές επικίνδυνων απορριμάτων και τα σχετικά στραγγίσματα. Η συμπεριφορά των NAPLs εντός του υπεδάφους ποικίλει²¹. Όταν ένα NAPL διέρχεται σε ένα υπόγειο σχηματισμό δια μέσω της ακόρεστης ζώνης, ένα τμήμα αυτού είναι πιθανό να παγιδευθεί και

²¹και πέρα από αυτή την παράγραφο, περισσότερα και πιο αναλυτικά για το ζήτημα- με έμφαση



Σχήμα 1.5.1.: Κατανομή πυκνών (τριχλωροαιθυλένιο) και ελαφρών (λάδι) υγρών μη-υδατικής φάσης. Το τριχλωροαιθυλένιο εισέρχεται στην κορεσμένη ζώνη και σχηματίζει κηλίδα πάνω από ένα μη διαπερατό στρώμα. [14]

να ακινητοποιηθεί στους πόρους της ακόρεστης ζώνης υπό τη μορφή σταγόνων ή γαγγλίων. Φτάνοντας στο επίπεδο του υδροφορέα, τα βαρύτερα/πυκνότερα του νερού NAPLs (DNAPLs), δεδομένου ότι η πίεση των τριχοειδών φαινομένων είναι επαρκώς μεγάλη²², συνεχίζουν την κάθοδό τους, αφήνοντας στο πέρασμά τους παγιδευμένα γάγγλια μέχρι να συναντήσουν ένα αδιαπέρατο στρώμα και εκεί να σχηματίσουν μια κηλίδα ενώ, τα NAPLs ελαφρύτερα του νερού (LNAPLs) επικάθονται και επιπλέουν επί του υδροφόρου ορίζοντα σχηματίζοντας στην επιφάνειά αυτού μια κηλίδα, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.5.1. Με τη ροή, ένα τμήμα διαλύεται στην υδατική φάση δημιουργώντας ένα πλούσιο διαλυμένων υδρογονανθράκων.

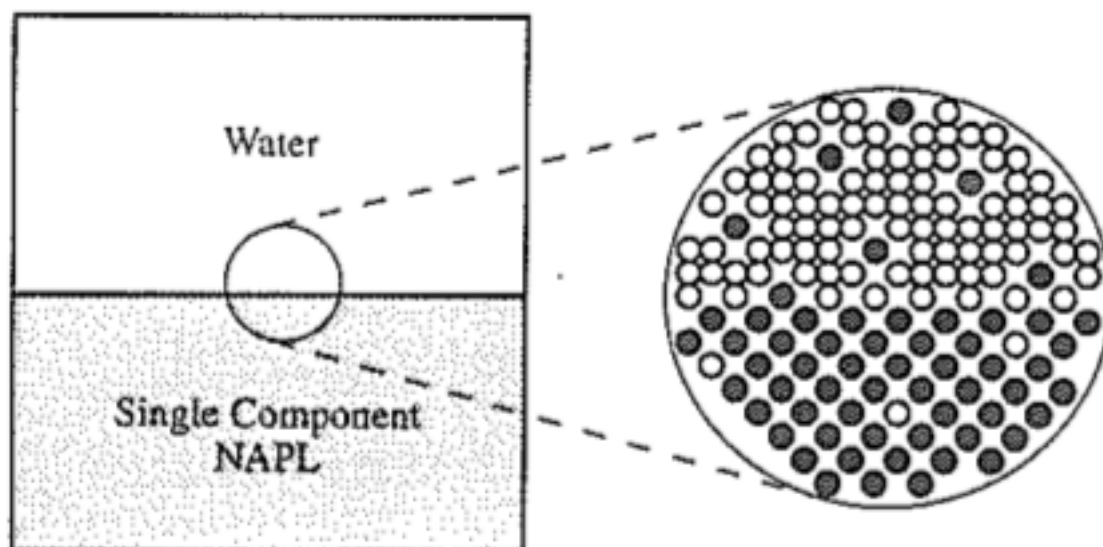
Αν ο ίδιος όγκος NAPL υπάρχει τόσο σε μορφή γαγγλίων όσο και ως κηλίδα, η διάλυση γαγγλίων αναμένεται ταχύτερη εξαιτίας της μεγαλύτερης προσφερόμενης επιφάνειας για μεταφορά μάζας ενώ, οι κηλίδες NAPL αποτελούν συχνά μακροχρόνια πηγή ρύπανσης υπογείων υδάτων.

Αρκετά από τα πιο κοινά συστατικά που συνήθως ανιχνεύονται στο πεδίο, σχετίζονται με τα DNAPLs. Οι γενικές χημικές κατηγορίες στις οποίες αυτά ανήκουν, είναι αυτές των αλογονωμένων και μη αλογονωμένων ήμι-πτητικών και αλογονωμένων πτητικών ενώσεων.

Γενικά, τα καύσιμα (TPH) και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (VOC-Cl) (κάποιοι από τους χαρακτηριστικότερους ρύπους που σχηματίζουν NAPL) μπορούν να

στην περίπτωση των DNAPLs- ακολουθούν στην επόμενη υποενότητα (βλ. “DNAPLs: Τύχη και Μεταφορά του Ρύπου στους υπόγειους υδρογεωλογικούς σχηματισμούς. Μια εννοιολογική προσέγγιση.”).

²²Ένα NAPL εισέρχεται εντός των πόρων του εδαφικού υλικού λόγω των υδροστατικών πιέσεων που ασκεί το ίδιο το NAPL στο πορώδες μέσο. Αρχικά, εμφανίζεται υπό συνεχή μορφή από την πηγή ρύπανσης και χαρακτηρίζεται ως NAPL ελεύθερης φάσης. Με τη χρονική εξασθένιση της πηγής είναι δυνατό να εγκαταληφθεί η ελεύθερη φάση και να εμφανιστεί υπό τη μορφή φυσαλίδων-σταγόνων εντός του πορώδους υλικού.



Σχήμα 1.5.2.: Διεπιφάνεια νερού- μονοσυστατικού υγρού μη υδατικής φάσης.
[45]

υπάρχουν στα εδάφη με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους:

- διαλυμένα στο νερό
- ροφημένα στα στερεά σωματίδια
- να συναποτελούν συστατικά του εδαφικού αέρα και- εξαιτίας της περιορισμένης διαλυτότητάς τους-
- να σχηματίζουν την ιδιαίτερη μη-υδατική φάση των NAPLs (βλ. σχήμα 1.5.2 όπου έχουμε την περίπτωση ενός μονοσυστατικού (single component) NAPL που δημιουργεί μια διεπιφάνεια με το νερό, μέσω της οποίας το διαλυόμενο NAPL εισέρχεται στο ύδωρ).

Συμπεριφορά των πτητικών χλωριωμένων υδρογονανθράκων και των υδρογονανθράκων πετρελαίου στο φυσικό περιβάλλον.

A. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Η εμφάνιση των VOC-Cl στο περιβάλλον είναι αποκλειστικά αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Συνήθως, είναι αποτέλεσμα διαρροών από τη βιομηχανική παραγωγή, από χωματερές, προκύπτουν από την καύση συστατικών που περιέχουν βινύλιο και εμφανίζονται ως προϊόντα σταδιακής αποσύνθεσης (αναγωγική από-αλογονοποίηση) του PCE σε TCE, cis-DCE και trans-DCE (2: 1) ή 1,1-DCE, χλωριούχο βινύλιο και τελικά σε αιθυλένιο ή αιθάνιο, αντίστοιχα.

Η φυσική συρρίκνωση των συγκεντρώσεων των VO-Cl στο περιβάλλον πραγματοποιείται με τις διεργασίες της εξασθένησης, της από-αλογονοποίησης και της οξείδωσης. Η EPA των ΗΠΑ ορίζει την φυσική εξασθένηση, ως μια διαδικασία εξυγίανσης, η οποία περιλαμβάνει μια ποικιλία από φυσικές, χημικές

ή βιολογικές διεργασίες οι οποίες, υπό ευνοϊκές συνθήκες, ενεργούν χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση για τη μείωση της μάζας, της τοξικότητας, της κινητικότητας, του όγκου ή της συγκέντρωσης των ρύπων στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα. Αυτές οι *in situ* διεργασίες περιλαμβάνουν φαινόμενα βιοδιάσπασης, διασποράς, αραίωσης, ρόφησης, εξάτμισης και χημικής ή βιολογικής σταθεροποίησης, για τον μετασχηματισμό ή ακόμη και καταστροφή των ρύπων.

Β. Υγρά καύσιμα

Τα καύσιμα υφίστανται αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες βιοαποδόμησης στο υδρογεωλογικό περιβάλλον. Η αερόβια βιοχημική αποδόμηση των καυσίμων εξαρτάται κυρίως από την παρουσία και τα είδη των μικροοργανισμών στο νερό, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση των τοξικών και βιογενών στοιχείων, τη ρύπανση από καύσιμα, την παρουσία οξυγόνου στο νερό και την επιφάνεια των σταγονιδίων του καυσίμου. Επίσης, σημαντικό ρόλο έχει η επιφάνεια επαφής μεταξύ των καυσίμων και του νερού. Ο ρυθμός αποδόμησης μπορεί να αυξηθεί λόγω της γαλακτωματοποίησης μία με δύο τάξεις μεγέθους. Η αναερόβια αποδόμηση των καυσίμων είναι περίπου δέκα φορές πιο αργά από την υποβάθμισή τους σε αεροβικό περιβάλλον. Οι πιο εφικτές, υποβοηθούμενες από μικροοργανισμούς αποσυνθέσεις, είναι αυτές των *n*-αλκανίων. Οι αποδομήσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων με διακλαδισμένες αλυσίδες και αυτές των κυκλοαλκανίων είναι σχετικά λιγότερο εφικτές διαδικασίες ενώ, η λιγότερο εφικτή διεργασία είναι αυτή της υποβάθμισης των αρωματικών ενώσεων. Ο ρυθμός της βιολογικής αποικοδόμησης δεν είναι κοινός για όλους τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Αρωματικές ενώσεις τριών ή τεσσάρων συμπυκνωμένων δακτυλίων είναι πολύ σταθερές ενώ οι ναφθαλίνες είναι συγκριτικά πιο ασταθής. [15, 16, 17, 18, 22, 23, 25, 36, 39]

Πιθανοί κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα²³

Α. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

1. 1,2-διχλωροαιθυλένιο (1,2-DCE)

1,2-DCE μπορεί να μπει στον οργανισμό μέσω του αναπνευστικού συστήματος ή/και μέσω της κάθε μορφής χρήση ρυπασμένου με αυτό ύδατος ή με απευθείας επαφή με τον ίδιο το ρύπο. Η εισπνοή μεγάλων δόσεων 1,2-DCE μπορεί να προκαλέσει ναυτία, λήθαργο ή κόπωση και ακόμα μεγαλύτερες δόσεις μπορεί τελικά να προκαλέσουν το θάνατο. Υψηλές συγκεντρώσεις στον αέρα μπορεί να βλάψουν σοβαρά το συκώτι, τους πνεύμονες, τα νεφρά και- σε ακόμη μεγαλύτερες δόσεις- την καρδιά. Μικρές από του στόματος δόσεις του cis-ισομερούς μπορεί να μειώσουν τη συγκέντρωση των ερυθρών αιμοσφαιρίων. Προσλήψεις συγκέντρωσης των 20-50 ppm αποτελούν σχετικά μικρό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, η μακροχρόνια έκθεση σε δόσεις που υπερβαίνουν τα όρια μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο συκώτι, στο κυκλοφορικό και το νευρικό σύστημα. Το trans ισομερές είναι πιθανότατα διπλάσιας αποτελεσματικότητας από το cis παράγωγο. Το DCE επιτίθεται στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο κυκλοφορικό σύστημα, στα νεφρά, στο συκώτι, στα μάτια και στο δέρμα. Η EPA, δεν κατατάσσει τα cis- και trans- 1,2-DCE ως πιθανά καρκινογόνα για τον άνθρωπο.

2. Τριχλωροαιθυλένιο (TCE)

Το τριχλωροαιθυλένιο μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω του αναπνευστικού συστήματος μετά από εισπνοή ρυπασμένου αέρα ή ατμών ρυπασμένου νερού, ή ενδεχομένως και από οικιακή χρήση διαφόρων υλικών που περιέχουν το ρύπο. Μπορεί επίσης να εισέλθει στον οργανισμό από τη χρήση ρυπασμένου νερού ή μέσω της άμεσης επαφής με ρυπασμένο χώμα καθώς επίσης από διαδικασίες καθαρισμού του δέρματος από κηλίδες ή χρώμα. Η εισπνοή υψηλών δόσεων TCE μπορεί να προκαλέσει καρδιακή δυσλειτουργία, κώμα ακόμα και θάνατο. Η μακροχρόνια εισπνοή αυτού μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές βλάβες του νευρικού συστήματος, των πνευμόνων, των νεφρών ή του ήπατος καθώς και σε σοβαρούς ερεθισμούς των ματιών και του λάρυγγα. Η εισπνοή μικρών δόσεων ανά τακτά χρονικά διαστήματα θα μπορούσε να οδηγήσει σε κεφαλαλγίες, ερεθισμό των πνευμόνων, δυσκολίες στο χειρισμό των άκρων και στη συγκέντρωση. Η μακροχρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει ανορεξία, ναυτία και αδιαθεσίες. Η λήψη υψηλής δόσης TCE μπορεί να προκαλέσει ναυτία, βλάβες στο ήπαρ και τους πνεύμονες, καρδιακές δυσλειτουργίες, κώμα και θάνατο. Η μακροχρόνια κατάποση μικρών ποσοτήτων μπορεί να βλάψει τα νεφρά και το συκώτι, το νευρικό σύστημα, να προκαλέσει διαταραχές του ανοσοποιητικού συστήματος και, σε περίπτωση εγκυμοσύνης, ανωμαλίες στην εμβρυογένεση. Άμεση επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλεί εξανθήματα. Η έκθεση σε πολύ υψηλές δόσεις (10.000 ppm) μπορεί να οδηγήσει σε άμεσο θάνατο, στην περίπτωση μικρότερων δόσεων σε υπνηλία, σύγχυση ή ευφορία. Η απορρόφηση από το δέρμα, η λήψη μέσω εισπνοής και κατάποσης είναι αρκετά γρήγορη. Κατά τη διαδικασία της μεταβολισμού του TCE σχηματίζονται πολλές τοξικές ουσίες όπως τριχλωροαιθανόλη, τριχλωροξικό και διχλωροξικό οξύ. Οι

²³για τους βασικότερους ρυπαντές.

άνθρωποι που εκτίθενται σε TCE για μεγάλο χρονικό διάστημα είναι πιο πιθανό να αναπτύξουν καρκίνο σε σχέση με τον υπόλοιπο πληθυσμό. Σε αντίθεση με το NIOSH, το IARC δεν κατατάσσει το TCE ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο ενώ η EPA το κατατάσσει ως μια πιθανή καρκινογόνο ουσία για τον άνθρωπο. Το TCE επηρεάζει το Κεντρικό Νευρικό Σύστημα (ΚΝΣ), τους πνεύμονες, τα νεφρά, το συκώτι, τα μάτια και το δέρμα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μεταξύ 0,1 και 1 ppm για αναπνοή και περίπου 2 ppm σε περίπτωση κατάποσης), ωστόσο, το TCE δεν θεωρείται πως αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για τον άνθρωπο.

3. Τετραχλωροαιθυλένιο (PCE)

Οι συνηθέστεροι τρόποι έκθεσης στο PCE είναι εισπνοή ρυπασμένου αέρα και η χρήση νερού και τροφής ρυπασμένων με PCE. Η είσοδος του PCE μέσω του δέρματος είναι περιορισμένη, αν και η επαφή του δέρματος με αυτό μπορεί να προκαλέσει τον ερεθισμό του δέρματος. Το PCE μπορεί επίσης να βρίσκεται στο γάλα των μητέρων εκτίθενται σε πηγές PCE. Εάν υπάρχει σε υψηλές συγκεντρώσεις στον αέρα, ακόμη και μία μόνο έκθεση σε αυτό μπορεί να επηρεάσει το ΚΝΣ, να προκαλέσει ζάλη, κεφαλαλγία, υπνηλία, σύγχυση, ναυτία, δυσκολίες στην ομιλία και την κίνηση, ερεθισμό του αναπνευστικού συστήματος, ταχυαρρυθμία και ενίοτε λιποθυμίες ή ακόμα και θάνατο. Πειράματα σε ζώα με δόσεις που υπερβαίνουν πολλές φορές τις συνήθειες συγκεντρώσεις περιβάλλοντος προκάλεσαν σοβαρές βλάβες των νεφρών και του ήπατος, καρκίνο των νεφρών και του ήπατος και λευχαιμία. Η βραχυχρόνια έκθεση σε αέρα με συγκέντρωση PCE πάνω από 100 ppm προκαλεί βλάβες στην τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και σε αυτή των ζώων. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των πειραμάτων σε ζώα, εκτιμάται πως η αναπνοή αέρα συγκέντρωσης 1 ppm PCE επί 70 χρόνια αυξάνει την πιθανότητα καρκίνου. Κατάποση ή εισπνοή δόσεων μεταξύ 0,1 και 1 ppm θεωρείται πως ενέχει ελάχιστο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Παρ' όλα αυτά, αν ένας οργανισμός εκτεθεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις PCE, μπορεί να επηρεαστούν το ΚΝΣ, τα νεφρά, τα μάτια και το συκώτι αυτού.

B. Καύσιμα

Η έκθεση του δέρματος σε υγρά καύσιμα μπορεί να οδηγήσει σε δερματοπάθειες και μερικές φορές ακόμη και σε νεοπλασίες του δέρματος (ιδιαίτερα στην περίπτωση υδρογονανθράκων μεγαλύτερου μοριακού βάρους). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα καύσιμα συνεισφέρουν στην ενίσχυση της διαλυτότητας οργανικών ενώσεων και, συνεπώς, στη διευκόλυνση της διείσδυσης αυτών μέσω του δέρματος. Ο κίνδυνος της άμεσης δηλητηρίαση από κατάποση είναι ελάχιστος, ωστόσο, υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους, που έχουν σημαντικές ναρκωτικές επιδράσεις, μπορεί να οδηγήσουν σε οξεία δηλητηρίαση από εισπνοή. Χρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει κόπωση, κεφαλαλγία, δυσλειτουργίες στις διαδικασίες παραγωγής αίματος και ερεθισμό στα μάτια και στους πνεύμονες. Χρόνια έκθεση του δέρματος μπορεί να οδηγήσει σε εκφυλιστικές αλλαγές του ήπατος, των νεφρών και της σπλήνας. Το πιο επικίνδυνο συστατικό εκ των καυσίμων είναι το βενζόλιο, το οποίο είναι αποδεδειγμένα ένα καρκινογόνο συστατικό για ανθρώπινο οργανισμό. Μια άλλη σημαντική αρνητική επίπτωση των καυσίμων είναι η υποβάθμιση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων του νερού και η υποτίμηση των υδάτινων πηγών σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (της τάξης των

0,002 mg/L) ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να παρατηρηθούν τοξικές επιδράσεις. Γενικώς, τα καύσιμα μπορεί να χαρακτηριστούν ως ουσίες λιγότερο τοξικές για τον άνθρωπο από ότι για τα υδάτινα οικοσυστήματα. Η οικοτοξικότητα καθορίζεται από τη χημική σύνθεση μεμονωμένων προϊόντων, τη διαλυτότητά τους στο νερό, το βαθμό γαλακτωματοποίησης, κλπ. Γενικά θεωρείται πως τα ελαφρύτερα του πετρελαίου κλάσματα (π.χ. βενζίνη ή κηροζίνη) είναι εξαιρετικά πιο τοξικά από τα βαρύτερα κλάσματα (λάδια). Η πιο τοξική είναι βενζίνη, η οποία αναστέλλει βιοχημικές λειτουργίες σε συγκεντρώσεις που μόλις ανέρχονται σε 3 mg/ L. Η κηροζίνη και τα λάδια μηχανών είναι τοξικά για τα ασπόνδυλα σε συγκεντρώσεις των 7,7 mg/ L και 40 mg/ L, αντίστοιχα ενώ πολλά προβλήματα παρατηρούνται σε διάφορα είδη ψαριών ανάλογα και με το είδος του καυσίμου. Μπορεί γενικά να θεωρηθεί πως συγκεντρώσεις ανώτερες του 1 mg/ L επιφέρουν οξείες τοξικές επιδράσεις. [42]

1.5.4. DNAPLs.

Τα πυκνά υγρά στη μη υδατική φάση (DNAPLs)²⁴ είναι μη αναμειγνύόμενα υγρά με πυκνότητα μεγαλύτερη από εκείνη του νερού²⁵. Ως αποτέλεσμα της ευρέως διαδεδομένης παραγωγής, μεταφοράς, χρήσης και διάθεσης κάποιων επιβλαβών DNAPLs- ιδιαίτερα από το 1940 και έπειτα- υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις ρύπανσης υπογείων υδάτων από τέτοια χημικά. Τα DNAPLs έχει βρεθεί πως υπάρχουν σε πολλές περιπτώσεις ρυπασμένων περιοχών ενώ υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις που δημιουργούν υποψίες για περισσότερες περιπτώσεις ρύπανσης από αυτά. Εξαιτίας του πλήθους των μεταβλητών που αλληλεπιδρούν και καθορίζουν τη μεταφορά των DNAPLs και την τύχη τους στους υπόγειους υδρογεωλογικούς σχηματισμούς και -της κατά συνέπεια- μεγάλης πολυπλοκότητας που προκύπτει στην προσέγγιση του ζητήματος, θεωρείται πως τα DNAPLs είναι ακόμα σε μεγάλο βαθμό अपαρατήρητα και ως εκ τούτου, ένας πολύ πιθανός και σημαντικός παράγοντας μακροχρόνιας ρύπανσης και τροχοπέδη-περιοριστικός παράγοντας στη διαδικασία απορρύπανσης των προβληματικών περιοχών. Η πιθανότητα σημαντικής, μακροχρόνιας ρύπανσης υπογείων υδάτων από DNAPLs είναι συχνά ιδιαίτερα αυξημένη λόγω της τοξικότητας, της χαμηλής διαλυτότητας (αλλά κατά πολύ υψηλότερης από αυτή που προβλέπεται από τα όρια για το πόσιμο νερό) και του σημαντικά υψηλού δυναμικού μεταφοράς του ρύπου σε εδαφικά αέρια, υπόγεια ύδατα ή/και ως υγρού ξεχωριστής (ελεύθερης) φάσης. Τα DNAPLs -και ειδικά οι χλωριωμένοι διαλύτες- βρίσκονται ανάμεσα στους επικρατέστερους ρύπους υπογείων υδάτων που ανιχνεύονται σε αποθέματα υπογείων υδάτων και στους χώρους διάθεσης αποβλήτων. Γενικά, συχνά, οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις τέτοιων ουσιών είναι χαμηλότερες του 1mg/L, ακόμα και σε περιοχές όπου είναι γνωστό ότι υπάρχει σοβαρή ρύπανση ή υπάρχει μεγάλη πιθανότητα για κάτι τέτοιο στην κορεσμένη ζώνη, μολονότι αυτές οι ουσίες είναι διαλυτές κατά εκατοντάδες ή χιλιάδες mg/L και ο κορεσμός τους επιτυγχάνεται σχετικά γρήγορα με την κίνηση του ρευστού δια μέσω ενός πορώδους μέσου μεταφέροντας τμήματα αυτών. [15, 16, 17, 18, 22, 23, 25, 36, 39]

²⁴όπως κάποιοι χλωριωμένοι διαλύτες, απόβλητα λιθανθρακόπισσας, κρεόσωτα και κάποια εντομοκτόνα

²⁵στην παρούσα εργασία δίνεται έμφαση στην περίπτωση της ρύπανσης υπογείων υδάτων από DNAPLs και έτσι γίνεται εδώ μια σύντομη ιδιαίτερη αναφορά στις ιδιαιτερότητες αυτών. Μπορεί κάποιος να βρει περισσότερα για τα NAPLs συνολικά στις πηγές που παρατίθενται στη σχετική βιβλιογραφία.

Μια απορρύπανση πεδίου από NAPLs, όπως τα CHC's (χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες), αποτελεί συχνά μια σχετικά δαπανηρή διαδικασία. Προκειμένου να παρθούν οι βέλτιστες αποφάσεις, θα πρέπει να υπάρχουν καλές εκτιμήσεις σχετικά με το μέγεθος, την κατανομή στο χώρο και την ακριβή τοποθεσία της πηγής ρύπανσης. Η πλέον κοινή διαδικασία περιλαμβάνει την ανάλυση δειγμάτων υπογείων υδάτων που συλλέγονται από πηγάδια παρατήρησης. Δυστυχώς, ωστόσο, τα δεδομένα για τη συγκέντρωση σε υπόγεια ύδατα από τα δείγματα του πεδίου, σπάνια αποτελούν από μόνα τους μια επαρκή και αξιόπιστη πηγή παροχής πληροφόρησης.

Μια απορρύπανση πεδίου από NAPLs, όπως τα CHC's (χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες), αποτελεί συχνά μια σχετικά δαπανηρή διαδικασία. Προκειμένου να παρθούν οι βέλτιστες αποφάσεις, θα πρέπει να υπάρχουν καλές εκτιμήσεις σχετικά με το μέγεθος, την κατανομή στο χώρο και την ακριβή τοποθεσία της πηγής ρύπανσης. Η πλέον κοινή διαδικασία περιλαμβάνει την ανάλυση δειγμάτων υπογείων υδάτων που συλλέγονται από πηγάδια παρατήρησης. Δυστυχώς, ωστόσο, τα δεδομένα για τη συγκέντρωση σε υπόγεια ύδατα από τα δείγματα του πεδίου, σπάνια αποτελούν από μόνα τους μια επαρκή και αξιόπιστη πηγή παροχής πληροφόρησης.

Με βάση τα παραπάνω, οι χαμηλών συγκεντρώσεων παρατηρούμενες τιμές των NAPL στην κορεσμένη ζώνη δεν είναι από μόνες τους δείκτης της μη ρύπανσης της περιοχής.

Οι εργαστηριακές και οι θεωρητικές μελέτες δείχνουν πως ακόμα και στα πιο ομογενή πορώδη μέσα το ζήτημα αυτό εμφανίζεται με σχετικά έντονο τρόπο. Πιο συγκεκριμένα, όταν η πίεση των NAPL γίνει επαρκώς μεγάλη για να εισχωρήσουν στο σώμα του νερού τότε, σταγόνες του ρύπου αποσπώνται σχηματίζοντας διακριτά τμήματα αντί να δημιουργηθεί ένα ενιαίο μέτωπο της ουσίας.

Η δημιουργία τέτοιων αποσπασμένων τμημάτων, δεν είναι ο μόνος παράγοντας που περιπλέκει την κατανόηση του φαινομένου στην κορεσμένη ζώνη. Όταν ένα τέτοιο τμήμα συναντήσει ένα αδιαπέρατο ή χαμηλής διαπερατότητας στρώμα ή κάποιον αντίστοιχο φακό, η κατακόρυφη κίνησή του σταματά και προκύπτει μια ρηχή αλλά εκτενής κηλίδα. Για τον προσδιορισμό του τι μέλλει γενέσθαι στην περιοχή σχετικά με το ρύπο, απαιτείται ο έλεγχος διαφόρων παραμέτρων. Για μεγάλες ποσότητες, η κηλίδα μπορεί να μεγαλώσει σε τέτοιο βαθμό ώστε στις άκρες της να προκύψουν νέα τμήματα και αν αναπτυχθεί ικανή πίεση, η κηλίδα μπορεί να καταφέρει να εισχωρήσει στο αδιαπέρατο στρώμα. Συνεπώς, κάθε περίπτωση, είναι μοναδική και δύσκολο να προβλεφθεί το πως θα εξελιχθεί. Λαμβάνοντας υπόψη την ασταθή συμπεριφορά των μη αναμειγνυόμενων αυτών υγρών, θα μπορούσαμε να πούμε πως η τύχη τους στους υπόγειους σχηματισμούς, δεν περιγράφεται ντετερμινιστικά.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονιστεί πως υπάρχει μια σημαντική διαφορά στον τρόπο με τον οποίο συμπεριφέρονται τα υπολειμματικά τμήματα NAPL σε σχέση με τη συμπεριφορά που έχουν οι κηλίδες των DNAPLs (που είναι και ο σημαντικότερος παράγοντας μακρόχρονης ρύπανσης μιας περιοχής). Σε ό,τι αφορά τις δεύτερες οι οποίες και θα μας απασχολήσουν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, επισημαίνεται πως:

Ο ρυθμός της διάλυσης του ρύπου στα υπόγεια ύδατα που ρέουν πάνω από μία λεπτή

κηλίδα DNAPL θα προσδιορίζεται από το ρυθμό με τον οποίο η κάθετη διασπορά απομακρύνει το ρύπο (φαινόμενο που συντελείται στη διεπιφάνεια της κηλίδας- νερού) από την κηλίδα κάνοντάς τον να εισέρχεται στο καθαρό νερό που ρέει πάνω από αυτή. Καθώς θεωρούμε πως οι κηλίδες εν γένει σχηματίζονται πάνω από (τουλάχιστον οριακά) μη διαπερατά στρώματα, χωρίς βλάβη στην προσέγγιση του φαινομένου, μπορούμε να θεωρήσουμε πως η όποια ελάττωση της μάζας της κηλίδας είναι αυτή που συμβαίνει πάνω από αυτή, στο νερό. Το ποσό της μάζας που θα κινηθεί προς το νερό, πάνω από την κηλίδα θα εξαρτάται από τη συγκέντρωση κορεσμού (C_{SAT} ή C_s), το συντελεστή διασποράς στην κάθετη διεύθυνση (a_v ή a_T), τον πραγματικό συντελεστή διάχυσης της ουσίας στο νερό (D_e) και τη μέση ταχύτητα της ροής των υπογείων υδάτων (u_{av}) καθώς και το χρόνο παραμονής του ρευστού πάνω από την κηλίδα.

Η τιμή της συγκέντρωσης κορεσμού είναι σημαντική καθώς το νερό ακριβώς στη διεπιφάνεια κηλίδας- νερού θα είναι κορεσμένο. Η τιμή του κορεσμού θέτει μια από τις οριακές συνθήκες για τη διασπορά του ρύπου προς τα πάνω και μακριά από την κηλίδα. Σε ένα ήμι-άπειρο μέσο, μία άλλη οριακή συνθήκη θα είναι πως η συγκέντρωση θα είναι μηδενική σε άπειρο χρόνο και άπειρη απόσταση δηλαδή $C(x,y,z,t)=0$, $x,y,z \rightarrow \infty$, $t \rightarrow \infty$. Αν αγνοηθούν οι επιδράσεις της διαφοράς συγκέντρωσης στη διεύθυνση x , η ποσότητα του ρύπου που θα διαλύεται εισερχόμενος στο νερό που κινείται πάνω από την κηλίδα θα είναι κατά προσέγγιση ο ίδιος με αυτόν που θα είχαμε αν θεωρούσαμε το νερό ακίνητο και εκτεθειμένο στην ίδια κηλίδα για χρονικό διάστημα ίσο με το χρόνο παραμονής που έχει το κινούμενο νερό πάνω από αυτή.

Χρησιμοποιώντας ένα χωρικά προσδιοριζόμενο μέσο συντελεστή μεταφοράς μάζας για την επιφάνεια της διεργασίας για την περιγραφή του φαινομένου, παρατηρούμε πως η αύξηση του μήκους της κηλίδας επιφέρει μία μείωση αυτού η οποία ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα της αύξησης του χρόνου παραμονής πάνω από την κηλίδα με ταυτόχρονη αύξηση του ρυθμού της διάλυσης του ρύπου στο νερό κατά την αύξηση του μήκους της κηλίδας, με την παράλληλη μείωση της διαφοράς συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια κηλίδας-νερού και κατά συνέπεια τη μείωση του ρυθμού της “ακαριαίας” διάλυσης του ρύπου.

Συνεπώς, καθώς εκφράζουμε το ρυθμό μεταφοράς μάζας σε μονάδες $M/L^2 \cdot T$, η τιμή του θα μειώνεται με την αύξηση του μήκους της κηλίδας. [25, 36]

1.5.4.1. DNAPLs: Τύχη και Μεταφορά του Ρύπου στους Υπόγειους Υδρογεωλογικούς Σχηματισμούς. Μια Εννοιολογική Προσέγγιση.

Ακόρεστη Ζώνη

Στο γενικό σενάριο της απελευθέρωσης ενός DNAPL στο έδαφος το οποίο στη συνέχεια μετακινείται κατακόρυφα υπό τις δυνάμεις της βαρύτητας και των τριχοειδών φαινομένων (με τα τριχοειδή φαινόμενα είναι επίσης υπεύθυνα για την πλευρική κίνηση του DNAPL), κάποια στιγμή φτάνουμε στο σημείο στο οποίο το DNAPL δεν συνεχίζει πλέον όλο μαζί ως μια συνεχής φάση, αλλά υπάρχει σε τμήματα με τη μορφή μεμονωμένων υπολειμματικών σφαιριδίων. Το κλάσμα των υδρογονανθράκων που συγκρατείται από τις τριχοειδείς δυνάμεις στα πορώδη μέσα είναι γνωστό ως υπολειμματικός κορεσμός. Σε αυτό το σενάριο διαρροής ενός DNAPL, ο υπολειμματικός κορεσμός στην ακόρεστη ζώνη μπορεί να “απορροφήσει” όλο τον όγκο του DNAPL, εμποδίζοντάς το να φτάσει στην επιφάνεια του νερού της κορεσμένης ζώνης, μέχρι τη μετέπειτα έκπλυση (διαλυτοποίηση) του DNAPL υπολειμματικού κορεσμού από το νερό που περνάει μέσα από την ακόρεστη ζώνη. Η έκπλυση του ρύπου από την ακόρεστη ζώνη στην κορεσμένη, είναι βασικός παράγοντας ρύπανσης των υπογείων υδάτων από τα συστατικά της διαλυτής φάσης των υδρογονανθράκων. Επιπρόσθετα, ο υπολειμματικός κορεσμός στην επιφάνεια (ή κοντά σε αυτή) του υδροφόρου ορίζοντα υποβάλλεται επίσης σε φαινόμενα έκπλυσης από την άνοδο και την πτώση της στάθμης αυτού με βάση την εποχικότητα, το επίπεδο της θάλασσας, κλπ.

Σημαντικό ζήτημα αποτελεί, επίσης, η αέρια φάση ατμών που προκύπτει από το NAPL η οποία είναι “συνυπεύθυνη” για την περαιτέρω ρύπανση τόσο της ακόρεστης όσο και της κορεσμένης ζώνης και στην κάθετη αλλά και στην οριζόντια διεύθυνση. Η έκταση της ρύπανσης, θα εξαρτηθεί σε μεγάλο βαθμό από το “διαμοιρασμό” του DNAPL της φάσης ατμών μεταξύ των υδατικών και στερεών φάσεων αυτού.

Γενικά, οι ρύποι που σχηματίζουν τα DNAPL μπορεί να υπάρχουν στο υπέδαφος σε διάφορες φυσικές καταστάσεις ή φάσεις. Υπάρχουν τέσσερις πιθανές φάσεις: αέρια, στερεά, υδατική και μη αναμειγνυόμενων υδρογονανθράκων (DNAPL) στην ακόρεστη ζώνη. Ρυπαντές που σχετίζονται με την απελευθέρωση των DNAPL μπορούν συνεπώς, να υπάρχουν επίσης σε τέσσερις φάσεις που περιγράφονται ως εξής:

1. Μη αναμειγνυόμενη φάση- ρυπαντές μπορεί να υπάρχουν ως πυκνά υγρά στη μη-υδατική φάση (DNAPLs dense non-aqueous phase liquids).
2. Αέρια φάση- οι ρυπαντές μπορεί να υπάρχουν υπό τη μορφή ατμών
3. Στερεή φάση- οι ρυπαντές μπορεί να υπάρχουν ροφημένοι ή διαμερισματοποιημένοι στο υλικό του εδάφους ή του υδροφόρου ορίζοντα
4. Υγρή φάση - οι ρυπαντές μπορεί να βρίσκονται διαλυμένοι στο νερό, ανάλογα με τη διαλυτότητά τους.

Το σύστημα αυτό των τεσσάρων φάσεων είναι το πιο σύνθετο σενάριο επειδή υπάρχουν

τέσσερις φάσεις και ο ρυπαντικός παράγοντας μπορεί να υπάρχει ταυτόχρονα μεταξύ ενός ή και των τεσσάρων αυτών των φάσεων.

Για παράδειγμα, εάν εισαχθεί TCE σε υπόγειο υδρογεωλογικό σχηματισμό, τότε αυτό μπορεί να βρεθεί στη στερεά εδαφική φάση, να εξαερωθεί στο αέριο του εδάφους, και να διαλυθεί στην υδατική φάση με αποτέλεσμα τη ρύπανση και στις τέσσερις φάσεις. Το TCE μπορεί επίσης να διαχωρίζεται μεταξύ νερού και εδάφους, νερού και αέρα, και μεταξύ εδάφους και αέρα. Υπάρχουν έξι “μονοπάτια” κατανομής φάσης στην ακόρεστη ζώνη. Η κατανομή ενός ρύπου μεταξύ αυτών των φάσεων μπορεί να εκφράζεται μέσα από εμπειρικές σχέσεις που αναφέρονται ως συντελεστές κατανομής. Οι συντελεστές κατανομής, ή η κατανομή του DNAPL μεταξύ των τεσσάρων φάσεων, είναι πολύ ιδιαίτεροι για κάθε διαφορετική τοποθεσία, και ιδιαίτερα εξαρτώμενοι από τα χαρακτηριστικά τόσο του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα όσο και από αυτά του DNAPL. Ως εκ τούτου, η κατανομή μεταξύ των φάσεων είναι μεταβλητή με το χρόνο ή/και με την τοποθεσία στο ίδιο ρυπασμένο πεδίο καθώς και κατά τα διάφορα στάδια της αποκατάστασης αυτού.

Η έννοια της κατανομής μεταξύ φάσεων είναι σημαντικότερη κατά διαδικασία λήψης αποφάσεων. Η κατανόηση του “μηχανισμού” της κατανομής σε φάσεις του DNAPL που εισέρχεται στο υπέδαφος παρέχει σημαντική γνώση στον καθορισμό των εργαλείων που αποτελούν βιώσιμες επιλογές όσον αφορά το χαρακτηρισμό και την αποκατάσταση του ρυπασμένου πεδίου.

Ένα DNAPL κυρίως ευρισκόμενο στην κατάσταση υπολειμματικού κορεσμού είναι σε μεγάλο βαθμό ακίνητο υπό τις συνθήκες υπόγειες συνθήκες πίεσης και μπορεί να κινηθεί μόνο:

1. στο νερό ανάλογα με τη διαλυτότητά του ή
2. στην αέρια φάση της ακόρεστης ζώνης.

Τα συστατικά του DNAPL που είναι προσροφημένα στο έδαφος θεωρούνται επίσης ακίνητα. Οι κινητές φάσεις είναι, ως εκ τούτου, τα διαλυτά και τα πτητικά συστατικά του DNAPL στο νερό και τον αέρα, αντιστοίχως.

Ο πορώδης χώρος στην ακόρεστη ζώνη μπορεί να πληρωθεί από μία ή και από τις τρεις υγρές φάσεις (αέρια, υδατική, μη αναμειγνυόμενη). Η παρουσία του DNAPL ως μιας συνεχούς μη αναμειγνυόμενης φάσης έχει τη δυνατότητα κίνησης. Η κινητικότητα των DNAPL στους υπόγειους υδρογεωλογικούς σχηματισμούς πρέπει να αξιολογείται κατά περίπτωση. Ο μέγιστος αριθμός των εν δυνάμει κινητών ρευστών φάσεων είναι τρεις. Η περίπτωση μιας ταυτόχρονης ροής των τριών φάσεων (αέρας, νερό, και μη αναμειγνυόμενη) είναι κατά πολύ πιο περίπλοκη από μια περίπτωση ροής δύο φάσεων. Η κινητικότητα μιας ροής τριών φάσεων σε ένα σύστημα τεσσάρων φάσεων είναι ένα πρόβλημα πολύπλοκο και ελάχιστα κατανοητό.

Σε γενικές γραμμές, οι βραχώδεις υδροφορείς περιέχουν μεγάλο πλήθος ρωγμών-καταγματικών σχηματισμών με διαφορετικά μήκη, πλάτη και ανοίγματα. Αυτά τα βραχώδη συστήματα χαρακτηρίζονται από διακριτές ασυνέχειες και αποτελούνται από κατάγματα, αρθρώσεις, καθώς και ζώνες διάτμησης που μπορεί να είναι

ανοιχτές, πλήρεις σε ορυκτά, παραμορφωμένες, ή οποιοσδήποτε συνδυασμός αυτών. Η υπερκείμενη αυτών ακόρεστη ζώνη περιλαμβάνει, επίσης, τεράστιο αριθμό εναλλακτικών μονοπατιών. Τα DNAPL που εισέρχονται σε τέτοιους σχηματισμούς ακολουθούν πολύπλοκες διαδρομές λόγω της ανομοιογενούς κατανομής των ρωγμών, αγωγών, και καταγμάτων. Η μεταφορά του DNAPL μπορεί να μην ακολουθεί ροή τύπου Darcy στα ανοιχτά κατάγματα ή/και ροή τύπου Darcy στα πορώδη μέσα και τα πληρωμένα κατάγματα. Σχετικά μικρές ποσότητες NAPL μπορεί να κινηθούν εις βάθος και γρήγορα μέσα στο βράχο επειδή η ικανότητα συγκράτησης που προσφέρεται από τα αδιέξοδα κατάγματα και τα ακίνητα θραύσματα και σφαιρίδια στα μεγαλύτερα κατάγματα είναι πολύ μικρή. Προς το παρόν, η δυνατότητα να συλλογής λεπτομερών πληροφοριών για μια πλήρη περιγραφή ενός ρυπασμένου συστήματος καταγματικών βράχων θεωρείται τεχνικά και οικονομικά ανέφικτη.

Οι χαμηλής διαπερατότητας στρωματογραφικές ενότητες, όπως οι σχηματισμοί υψηλής περιεκτικότητας σε άργιλο μπορεί να περιέχουν επίσης μια ανομοιογενή κατανομή προτιμησιακών οδών. Η μεταφορά των DNAPL σε αυτές είναι, επίσης, αντίστοιχα σύνθετη. Συνήθως, θεωρείται ότι οι υψηλής περιεκτικότητας σε άργιλο σχηματισμοί είναι αδιαπέρατοι από DNAPL. Ωστόσο, όπως το DNAPL εξαπλώνεται σε χαμηλής διαπερατότητας σχηματισμούς τείνει να “αναζητήσει” ζώνες της υψηλότερης διαπερατότητας. Ως αποτέλεσμα, διάφορα ενυπάρχοντα προτιμησιακά μονοπάτια επιτρέπουν στο DNAPL να μετακινηθεί περαιτέρω σε αυτόν τον χαμηλής διαπερατότητας σχηματισμό, ή μέσω αυτού σε υποκείμενές του στρωματογραφικές ενότητες. Είναι εμφανές, λοιπόν ότι η πολυπλοκότητα του φαινομένου μεταφοράς των DNAPL στην ακόρεστη ζώνη μπορεί να είναι εξαιρετικά υψηλή.

Κορεσμένη Ζώνη

Το δεύτερο γενικό σενάριο είναι εκείνο στο οποίο ο όγκος των DNAPL αρκεί για να υπερβεί το κλάσμα που “εξαντλείται” από τον υπολειμματικό κορεσμό στην ακόρεστη ζώνη, όπως φαίνεται στο. Κατά συνέπεια, το DNAPL φτάνει στον υδροφόρο ορίζοντα και ρυπαίνει άμεσα τα υπόγεια ύδατα. Το ειδικό βάρος των DNAPL είναι μεγαλύτερο από αυτό του νερού και, ως εκ τούτου, το DNAPL μετακινείται στην κορεσμένη ζώνη. Σε αυτό το σενάριο, το DNAPL συνεχίζει την κατακόρυφη κίνησή του μέσω της κορεσμένης ζώνης έως ότου ο όγκος του τελικά εξαντληθεί σε διαδικασίες υπολειμματικού κορεσμού ή μέχρι η κίνησή του αυτή να αναχαιτισθεί από έναν χαμηλής διαπερατότητας σχηματισμό όπου και αρχίζει να μετακινείται πλευρικά.

Λόγω της έλλειψης εδαφικού αέρα (και της αντίστοιχης αέριας φάσης) στην κορεσμένη ζώνη, το σύστημα που περιγράφει το πρόβλημα σε μία ρυπασμένη από DNAPL κορεσμένη ζώνη θα θεωρείται τριφασικό και θα αποτελείται από το έδαφος, το νερό και τον μη αναμειγνυόμενο υδρογονάνθρακα. Η κατανομή του ρύπου στο τριφασικό σύστημα της κορεσμένης ζώνης είναι σχετικά πιο απλή από αυτό των τεσσάρων φάσεων της ακόρεστης. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις, αυτή θα εξαρτάται εντόνως από τα χαρακτηριστικά τόσο του υδροφορέα που περιέχει το ρύπο όσο και από αυτά του ίδιου του ρύπου. Σε αυτό το σενάριο, υπάρχουν μόνο τρεις “οδοί” κατανομής των φάσεων στην κορεσμένη ζώνη.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως όταν ο ρύπος βρίσκεται κυρίως σε κατάσταση υπολειμματικού κορεσμού στο τριφασικό σύστημα, η κινητή φάση του ρύπου είναι τα υδατοδιαλυτά συστατικά των DNAPL και οι ακίνητες φάσεις είναι αυτές του υπολειμματικού κορεσμού και των προσροφημένων συστατικών του DNAPL που συνδέονται με το υλικό του υδροφορέα. Ο κύριος μηχανισμός κίνησης του υπολειμματικού κορεσμού είναι απομάκρυνση των συστατικών της διαλυτής φάσης στα υπόγεια ύδατα. Όταν το DNAPL υπάρχει ως συνεχής μη αναμειγνύομενη φάση, θεωρείται και αυτό επίσης μία από τις κινητές φάσεις του ρύπου. Ενώ η συνεχής φάση του DNAPL έχει τη δυνατότητα να κινείται, ενδέχεται να υπάρχουν στο υπέδαφος DNAPL ακίνητης συνεχούς φάσης. Παρόλο που η κορεσμένη ζώνη θεωρείται τριφασικό σύστημα, υπάρχει η δυνατότητα το DNAPL αέριας φάσης της ακόρεστης ζώνης να επηρεάσει την ποιότητα των υπογείων υδάτων.

Υποθέτοντας ότι ο υπολειμματικός κορεσμός στην κορεσμένη ζώνη δεν “καταναλώνει” το σύνολο του όγκου του DNAPL, τότε το DNAPL θα συνεχίσει να κινείται κατακόρυφα μέχρι να συναντήσει μια ζώνη ή μια στρωματογραφική μονάδα χαμηλότερης διαπερατότητας. Μόλις συναντήσει αυτή τη ζώνη χαμηλότερης διαπερατότητας, το DNAPL θα αρχίσει να κινείται πλαγίως. Η υδραυλική αγωγιμότητα στην κατακόρυφη διεύθυνση είναι συνήθως μικρότερη από αυτή στην οριζόντια διεύθυνση. Ένα DNAPL στο υπέδαφος θεωρείται πως έχει σοβαρή πιθανότητα να κινηθεί πλαγίως, στην οριζόντια διεύθυνση. Εάν το μικρότερης διαπερατότητας στρώμα έχει σχήμα “μπολ”, το DNAPL θα συσσωρευτεί ως ταμιευτήρας. Επίσης, δεν είναι ασυνήθιστο να παρατηρηθεί μία ιδιότυπη δεξαμενή DNAPL εκεί όπου ένα ασυνεχές αδιαπέρατο στρώμα (φακοί από λάσπη ή πηλό) αναχαιτίζει την κατακόρυφη κίνηση του DNAPL. Όταν ένας ικανοποιητικός όγκος DNAPL έχει εισχωρήσει στο υπέδαφος και υπάρχουν πολλαπλά ασυνεχή αδιαπέρατα στρώματα, το DNAPL μπορεί να δημιουργήσει πολλές σαν τις προαναφερθείσες δεξαμενές καθώς και μια βαθιά δεξαμενή. Η πλευρική κίνηση του ρύπου θα συνεχίζεται έως ότου είτε ο υπολειμματικός κορεσμός “απορροφήσει” όλο το DNAPL ή μέχρις ότου αυτό να ακινητοποιηθεί από ένα αδιαπέρατο στρώμα σε ένα σενάριο του τύπου “δεξαμενής”. Τα συστατικά της διαλυτής φάσης του DNAPL θα κατανεμηθούν στο υπόγειο νερό στον υπολειμματικό κορεσμό ή σε κηλίδες DNAPL. Η κάθετη μετακίνηση των DNAPL στον υδροφορέα οδηγεί στην απελευθέρωση των συστατικών της διαλυτής φάσης του DNAPL σε όλο το πάχος του υδροφορέα. Τα υπόγεια ύδατα, δηλαδή, ρυπαίνονται κατά τη ροή αυτών μέσα, και γύρω από τη ζώνη που έχει ρυπανθεί από DNAPL.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα DNAPL θα μετακινηθούν πλαγίως όταν θα βρεθούν σε ένα στρωματογραφικό τμήμα μικρότερης διαπερατότητας. Συνεπώς, η μεταφορά του DNAPL θα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κλίση της στρωματογραφίας. Σε μερικές περιπτώσεις, είναι πιθανό, η κατεύθυνση της κλίσης μιας αδιαπέρατης στρωματογραφικής μονάδας να είναι διαφορετική από την κατεύθυνση της ροής των υπογείων υδάτων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην κίνηση της συνεχούς φάσης του DNAPL σε κατεύθυνση διαφορετική από αυτή της ροής των υπογείων υδάτων. Μη οριζόντιες στρωματογραφικές ενότητες με ποικίλες υδραυλικές αγωγιμότητες μπορεί επίσης να οδηγήσουν το DNAPL σε μια διαφορετική κατεύθυνση από αυτή της

ροής των υπογείων υδάτων και μάλιστα, σε διαφορετικούς ρυθμούς. Επομένως, ο προσδιορισμός της κλίσης των αδιαπέρατων στρωματογραφικών τμημάτων αποτελεί σημαντικό βήμα στην πρόβλεψη της κατεύθυνσης της μεταφοράς DNAPL.

Ομοίως με την περίπτωση της ακόρεστης ζώνης, η κορεσμένη ζώνη περιέχει και αυτή μια σύνθετη κατανομή προτιμησιακών μονοπατιών από ρωγμές, σπασίματα, ενώσεις, κλπ. Τα DNAPL που εισάγονται σε τέτοιους σχηματισμούς ακολουθούν αντιστοίχως το περίπλοκο δίκτυο προτιμησιακών μονοπατιών μέσα από ένα κατά τα άλλα πετρώδες και σχετικά αδιαπέρατο υλικό. Άλλα μονοπάτια που μπορούν να συμπεριφέρονται ως κάθετοι αγωγοί για DNAPL περιλαμβάνουν τρύπες ριζών, στρωματογραφικά “παράθυρα”, πηγάδια διάθεσης αποβλήτων, ασφράγιστα γεωτεχνικά έργα, ελλιπώς σφραγισμένες τρύπες δειγματοληψίας υδρογεωλογικής έρευνας και φρεάτια ελέγχου καθώς και παλιά ή/και ασφράγιστα πηγάδια προμήθειας νερού. Η μεταφορά του DNAPL μπορεί να συμβεί πολύ γρήγορα σε αυτούς τους ανοικτούς αγωγούς ή να ακολουθήσει ροή τύπου Darcy στα περιβάλλοντα πορώδη μέσα ή στα πλήρη με πορώδη μέσα κατάγματα. Ένας σχετικά μικρός όγκος DNAPL μπορεί να κινηθεί σε μεγάλο βάθος σε ένα ετερογενές και θραυσμένο σύστημα λόγω της μικρής ικανότητάς του να συγκρατεί το ρύπο. Κατά συνέπεια, τέτοιου τύπου στρωματογραφικές ενότητες, οι οποίες συχνά θεωρούνται οι χαμηλότερες οριακές συνθήκες για την κίνηση του DNAPL, μπορεί να έχουν προτιμησιακά μονοπάτια που να οδηγούν βαθύτερους σχηματισμούς. Αυτό συχνά οδηγεί σε ανομοιόμορφες κατανομές της ολικής μάζας του ρύπου στο έδαφος. Λόγω της πολύπλοκης κατανομής των προτιμησιακών μονοπατιών, η συγκεκριμενοποίηση της κατανομής του όγκου του DNAPL είναι συχνά δύσκολη υπόθεση.

Οι βασικοί λόγοι έρευνας των DNAPLs και της τύχης και συμπεριφοράς αυτών στους υπόγειους υδρογεωλογικούς σχηματισμούς είναι επιγραμματικά οι ακόλουθοι:

- για τη διευκόλυνση της άμεσης απομάκρυνσής τους (σε περιπτώσεις που δεν έχει προλάβει να εξαπλωθεί η ρύπανση σε όλη της την έκταση) αλλά και της πλήρους αποκατάστασης της ρύπανσης
- για τον επαρκή συνυπολογισμό αυτών σε μια έρευνα ανάλυσης επικινδυνότητας
- για τον υπολογισμό πιθανής συνδιαλυτότητας²⁶ με άλλα χημικά (και γενικά διαφόρων πιθανών περιπτώσεων συνέργειας)
- εξαιτίας της διαφοροποίησης των DNAPLs σχετικά με τις αρχές και τις ιδιότητες που διέπουν τη μεταφορά αυτών σε σχέση με άλλες, διαλυτές ουσίες. [15, 16, 17, 18, 22, 23, 25, 36, 39]

²⁶Το φαινόμενο της αύξησης της διαλυτότητας των ελάχιστα διαλυτών ουσιών από τη χρήση των περισσότερων του ενός διαλύτη είναι γνωστή ως co-solvency (συνδιαλυτότητα).

1.6. Συμβολή Της Παρούσας Εργασίας.

Στην εργασία αυτή γίνεται μια προσπάθεια να δοθεί ένα πρωτόλειο υπολογιστικό εργαλείο που λαμβάνει υπόψη του μια σημαντικά διαφορετική προσέγγιση του ζητήματος της μεταφοράς NAPL σε υπόγεια ύδατα ρυπασμένα από αυτά. Η σχετική διαφοροποίηση της προσέγγισης και κατά επέκταση της παρούσας εργασίας συνοψίζεται στα ακόλουθα σημεία:

- γίνεται χρήση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού των εξισώσεων που περιγράφουν τη μεταφορά του ρύπου από την κηλίδα στην υδατική φάση, μεταφοράς του ρύπου λόγω ροής στα υπόγεια ύδατα καθώς και του πάχους του οριακού στρώματος συγκέντρωσης
- γίνεται χρήση μιας προσέγγισης για τη μεταφορά μάζας από την κηλίδα του ρύπου στο ρευστό, βασισμένη σε ένα συντελεστή μεταφοράς μάζας (χρονικά ανεξάρτητου) και για τον υπολογισμό του οποίου, λαμβάνεται υπόψη ο πραγματικός συντελεστής μοριακής διάχυσης (αντί του συντελεστή μοριακής διάχυσης) και
- δίνεται βάρος στον υπολογισμό του πάχους του οριακού στρώματος συγκέντρωσης ως σημαντικού παράγοντα για την κατανόηση του φαινομένου με σημαντικές διαφαινόμενες προεκτάσεις σχετικά με την ανάλυση μετρήσεων από το πεδίο, την πρόβλεψη μελλοντικών καταστάσεων και εν γένει τη διευκόλυνση χάραξης αποτελεσματικών στρατηγικών αντιμετώπισης μιας πιθανής ρύπανσης.

Επίσης, σε αυτή την εργασία γίνεται μια προσπάθεια να εξεταστεί η πιθανή αποτελεσματικότητα ενός τέτοιου εργαλείου σε πραγματικές περιπτώσεις ρύπανσης.

Τέλος, ένα ιδιαίτερος σημαντικό στοιχείο αυτού του εργαλείου είναι ότι βασίζεται σε αναλυτικές λύσεις και δεν χρησιμοποιεί αριθμητικές μεθόδους, όπως συχνά συμβαίνει²⁷.

²⁷Για τον υπολογισμό αυτών των παραμέτρων υπάρχει η διαμεσολάβηση ενός υπολογιστή ο οποίος είναι “καταδικασμένος” να καταφεύγει σε διακριτοποιήσεις και αριθμητικές μεθόδους από “τη φύση του”. Ωστόσο, δεν παύει να υπάρχει η σημαντική διαφοροποίηση της απευθείας χρήσης αναλυτικών λύσεων σε σχέση με τη χρήση αριθμητικών μεθόδων σε αυτό το επίπεδο (της επίλυσης διαφορικών εξισώσεων)- πολλώ δε μάλλον από πλευράς κατανόησης του ίδιου του φαινομένου από τον εκάστοτε μελετητή. Περισσότερα για αυτό το ζήτημα ακολουθούν στα σχετικά κεφάλαια.

1.7. Επισκόπηση Εργασίας.

Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζεται η δημιουργία ενός υπολογιστικού εργαλείου σε Matlab και MAPLE (με προφανείς δυνατότητες περαιτέρω μελλοντικής ανάπτυξης) βασισμένο σε μια αναλυτική λύση της εξίσωσης μεταφοράς μάζας και του συντελεστή μεταφοράς μάζας, καθώς και της έκφρασης που προκύπτει βάσει της πρώτης για το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης στην περίπτωση μιας κηλίδας διαλυτού μονοσυστατικού DNAPL σε δισδιάστατο, κορεσμένο, ομοιογενή και ισότροπο πορώδες σχηματισμό για συνθήκες μόνιμης και σταθερής ροής. Το παραγόμενο εργαλείο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης, του συντελεστή μεταφοράς μάζας και του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος για συγκεκριμένα δεδομένα που εισάγει σε αυτό ο χρήστης, ενώ δημιουργεί και κάποιες καμπύλες που επιτρέπουν μια συνολικότερη θεώρηση και μελέτη της κίνησης αυτών- τόσο σχετικά με τα δεδομένα/ τις εισόδους του συστήματος όσο και μεταξύ τους.

Στη συνέχεια γίνεται μια πρακτική εφαρμογή του παραχθέντος εργαλείου για την περίπτωση μιας πραγματικής ρύπανσης από NAPLs στο Tucson της Arizona των Η.Π.Α.

Μέρος II.

Μέθοδος Εργασίας- Υπολογιστικό Εργαλείο.

2. Πλαίσιο Μελέτης.

Πριν περάσουμε στη ανάλυση της συγκεκριμένης περίπτωσης για την οποία εξήχθησαν οι αναλυτικές λύσεις στις οποίες βασίστηκε το υπολογιστικό μας εργαλείο, κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούμε σε κάποια θεωρητικά ζητήματα μαθηματικής, επιστημολογικής και φιλοσοφικής διάστασης σχετικά με τη διαδικασία μοντελοποίησης.

2.1. Αναλυτικές Λύσεις και Αριθμητικές Μέθοδοι.

Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την εξήγηση, περιγραφή και πρόβλεψη ενός συστήματος βασίζονται σε λύσεις των διαφορικών εξισώσεων της ροής και της μεταφοράς των διαλυμένων συστατικών που τα πλαισιώνουν. Οι λύσεις αυτές μπορεί να είναι τριών τύπων:

- αναλυτικές λύσεις
- ημι-αναλυτικές λύσεις και
- αριθμητικές λύσεις

Τα μοντέλα αυτά συχνά εισάγονται σε υπολογιστές και εφαρμόζονται σε ένα μεγάλο εύρος ερευνητικών εφαρμογών αλλά και σε εφαρμογές διαχείρισης φυσικών συστημάτων στο υπέδαφος. Η προσέγγιση της μοντελοποίησης ποικίλει από τα σχετικά απλά αναλυτικά και ημι-αναλυτικά μοντέλα ως τα πιο πολύπλοκα αριθμητικά μοντέλα που μπορούν ακόμα και να προσομοιάζουν ένα μεγάλο αριθμό ταυτόχρονων μη γραμμικών διεργασιών.

Η χρήση των μοντέλων υπόγειων υδάτων είναι διαδεδομένη στον τομέα της περιβαλλοντικής υδρογεωλογίας. Διάφορα μοντέλα ροής υπόγειων υδάτων και τύχης και τη μεταφοράς ρύπων έχουν εφαρμοστεί για την έρευνα μιας ευρείας ποικιλίας υδρογεωλογικών συνθηκών. Τα μοντέλα της ροής υπόγειων υδάτων χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του ρυθμού και της κατεύθυνσης της κίνησης τους μέσω υδροφορέων και περιοριστικών στρωμάτων στο υπέδαφος. Τα μοντέλα τύχης και μεταφοράς εκτιμούν τη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε υπόγεια ύδατα ξεκινώντας από το σημείο εισαγωγής τους στο περιβάλλον σε περιοχές κατάντη της πηγής. Τα μοντέλα τύχης και μεταφοράς απαιτούν την ανάπτυξη ενός βαθμονομημένου μοντέλου υπόγειας ροής ή, τουλάχιστον, έναν ακριβή προσδιορισμό της ταχύτητας και της κατεύθυνσης της ροής των υπογείων υδάτων βάσει των δεδομένων του πεδίου.

Τα μοντέλα είναι εννοιολογικές περιγραφές ή προσεγγίσεις που περιγράφουν φυσικά συστήματα χρησιμοποιώντας μαθηματικές εξισώσεις- δεν είναι ακριβείς περιγραφές των

φυσικών συστημάτων και διεργασιών. Η εφαρμογή ή η χρησιμότητα ενός μοντέλου εξαρτάται από το πόσο στενά οι μαθηματικές εξισώσεις προσεγγίζουν το φυσικό σύστημα που μοντελοποιείται. Προκειμένου να αξιολογηθεί η δυνατότητα εφαρμογής ή η χρησιμότητα ενός μοντέλου, είναι απαραίτητο να έχουμε μια πλήρη κατανόηση του φυσικού συστήματος και των παραδοχών που είναι ενσωματωμένες σε αυτό κατά τη διαδικασία παραγωγής των μαθηματικών εξισώσεων. Οι εξισώσεις αυτές βασίζονται σε ορισμένες απλοποιητικές παραδοχές οι οποίες συνήθως περιλαμβάνουν: την κατεύθυνση της ροής, τη γεωμετρία του υδροφορέα, την ετερογένεια και την ανισοτροπία των ιζημάτων ή του βραχώδους υποστρώματος εντός του υδροφορέα, των μηχανισμών μεταφοράς ρύπων, και των χημικών αντιδράσεων. Εξαιτίας αυτών των υποθέσεων, καθώς και των πολλών αβεβαιοτήτων στις τιμές των παραμέτρων που απαιτούνται από το μοντέλο, ένα μοντέλο πρέπει να θεωρηθεί μια προσέγγιση και όχι μια ακριβής επανάληψη των πραγματικών συνθηκών που επικρατούν.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη ροή των υπογείων υδάτων και την τύχη και τη μεταφορά ρύπων μπορούν να λυθούν χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους μοντέλων. Ορισμένα μοντέλα (π.χ. αναλυτικά μοντέλα), μπορεί να είναι ακριβείς λύσεις των εξισώσεων που περιγράφουν πολύ απλές περιπτώσεις ροής ή συνθηκών μεταφοράς και άλλα (όπως τα αριθμητικά μοντέλα) μπορεί να είναι προσεγγίσεις των εξισώσεων που περιγράφουν πολύ σύνθετες συνθήκες. Λόγω των εγγενών απλοποιήσεων στα αναλυτικά μοντέλα, δεν είναι δυνατόν να λαμβάνονται υπόψη συνθήκες πεδίου που αλλάζουν με το χρόνο ή χώρο. Αυτό περιλαμβάνει μεταβολές στον ρυθμό ροής των υπογείων υδάτων ή την κατεύθυνση, διακυμάνσεις σε υδραυλικές παραμέτρους ή ιδιότητες χημικών αντιδράσεων, υδραυλικές καταπονήσεις, ή πολύπλοκες οριακές υδρογεωλογικές ή χημικές συνθήκες.

Τα αριθμητικά μοντέλα είναι σε θέση να επιλύουν πιο σύνθετα προβλήματα ροής υπογείων υδάτων και μεταφοράς ρύπων¹. Τα προβλήματα αυτά περιγράφονται από εξισώσεις οι οποίες αφορούν γενικά πολυδιάστατες περιπτώσεις ροής υπογείων υδάτων, μεταφοράς ουσιών και σύνθετες χημικές αντιδράσεις. Κάθε μοντέλο, είτε πρόκειται για ένα απλό αναλυτικό μοντέλο είτε για ένα σύνθετο αριθμητικό μοντέλο, έχει εφαρμοσιμότητα και χρησιμότητα στις υδρογεωλογικές έρευνες και τις μελέτες αποκατάστασης, παρά τις όποιες εγγενείς απλοποιήσεις στις εξισώσεις του μαθηματικού του φορμαλισμού. Ωστόσο, η χρήση και η σωστή επιλογή ενός μοντέλου πρέπει να βασίζεται σε μια βαθύτερη κατανόηση της αντίστοιχης ροής ή των διεργασιών μεταφοράς διαλυμένης ουσίας μιας περιοχής και αυτό είναι κάτι που απαιτεί τον κατάλληλο χαρακτηρισμό της περιοχής. Ο σωστός χαρακτηρισμός περιλαμβάνει τη συλλογή των συγκεκριμένων για την περιοχή δεδομένων που περιγράφουν με ακρίβεια την κίνηση των υπογείων υδάτων και τη διάθεση των διαλυμένων ουσιών στο χώρο. Χωρίς τον κατάλληλο χαρακτηρισμό, δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί αν οι εξισώσεις του μοντέλου είναι οι κατάλληλες ή να αναπτυχθεί ένα αξιόπιστα βαθμονομημένο μοντέλο.

¹Είτε πρόκειται για πιο σύνθετες εξισώσεις είτε πρόκειται για τις ίδιες εξισώσεις αλλά σε πιο πολύπλοκες συνθήκες.

Τα μοντέλα ροής υπογείων υδάτων και τύχης και μεταφοράς ρύπων χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της πορείας κίνησης και των συγκεντρώσεων των ρύπων σε αυτά. Η ακρίβεια των προβλέψεων των μοντέλων εξαρτάται από την επιτυχία της βαθμονόμησης και την επαλήθευση των προσομοιώσεων του μοντέλου. Τυχόν λάθη στο μοντέλο που χρησιμοποιείται για προσομοιώσεις πρόβλεψης, ακόμα και μικρά, μπορεί να οδηγήσουν σε μεγάλες αποκλίσεις στις λύσεις που προβάλλονται στο χρόνο. Η παρακολούθηση του υδραυλικού ύψους και της χημείας των υπόγειων υδάτων χρειάζεται για να αξιολογηθεί η ακρίβεια των προσομοιώσεων πρόβλεψης. Η παρακολούθηση αυτή απαιτείται ως μέσο μέτρησης της πραγματικής συμπεριφοράς του υδρογεωλογικού συστήματος. Σε κάθε περίπτωση, ωστόσο, η σημασία των μετρήσεων του πεδίου δεν υποκαθίσταται από τις εκτιμήσεις της προσομοίωσης ή της υπολογιστικής μοντελοποίησης.

Υπό συγκεκριμένες συνθήκες (πχ γραμμική ρόφηση, μόνιμη ροή), η μη γραμμική εξίσωση μεταφοράς μάζας γραμμικοποιείται και επιλύεται αναλυτικά, με αποτέλεσμα λύσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά για μεταφορά σε μόνιμη ροή. Γενικά, υπάρχει μια αντικειμενική δυσκολία επίλυσης σύνθετων προβλημάτων αναλυτικά, με αποτέλεσμα να υπάρχει ένας σχετικός περιορισμός στη χρήση των αναλυτικών λύσεων σε πιο απλά προβλήματα. Οι αναλυτικές μέθοδοι είναι “συνεπείς” απέναντι στην κλασική μαθηματική προσέγγιση των προβλημάτων που απαιτεί να λυθούν οι διαφορικές εξισώσεις και να παραχθεί μια ακριβής λύση για ένα δεδομένο πρόβλημα. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι φτάνουμε σε μια μοναδική εξίσωση για τη συγκέντρωση (ή για το μέτωπο, το υδάτινο περιεχόμενο κτλ) σε ένα συγκεκριμένο χρόνο και χώρο.

Με αυτό τον τρόπο μπορεί κάποιος να προσδιορίσει τη συγκέντρωση απευθείας χωρίς τη χρήση χρονικού βήματος που είναι εγγενές χαρακτηριστικό των αριθμητικών μεθόδων². Ενώ έχουν γίνει προσπάθειες να γενικευτούν οι αναλυτικές μέθοδοι σε πολύπλοκα συστήματα, η πλειονότητα της επιστημονικής κοινότητας φαίνεται να τις έχει εγκαταλείψει ή τις χρησιμοποιεί για γραμμικές περιπτώσεις, ομογενή εδάφη και απλοποιημένες γεωμετρίες του τομέα μεταφοράς καθώς και για σταθερές ή πολύ απλοποιημένες αρχικές και οριακές συνθήκες. Ωστόσο υπάρχουν συγκεκριμένα μεθοδολογικά πλεονεκτήματα των αναλυτικών λύσεων τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια. [3]

Τύποι Μοντέλων.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη ροή των υπογείων υδάτων και την τύχη και τη μεταφορά ρύπων μπορεί να λυθούν με τη χρήση διαφορετικών τύπων μοντέλων. Ορισμένα μοντέλα μπορεί να είναι οι ακριβείς λύσεις των εξισώσεων που περιγράφουν πολύ απλή ροή ή απλές συνθήκες μεταφοράς (αναλυτικό μοντέλο) και άλλοι μπορεί

²Φιλοσοφικά, η αντιμετώπιση του χρόνου ως απλό άθροισμα κάποιων επιμέρους, αυθαίρετα ορισμένων στιγμών dt ενέχει ένα σοβαρό προβληματισμό, που σχετίζεται με τη φαινομενολογικότητα των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται στη μηχανική των ρευστών, θεωρώντας- τις περισσότερες φορές- πως υπάρχει αντιστρεπτότητα στις διεργασίες που συμβαίνουν. Ωστόσο, στα φυσικά συστήματα που λειτουργούν αυθόρμητα παρατηρείται ισχυρή μη αντιστρεπτότητα κάτι το οποίο δεν έχει ενσωματωθεί στην κλασική αντιμετώπιση αυτών των διεργασιών. Η διακριτοποίηση του χρόνου, κατακερματίζει και την ίδια την αντίληψή μας για το φυσικό φαινόμενο ως όλον.

να είναι προσεγγίσεις των εξισώσεων που περιγράφουν πολύ περίπλοκες συνθήκες (αριθμητικά μοντέλα). Κάθε μοντέλο μπορεί επίσης να προσομοιώσει μία ή περισσότερες από τις διεργασίες που διέπουν τη ροή των υπογείων υδάτων ή την κίνηση ρύπων αλλά όχι όλες τις διεργασίες ροής και μεταφοράς.

Για παράδειγμα, τα μοντέλα παρακολούθησης σωματιδίων, όπως το MODPATH, προσομοιώνουν τη μεταφορά των ρύπων με συναγωγή, αλλά δεν λαμβάνουν υπόψη άλλους μηχανισμούς μεταφοράς. Κατά την επιλογή ενός μοντέλου για χρήση σε μια περίπτωση, είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί αν οι εξισώσεις του μοντέλου αντιστοιχούν στις βασικές διεργασίες που συμβαίνουν.

Αναλυτικά Μοντέλα.

Τα αναλυτικά μοντέλα³ είναι μια ακριβής λύση μιας συγκεκριμένης, συχνά πολύ απλοποιημένης, εξίσωσης ροής των υπογείων υδάτων ή μεταφοράς. Η εξίσωση είναι μια απλοποίηση της πιο περίπλοκης τρισδιάστατης ροής υπογείων υδάτων ή των εξισώσεων μεταφοράς διαλυμένης ουσίας. Πριν από την ανάπτυξη και την ευρεία χρήση των υπολογιστών, υπήρχε η ανάγκη να απλοποιηθούν οι τρισδιάστατες εξισώσεις επειδή δεν ήταν δυνατόν να λυθούν εύκολα. Συγκεκριμένα, αυτές οι απλουστεύσεις οδήγησαν στη μείωση της ροής των υπογείων υδάτων σε μία διάσταση και της μεταφοράς διαλυμένης ουσίας σε μία ή δύο διαστάσεις. Αυτό κατέληξε σε αλλαγές στις εξισώσεις μοντέλου που περιλαμβάνουν μονοδιάστατη ομοιόμορφη ροή υπογείων υδάτων, απλή γεωμετρία, ενιαίο υδροφόρο ορίζοντα, ομοιογενές και ισότροπο υδροφορέα, ομοιόμορφες υδραυλικές και χημικές ιδιότητες και απλά όρια ροής ή χημικής αντίδρασης. Τα αναλυτικά μοντέλα είναι συνήθως σε σταθερή κατάσταση και μονοδιάστατα, αν και υπάρχουν μοντέλα υπόγειας ροής δύο διαστάσεων και μερικά μοντέλα μεταφοράς ρύπων αφορούν μονοδιάστατη ροή και μιας, δύο ή τριών διαστάσεων συνθήκες μεταφοράς ωστόσο, λόγω των εγγενών απλοποιήσεων, δεν είναι δυνατόν να λαμβάνονται υπόψη συνθήκες πεδίου που αλλάζουν με το χρόνο ή το χώρο. Τα αναλυτικά μοντέλα χρησιμοποιούνται καλύτερα για:

- Αρχικές εκτιμήσεις όπου ένας υψηλός βαθμός ακρίβειας δεν είναι απαραίτητος,
- Το σχεδιασμό συλλογής δεδομένων πριν από την έναρξη των δραστηριοτήτων στον τομέα,
- Ένα ανεξάρτητο έλεγχο των αποτελεσμάτων των αριθμητικών μοντέλων προσομοίωσης, ή
- τοποθεσίες όπου οι συνθήκες επιτρέπουν τις απλουστευμένες παραδοχές που ενσωματώνονται στα αναλυτικά μοντέλα.

Ο ρόλος των αναλυτικών λύσεων είναι να απλοποιηθεί το υπό εξέταση σύστημα ή η φυσική διαδικασία σε κάτι πιο απτό και χρηστικό. Ως αποτέλεσμα, η πολύπλοκη και συχνά μη ντεντερμινιστική φύση των φυσικών συστημάτων, που συσκοτίζει την

³τα αναλυτικά μοντέλα βασίζονται σε λύσεις που προκύπτουν μέσω της χρήσης συναρτήσεων του Απειροστικού Λογισμού (όπως η συνάρτηση Green) και ολοκληρωτικών μετασχηματισμών (όπως οι μετασχηματισμοί Laplace και Fourier) και κάποιων μετασχηματισμών που βασίζονται σε στατιστικές μεθόδους (όπως είναι η Μέθοδος των Στιγμών)

υποκείμενη διαδικασία, μπορεί να αρθεί για να αποκαλύψει σχέσεις πρώτου βαθμού που σχετίζονται με το σύστημα ή φυσική διεργασία. Οι σχέσεις αυτές επιτρέπουν στη συνέχεια μια άμεση αξιολόγηση των επιπτώσεων των μεταβολών των μεταβλητών του συστήματος ή της υπό εξέταση φυσικής διαδικασίας. Συνήθως η απλοποίηση αυτή επιτρέπει αλλαγές στα συστήματα και την αξιολόγηση αυτών των αλλαγών με ποιοτικούς όρους, αλλά υπό τις κατάλληλες συνθήκες, οι αναλυτικές λύσεις μπορούν να παρέχουν και πολύ καλές ποσοτικές εκτιμήσεις. Σε τέτοιες περιστάσεις, η φύση των απλοποιημένων αναλυτικών λύσεων τυπικά καταλήγει σε εργαλεία τα οποία είναι γρήγορα στη χρήση και απαιτούν απλά μόνο μια αριθμομηχανή ή ένα υπολογιστικό φύλλο για να χρησιμοποιηθούν. Για την πρόσκτηση αναλυτικών λύσεων, κανονικά πρέπει να γίνουν μια σειρά από απλουστευμένες υποθέσεις σχετικά με το σύστημα ή τη φυσική διαδικασία. Ο καθορισμός αυτών των υποθέσεων απαιτεί κρίση και την εμπειρία για να εκτιμηθεί κατά πόσον η αναλυτική λύση μπορεί να εφαρμοστεί, διότι οι υποθέσεις πρέπει να είναι κατάλληλες για μια δεδομένη κατάσταση. Χρειάζεται δηλαδή, συγκεκριμένη ανάλυση της εκάστοτε συγκεκριμένης κατάστασης.

Αριθμητικά Μοντέλα.

Τα αριθμητικά μοντέλα⁴ είναι σε θέση να επιλύουν σύνθετα προβλήματα ροής υπογείων υδάτων και μεταφοράς ουσιών. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τα προβλήματα αυτά, αφορούν γενικά πολυδιάστατη ροή των υπογείων υδάτων, μεταφορά ουσιών και χημικές αντιδράσεις, αν και υπάρχουν και μονοδιάστατα αριθμητικά μοντέλα. Τα αριθμητικά μοντέλα χρησιμοποιούν προσεγγιστικές μεθόδους (π.χ. μέθοδο πεπερασμένων διαφορών, ή μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων) για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τη ροή των υπογείων υδάτων ή μεταφορά ουσιών. Οι μέθοδοι αυτοί απαιτούν τη χωροχρονική διακριτοποίηση του συστήματος. Σε αυτή τη διαδικασία διακριτοποίησης, ο χώρος αντιπροσωπεύεται από ένα δίκτυο πλέγματος κυττάρων ή στοιχεία και ο χρόνος της προσομοίωσης αντιπροσωπεύεται από χρονικά βήματα. Η ακρίβεια των αριθμητικών μοντέλων εξαρτάται από την ακρίβεια των δεδομένων εισόδου, το μέγεθος της διακριτοποίησης του χώρου και του χρόνου (μεγαλύτερη διακριτοποίηση σημαίνει μεγαλύτερο πιθανό σφάλμα), και την αριθμητική μέθοδο που χρησιμοποιείται για την επίλυση των εξισώσεων του μοντέλου. Σε αντίθεση με τα αναλυτικά μοντέλα, τα αριθμητικά μοντέλα έχουν τη δυνατότητα να ανταποκρίνονται σε ένα περίπλοκο, πολυεπίπεδο υδρογεωλογικό πλαίσιο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη διακριτοποίηση. Εκτός από τα πιο περίπλοκα προβλήματα, τα αριθμητικά μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την προσομοίωση πολύ απλών περιπτώσεων, η οποία, βέβαια, μπορεί εξίσου εύκολα να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας ένα αναλυτικό μοντέλο.

Ωστόσο, είτε για την ανάπτυξη αλγορίθμων είτε για τη μοντελοποίηση μηχανικών συστημάτων, οι αναλυτικές λύσεις συχνά προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως:

- **Διαφάνεια:** Οι αναλυτικές λύσεις είναι μαθηματικές εκφράσεις και για αυτό το λόγο προσφέρουν μια σαφή εικόνα για το πώς οι μεταβλητές και οι

⁴τα οποία βασίζονται σε μεθόδους όπως αυτή των πεπερασμένων διαφορών ή των πεπερασμένων στοιχείων

αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών επηρεάζουν το αποτέλεσμα.

- Αποτελεσματικότητα: Οι αλγόριθμοι και τα μοντέλα που βασίζονται σε αναλυτικές εκφράσεις είναι συχνά πιο αποτελεσματικά από τις αντίστοιχες αριθμητικές εφαρμογές.

Γενικά, **οι βασικές γραμμές επιλογής μοντέλου** είναι οι ακόλουθες:

Αναλυτικά μοντέλα θα πρέπει να χρησιμοποιούνται όταν:

- Τα δεδομένα δείχνουν ότι η ροή των υπογείων υδάτων ή οι διαδικασίες μεταφοράς είναι σχετικά απλές διεργασίες.
- Χρειάζεται μια αρχική εκτίμηση των υδρογεωλογικών συνθηκών ή έλεγχος των εναλλακτικών λύσεων αποκατάστασης.

Αριθμητικά μοντέλα θα πρέπει να χρησιμοποιούνται όταν:

- Τα δεδομένα του πεδίου δείχνουν ότι οι διεργασίες ροής ή μεταφοράς είναι σχετικά περίπλοκες.
- Οι κατευθύνσεις της ροής υπόγειων υδάτων, οι υδρογεωλογικές και γεωχημικές συνθήκες και οι υδραυλικές ή χημικές πηγές μεταβάλλονται με το χώρο και το χρόνο.

Ένα μονοδιάστατο μοντέλο ροής υπογείων υδάτων ή μεταφοράς θα πρέπει να χρησιμοποιείται κυρίως για:

- αρχικές εκτιμήσεις στις οποίες ο βαθμός ετερογένειας του υδροφόρου ορίζοντα ή ανισοτροπία δεν είναι γνωστές.
- περιοχές όπου ένας δυνητικός αποδέκτης είναι αμέσως κατάντη μιας πηγής ρύπανσης.

Δύο διαστάσεων μοντέλα θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για:

- Προβλήματα που περιλαμβάνουν μία ή περισσότερες πηγές ρύπανσης
- τοποθεσίες όπου η κατεύθυνση της ροής των υπογείων υδάτων είναι προφανώς σε δύο διαστάσεις (π.χ. ακτινική ροή σε ένα φρέαρ, ή ενιαίο υδροφορέα με σχετικά μικρό κατακόρυφο υδραυλικό ύψος)
- τοποθεσίες στις οποίες ο υδροφορέας έχει διακριτές μεταβολές στις υδραυλικές του ιδιότητες
- προβλήματα μεταφοράς ρύπων, όπου οι επιπτώσεις της εγχάρσιας διασποράς είναι σημαντικές και η πλευρική ή κατακόρυφη εξάπλωση του πλούμιου θα πρέπει να υπολογιστούν.

Τρισδιάστατα μοντέλα ροής και μεταφοράς θα πρέπει γενικά να χρησιμοποιούνται στην περίπτωση που:

- Οι υδρογεωλογικές συνθήκες είναι γνωστές,
 - Υπάρχουν πολλαπλοί υδροφορείς,
 - Η κατακόρυφη κίνηση των υπόγειων υδάτων ή ρύπων είναι ιδιαίτερα σημαντική.
- [13, 14, 24, 41]

2.2. Αρχικές και Οριακές Συνθήκες

Για μια γενικότερη εξέταση του ζητήματος της αναλυτικής επίλυσης διαφορικών εξισώσεων ενός συστήματος θα χρειαστεί να γίνει ιδιαίτερη (αλλά σύντομη) αναφορά σε ένα σημαντικό βήμα αυτής · τον καθορισμό των αρχικών και οριακών (συνοριακών) συνθηκών.

2.2.1. Αρχικές Συνθήκες

Στα μαθηματικά και στις φυσικές επιστήμες με γενικότερο, πιο διευρυμένο τρόπο με τον όρο αρχικές συνθήκες (ή αρχική τιμή) χαρακτηρίζεται η συγκεκριμένη τιμή μιας άγνωστης συνάρτησης (εδώ της συνάρτησης της συγκέντρωσης) στην αρχική κατάσταση αυτής από όπου και αναζητείται η επίλυσή της. Πρόκειται για χαρακτηριστικό σημείο των διαφορικών εξισώσεων από όπου οι διάφορες συνθήκες εξελίσσονται με τον χωρόχρονο. Συνέπεια αυτού είναι να προσδιορίζεται πάντα η χρονική στιγμή $t = t_0$ (ή αντίστοιχα για τις χωρικές συντεταγμένες $x = x_0$) όπου για λόγους απλότητας συνήθως θεωρείται $t_0 = 0$.

Συνεπώς, για τη ροή και μεταφορά διαλυμένης ουσίας εννοούνται π.χ αρχικές συγκεντρώσεις, συγκεντρώσεις στην ακίνητη περιοχή και ροφημένες συγκεντρώσεις συσχετιζόμενες με την κινητική αντιδράσεων.

2.2.2. Οριακές συνθήκες

Οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του τομέα που γίνεται η μεταφορά και του περιβάλλοντος του μας υποχρεώνουν πάρα πολλές φορές να προσδιορίσουμε το μέγεθος (και τη μορφή) του χώρου που ρέει το νερό, να προσδιορίσουμε δηλαδή τα όρια του τομέα.

Σε μια πρόχειρη εξέταση διάφορων φυσικών συστημάτων βλέπουμε ότι αναπτύσσονται/χρησιμοποιούνται τρεις κύριοι τύποι οριακών συνθηκών, καθώς και κάποιοι υβριδικοί:

Η οριακή συνθήκη Dirichlet (ή πρώτου τύπου) είναι ένας τύπος οριακής συνθήκης που όταν επιβάλλεται σε μια συνήθη ή μερική διαφορική εξίσωση, προσδιορίζει τις τιμές που πρέπει να πάρει μια λύση αυτής στα όρια του υπό εξέταση τομέα.

Για μια συνήθη διαφορική εξίσωση σε ένα διάστημα $[a,b]$ η οριακή συνθήκη Dirichlet παίρνει τη μορφή $y(a)=\alpha$ και $y(b)=\beta$ όπου τα α, β είναι συγκεκριμένοι αριθμοί.

Για μια μερική διαφορική εξίσωση η οριακή συνθήκη Dirichlet σε έναν τομέα Ω στο R^n παίρνει τη μορφή $y(x) = f(x)$ για κάθε x στο $d\Omega$ όπου η f είναι μια γνωστή συνάρτηση που ορίζεται στο όριο $d\Omega$.

Η οριακή συνθήκη Neumann (ή δεύτερου τύπου) είναι ένας τύπος οριακής συνθήκης που όταν επιβάλλεται σε μια συνήθη ή μερική διαφορική εξίσωση,

προσδιορίζει τις τιμές που πρέπει να πάρει η παράγωγος μιας λύσης αυτής στα όρια του υπό εξέταση τομέα.

Για μια συνήθη διαφορική εξίσωση σε ένα διάστημα $[a,b]$ η οριακή συνθήκη Neumann παίρνει τη μορφή $y'(a)=\alpha$ και $y'(b)=\beta$ όπου τα α, β είναι συγκεκριμένοι αριθμοί.

Για μια μερική διαφορική εξίσωση η οριακή συνθήκη Neumann σε έναν τομέα Ω στο $\mathbb{R}^n$ παίρνει τη μορφή $dy(x)/dn = f(x)$ για κάθε x στο $d\Omega$ όπου το $\mathbf{n}$ είναι ένα κάθετο διάνυσμα (συνήθως εξωτερικό) στο όριο $d\Omega$ και η f είναι μια γνωστή βαθμωτή συνάρτηση.

Η οριακή συνθήκη Robin (ή τρίτου τύπου) είναι ένας τύπος οριακής συνθήκης που όταν επιβάλλεται σε μια συνήθη ή μερική διαφορική εξίσωση είναι ένας προσδιορισμός ενός γραμμικού συνδυασμού των τιμών μιας συνάρτησης και των τιμών της παραγώγου αυτής στο όριο του υπό εξέταση τομέα. Στην πράξη οι οριακές συνθήκες Robin είναι ένας σταθμισμένος συνδυασμός των οριακών συνθηκών Dirichlet και Neumann σε αντίθεση με τις μικτές οριακές συνθήκες οι οποίες είναι οριακές συνθήκες διαφόρων τύπων που προσδιορίζονται σε διαφορετικά υποσύνολα του ορίου του τομέα.

Οι μικτές οριακές συνθήκες είναι οριακές συνθήκες στις οποίες για διαφορετικά τμήματα του τομέα εφαρμόζονται διαφορετικές οριακές συνθήκες.

Η οριακή συνθήκη τύπου Cauchy είναι το ισοδύναμο της ταυτόχρονης εφαρμογής των οριακών συνθηκών Dirichlet και Neumann με κοινή χρήση της πληροφορίας που παρέχεται από την καθεμία από την καλή τοποθέτηση του προβλήματος.

Η διαφορά ανάμεσα στην οριακή συνθήκη Cauchy και στις μικτές ή τις Robin οριακές συνθήκες πρέπει να είναι σαφής. Για τις μικτές συνθήκες εν γένει εφαρμόζονται οι οριακές συνθήκες των διαφόρων τύπων σε διάφορα υποσύνολα του ορίου (και επί της ουσίας αφορούν τα όρια- σύνορα του συστήματος). Η Cauchy αφορά την κοινή χρήση των Dirichlet και Neumann (πρακτικά, συσχετίζει το φυσικό μέγεθος που εξετάζεται κατά την εφαρμογή της Dirichlet με το αντίστοιχο της Neumann) ενώ στην περίπτωση της Robin έχουμε την μαθηματική “ένωση” των δύο συνθηκών (Dirichlet και Neumann) μέσω άθροισης με γραμμικό ή σταθμισμένο τρόπο.

Σε κάποιες περιπτώσεις ροής συγκέντρωσης, όταν για παράδειγμα ένα όριο είναι αδιαπέρατο ή όταν η ροή του νερού κατευθύνεται εκτός περιοχής μελέτης, η οριακή συνθήκη τύπου Cauchy “μειώνεται” σε Neumann.

Η μη σωστή χρήση των οριακών συνθηκών, και πιο συγκεκριμένα η χρήση διαφορετικού τύπου συνθήκης από αυτή που επιτρέπει το πρόβλημα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά λάθη ισορροπίας μάζας σε προηγούμενους χρόνους, ειδικά για σχετικά μικρούς τομείς μεταφοράς. [13]

2.3. Θεωρητικές- Εισαγωγικές Επισημάνσεις. Το Μαθηματικό Μοντέλο.

Σε αυτή την ενότητα θα αναφερθούμε στο πλαίσιο μελέτης για το οποίο προέκυψε το συγκεκριμένο υπολογιστικό εργαλείο καθώς και στη μέθοδο εργασίας για την παραγωγή του.

Για τη δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου, υποθέτουμε πως οι συγκεντρώσεις υδατικής φάσης των διαλυμένων NAPLs στα υπόγεια ύδατα περιγράφονται κυρίως από τις διαφασικές διεργασίες μεταφοράς μάζας, οι οποίες είναι συνήθως αργές και ρυθμοπεριορισμένες⁵. Στη βάση αυτή, μπορούμε να θεωρήσουμε πως οι διεργασίες διάλυσης για τις περιπτώσεις ρύπανσης που προέρχονται από κηλίδες NAPL είναι στιγμιαίες, όταν οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας στην διεπιφάνεια NAPL- ύδατος είναι κατά πολύ ταχύτεροι από τους αντίστοιχους των φαινομένων συμμεταφοράς για τα διαλυμένα NAPL μακριά από τη διεπιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να εισάγουμε και να αξιοποιήσουμε ως παράμετρο μελέτης ένα μέσο συντελεστή μεταφοράς μάζας ανεξάρτητο ως προς το χρόνο, αντιπροσωπευτικό για όλη την κηλίδα. Υποθέτωντας ένα σχετικά (οριακά) αδιαπέρατο στρώμα, στο έδαφος του οποίου συγκροτείται μια κηλίδα από DNAPL και δισδιάστατους, κορεσμένους, ομοιογενείς και ισότροπους πορώδεις εδαφικούς σχηματισμούς και για συνθήκες μόνιμης και σταθερής ροής, μπορούμε- βάσει των εξαγόμενων αναλυτικών λύσεων (Chrysikopoulos et al., 2003 [43])- να προχωρήσουμε στη δημιουργία ενός υπολογιστικού εργαλείου για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης, του συντελεστή μεταφοράς μάζας και του πάχους του οριακού στρώματος συγκέντρωσης.

Συγκέντρωση DNAPL.

Ας θεωρήσουμε μία μονοσυστατική κηλίδα ενός NAPL που είναι πυκνότερο από το νερό και η οποία σχηματίζεται στην κορυφή ενός στρώματος χαμηλής διαπερατότητας σε ένα δισδιάστατο, κορεσμένο, ομογενές και ισότροπο πορώδες μέσο. Η σε steady-state μεταφορά του διαλυμένου NAPL στην υδατική φάση υπό ομοιόμορφες συνθήκες ροής περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{Ux dC(x, z)}{dx} = \frac{Dx d^2C(x, z)}{dx^2} + \frac{Dz d^2C(x, z)}{dz^2} - \lambda C(x, z) - \frac{\lambda * \rho Kd C(x, z)}{\theta} \quad (2.3.1)$$

όπου $C(x, z)$ είναι η υδατική φάση συγκέντρωση διαλυμένων ουσιών, x, z οι χωρικές συντεταγμένες στη διαμήκη και κατακόρυφη (κάθετη προς τη διεπαφή) κατεύθυνση, αντίστοιχα, η μέση Ux διάμεσο ταχύτητα ρευστού, Dx και Dz είναι ο διαμήκης και ο κατακόρυφος συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς, αντίστοιχα, λ είναι ο πρώτης τάξης συντελεστής διάσπασης της συγκέντρωσης υδατικής φάσης, $\lambda*$ ο πρώτης τάξης συντελεστής διάσπασης της συγκέντρωσης που έχει ροφηθεί στη στερεά μήτρα, ρ η

⁵Η διάλυση μιας κηλίδας NAPL σε πορώδεις σχηματισμούς είναι μια ριζικά διαφορετική περίπτωση από αυτή των υπολειμματικών σταγονιδίων, όπως θα φανεί και στη συνέχεια.

πυκνότητα όγκου της στερεάς μήτρας, θ το πορώδες του πορώδους μέσου, και Kd είναι ο συντελεστής κατανομής.

Για λόγους μαθηματικής απλότητας, έχει υποτεθεί ότι η ρόφηση του διαλυμένου NAPL μπορεί να περιγραφεί από μία γραμμική ισόθερμο καμπύλη ισορροπίας και ότι η παραδοχή τοπικής χημικής ισορροπίας είναι έγκυρη. Επιπλέον, οι τελευταίοι δύο όροι της δεξιά πλευράς της εξίσωσης (2.3.1) αντιπροσωπεύουν τη διάσπαση που οφείλεται σε πιθανή βιολογική / χημική αποικοδόμηση της συγκέντρωσης υδατικής φάσης και της προσροφημένης επί της στερεάς μήτρας συγκέντρωσης⁶.

Για την περαιτέρω απλοποίηση του φυσικού συστήματος υποθέτουμε ότι κυριαρχεί η μεταφορά με συναγωγή θεωρώντας ότι είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μεταφορά με διασπορά κατά μήκος της κατεύθυνσης x ($Ux \gg Dx$). Έτσι η εξίσωση (2.3.1) “εκπίπτει” σε:

$$\frac{Ux}{dx} \frac{dC(x, z)}{dz} = \frac{Dz}{dz^2} \frac{d^2C(x, z)}{dz^2} - \lambda C(x, z) - \frac{\lambda * \rho Kd C(x, z)}{\theta} \quad (2.3.2)$$

Για το υπό εξέταση σύστημα, οι κατάλληλες αρχικές και οριακές συνθήκες είναι:

$$C(0, z) = 0 \quad (2.3.3)$$

$$C(x, 0) = Cs \quad (2.3.4)$$

$$C(x, \infty) = 0 \quad (2.3.5)$$

Εφαρμόζοντας μετασχηματισμό Laplace για την εξίσωση (2.3.2) όταν αυτή υπόκειται στους περιορισμούς (2.3.3)-(2.3.5) έχουμε την εξίσωση:

$$C(x, z) = 1/2 Cs e^{z\sqrt{\lambda + \frac{\lambda * \rho Kd}{\theta}} \frac{1}{\sqrt{Dz}}} \operatorname{erfc}\left(1/2 z \sqrt{\frac{Ux}{Dz x}} + \sqrt{x\left(\lambda + \frac{\lambda * \rho Kd}{\theta}\right) Ux^{-1}}\right) +$$

$$1/2 Cs e^{-z\sqrt{\lambda + \frac{\lambda * \rho Kd}{\theta}} \frac{1}{\sqrt{Dz}}} \operatorname{erfc}\left(1/2 z \sqrt{\frac{Ux}{Dz x}} - \sqrt{x\left(\lambda + \frac{\lambda * \rho Kd}{\theta}\right) Ux^{-1}}\right) \quad (2.3.6)$$

⁶ Παρόλο που η άμεση σχέση μεταξύ ρόφησης αλογονωμένων ενώσεων στο έδαφος και οι παράγοντες βιοδιάσπασης χρειάζεται να εξεταστούν πιο διεξοδικά, οι πειραματικές ενδείξεις δείχνουν ότι οργανικές διαλυμένες ουσίες υφίστανται αποικοδόμηση κυρίως στην υδατική φάση. Συνεπώς, προκειμένου να καταστεί το παρόν μοντέλο γενικότερης εφαρμογής, χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικοί συντελεστές αποδόμησης.

η οποία μπορεί χρησιμοποιηθεί για να προβλέψει συγκεντρώσεις υδατικής φάσης που προκύπτουν από τη διάλυση ενός NAPL από σχηματισμό μορφής κηλίδας σε ένα δισδιάστατο υδροφορέα σε συνθήκες steady-state. Για την ειδική περίπτωση όπου η συγκέντρωση του διαλυμένου NAPL είναι αμετάβλητη (δεν υπόκειται σε θερμοκρασιακές μεταβολές, μεταβολές του pH ή της πίεσης, χημικές ή βιολογικές διεργασίες κλπ) οι δύο πρώτης τάξης συντελεστές αποδόμησης είναι ίσοι με μηδέν ($\lambda = \lambda^* = 0$) και η εξίσωση (2.3.6) ανάγεται στην έκφραση:

$$C = C_s \operatorname{erfc} \left(1/2 z \sqrt{\frac{Ux}{Dz x}} \right) \quad (2.3.7)$$

Η προηγούμενη έκφραση για τη συγκέντρωση υδατικής φάσης είναι ανεξάρτητη του K_d , διότι σε συνθήκες steady-state, η τάξη μεγέθους του K_d (ή ισοδύναμα ο παράγοντας επιβράδυνσης) δεν επηρεάζει τη συγκέντρωση του διαλυμένου NAPL σε ομοιογενή υδροφόρο ορίζοντα, όταν $\lambda = \lambda^* = 0$. [45, 43]

Συντελεστής μεταφοράς μάζας.

Σε ότι αφορά την περίπτωση εξαγωγής αναλυτικής λύσης για ένα χαρακτηριστικό μέσο συντελεστή μεταφοράς μάζας- ανεξάρτητο ως προς το χρόνο, με βάση την εξίσωση (1.4.9) για $z \rightarrow 0$ (θεωρώντας πως για κάθε σημείο εκτός του οριακού στρώματος συγκέντρωσης έχουμε $z \rightarrow \infty$) και βάσει των υποθέσεων που κάναμε στην αρχή αυτής της ενότητας σχετικά με την ταχύτητα και το ρυθμό των διεργασιών μεταφοράς μάζας στη διεπιφάνεια, μπορούμε να περάσουμε από την εξίσωση (1.4.9) στην ακόλουθη σχέση:

$$-\frac{De dC(x, 0)}{dz} = k(x) (C_s - C(x, \infty)) \quad (2.3.8)$$

για $z \rightarrow 0$

όπου κάθε μέγεθος της σχέσης (2.3.8) είναι ανεξάρτητο της παραμέτρου του χρόνου. Αντικαθιστώντας το $C(x, \infty)$ με $C_b = 0$ (όπου C_b είναι η σταθερή συγκέντρωση υποβάθρου (background concentration) της υδατικής φάσης) και θεωρώντας τη συγκέντρωση στη διεπιφάνεια DNAPL- ύδατος σταθερή και ίση με τη συγκέντρωση κορεσμού (C_s) τότε για μια κηλίδα DNAPL με διεπιφάνεια DNAPL- ύδατος ορισμένου μήκους (lx) θα έχουμε:

$$K = -De \int_0^{lx} \frac{dC(\xi, z)}{dz} d\xi lx^{-1} C_s^{-1} \quad (2.3.9)$$

για $z \rightarrow 0$ η οποία ολοκληρώνοντας γίνεται:

$$\frac{dC(x,z)}{dz} = -Cs \left(\sqrt{\left(\lambda + \frac{\lambda^* \rho Kd}{\theta} \right) Dz^{-1}} \operatorname{erf} \left(\sqrt{x \left(\lambda + \frac{\lambda^* \rho Kd}{\theta} \right) Ux^{-1}} \right) - \right. \\ \left. Cs \sqrt{\frac{Ux}{\pi Dz x}} e^{-x \left(\lambda + \frac{\lambda^* \rho Kd}{\theta} \right) Ux^{-1}} \right) \quad (2.3.10)$$

Με αντικατάσταση της (2.3.11) στη (2.3.10) έχουμε:

$$K = De \left(1/2 Ux \sqrt{\lambda + \frac{\lambda^* \rho Kd}{\theta}} \frac{1}{\sqrt{Dz}} + lx \sqrt{\lambda + \frac{\lambda^* \rho Kd}{\theta}} \frac{1}{\sqrt{Dz}} \right) lx^{-1} \\ \operatorname{erf} \left(lx \sqrt{\lambda + \frac{\lambda^* \rho Kd}{\theta}} Ux^{-1} \right) + \sqrt{\frac{De^2 Ux}{\pi Dz lx}} e^{-lx \left(\lambda + \frac{\lambda^* \rho Kd}{\theta} \right) Ux^{-1}} \quad (2.3.11)$$

και για την περίπτωση όπου $\lambda = \lambda^* = 0$ η (2.3.12) απλοποιείται στην:

$$K = 2 De \sqrt{\frac{Ux}{\pi Dz lx}} \quad (2.3.12)$$

Το K αντιπροσωπεύει το ολοκλήρωμα του τοπικού συντελεστή μεταφοράς μάζας πάνω από το σύνολο της διεπαφής NAPL- νερό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας μειώνεται με την απόσταση από το εμπρόσθιο άκρο της κηλίδας NAPL ενώ έχει μια μέγιστη τιμή σε αυτό. Η σχέση αυτή για το συντελεστή μεταφοράς μάζας μπορεί να είναι χρήσιμη σε περιπτώσεις διαλυόμενης κηλίδας NAPL, όπου δεν είναι διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ή άλλες σχέσεις για το συντελεστή μεταφοράς μάζας.

Πάχος Οριακού Στρώματος Συγκέντρωσης.

Για το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης, θεωρώντας όπως και πριν πως για κάθε σημείο εκτός του οριακού στρώματος συγκέντρωσης έχουμε $z \rightarrow \infty$, αν συμβολίσουμε δc το πάχος (ύψος) αυτό, τότε θα είναι $z = \delta c$. Αντικαθιστώντας

- $z = \delta c$ και
- $C/Cs = 0.01$

στην έκφραση για τη συγκέντρωση (2.3.7) έχουμε:

$$0.01 = Cs \operatorname{erfc} \left(1/2 \delta c \sqrt{\frac{Ux}{Dz x}} \right) \quad (2.3.13)$$

επίσης, ισχύει πως:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (2.3.14)$$

άρα

$$0.01 = 1 - \operatorname{erf} \left(1/2 \delta c \sqrt{\frac{Ux}{Dz x}} \right) \quad (2.3.15)$$

και επιλύοντας την (2.3.15) ως προς δc καταλήγουμε στην ακόλουθη σχέση:

$$\delta c = 4 \sqrt{\frac{Dz x}{Ux}} \quad (2.3.16)$$

7

Αφού πλέον έχουμε και τις σχέσεις που περιγράφουν την κίνηση των μεγεθών που μας ενδιαφέρουν, μπορούμε να προχωρήσουμε με τη δημιουργία ενός υπολογιστικού εργαλείου. [45, 43, 14]

⁷το “4” στην παραπάνω σχέση, σχετίζεται με την τιμή που παίρνει η erf για να ισχύουν οι προϋποθέσεις $z = \delta c$ και $C/C_s=0,01$. Η τιμή αυτή είναι προσεγγιστική αλλά κρίνεται καλή για χρήση με όρους μηχανικής πραγμάτευσης.

2.4. Δημιουργία Υπολογιστικού Εργαλείου.

2.4.1. Εισαγωγικά για το εργαλείο.

Ο κώδικας που γράφτηκε υλοποιεί τα ακόλουθα:

1. κατασκευάζει κάποια διαγράμματα για την καλύτερη προσέγγιση μεγεθών που μελετώνται και
2. δίνει τις αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που υπολογίζονται.

Τα παραπάνω, αφορούν περιπτώσεις

- ολικού καθορισμού των παραμέτρων από το χρήστη
- μερικού προσδιορισμού των παραμέτρων από το χρήστη
- χρήση παραμέτρων πλήρως προσδιορισμένων από το εργαλείο, για μια παραδειγματική περίπτωση.

2.4.2. Ανάπτυξη Κώδικα.

Η ανάπτυξη του υπολογιστικού μας εργαλείου δεν είναι παρά η υλοποίηση ενός κώδικα με κάποιες βασικές παραδοχές- πέραν της παραδοχής των αναλυτικών λύσεων που περιγράφονται στην προηγούμενη υποενότητα ως κυρίαρχων για το υπό εξέταση σύστημα.

Οι παραδοχές αυτές περιλαμβάνουν:

- ως χαρακτηριστική τιμή για τον πραγματικό συντελεστή μοριακής διάχυσης θεωρήθηκε η τιμή του συντελεστή αυτού για το TCE (από έναν σχετικό πίνακα που υπάρχει στο παράρτημα) · δηλαδή $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ (για τους υπολογισμούς του εργαλείου η τιμή αυτή- όπως όλες- μετατρέπεται σε m/d).
- Για τον υπολογισμό του εγκάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς (στην περίπτωση που ο χρήστης επιλέξει να μην τον εισάγει ο ίδιος) θεωρείται ως καλή προσέγγιση αυτή που υπολογίζει τον εγκάρσιο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς στο $1/10$ του αντίστοιχου διαμήκους συντελεστή. Επίσης, χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$Dx = 0.83 (\log(x))^{2.414} Ux + De \quad (2.4.1)$$

για τον υπολογισμό του διαμήκους συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς η οποία προκύπτει από την (1.4.5) μιας και για το συντελεστή α της οποίας ισχύει η εξίσωση:

$$a = 0.83 (\log(x))^{2.414} \quad (2.4.2)$$

[1]

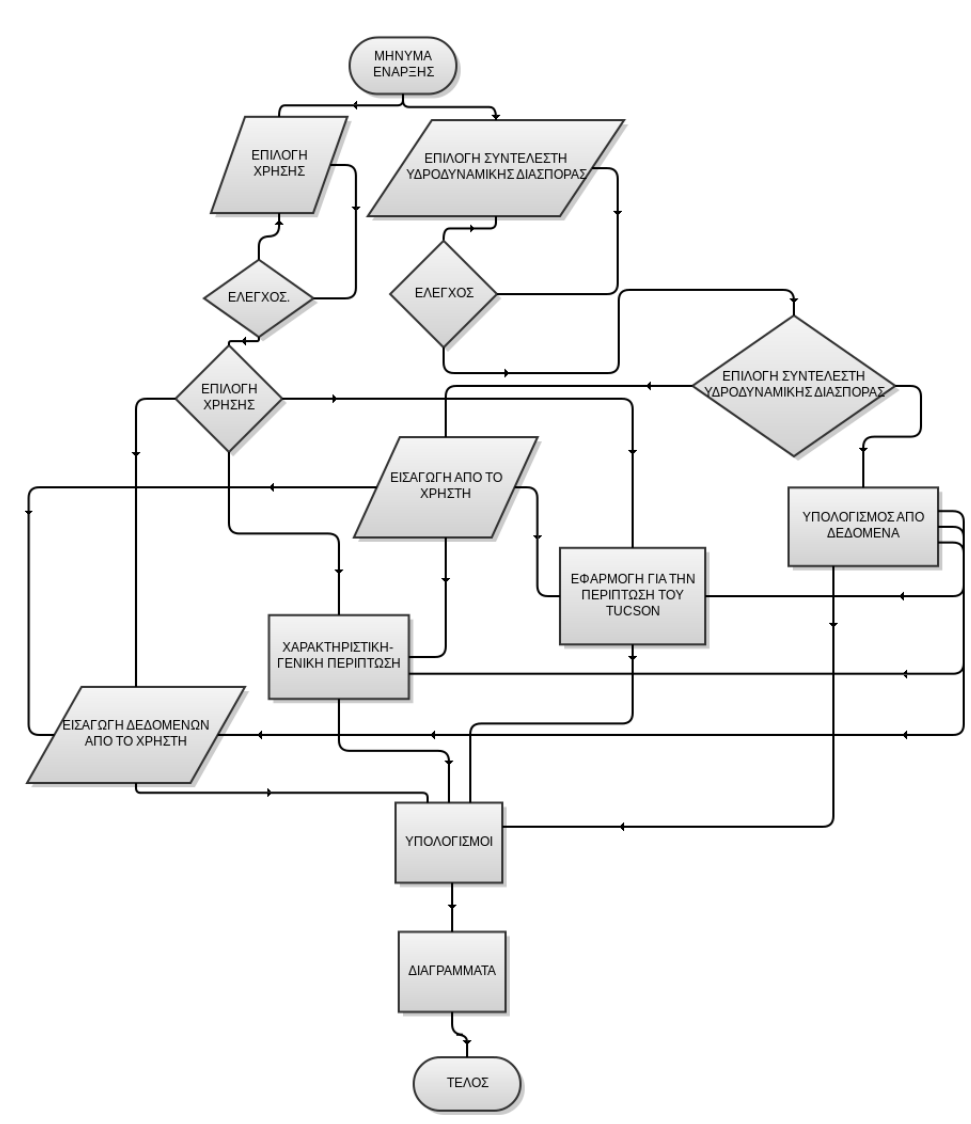
- Για την περίπτωση του Tucson έγιναν επίσης κάποιες παραδοχές οι οποίες ωστόσο κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστούν στην ενότητα που αφορά την περίπτωση αυτή και όχι στο παρόν εδάφιο.
- Ως χαρακτηριστική τιμή για την ταχύτητα κίνησης του υπόγειου ύδατος θεωρήθηκε το 0.5 m/d
- Ως ικανοποιητική απόσταση μελέτης στη διεύθυνση X θεωρήθηκαν τα 800 m (έχουμε, άλλωστε, την ευκαιρία μελέτης του εργαλείου σε μεγαλύτερες αποστάσεις στην περίπτωση Tucson) ενώ,
- Ως ικανοποιητική τιμή για τη διεύθυνση Z θεωρήθηκαν τα 120 m.
- Τέλος, έγινε μια υπόθεση για το μήκος της κηλίδας του DNAPL που τοποθετεί την τιμή αυτή στα 3 m.

Να σημειωθεί εδώ πως στην περίπτωση που ο χρήστης θέλει να εισάγει χειροκίνητα όλες τις τιμές των μεγεθών, οφείλει να προσέχει να χρησιμοποιεί τις ίδιες μονάδες μέτρησης για κάθε παράμετρο.

Σε όλη την εργασία χρησιμοποιούνται μέτρα (m) για τις αποστάσεις, μέρες (d) για το χρόνο και κατ' επέκταση m/d για την ταχύτητα · αυτό σημαίνει πως και τα διαγράμματα (όταν δεν είναι ποιοτικά) έχουν αυτές τις μονάδες μέτρησης.

2.4.3. Διάγραμμα Ροής Κώδικα.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που ακολουθείται.



Βλέπουμε πως η ροή των διεργασιών στο υπολογιστικό εργαλείο ακολουθεί στη βάση της τα παρακάτω γενικά βήματα:

1. Εισάγει το χρήστη στο εργαλείο.
2. Τον καλεί να διαλέξει τρόπο χρήσης του εργαλείου (εισαγωγή δεδομένων χειροκίνητα, κλήση του εργαλείου για μια προσαρμοσμένη χαρακτηριστική περίπτωση, κλήση του εργαλείου για την περίπτωση του Tucson).
3. Του δίνει την επιλογή να εισάγει χειροκίνητα τον εγχάρσιο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς ή να βασιστεί για τον προσδιορισμό του στα υπόλοιπα

στοιχεία που εισάγει βάσει μιας παραδοχής για τον υπολογισμό αυτού (η οποία παρουσιάστηκε προηγουμένως).

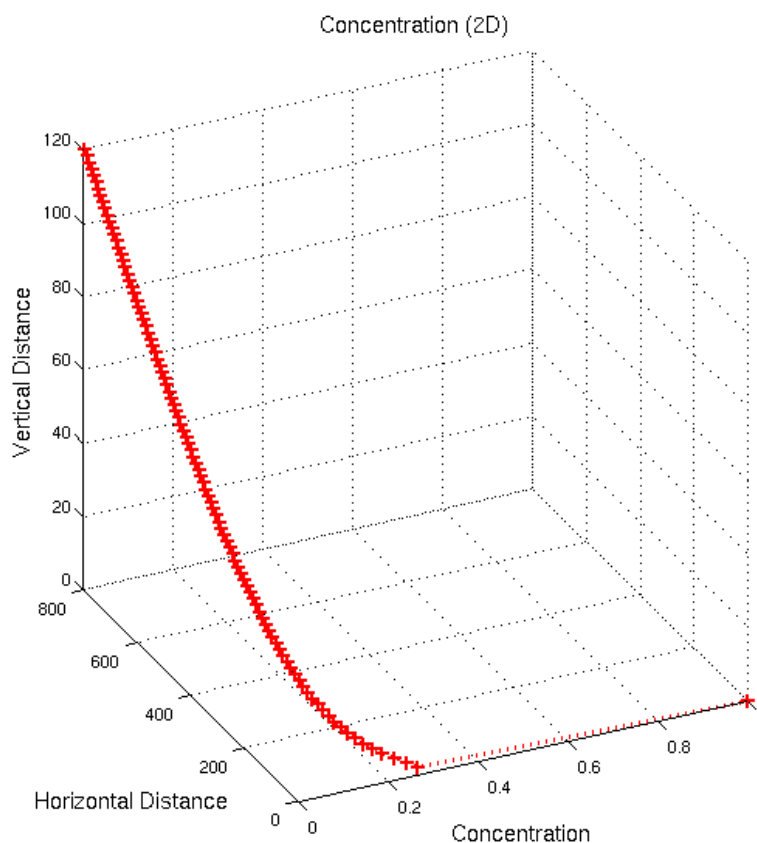
4. Για τις δύο παραπάνω περιπτώσεις πραγματοποιεί έναν έλεγχο της επιλογής του χρήστη ώστε να μην τερματίζεται η λειτουργία του εργαλείου από αβλεψίες στην πληκτρολόγηση.
5. Υπολογίζει τις παραμέτρους βάσει των εισόδων.
6. Παράγει τα διαγράμματα που αντιστοιχούν σε κάθε περίπτωση για τα βασικά μεγέθη του συστήματος καθώς και δίνει τις αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που υπολογίζονται για την επιλεγείσα περίπτωση.

2.5. Αποτελέσματα.

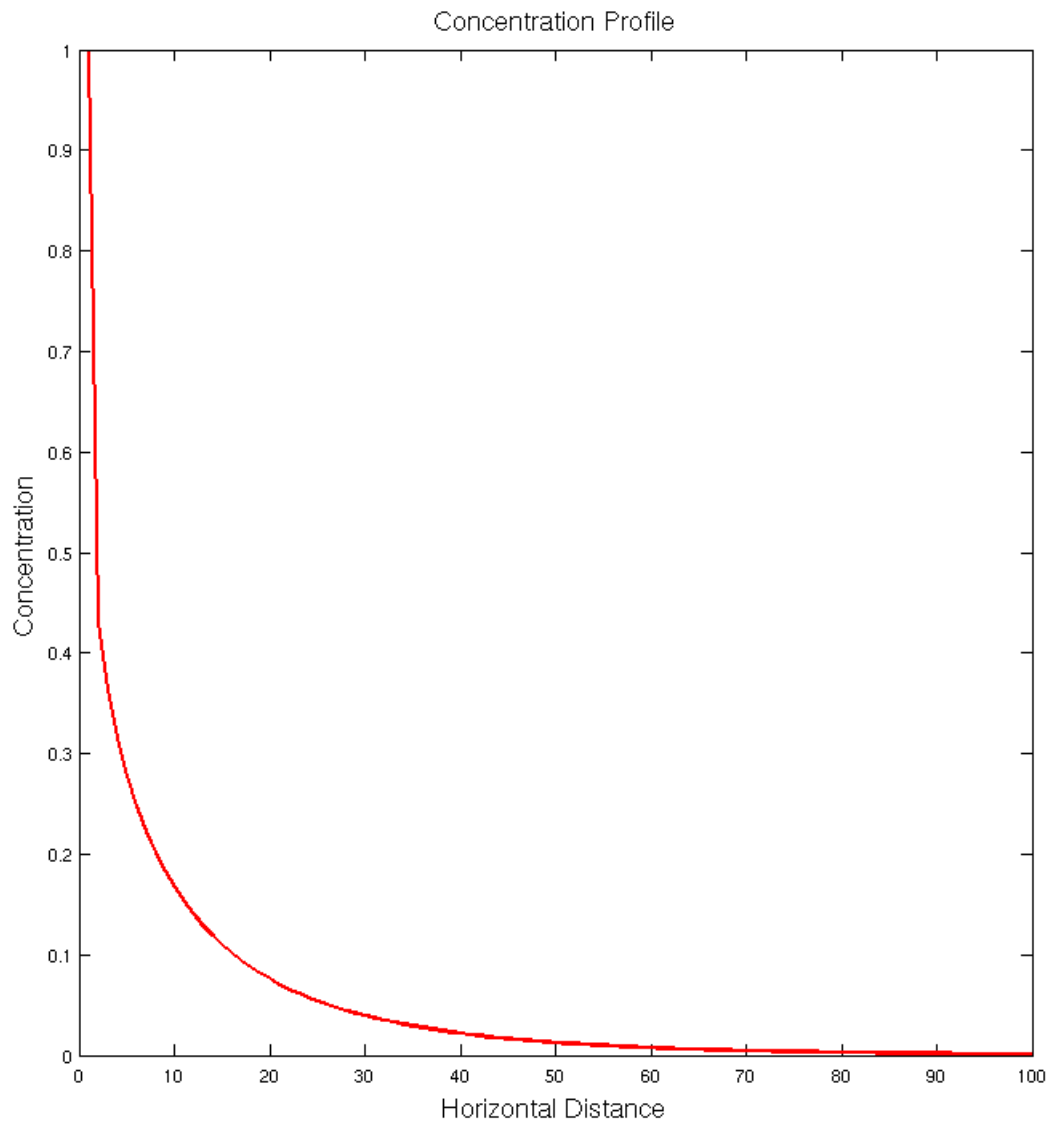
Η χρήση του υπολογιστικού εργαλείου που αναπτύχθηκε για μια αυθαίρετη (και όσο το δυνατόν γενικότερη) περίπτωση, όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω κατά τον καθορισμό των παραμέτρων, οδήγησε στην εξαγωγή των διαγραμμάτων που ακολουθούν, τα οποία και μας επιτρέπουν να εξετάσουμε την εφαρμοσιμότητα του εργαλείου μας. Συνολικά, για τη συγκεκριμένη περίπτωση, παράχθηκαν δώδεκα διαγράμματα.

Τα αποτελέσματα, όπως θα δούμε, παρουσιάζουν ένα σχετικό ενδιαφέρον. Απαιτείται, ωστόσο, να εξεταστεί αν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα του πεδίου, προκειμένου να θεωρήσουμε αξιόπιστο το εργαλείο μας.

Στο διάγραμμα του σχήματος 2.5.1 που ακολουθεί βλέπουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης στο χώρο ενώ, στο ποιοτικό διάγραμμα του σχήματος 2.5.2 βλέπουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης κατά τη διεύθυνση X (εκφρασμένη σε ποσοστό τοις εκατό). Στο σχήμα 2.5.1 παρατηρούμε πως η κίνηση της συγκέντρωσης γίνεται κυρίως στον άξονα X (όπως αναμενόταν από τη θεωρία) και πως η ποσότητά της ελαττώνεται με ρυθμούς εκθετικούς. Οι αποστάσεις είναι σε μέτρα (m). Στο σχήμα 2.5.2 παρατηρούμε την ελάττωση της συγκέντρωσης με τρόπο αντίστοιχο με αυτόν που προβλέπεται θεωρητικά. Επίσης, αξίζει να παρατηρήσουμε πως η μεγαλύτερη πτώση της συγκέντρωσης έχει συμβεί μέχρι το πρώτο 10%- 20% της ολικής απόστασης.

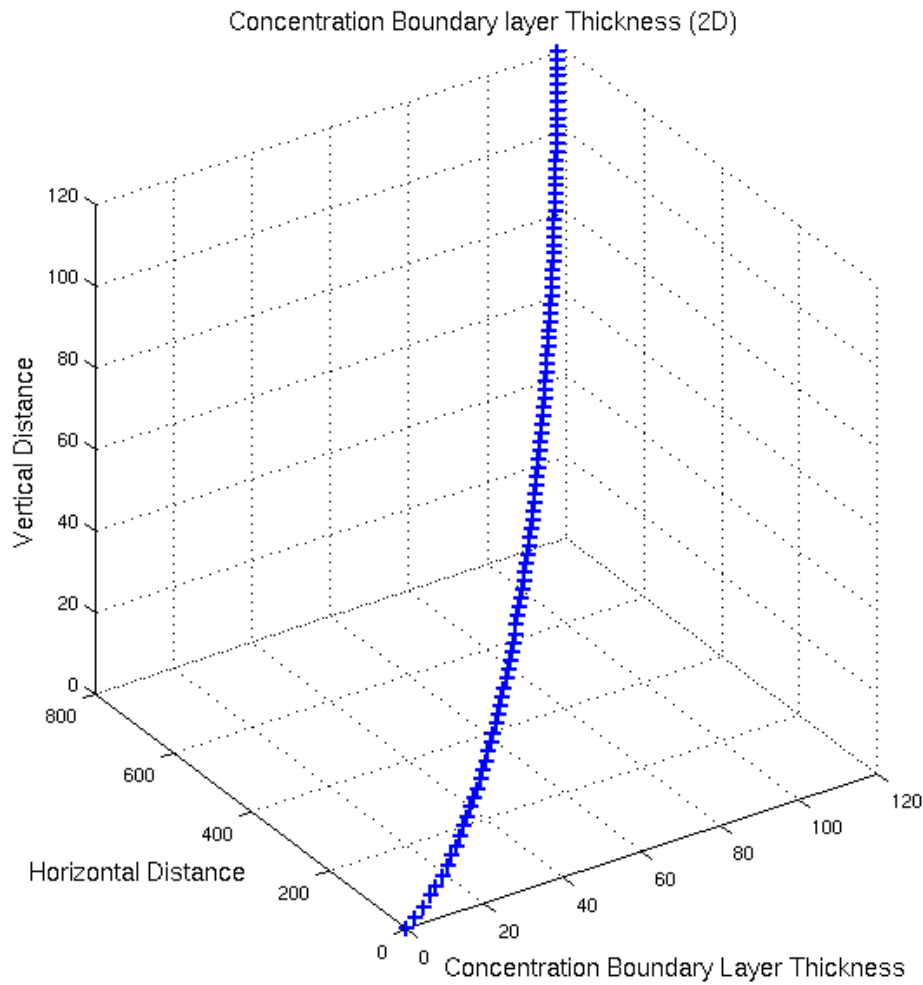


Σχήμα 2.5.1.: Μεταβολή της συγκέντρωσης στο χώρο.



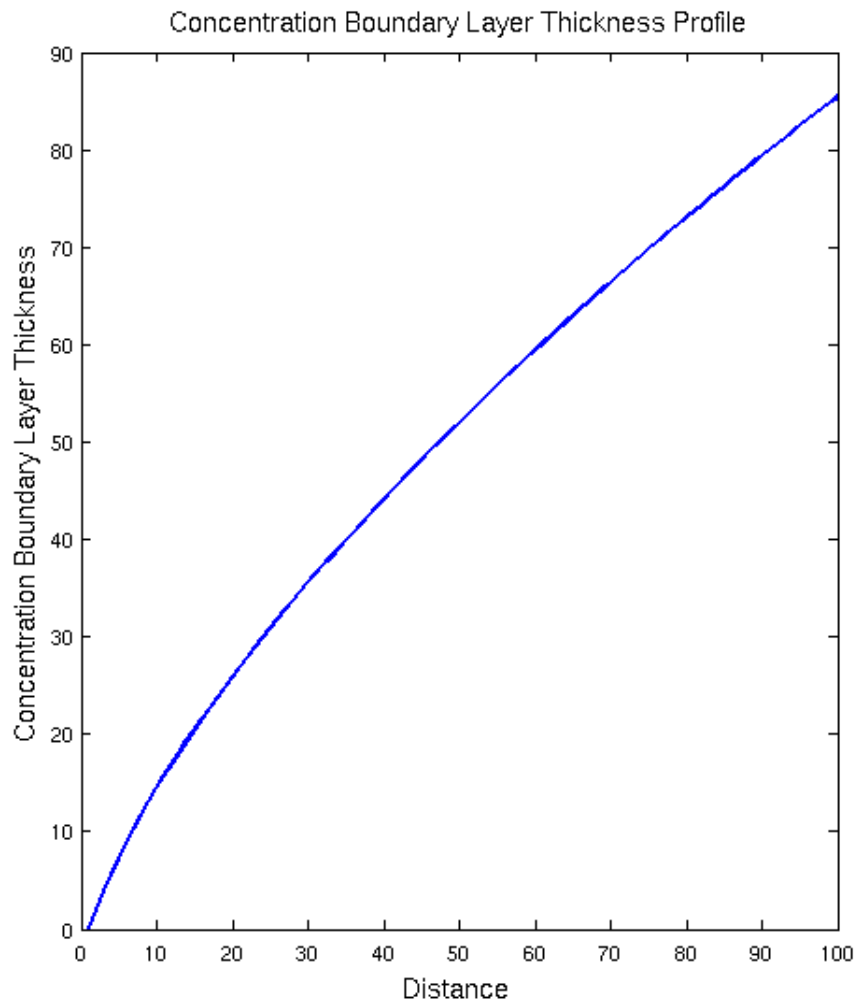
Σχήμα 2.5.2.: Μεταβολή της συγκέντρωσης στη διεύθυνση X.

Η καμπύλη στο σχήμα 2.5.3 αναπαριστά τη μορφή και την έκταση του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος, η τάξη μεγέθους του οποίου φαίνεται να καθορίζεται κυρίως από το μέγεθος της απόστασης στην οποία το εξετάζουμε. Για αυτό το λόγο, το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης έχει μέγιστη τιμή περίπου τα 50 μέτρα (m).



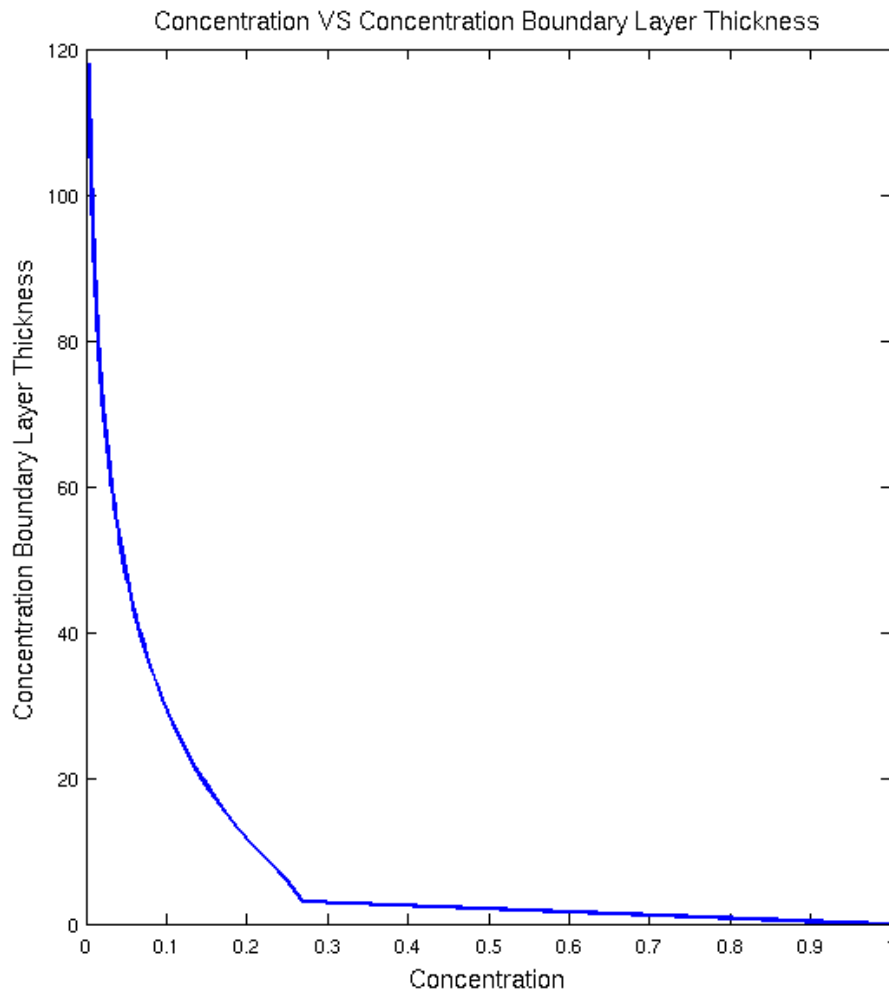
Σχήμα 2.5.3.: Πάχος Οριακού Στρώματος Συγκέντρωσης σε δύο διαστάσεις.

Στην καμπύλη 2.5.4 έχουμε το προφίλ του πάχους συγκέντρωσης με την απόσταση στην οριζόντια διεύθυνση X (η οποία είναι εκφρασμένη σε ποσοστό τοις εκατό). Βλέπουμε πως το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης είναι ανάλογο της απόστασης.



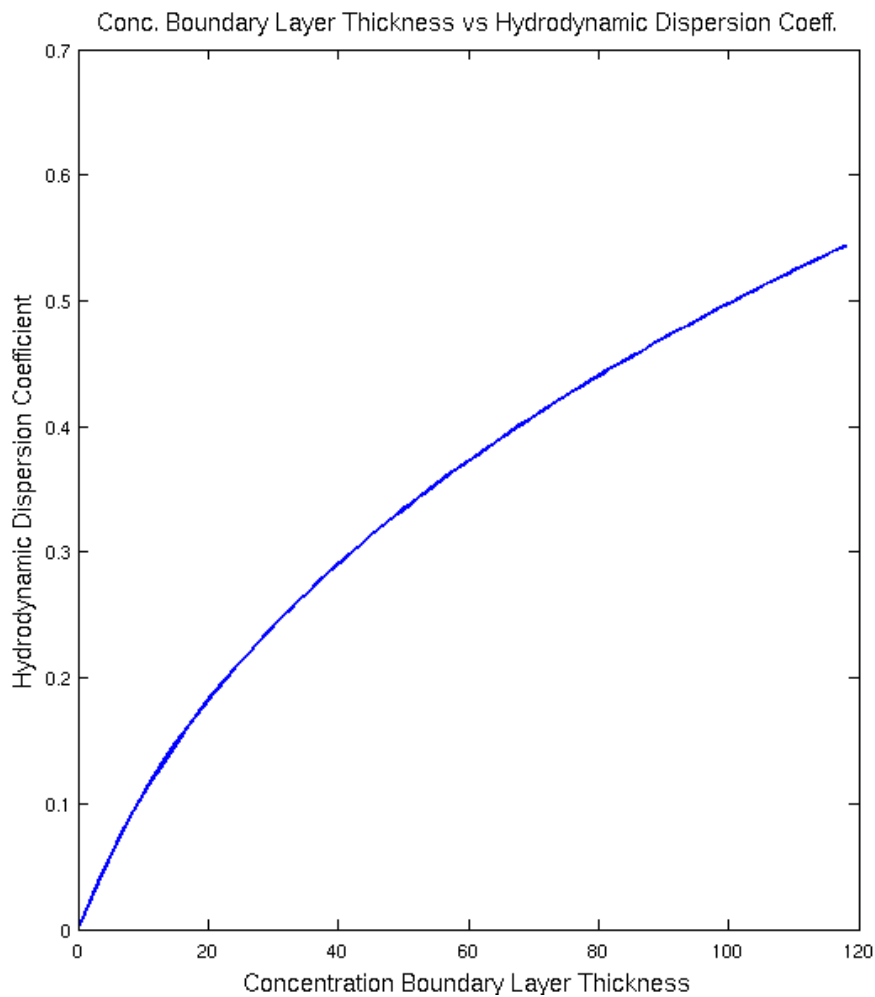
Σχήμα 2.5.4.: Προφίλ του πάχους οριακού στρώματος συγκέντρωσης κατά τη διεύθυνση X.

Στο διάγραμμα 2.5.5 έχουμε την μεταβολή του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος με τη συγκέντρωση. Παρατηρούμε (ακολουθώντας την καμπύλη από κάτω και δεξιά) πως η ελάττωση της συγκέντρωσης (κατά τη διεύθυνση της ροής) σημαίνει και αύξηση του πάχους οριακού στρώματος συγκέντρωσης ή, αντίστροφα, πως οι χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης ανιχνεύονται στα όρια του οριακού στρώματος συγκέντρωσης (όπως ακριβώς προβλέπεται και θεωρητικά). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως το οριακό στρώμα συγκέντρωσης αναπτύσσεται κυρίως όταν (χωρικά) η συγκέντρωση έχει ελαττωθεί κατά το 80-90% της αρχικής και έπειτα.



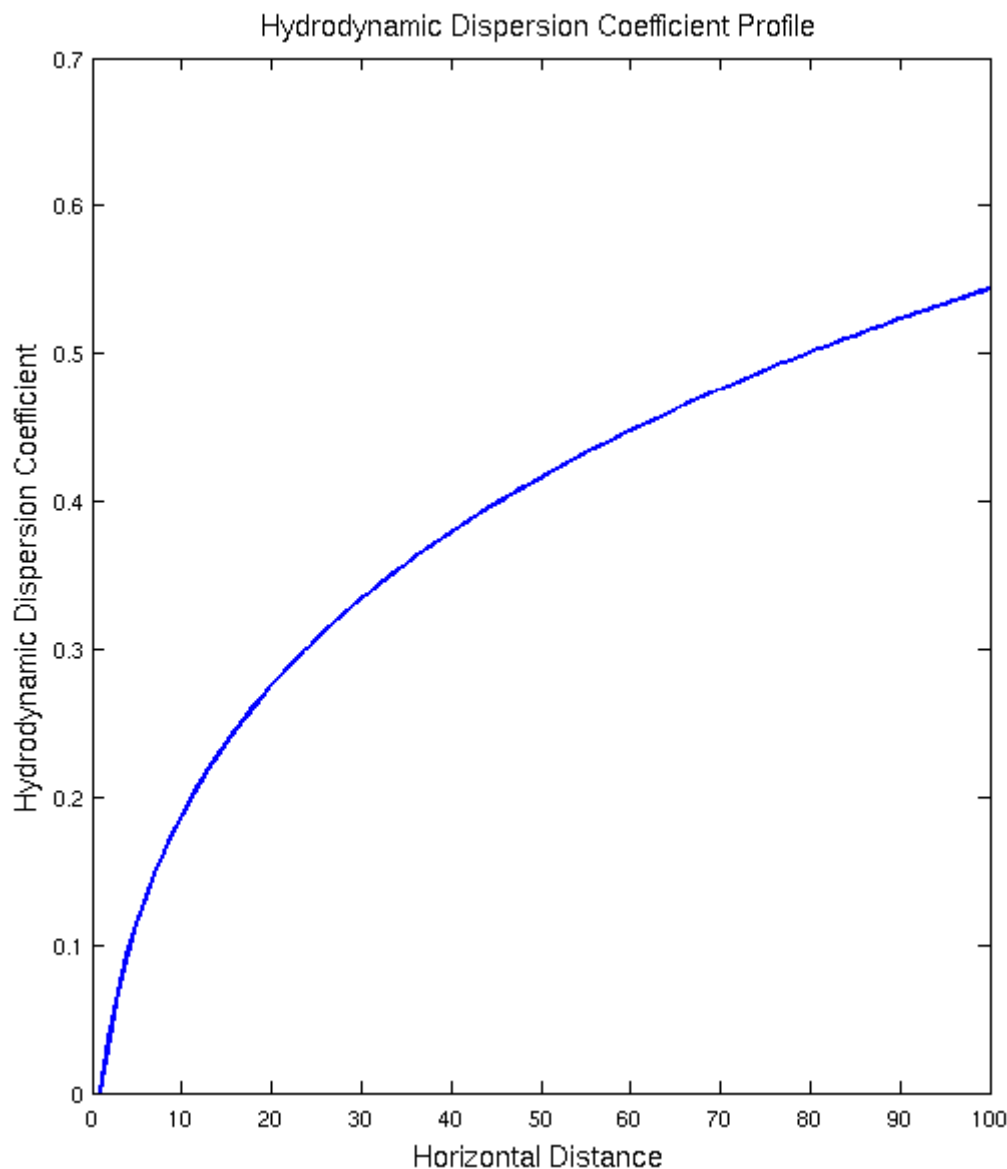
Σχήμα 2.5.5.: Μεταβολή του πάχους οριακού στρώματος συγκέντρωσης με τη συγκέντρωση.

Στο διάγραμμα 2.5.6 έχουμε τη μεταβολή του εγκάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς (καθορισμένη μόνο από την απόσταση από την αρχή της κηλίδας- και όχι από την ταχύτητα) με το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης από το οποίο διαπιστώνουμε πως η αύξηση του εγκάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς σημαίνει και αύξηση του πάχους του οριακού στρώματος συγκέντρωσης. Επίσης, σε συνδυασμό και με το προηγούμενο διάγραμμα, παρατηρούμε πως η μέγιστη κλίση της καμπύλης αφορά την περιοχή όπου η συγκέντρωση έχει τις ελάχιστες τιμές της.



Σχήμα 2.5.6.: Μεταβολή του συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς με το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης.

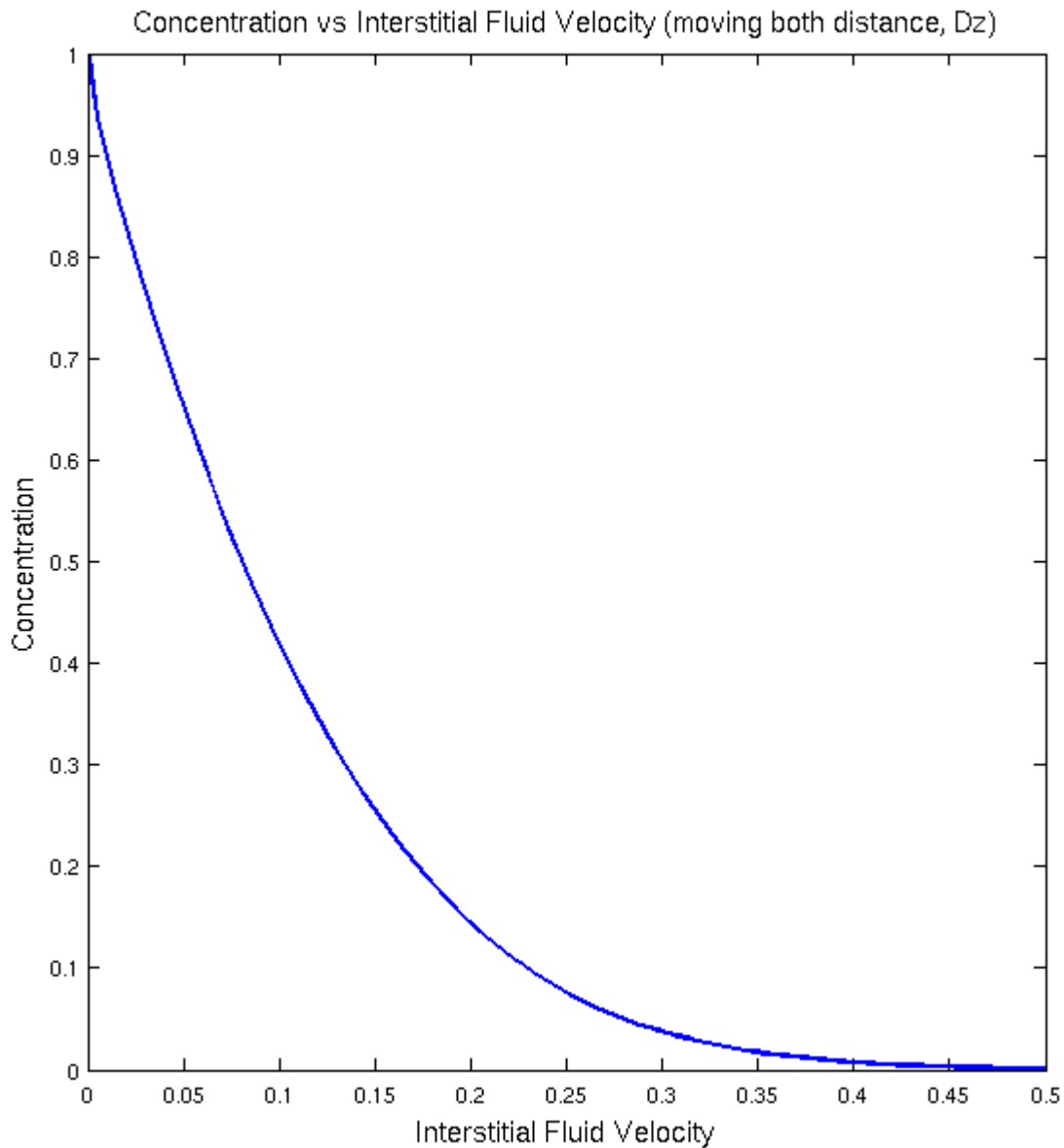
Στο γράφημα του σχήματος 2.5.7 παρατηρούμε την αύξηση του εγχάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς στη διεύθυνση της ροής. Από το διάγραμμα αυτό, αντλούμε-συμπληρωματικά στα δυο προηγούμενα διαγράμματα- σημαντική πληροφορία σχετικά με τη γενική συμπεριφορά του συστήματος. Η αύξηση του εγχάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς σημαίνει ταχύτερη μείωση της συγκέντρωσης με ταυτόχρονη αύξηση του ρυθμού “μορφοποίησης” του οριακού στρώματος συγκέντρωσης και αύξηση του πάχους αυτού.



Σχήμα 2.5.7.: Προφίλ μεταβολής του συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς κατά τη διεύθυνση X.

Στο διάγραμμα 2.5.8 που ακολουθεί απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης με την ταχύτητα, θεωρώντας, ωστόσο, μεταβαλλόμενο τον εγκάρσιο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς (D_z) στην εξίσωση (2.3.7), σύμφωνα με την εξίσωση (2.4.1). Θεωρώντας πως για επαρκώς μεγάλες αποστάσεις υπάρχει νόημα στο να μην εκλαμβάνεται ο εγκάρσιος συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς ως σταθερά, λαμβάνουμε την παραπάνω καμπύλη που μας υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο θα επηρέαζε συνολικά το “εν κινήσει” σύστημά μας μια αλλαγή στην ταχύτητα. Από την παραπάνω καμπύλη καταλαβαίνουμε πως μικρές μεταβολές στην ταχύτητα κίνησης του υπόγειου ύδατος επιφέρουν μεγάλες μεταβολές στη συγκέντρωση (και σε μεγέθη

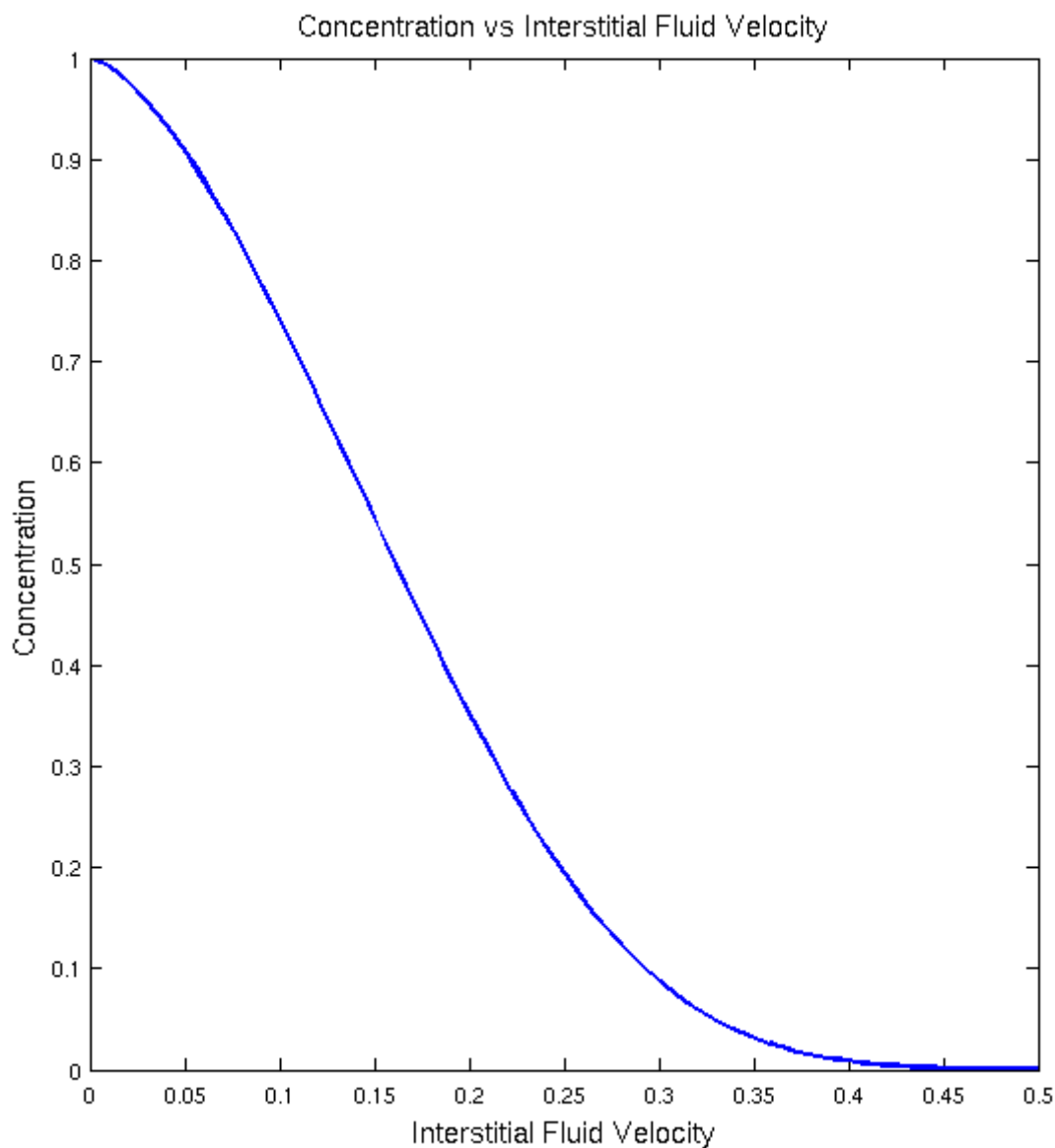
όπως ο εγκάρσιος συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κάποιες από τις “απότομες” αλλαγές στα διαγράμματα, γεγονός που μας “τροφοδοτεί” στην κατεύθυνση μελέτης ταχυτήτων μιας με δύο τάξεις μεγέθους μικρότερων από αυτή που χρησιμοποιήθηκε εδώ. Μια τέτοια περίπτωση είναι η περίπτωση του Tucson για την οποία και θα σχεδιαστούν (κατά αντιστοιχία) περισσότερες καμπύλες που- για την περίπτωση που μελετάται εδώ- δεν έχουν μορφή τέτοια που να μας επιτρέπει (παρά μόνο, ίσως, με ένα σχετικά αυθαίρετο τρόπο) την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.



Σχήμα 2.5.8.: Μεταβολή της συγκέντρωσης με την ταχύτητα (για μεταβαλλόμενο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς και απόσταση στη διεύθυνση της ροής).

“Αντιπαραθετικά” στο προηγούμενο διάγραμμα, κατασκευάζουμε την καμπύλη (2.5.9)

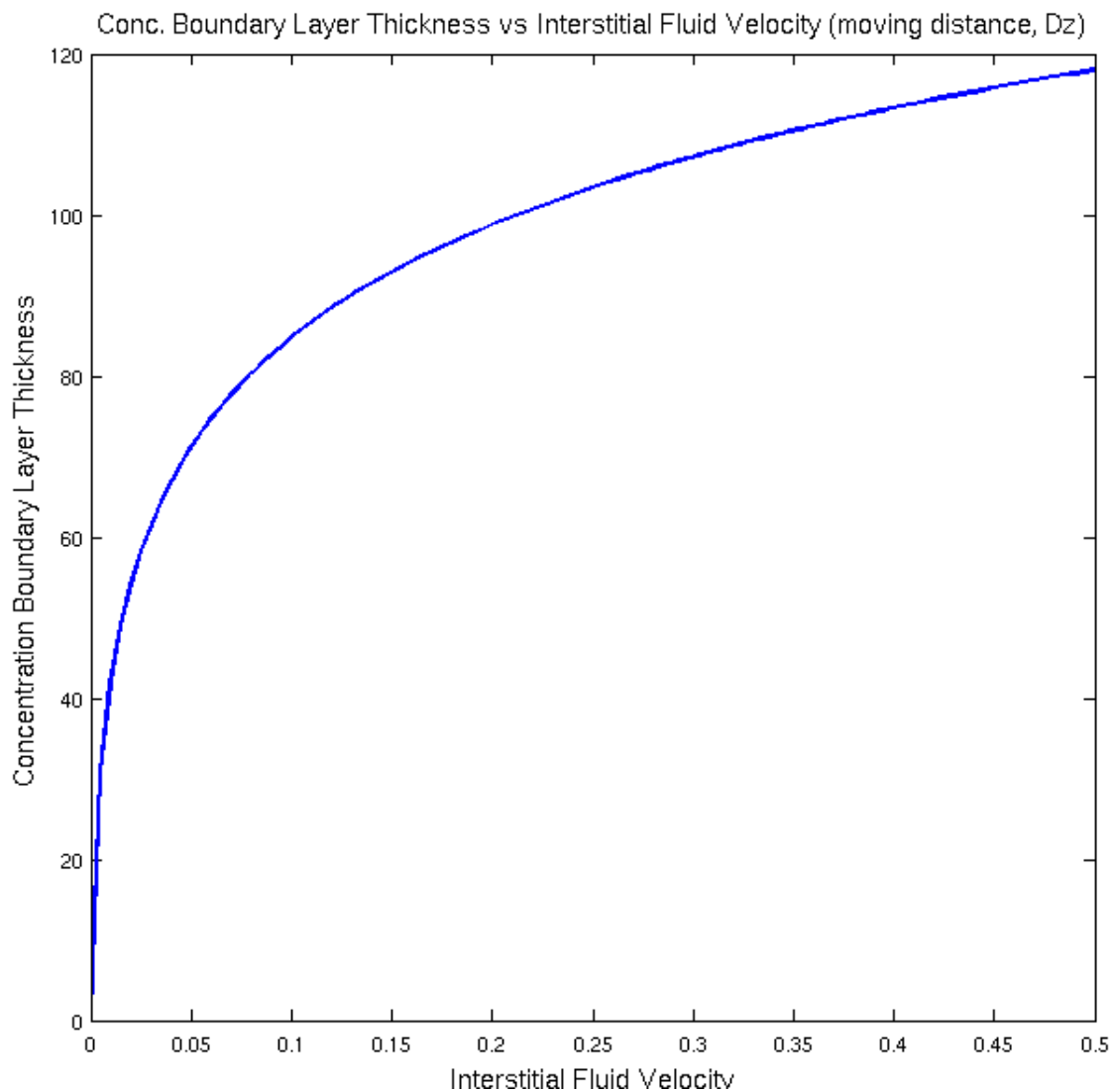
μεταβολής της συγκέντρωσης με την ταχύτητα για την περίπτωση όπου εκλαμβάνουμε ως σταθερό τον εγκάρσιο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς (εδώ ίσο με τη μέση τιμή που παίρνει ο συντελεστής σύμφωνα με την εξίσωση (2.4.1) και για τα δεδομένα που έχουμε εισάγει) και για συγκεκριμένη και σταθερή απόσταση από την αρχή της κηλίδας (εδώ ίση με την ολική απόσταση εξέτασης από την αρχή της κηλίδας, δηλαδή 500 m).



Σχήμα 2.5.9.: Μεταβολή της συγκέντρωσης με την ταχύτητα.

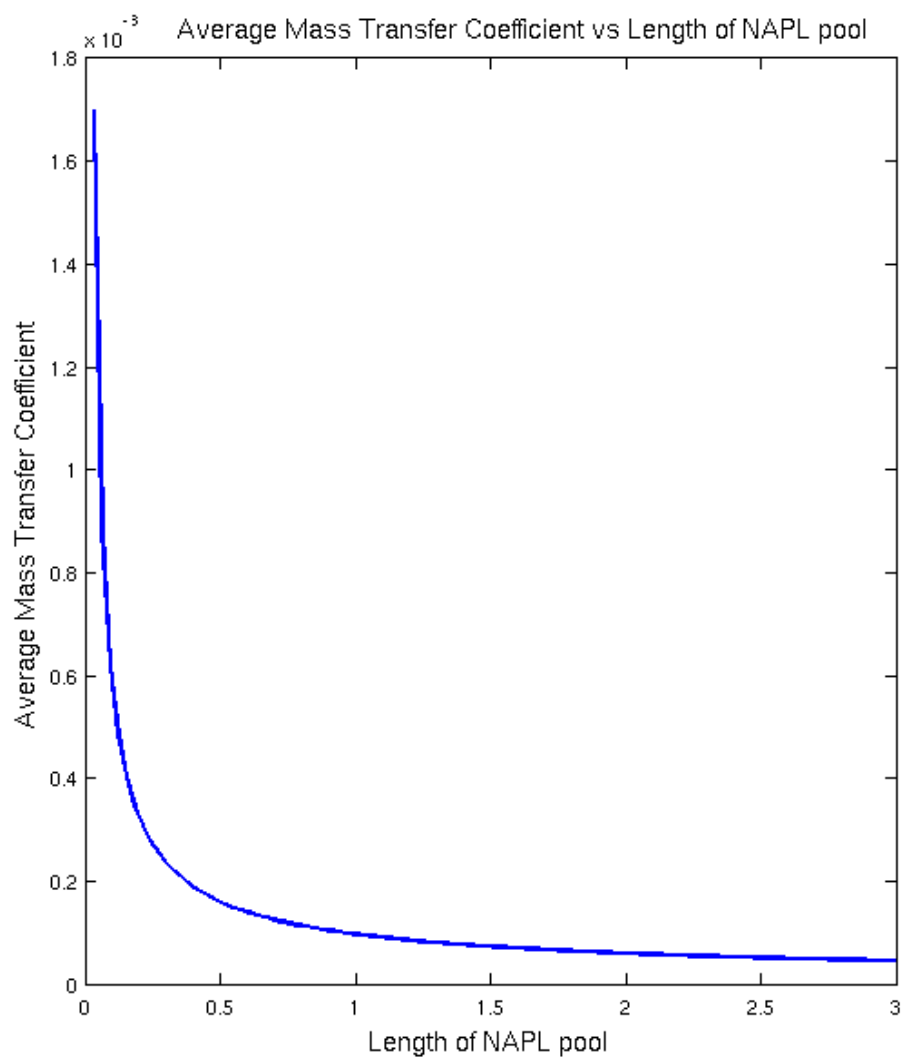
Αντίστοιχα με την καμπύλη του σχήματος (2.5.8), κατασκευάζουμε την καμπύλη (2.5.10) μεταβολής του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος για μεταβαλλόμενο εγκάρσιο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς και για μεταβαλλόμενη απόσταση από

την αρχή της κηλίδας. Εδώ, εντοπίζουμε μια αντίφαση- σε σχέση με το αρχικό συμπέρασμα που θα εξήγαγε κάποιος από τη μορφή της εξίσωσης (2.3.14)- σύμφωνα με την οποία, η αύξηση της ταχύτητας σημαίνει και μείωση του πάχους συγκέντρωσης του οριακού στρώματος κάτι το οποίο ισχύει αν ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς εκληφθεί ως σταθερά και οι αποστάσεις στη μελέτη του φαινομένου είναι μικρές. Καθώς όμως, εδώ, ο παρανομαστής και ο αριθμητής της (2.3.14) δεν είναι ανεξάρτητοι, μια μεταβολή του παρανομαστή σημαίνει και μεταβολή στον αριθμητή και μάλιστα, όπως φαίνεται, με τρόπο τέτοιο που, σε τελική ανάλυση, το φαινόμενο της διασποράς για μια αυξανόμενη ταχύτητα να υπερισχύει στη “μορφοποίηση” του πλούμιου του ρύπου, οδηγώντας στη διαμόρφωση ενός πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος αυξανόμενο με τρόπο ανάλογο με την ταχύτητα. Διαπιστώνουμε, ωστόσο, πως από ένα σημείο και έπειτα, οι μεταβολές στην ταχύτητα δεν επιφέρουν ουσιαστική αλλαγή στο πάχος της συγκέντρωσης οριακού στρώματος.



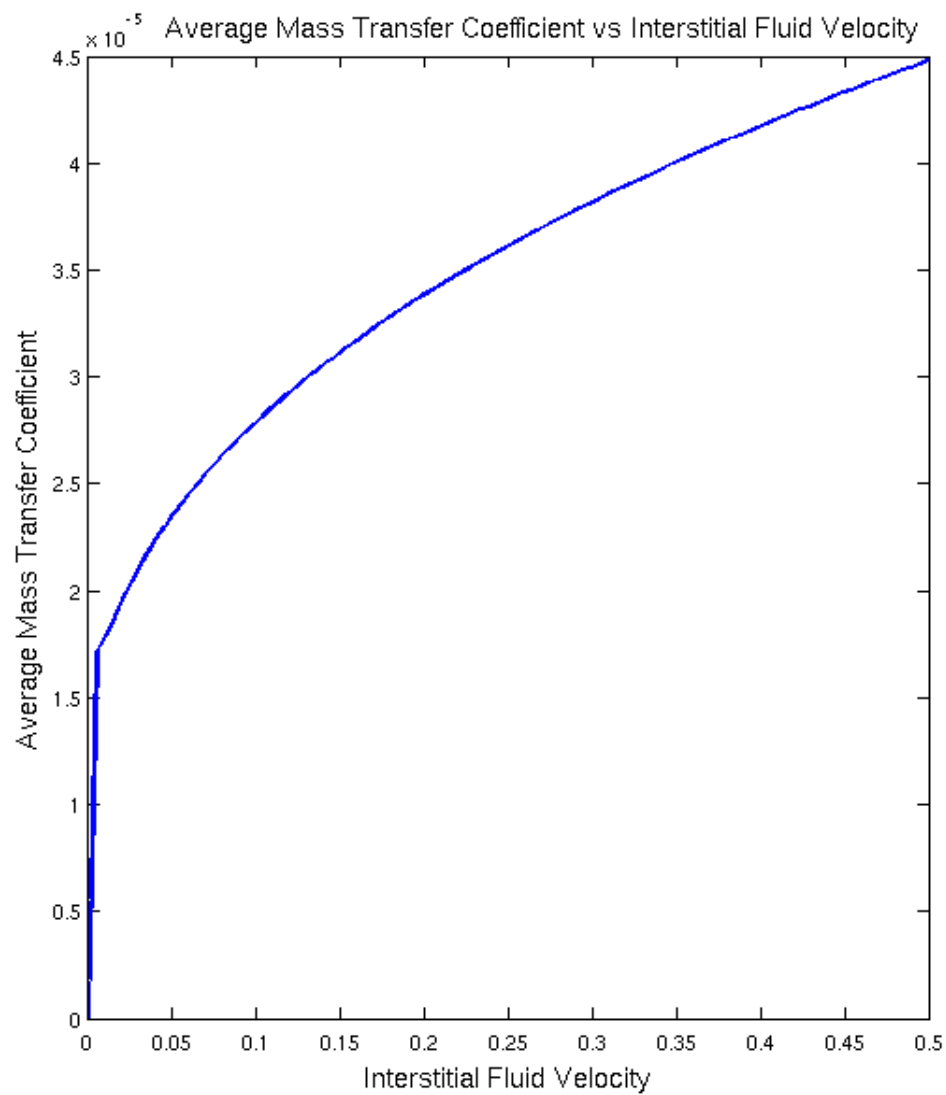
Σχήμα 2.5.10.: Μεταβολή του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος με την ταχύτητα (για μεταβαλλόμενο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς και απόσταση στη διεύθυνση της ροής).

Στο διάγραμμα 2.5.11 που ακολουθεί παρατηρούμε τη μείωση του μέσου συντελεστή μεταφοράς μάζας με την αύξηση του μήκους της κηλίδας του NAPL- μια καθόλα αναμενόμενη κίνηση από τη θεωρία καθώς ο χρονικά ανεξάρτητος μέσος συντελεστής μεταφοράς μάζας που χρησιμοποιούμε αντιπροσωπεύει το ολοκλήρωμα του τοπικού συντελεστή μεταφοράς μάζας πάνω από όλο το μήκος της διεπιφάνειας NAPL- νερού (βλ. πιο αναλυτικά το τέλος της παραγράφου 1.5.4).



Σχήμα 2.5.11.: Μεταβολή του μέσου συντελεστή μεταφοράς μάζας με το μέγεθος της κηλίδας.

Τέλος, στην καμπύλη 2.5.12 έχουμε τη μεταβολή του μέσου συντελεστή μεταφοράς μάζας με την ταχύτητα. Το γεγονός πως πρόκειται για μεγέθη ανάλογα, ερμηνεύεται βάσει της αύξησης της βαθμίδας της συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια NAPL- νερού με την αύξηση της ταχύτητας.



Σχήμα 2.5.12.: Μεταβολή του μέσου συντελεστή μεταφοράς μάζας με την ταχύτητα.

Μέρος III.

Πρακτική Εφαρμογή.

3. Η Ρύπανση στο Tucson, Arizona.

3.1. Μια σύντομη επισκόπηση.

Το Tucson International Airport Area (TIAA) **Superfund**¹ γεωγραφικά τοποθετείται στο βόρειο τμήμα του Tucson Basin στο Pima County της Arizona, νότια της διασταύρωσης των διαπολιτειακών οδικών αρτηριών 10 και 19 των ΗΠΑ και περιλαμβάνει τη νότια πλευρά της πόλης του Tucson. Ο ποταμός Σάντα Κρουζ εκτείνεται από βορρά προς νότο, περίπου ένα μίλι από το δυτικό άκρο της περιοχής. Συνολικά, το TIAA καλύπτει έκταση περίπου δέκα τετραγωνικών μιλίων και περιλαμβάνει:

- το διεθνές αεροδρόμιο του Tucson
- Βορειοανατολικά τμήματα της Tohono O'odham ινδιάνικης επικράτειας (San Xavier District)
- Κατοικημένες περιοχές των πόλεων του Tucson και του Νότιου Tucson και
- την μονάδα #44 της Πολεμικής Αεροπορίας όπου στεγάζεται η Raytheon Missile Systems Company (AFP44).

Η περιοχή υπό εξέταση χωρίζεται σε επτά επιμέρους τομείς του έργου:

1. το Air Force Plant # 44 / Raytheon
2. το Tucson Airport Remediation Project (TARP)
3. την περιοχή της Texas Instruments (πρώην Burr-Brown Corporation)
4. την Air National Guard Base

¹Superfund είναι η κοινή ονομασία για τη Συνολική Περιβαλλοντική Απόκριση, Αποζημίωση και Πράξη Ευθύνης του 1980 (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act of 1980- CERCLA), ομοσπονδιακή νομοθεσία των Ηνωμένων Πολιτειών δημιουργημένη με σκοπό τον καθαρισμό περιοχών που έχουν ρυπανθεί με επικίνδυνες ουσίες. Το Superfund δημιούργησε την Υπηρεσία Καταγραφής Τοξικών Ουσιών και Μητρώου Ασθενειών (Agency for Toxic Substances and Disease Registry- ATSDR), και παρέχει ευρείες ομοσπονδιακές αρμοδιότητες για να τον καθαρισμό απορρίψεων ή επικείμενων απορρίψεων επικίνδυνων ουσιών που ενδέχεται να θέσουν σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία ή το περιβάλλον. Ο νόμος εγκρίνει στην Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) διαδικασίες για τον εντοπισμό των υπευθύνων για τη ρύπανση των διάφορων περιοχών καθώς και διαδικασίες επιβολής ενεργειών για τον καθαρισμό των χώρων στα υπόλογα για τη ρύπανση μέρη. Σε περίπτωση που τα υπόλογα μέρη δεν μπορεί να βρεθούν, η EPA είναι εξουσιοδοτημένη να καθαρίσει η ίδια τις τοποθεσίες, χρησιμοποιώντας ένα ειδικό ταμείο.

5. τα ακίνητα ιδιοκτησίας του Αεροδρομίου
6. το West Plume B και
7. το πρώην West Cap Arizona Property.

Το AFP44 βρίσκεται περίπου 15 μίλια νότια του κέντρου του Tucson και καλύπτει 1.319 στρέμματα γης στο Pima County. Το AFP44 βρίσκεται νότια και γειτνιάζει με το Διεθνές Αεροδρόμιο του Tucson. Το διεθνές αεροδρόμιο του Tucson ανήκει στην πόλη του Tucson και διοικείται από την Tucson Airport Authority. Πριν από το 1981, από τα υπόγεια πηγάδια εντός της TIAA περιοχής παρεχόταν πόσιμο νερό σε περισσότερους από 47.000 ανθρώπους.

Ιστορική επισκόπηση της περιοχής.

Τουλάχιστον είκοσι ξεχωριστές εγκαταστάσεις έχουν λειτουργήσει στην περιοχή TIAA από το 1942, συμπεριλαμβανομένων:

- Εγκαταστάσεων αεροσκαφών και ηλεκτρονικών (που απέρριπταν υγρά απόβλητα απευθείας στο έδαφος)
- Τομείς κατάρτισης ομάδων πυρασφάλειας (όπου τα απόβλητα από τις δραστηριότητες κατάρτισης αφέθηκαν σε μη στεγανοποιημένους λάκκους) και
- Χώρος υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) χωρίς στεγανοποίηση (ο οποίος λάμβανε διάφορα απόβλητα από διάφορες πηγές).

Ελάσσονες πηγές μόλυνσης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων βρέθηκαν στο Burr-Brown Corporation, στην Arizona Air National Guard Base και στις εγκαταστάσεις του πρώην West- Cap της Αριζόνα. Οι κύριες πηγές ρύπανσης βρέθηκαν στο AFP44 και στα ακίνητα ιδιοκτησίας του Αεροδρομίου, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Η βιομηχανική χρήση και η διάθεση μετάλλων, χλωριωμένων διαλυτών και άλλων αποβλήτων ξεκίνησε το 1942 στις εγκαταστάσεις που βρίσκονται στο δυτικό τμήμα της ιδιοκτησίας του Tucson Airport. Την κατάσταση αυτή, ακολούθησε η μεγάλη κλίμακας διάθεση αποβλήτων στην κοντινή εγκατάσταση του AFP44 κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1950.

Το AFP44 είναι μια κυβερνητική ιδιοκτησία που λειτουργεί υπό το καθεστώς του αναδόχου. Λειτουργεί βάσει σύμβασης από την Εταιρεία Πυραυλικών Συστημάτων Raytheon (παλαιότερα γνωστή ως Εταιρεία Πυραυλικών Συστημάτων Hughes), υπό την άμεση εποπτεία και τον έλεγχο του Κέντρου Αεροναυτικών Συστημάτων, της Air Force Materiel Command της Βάσης της Πολεμικής Αεροπορίας του Wright-Patterson στο Dayton του Ohio. Πρωταρχική αποστολή της είναι η κατασκευή οπλικών συστημάτων για την Πολεμική Αεροπορία. Η Hughes και / ή οι θυγατρικές της λειτουργούσαν στη μονάδα από την κατασκευή της το 1951 μέχρι που αγοράστηκε από την Raytheon το 1997.

Στο παρελθόν, στην εγκατάσταση χρησιμοποιήθηκαν τριχλωροαιθυλένιο (TCE), ως απολιπαντικό μετάλλων, και χρώμιο σε ηλεκτρο-επιμετάλλωση. Οι εργασίες

που παρήγαγαν τα κυριότερα επικίνδυνα απόβλητα ήταν η παραγωγή ηλεκτρονικών κυκλωμάτων για τα σκάφη, η απολίπανση μερών των σκαφών και οι διεργασίες στις μονάδες επιμετάλλωσης. Οι επικίνδυνες ουσίες που παράχθηκαν από τις δραστηριότητες στη μονάδα περιλαμβάνουν: πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), όπως τριχλωροαιθυλένιο (TCE), διχλωροαιθυλένιο (1,1-DCE) και τριχλωροαιθάνιο (TCA), αλκοόλες, μεθυλ-αιθυλ-κετόνη (MEK), και άλλους διαλύτες, χρησιμοποιημένα λάδια και λιπαντικά, απόβλητα από χρώματα και υπολείμματα βιομηχανικής επεξεργασίας λυμάτων που περιέχουν μέταλλα όπως χρώμιο, κάδμιο και κυάνιο. Τα λύματα και οι διαλύτες αφήνονταν σε μη στεγανοποιημένα χαντάκια ή απορρίπτονταν σε τάφρους απορριμμάτων και λάκκους. Κατά τη διάρκεια καταιγίδων, η επιφανειακή απορροή του νερού από το AFP44 κυλούσε στην περιοχή του San Xavier Reservation. Το 1976 ξεκίνησε η διαδικασία κατασκευής επενδεδυμένων τάφρων συγκράτησης για τις απορρίψεις λυμάτων. Μέχρι το 1987, είχαν κατασκευαστεί τριάντα πέντε τέτοιες διατάξεις. Το 1997 η AFP44 ολοκλήρωσε την αναβάθμιση των συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων, έκλεισε τις τάφρους και τις δεξαμενές υποδοχής υγρών αποβλήτων και έχει μετατραπεί σε μια μονάδα χωρίς απορρίψεις που ανακυκλώνει το 97% των υδάτων της.

Οι παρούσες βιομηχανικές εργασίες είναι μηχανουργικές διεργασίες, διεργασίες προετοιμασίας και επίστρωσης της επιφάνειας των μερών των πυραύλων καθώς και επιμεταλλώσεων και συναρμολόγησης αυτών.

Στα ακίνητα ιδιοκτησίας του Διεθνούς Αεροδρομίου του Tucson (ειδικά στο Airport Three Hangars Area που είχε καταληφθεί από διάφορους προμηθευτές όπλων, συμπεριλαμβανομένων των McDonnell Douglas Corporation, Grand Central Corporation και General Dynamics Corporation), η χρήση χημικών επικεντρώθηκε γύρω από την τροποποίηση αεροπλάνων και την απολίπανση τμημάτων των κινητήρων των αεροσκαφών κατά την περίοδο 1942 - 1958. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, χρησιμοποιήθηκαν πτητικές οργανικές ενώσεις οι οποίες απορρίφθηκαν σε εδάφη ιδιοκτησίας του αεροδρομίου. Το TCE ήταν η κυριότερη εκ των πτητικών οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά έγινε χρήση και άλλων πτητικών οργανικών ενώσεων μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται το μεθυλενοχλωρίδιο, το χλωροφόρμιο, ο τετραχλωράνθρακας και το βενζόλιο.

Φύση και έκταση του προβλήματος.

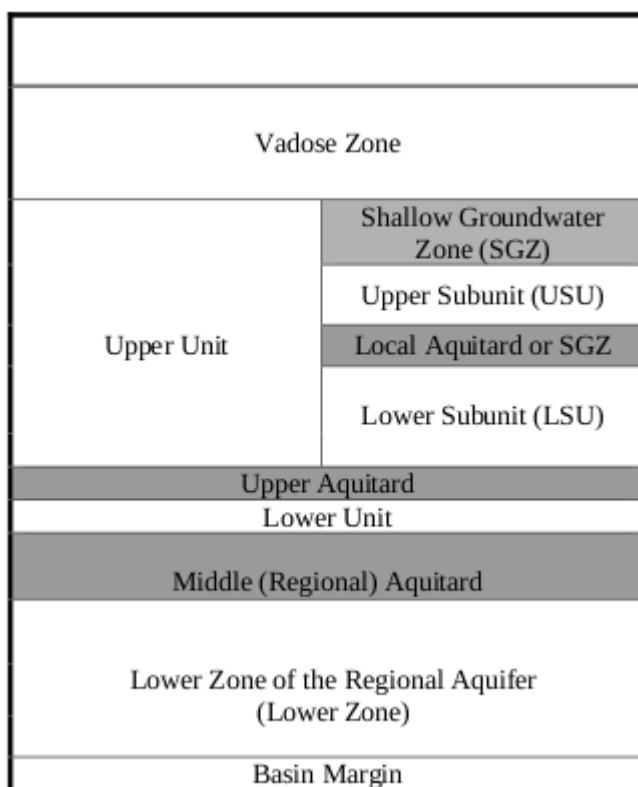
Αν και η ακατάλληλη διάθεση αποβλήτων σε εγκαταστάσεις TIAA είχε σταματήσει από τις αρχές του 1970, οι αρχικές ενδείξεις για μόλυνση των υπόγειων υδάτων στη νότια πλευρά του Tucson χρονολογούνται στις αρχές του 1950, όταν εντοπίστηκαν αυξημένα επίπεδα χρωμίου σε ένα πηγάδι κοινοτικής παροχής στο City of Tucson δυτικά της AFP44. Κατά την ίδια χρονική περίοδο, οι κάτοικοι ακριβώς δυτικά των εκτάσεων του αεροδρομίου παραπονέθηκαν ότι το νερό από τις ιδιωτικές τους γεωτρήσεις είχε μια άσχημη οσμή χημικού. Το 1981, η EPA και το City of Tucson διενήργησαν δειγματοληψία και ανάλυση των υπόγειων υδάτων των κοινοτικών γεωτρήσεων μέσα στην περιοχή του TIAA. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας αποκάλυψαν ότι υπήρχαν επικίνδυνα επίπεδα ρύπανσης από TCE σε πολλά πηγάδια στη νότια πλευρά της πόλης. Μετά τον επαναπροσδιορισμό του Tucson International Airport Area ως

Ομοσπονδιακή Superfund τοποθεσία το 1982, έγινε δειγματοληψία που ανέδειξε ένα κύριο πλούμιο ρύπανσης των υπογείων υδάτων περίπου μισό μίλι ευρύ και πέντε μίλια στο μήκος. Ένα σύνολο 11 κοινοτικών πηγαδιών πόσιμου νερού και πολλά περισσότερα ιδιωτικά πηγάδια έχουν κλείσει μέχρι σήμερα ως αποτέλεσμα της ρύπανσης.

Κάποια πρόσθετα, μικρότερα πλούμια της ρύπανσης στο TIAA περιλαμβάνουν τοποθεσίες της Arizona Air National Guard, της Texas Instruments, το West Plume B και του πρώην West Cap of Arizona. Αυτές οι πηγές βρίσκονται βόρεια και βορειοανατολικά του αεροδρομίου. Λόγω της κακής διαχείρισης των αποβλήτων σε αυτές τις εγκαταστάσεις, σε τοπικά υπόγεια ύδατα- ανατολικά του κύριου πλούμιου- έχει, επίσης, παρατηρηθεί ρύπανση.

Η περιοχή του TIAA βρίσκεται στο Tucson Basin (λεκάνη του Tucson), μια μεγάλη βορειοδυτικού προσανατολισμού αλλουβιακή κοιλάδα που καλύπτει μια έκταση περίπου 750 τετραγωνικών χιλιομέτρων εντός της περιοχής αποστράγγισης του ποταμού Σάντα Κρουζ. Τα κορεσμένα αλλουβιακά ιζήματα στο Tucson Basin συνενώνονται σε ένα ενιαίο τοπικό σύστημα υδροφόρου ορίζοντα, που έχει χωριστεί σε τρεις μεγάλες ενότητες κάτω από την ακόρεστη ζώνη (βλ. σχήματα 3.1.1 και 3.1.2):

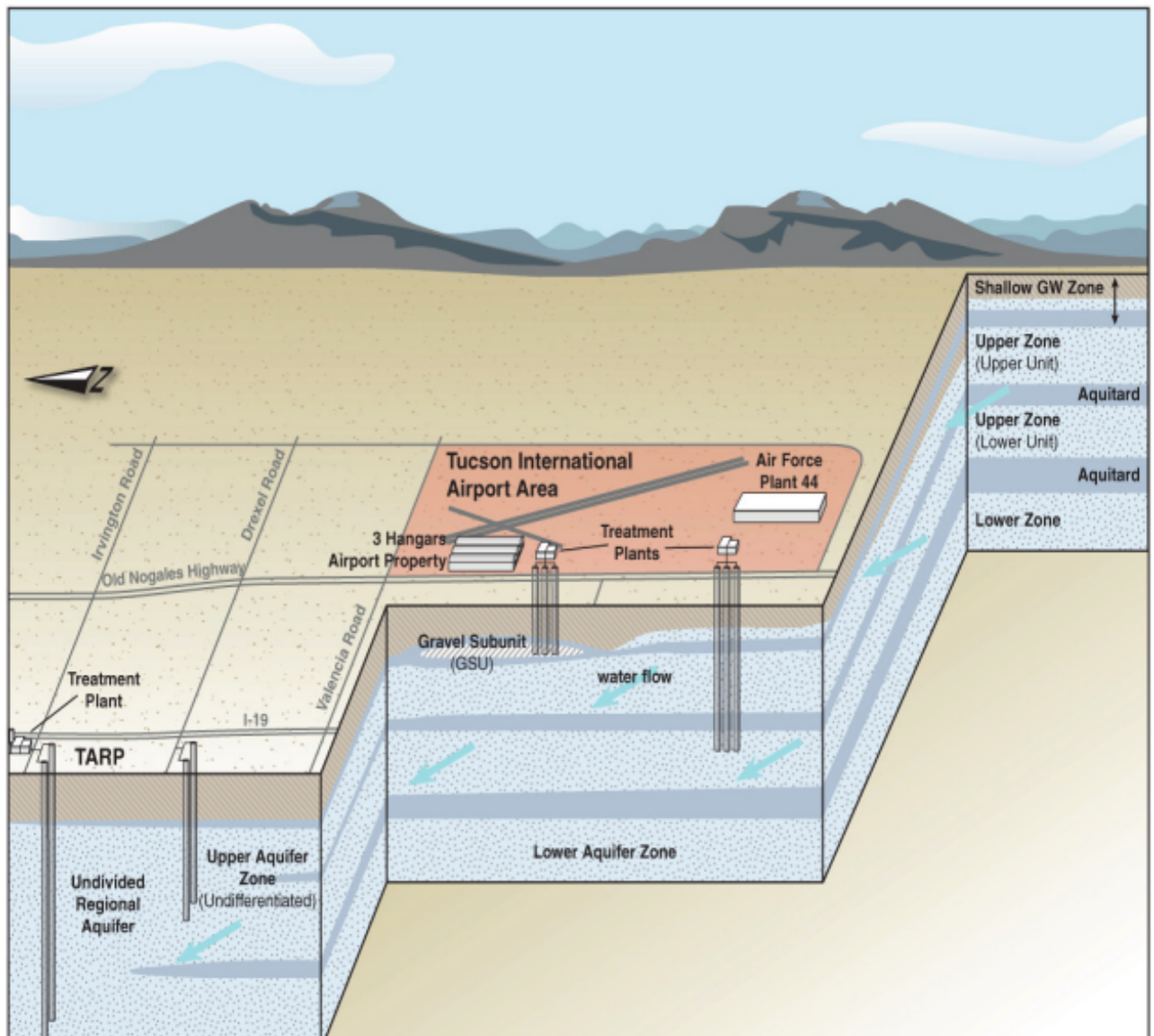
- στην Άνω Ζώνη
- στην Κάτω Ζώνη και
- τον αδιαίρετο τοπικό υδροφόρο.



Σχήμα 3.1.1.: Στρωματογραφία της περιοχής. [27]

3.1 Μια σύντομη επισκόπηση.

Στο μεγαλύτερο μέρος της λεκάνης του Tucson, το πάχος της ακόρεστης ζώνης είναι πάνω από 100 πόδια. Η Άνω Ζώνη, η οποία αποτελείται από κορεσμένα ιζήματα, εκτείνεται από τον υδροφόρο ορίζοντα σε βάθος περίπου από 150 μέχρι 200 m. Η Άνω Ζώνη βρίσκεται πάνω από έναν υδροφορέα πάχους 100 με 160 πόδια (Μέσος Υδροφορέας). Η Κάτω Ζώνη εκτείνεται κάτω από το Μέσο Υδροφορέα σε ένα μεταβλητό βάθος, ανάλογα με το βάθος του βραχώδους υποστρώματος. Στις περιπτώσεις εκείνες όπου ο Μέσος Υδροφορέας δεν υπάρχει, το τοπικό υδροφόρο σύστημα θεωρείται ως αδιαίρετο.



Σχήμα 3.1.2.: Τομή στην περιοχή του Διεθνούς Αεροδρομίου. [46]

Ανατολικά του Nogales Highway, εντοπίζεται κυρίως λεπτόκοκκο υλικό διαστρωματοποιημένο με στρώματα και φακούς άμμου και αμμογάλικου. Οι

υδροφόροι ορίζοντες κάτω από τις περιοχές του West-Cap και του West Plume B διαφέρουν, επηρεασμένες από την παρουσία ή την απουσία της άμμου, του χαλικιού, της λάσπης και του πηλού που επιδρά και στην κίνηση των υπόγειων υδάτων. Η Άνω Ζώνη χωρίζεται σε διαφοροποιημένα και μη τμήματα και είναι μια ζώνη υψηλής ανομοιογένειας, ως αποτέλεσμα του πεπλεγμένου ρεύματος γεωλογικών αποθέσεων. Οι περιοχές των West-Cap και West Plume B επικαθόνται του διαφοροποιημένου τμήματος της Άνω Ζώνης, η οποία αποτελείται κυρίως από λεπτόκοκκα αλλουβιακά πετρώματα με διαστρωματοποιήσεις χονδρόκοκκων στρώσεων. Η Άνω Ζώνη χωρίζεται σε άνω και κάτω τμήματα με βάση το βάθος. Στις διάφορες περιοχές του προγράμματος αποκατάστασης, η Άνω Μονάδα εμφανίζεται περίπου μεταξύ των 85 και 100 ποδιών και μπορεί να περιέχει ένα ή δύο χονδρόκοκκα υποτμήματα ή μπορεί να αποτελείται εξ ολοκλήρου από λεπτόκοκκα ιζήματα. Τα χονδρόκοκκα υποτμήματα χωρίζονται σε Άνω και Κάτω. Το Κάτω εμφανίζεται μεταξύ 145 και 200 ποδιών. Το Άνω εμφανίζεται μεταξύ 85 και 145 ποδιών. Υπάρχει μια ρηχή ζώνη υπογείων υδάτων που αποτελείται από κορεσμένα λεπτόκοκκα υλικά που βρίσκονται σε ορισμένες περιοχές εντός του διαφοροποιημένου τμήματος της Άνω Ζώνης. Τα Άνω και Κάτω Υποτμήματα υπάρχουν στο West-Cap, αλλά το Κάτω φαίνεται να μειώνεται στην Arizona Air National Guard και δεν φαίνεται να υπάρχει στο West Plume B. [26, 27]

Μια εκτίμηση σχετικά με το μέγεθος της ρύπανσης προκύπτει από τον πίνακα 3.1 που ακολουθεί.

Χημικό	Πηγή	Μέγιστη Συγκέντρωση (μg/L)	Συχνότητα	Κινητικότητα	Καρκινογενές
TCE	West Cap	270	154/233	Υψηλή	ναι
PCE	West Cap	43	61/232	Υψηλή	ναι
1,1-DCE	Παραπροϊόν	5	26/245	Υψηλή	όχι
c1,2-DCE	Παραπροϊόν	2.8	3/233	Πολύ Υψηλή	όχι

(α)

Χημικό	Πηγή	Μέγιστη Συγκέντρωση (μg/L)	Συχνότητα	Κινητικότητα	Καρκινογενές
TCE	AANG	33	71/129	Υψηλή	ναι
c1,2-DCE	Παραπροϊόν	2	6/100	Πολύ Υψηλή	όχι
VCM	Παραπροϊόν	2.2	1/98	Πολύ Υψηλή	ναι

(β)

Πίνακας 3.1.: Χαρακτηριστικά των σημαντικότερων ρύπων. (a) West Cap
(b) West Plume B [26]

Περισσότερη πληροφορία σχετικά με το μέγεθος και την έκταση της ρύπανσης μπορεί να εξαχθεί από τα σχήματα και τους χάρτες της περιοχής που παρατίθενται στο παράρτημα της παρούσας εργασίας.

3.2. Εφαρμογή του Εργαλείου- Αποτελέσματα.

3.2.1. Χρήση του Εργαλείου.

Η εφαρμογή του εργαλείου που αναπτύχθηκε, στην περίπτωση της ρύπανσης του Tucson έχει μια σχετική εγγενή “αδυναμία” η οποία προκύπτει από κάποιες αναγκαίες παραδοχές που γίνονται και οι οποίες συγκρούονται με την πραγματικότητα της υδρογεωλογίας και των συνθηκών υπόγειας ροής και ρύπανσης της περιοχής. Αυτό συμβαίνει για δυο λόγους. Ο πρώτος είναι πως το υπολογιστικό μας εργαλείο βασίζεται σε ένα σύνολο αναλυτικών λύσεων οι οποίες- προκειμένου να εξαχθούν- προϋποτίθενται κάποιες απλουστεύσεις που κάθε άλλο παρά ισχύουν γενικευμένα στην πραγματικότητα και ιδιαίτερα στο εν λόγω πεδίο. Ο δεύτερος αφορά την έλλειψη στοιχείων που θα έδιναν μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την κατάσταση στο Tucson σε συνδυασμό με τη μη χρηστική οργάνωση της πληροφορίας που δίνεται από τους αρμόδιους- για την αποκατάσταση της περιοχής- φορείς.

Με βάση τα παραπάνω, θα περίμενε κανείς να θεωρείται τουλάχιστον προβληματική η εφαρμογή του παραχθέντος υπολογιστικού εργαλείου στη συγκεκριμένη περίπτωση, ωστόσο θα πρέπει να συνυπολογιστούν τα ακόλουθα:

Τα μεγάλης πολυπλοκότητας μοντέλα και τα αντίστοιχα υπολογιστικά τους εργαλεία, συχνά και κατά περίπτωση, δεν καταφέρνουν σημαντικά καλύτερα αποτελέσματα από ορισμένα πιο απλά, τόσο από πλευράς ακρίβειας των αποτελεσμάτων όσο και σε σχέση με την ταχύτητα στην οποία αυτά υπολογίζονται. Ενώ, αντίθετα- και όχι σπάνια, συμβαίνει να υπάρχει εξαιρετικά ικανοποιητική ακρίβεια σε κάποιες ποιοτικές λύσεις ή σε κάποιες πιο απλουστευμένες προσεγγίσεις οι οποίες ωστόσο “αντιλαμβάνονται” με σχετικά πιο σαφή και εναργή τρόπο και στον πυρήνα τους ζητήματα τάξης μεγέθους, κυρίαρχης συνεισφοράς και το βασικό μηχανισμό λειτουργίας. Στον αντίποδα, τα μεγάλης πολυπλοκότητας, σύνθετα μοντέλα, συμβαίνει να συνθλίβονται υπό το βάρος της ίδιας τους της “φύσης” (που υιοθετούν προκειμένου να περιγράψουν με τη μεγαλύτερη δυνατή λεπτομέρεια το φυσικό πρόβλημα) με τρόπο τέτοιο που για ορισμένες περιπτώσεις εφαρμογής καταλήγουν δυσλειτουργικά ή μη- χρηστικά.

Σε κάθε περίπτωση, ένα υπολογιστικό εργαλείο το οποίο βασίζεται σε αναλυτικές λύσεις αποφεύγει (σε αντίθεση με τα αριθμητικά μοντέλα) τη διακριτοποίηση μεγεθών και τον κατακερματισμό πολύτιμης πληροφορίας. Το γεγονός πως ένα υπολογιστικό εργαλείο εφαρμόζει με αριθμητικό τρόπο (από την ίδια του τη “φύση”- ως υπολογιστικό) την αναλυτική λύση μιας διαφορικής εξίσωσης, δε μειώνει καθόλου την “αναλυτικότητα” της λύσης αυτής και, αντίστοιχα, του εργαλείου που βασίζεται σε αυτή.

Η εξίσωση στην οποία καταλήγουν οι Chrysikopoulos et al., 2003 [43] λύνοντας με μετασχηματισμό, αναλυτικά την εξίσωση (2.3.1) μας επιτρέπει- σε υπολογιστικό επίπεδο- να “κρατήσουμε” τους όρους που έχουν πρακτική σημασία φτάνοντας σε ένα εργαλείο το οποίο προοπτικά μπορεί να εφαρμοστεί σε επίπεδο πρακτικής, μηχανικής πραγμάτευσης.

Αντίθετα, αν προσεγγίζαμε αριθμητικά, απευθείας την ίδια εξίσωση, τότε θα καταλήγαμε σε μια λύση χωρίς να έχουμε ασχοληθεί με τη διαδικασία της ανάλυσης, από την οποία προκύπτουν πολλά χρήσιμα συμπεράσματα για τη γενική, ποιοτική συμπεριφορά του συστήματος.

Τα μοντέλα στο δικαστήριο: η περίπτωση της δίκης για τη ρύπανση του Tucson. [19]

Σχετικά με αυτό το ζήτημα- και αρκετά χαρακτηριστικά (μιας και αφορά τη συγκεκριμένη περίπτωση)- αξίζει να αναφερθεί η δικαστική διάσταση της ρύπανσης της περιοχής και της σχετικής μοντελοποίησης που υιοθετήθηκε.

Στη δίκη της Tucson Airport Authority για τη ρύπανση της περιοχής, έχουμε ένα παράδειγμα μιας προσπάθειας σύνθετης μοντελοποίησης της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων η οποία “υποφέρει” από απλά σφάλματα μοντελοποίησης. Στη δίκη της Tucson Airport Authority, αρκετοί κάτοικοι του Tucson μήνυσαν την Tucson Airport Authority για τις καταστροφές και τα ζητήματα υγείας που προκλήθηκαν από τη ρύπανση των υπόγειων υδάτων. Οι θιγόμενοι κάτοικοι άσκησαν αγωγή εναντίον της Tucson Airport Authority και του City of Tucson. Προέκυψε διακανονισμός ύψους 35 εκατομμυρίων δολαρίων, με συμφωνία μεταξύ των μερών, υπό τον όρο ότι η αποκατάσταση- αποζημίωση θα διεκδικείται μόνο κατά των ασφαλιστών των κατηγορουμένων.

Ο επιστημονικός σύμβουλος της εναγόμενης πλευράς ανέπτυξε μια σειρά από μοντέλα για την περιοχή και τη σχετική ρύπανση. Το εννοιολογικό μοντέλο της περιοχής ήταν εξαιρετικά πολύπλοκο λόγω της σύνθετης γεωλογίας, των πτώσεων του υδροφόρου ορίζοντα και των συνθηκών πολυφασικής ροής.

Σε μία από τις ζώνες του έργου (Ζώνη E), η κορυφή του ανώτερου τοπικού υδροφορέα είναι στα 150 πόδια κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Υπάρχουν τέσσερις κύριες υδροστρωματογραφικές μονάδες πάνω από τον εν λόγω υδροφορέα που αποτελούνται από σύνθετης διαστρωμάτωσης προσχώσεις άμμου, χαλικιού και αργίλου που σε ορισμένα σημεία είναι συμπαγή και χαρακτηρίζονται από γενικά χαμηλή κάθετη υδραυλική αγωγιμότητα (10^{-7} με 10^{-5} cm/s). Η στάθμη του νερού στον εν λόγω υδροφορέα μειώθηκε από 50 έως 60 πόδια από το 1940 μέχρι και τα μέσα της δεκαετίας του 1990, αποστραγγίζοντας μεγάλο μέρος των υπερκείμενων μονάδων (ρηχή ζώνη των υπογείων υδάτων- SGZ). Λόγω της χαμηλής υδραυλικής αγωγιμότητας η διεργασία αυτή έγινε με αργούς ρυθμούς και- ενώ η κατεύθυνση της ροής στον άνω τοπικό υδροφορέα και τη ρηχή ζώνη υπογείων υδάτων ήταν στο παρελθόν βορειοδυτική, η ροή στη ρηχή ζώνη των υπογείων υδάτων σταδιακά μετατοπίστηκε προς τα δυτικά, κάτω από την επίδραση της τοπογραφίας του χαμηλής υδραυλικής αγωγιμότητας υλικού στο κατώτερο τμήμα της ρηχής ζώνης υπογείων υδάτων.

Ο εμπειρογνώμονας των κατηγορουμένων χρησιμοποίησε τρία (3) υπολογιστικά μοντέλα για να αναδημιουργήσει την ιστορία της κίνησης του TCE και την κατανομή των ρύπων στο έδαφος της Ζώνης E και των υπόγειων υδάτων.

Αρχικά, ο εμπειρογνώμονας χρησιμοποίησε το T2VOC για να προσδιορίσει το χρόνο που απαιτείται για την κάθετη μετακίνηση του TCE από μια πηγή κοντά στην επιφάνεια

για να φτάσει το ύψος που είχε το διάστημα 1940- 1950 ο υδροφόρος ορίζοντας. Το T2VOC είναι ένα τρισδιάστατο, πολυφασικό μοντέλο ροής που εκλέχθηκε για τη μοντελοποίηση της κίνησης του TCE ελεύθερης φάσης.

Στη συνέχεια, ο εμπειρογνώμονας χρησιμοποίησε το PORFLOW να προσδιορίσει το χρόνο που απαιτείται για το διαλυμένο TCE να κινηθεί κατακόρυφα από την κορυφή των αργιλικών εδαφών στη ρηχή ζώνη των υπογείων υδάτων, στην κορυφή της υπο-μονάδας από χαλίχι (που βρίσκεται μέσα στο κατώτερο τμήμα της ρηχής ζώνης των υπογείων υδάτων). Το PORFLOW μπορεί να προσομοιώσει την κίνηση του διαλυμένου TCE με ένα σενάριο πτώσης του υδροφόρου ορίζοντα.

Τέλος, ο εμπειρογνώμονας χρησιμοποίησε το MODFLOW/PATH3D (το PATH3D είναι ένας κώδικας παρακολούθησης κίνησης σωματιδίων) για την προσομοίωση της οριζόντιας μετακίνησης του διαλυμένου TCE στην από χαλίχι υπο-μονάδα της ρηχής ζώνης των υπογείων υδάτων για να καθορίσει πότε το TCE θα έφτανε στην περιοχή όπου η υπο-μονάδα εκρέει στον ανώτερο τοπικό υδροφόρο ορίζοντα.

Προφανώς, ο εμπειρογνώμονας χρησιμοποίησε αυτά τα τρία (3) ξεχωριστά μοντέλα, επειδή κανένα από τα διαθέσιμα μοντέλα δεν μπορούσε από μόνο του να προσομοιώσει πολυφασική ροή σε ένα σενάριο πτώσης υδροφόρου ορίζοντα. Ωστόσο, και τα τρία μοντέλα ήταν ελαττωματικά με πολλούς τρόπους, συμπεριλαμβανομένων των θεωρητικών- εννοιολογικών μοντέλων στα οποία βασίστηκαν, του σχεδιασμού υποδοχής δεδομένων εισόδου, της διακριτοποίησης και της βαθμονόμησης.

Το T2VOC απέτυχε να αντιμετωπίσει τις αβεβαιότητες που σχετίζονται με τις υποθέσεις σχετικά με τον αρχικό χρόνο ρύπανσης, το ρυθμό, την περιοχή και το βάθος. Το μοντέλο δεν εξέταζε την επίδραση της επιλογής μεγέθους πλέγματος για τα ίδια του τα αποτελέσματα. Επιπλέον, το μοντέλο δεν λάμβανε υπόψη τον υπολειμματικό κορεσμό, που τυπικά είναι το 5 με 20 τοις εκατό. Όλοι αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν το χρόνο “άφιξης” και της ποσότητας “άφιξης” του TCE στον υδροφορέα.

Το μοντέλο PORFLOW που δημιουργήθηκε από τον εμπειρογνώμονα του κατηγορουμένου είχε επίσης πολλές ατέλειες. Για παράδειγμα, η βαθμονόμηση του μοντέλου ήταν ένα πρόβλημα· ο υδροφόρος ορίζοντας του μοντέλου ήταν 10 πόδια υψηλότερα από τον πραγματικό, και το υδραυλικό ύψος της μοντελοποιημένης υπο-μονάδας από χαλίχι ήταν 20 πόδια μικρότερο από το παρατηρούμενο. Επίσης, οι προσομοιωμένες συγκεντρώσεις TCE ήταν 200 φορές μεγαλύτερες από τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις. Το μοντέλο PORFLOW ήταν επίσης εσφαλμένο στην εννοιολογική του προσέγγιση· είχε αυξημένη την κατακόρυφη υδραυλική αγωγιμότητα κατά ένα συντελεστή 2,5 για να μειωθεί ο χρόνος κατακόρυφης κίνησης και έναν παράγοντα επιβράδυνσης που ενώ είχε προβλεφθεί στον αρχικό σχεδιασμό του μοντέλου, δεν έλαβε ποτέ τιμή. Η μοντελοποίηση του MODFLOW/PATH3D ήταν επίσης εσφαλμένη. Ο εμπειρογνώμονας χρησιμοποίησε μια γεωλογία κατασκευασμένη σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, “προκατειλημμένη” προς μια υψηλότερη ταχύτητα κίνησης των υπόγειων υδάτων και επέλεξε ένα ενεργό πορώδες για να επιτευχθεί ο χρόνος κίνησης που ο ίδιος ήθελε. Προφανώς, όλοι αυτοί οι παράγοντες αλλοίωναν το χρόνο και το μέγεθος της ρύπανσης.

Εκτός από τα προβλήματα με τα επιμέρους μοντέλα, υπήρχαν προβλήματα που σχετίζονταν με τη σύνθεση αυτών. Για παράδειγμα, έγινε χρήση διαφορετικών τιμών για τον παράγοντα επιβράδυνσης, το πορώδες, και τις αναλογίες ανισοτροπίας- ακόμα και όταν υποτίθεται ότι αυτές οι τιμές αντιπροσώπευαν τον ίδιο όγκο εδάφους. Επίσης, τιμές πάχους του εδάφους δεν είχαν συμπεριληφθεί μεταξύ των τριών μοντέλων. Εν ολίγοις, αυτή η προσπάθεια μοντελοποίησης κατέρρευσε από τα πολλά προβλήματα και τις ανεξήγητες αποκλίσεις από τα δεδομένα του πεδίου και ήταν εξαιρετικά δύσκολο να βασιστεί η δίκη στα αποτελέσματα αυτών των μοντέλων. [27, 46]

Είσοδοι για την περίπτωση του Tucson.

Για τις τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαλείο για την περίπτωση του Tucson ισχύουν τα παρακάτω:

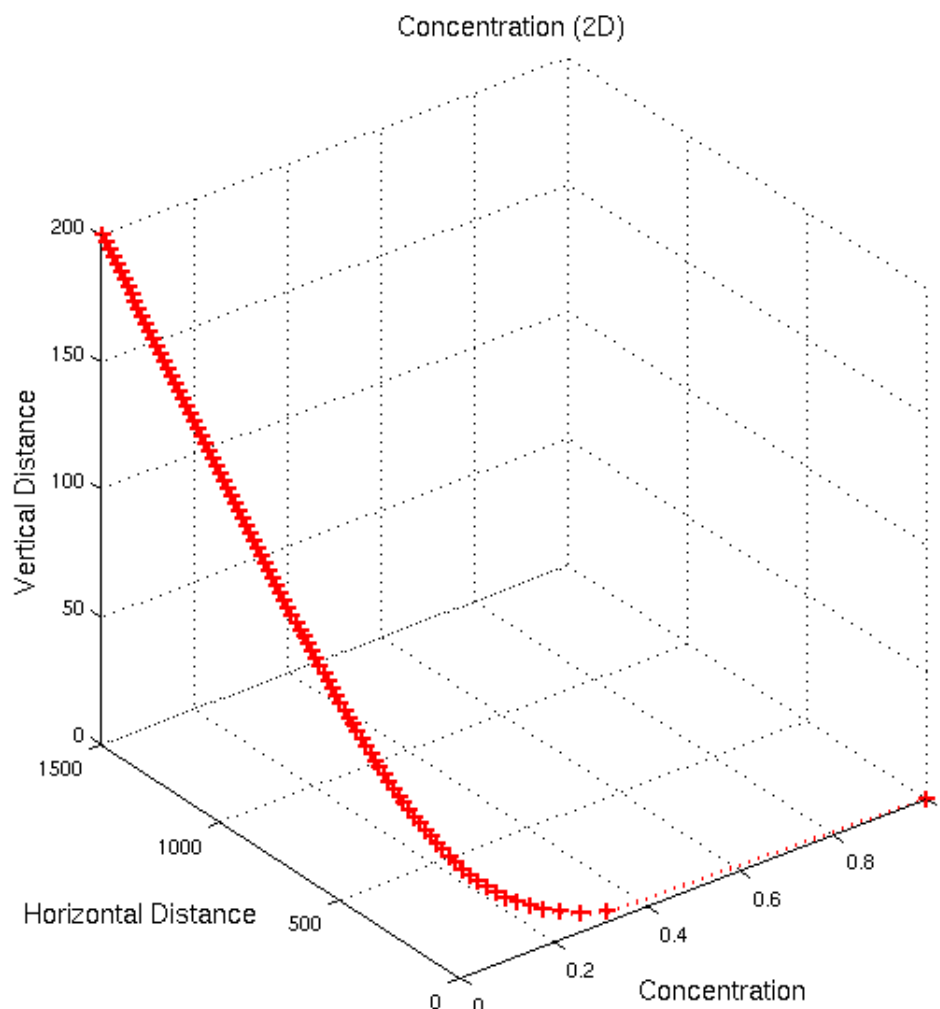
1. Για την ταχύτητα κίνησης του υπόγειου ύδατος δεν είχαμε απευθείας δεδομένα. Ωστόσο, είχαμε δεδομένα για την υδραυλική κλίση η οποία σύμφωνα με τα σχετικά έγγραφα είναι 0.0023. Επίσης, με βάση τα ίδια έγγραφα, η υδραυλική αγωγιμότητα στην περιοχή είναι της τάξης των 10^{-4} cm/s ενώ μια χαρακτηριστική τιμή για το πορώδες για τον τύπο του εδάφους στην περιοχή θεωρήθηκε το 0.225. Με βάση τα παραπάνω, η ταχύτητα προσδιορίστηκε περίπου στα $85 \cdot 10^{-5}$ m/d.
2. Ως ικανοποιητική απόσταση μελέτης στη διεύθυνση X θεωρήθηκαν τα 1500 m, ενώ
3. Ως ικανοποιητική τιμή για τη διεύθυνση Z θεωρήθηκαν τα 200 m.
4. Τέλος, έγινε μια υπόθεση για το μήκος της κηλίδας του DNAPL που τοποθετεί την τιμή αυτή στα 5 m.

3.2.2. Αποτελέσματα.

Για τις εισόδους που υπολογίσαμε (ελλείπει άλλων στοιχείων) για την περίπτωση του Tucson το υπολογιστικό εργαλείο μας επιστρέφει τα διαγράμματα που ακολουθούν. Σε κάθε περίπτωση, προκείμενου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα του εργαλείου μας, θα χρειαζόταν να έχουμε περισσότερη και άλλου τύπου πληροφορία.

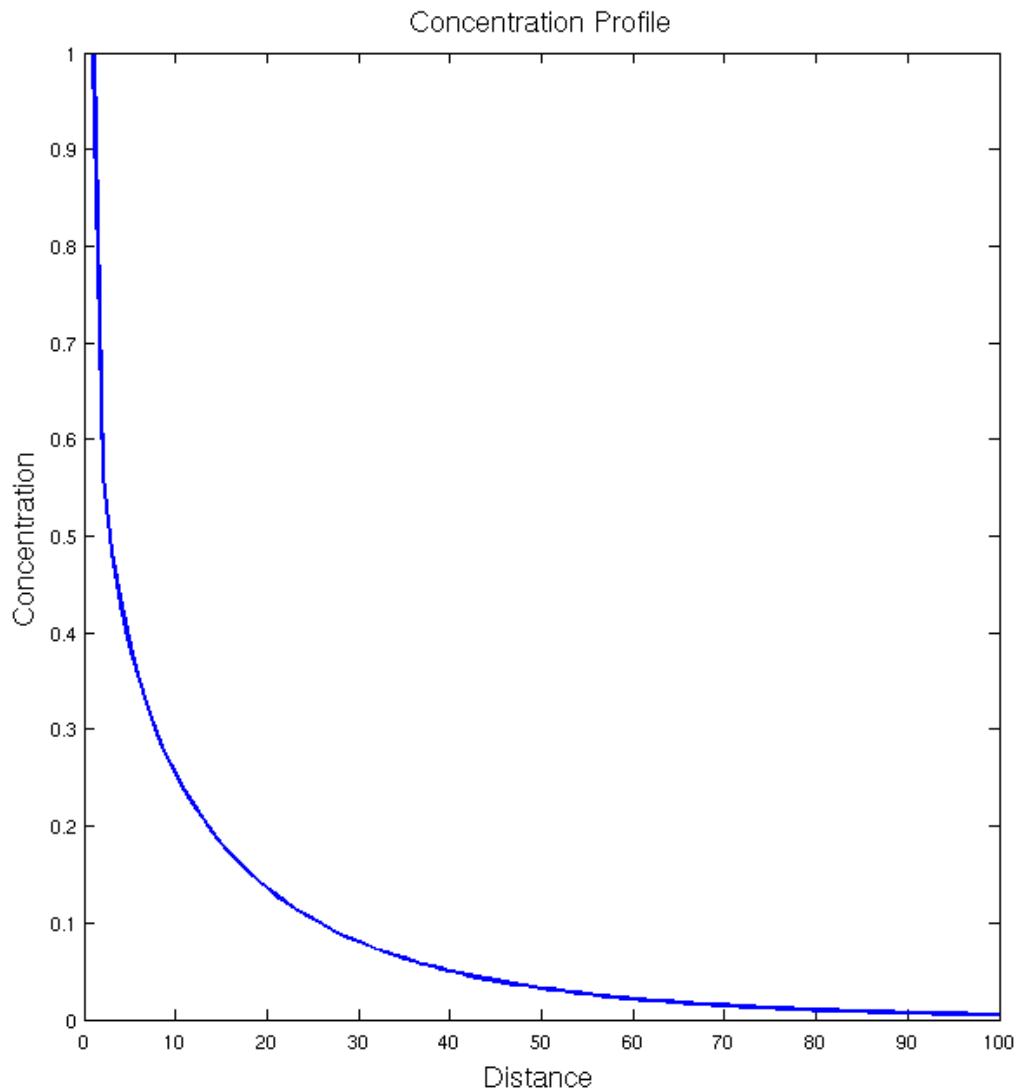
Συνολικά, (και για λόγους που θα εξηγηθούν και στη συνέχεια) για τα δεδομένα του Tucson δημιουργήθηκαν 17 διαγράμματα, ενώ είναι εμφανής (και ίσως αναμενόμενη) η σχετική ομοιότητα αυτών των διαγραμμάτων με των αντίστοιχων του 2ου Κεφαλαίου.

Στο διάγραμμα 3.2.1 έχουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης στο χώρο, κατά αντιστοιχία με το διάγραμμα του σχήματος 2.5.1. Εδώ, λόγω της χρήσης μεγαλύτερων οριζόντιων αποστάσεων και της μικρότερης ταχύτητας, παρατηρείται πιο ευκρινώς η μεταβολή της συγκέντρωσης στο τμήμα του διαγράμματος που αφορά το πρώτο 40% της ελάττωσής της.



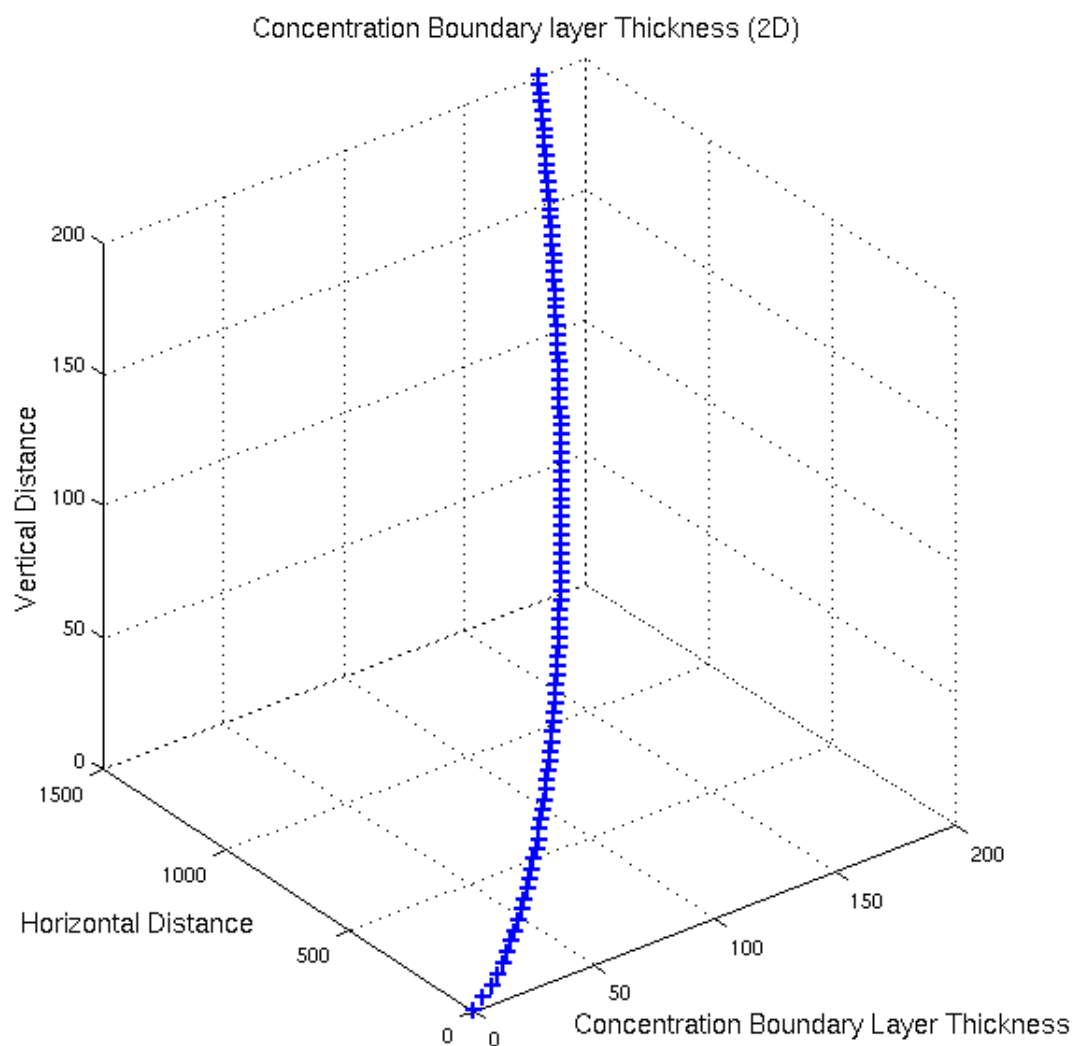
Σχήμα 3.2.1.: Μεταβολή της συγκέντρωσης στο χώρο.

Στο ποιοτικό διάγραμμα 3.2.2 βλέπουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης κατά τη διεύθυνση X (εκφρασμένη σε ποσοστό τοις εκατό). Η καμπύλη αυτή δεν διαφοροποιείται ουσιαστικά από την αντίστοιχη 2.5.2.



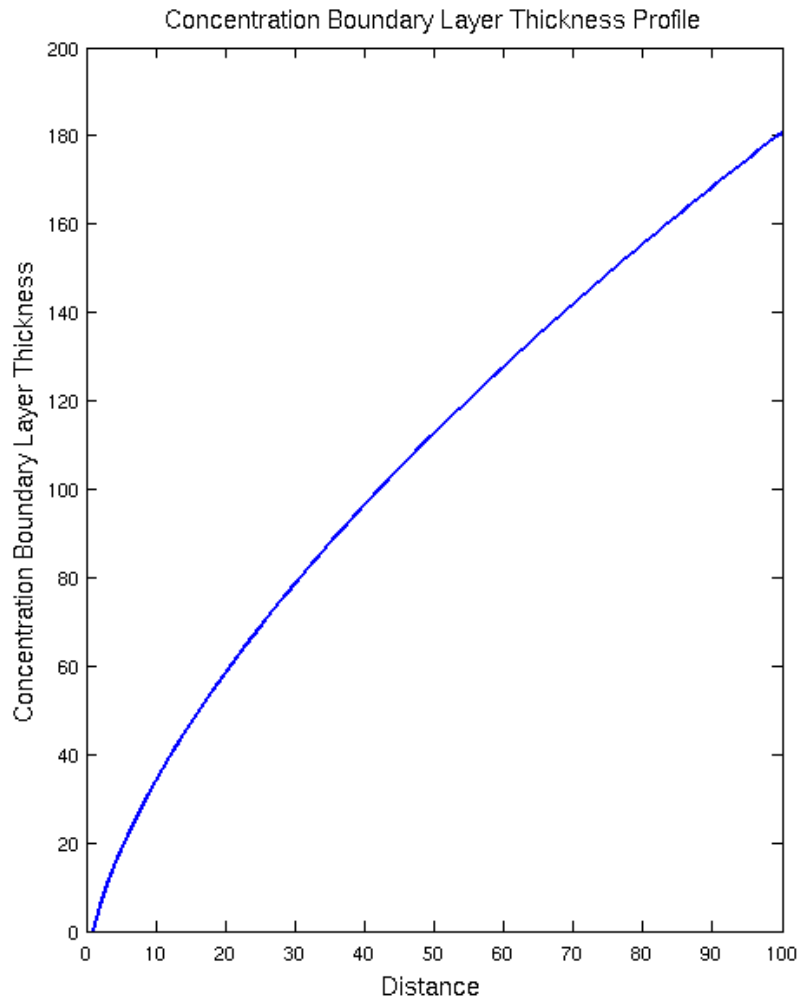
Σχήμα 3.2.2.: Προφίλ της συγκέντρωσης.

Οι δύο καμπύλες που ακολουθούν (3.2.3 και 3.2.4) αναπαριστούν τη μορφή και την έκταση του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος (3.2.3) και το προφίλ αυτού στη διεύθυνση της ροής (3.2.4). Δεν εντοπίζουμε ουσιαστικές διαφορές από τα αντίστοιχα διαγράμματα της παραγράφου 2.5. Βλέπουμε, βέβαια, και στα δύο παραπάνω σχήματα-συγκριτικά με αυτές της παραγράφου 2.5- τον τρόπο και το βαθμό με τον οποίο η αύξηση της απόστασης μελέτης, αυξάνει το πάχος του οριακού στρώματος (όπως άλλωστε προβλέπεται και από τα αντίστοιχα διαγράμματα και τη θεωρία).



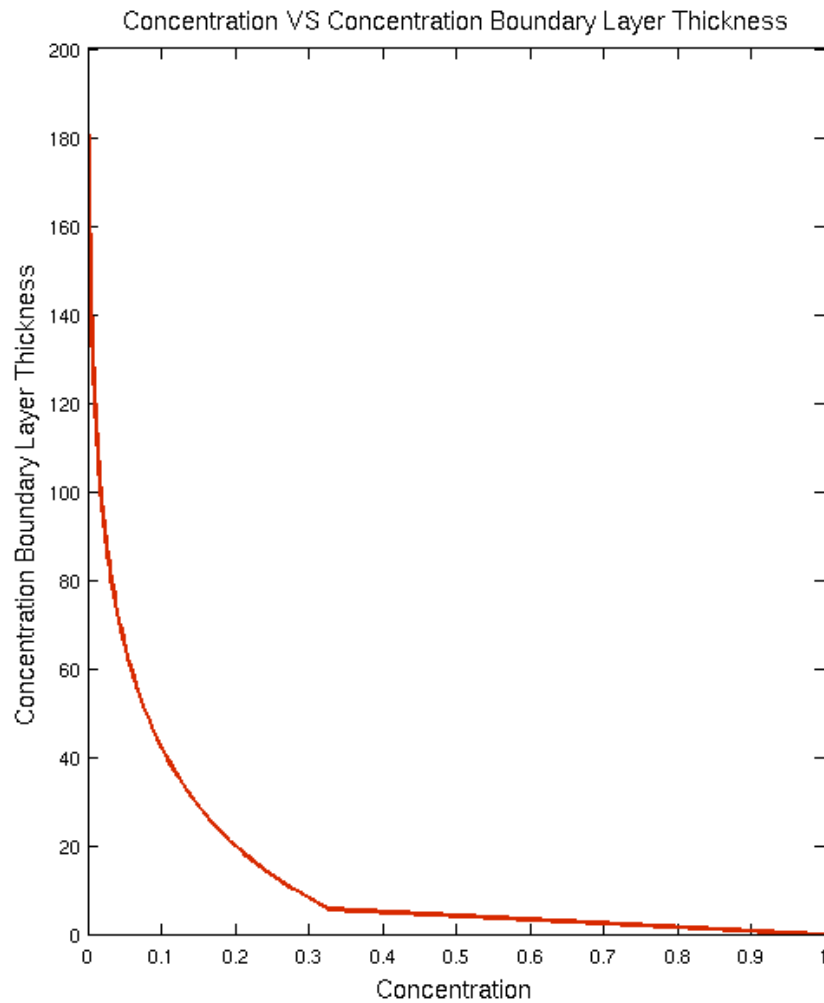
Σχήμα 3.2.3.: Το πάχος οριακού στρώματος συγκέντρωσης στο χώρο.

Τόσο εδώ, όσο και στην παράγραφο 2.5 το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης λαμβάνει τιμές τάξης μεγέθους δεκάδων μέτρων γεγονός που εγείρει κάποια ερωτηματικά σε σχέση με τη φυσική σημασία αυτού του αποτελέσματος, ωστόσο το ζήτημα αυτό παραμένει ανοιχτό προς περαιτέρω διερεύνηση. Λογικά, το οριακό στρώμα συγκέντρωσης αναπτύσσεται κατά τον τρόπο που περιγράφεται από τα διαγράμματα στα όρια όμως της κορεσμένης ζώνης και θεωρώντας πως η στρωματογραφία της περιοχής στο ύψος που αναπτύσσεται αυτό και για την περιοχή που εξετάζουμε παραμένει σχετικά αναλλοίωτη καθώς κινούμαστε προς την επιφάνεια.



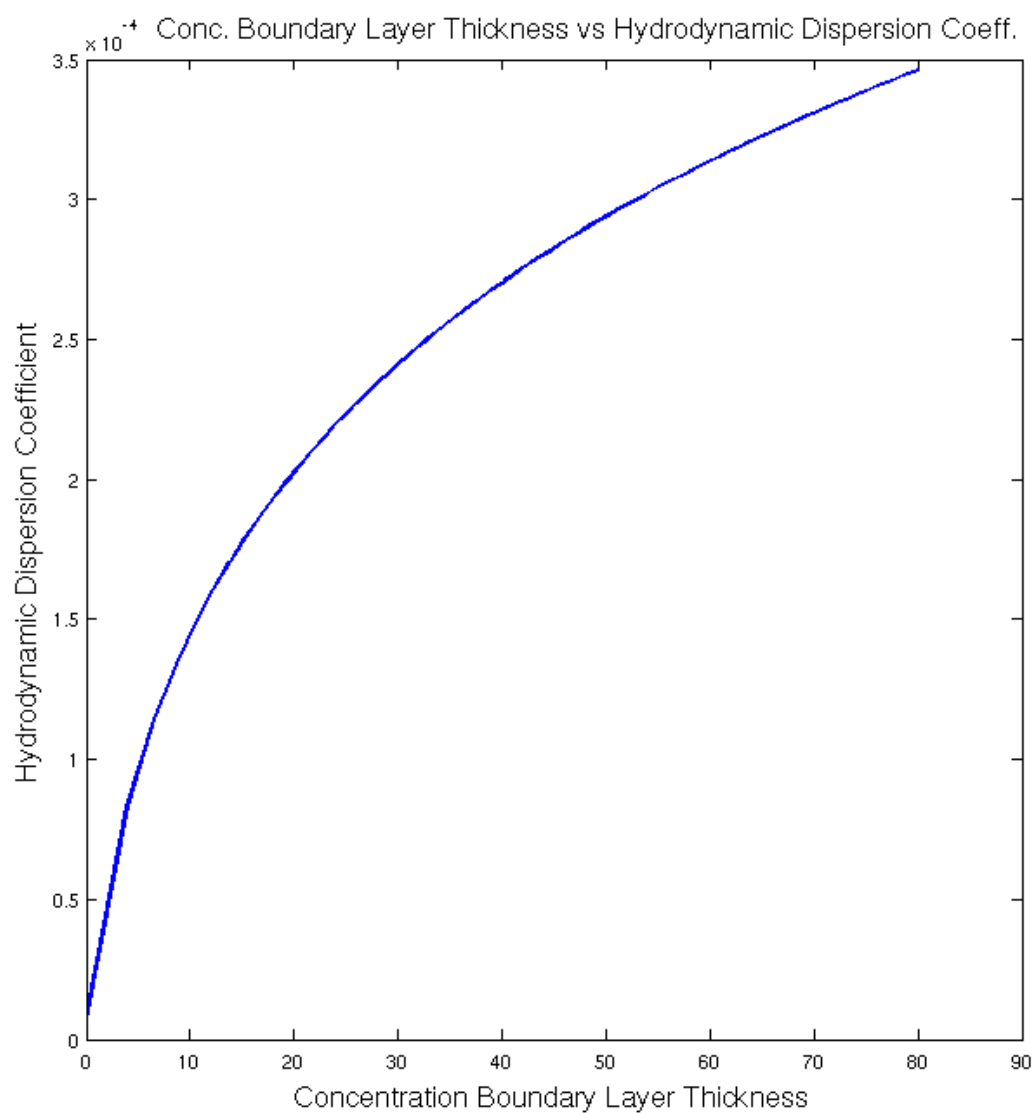
Σχήμα 3.2.4.: Το προφίλ του πάχους του οριακού στρώματος συγκέντρωσης.

Επίσης, σε αυτή την παράγραφο, όπως βλέπουμε στο σχήμα 3.2.5 που ακολουθεί- αλλά και στην 2.5.5- βλέπουμε πως περίπου το 75% του πάχους του οριακού στρώματος συγκέντρωσης αφορά συγκέντρωση που αντιστοιχεί περίπου στο 20% της αρχικής. Το ποσό αυτό δεν μπορεί μεν να θεωρείται αμελητέο (καθώς μιλάμε για NAPLs) ωστόσο είναι μια ένδειξη πως από ένα σημείο και έπειτα και για ένα ύψος και πάνω (και ανάλογα με τον τύπο της ροής στο πορώδες μέσο) μπορεί- και υπό την κυριαρχία άλλων φαινομένων- να έχουμε πρακτικά ακόμα μικρότερη συγκέντρωση από αυτή.

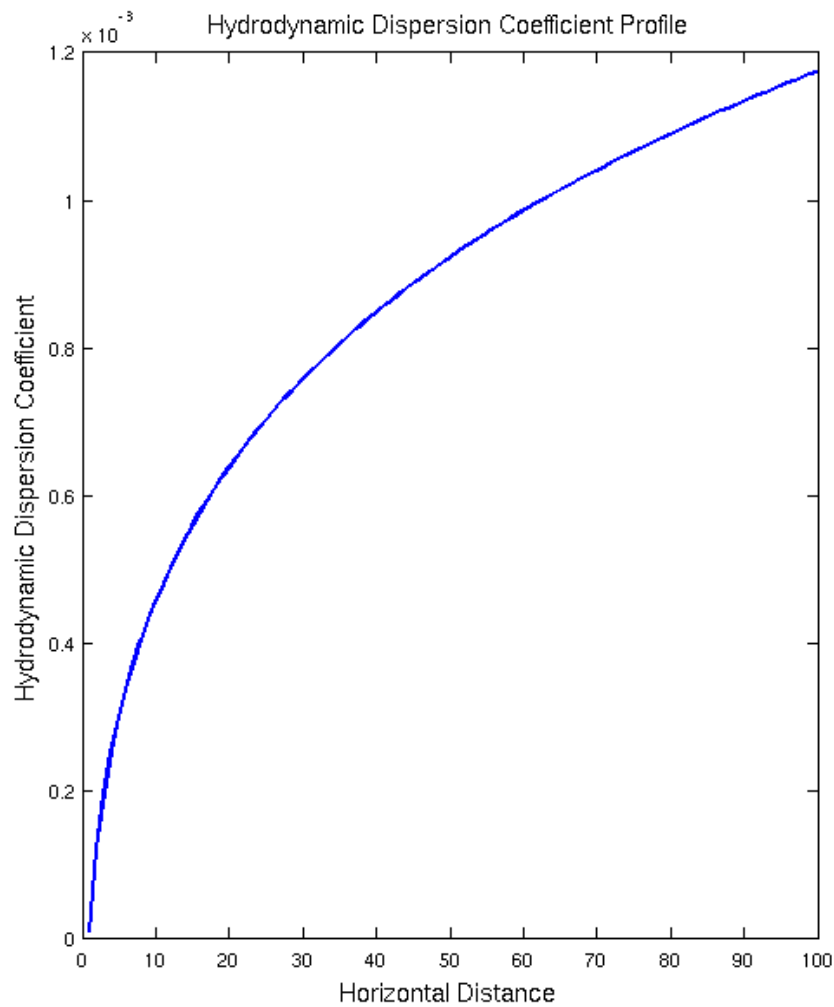


Σχήμα 3.2.5.: Μεταβολή του πάχους οριακού στρώματος συγκέντρωσης με τη συγκέντρωση.

Οι καμπύλες 3.2.6-3.2.7 που ακολουθούν και αφορούν τον εγκάρσιο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς δεν διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς τη μορφή τους από τις αντίστοιχες της παραγράφου 2.5. Αυτό που αλλάζει είναι η τάξη μεγέθους του συντελεστή, γεγονός που οφείλεται στην ελάττωση της ταχύτητας, παρόλη την αύξηση της απόστασης μελέτης.

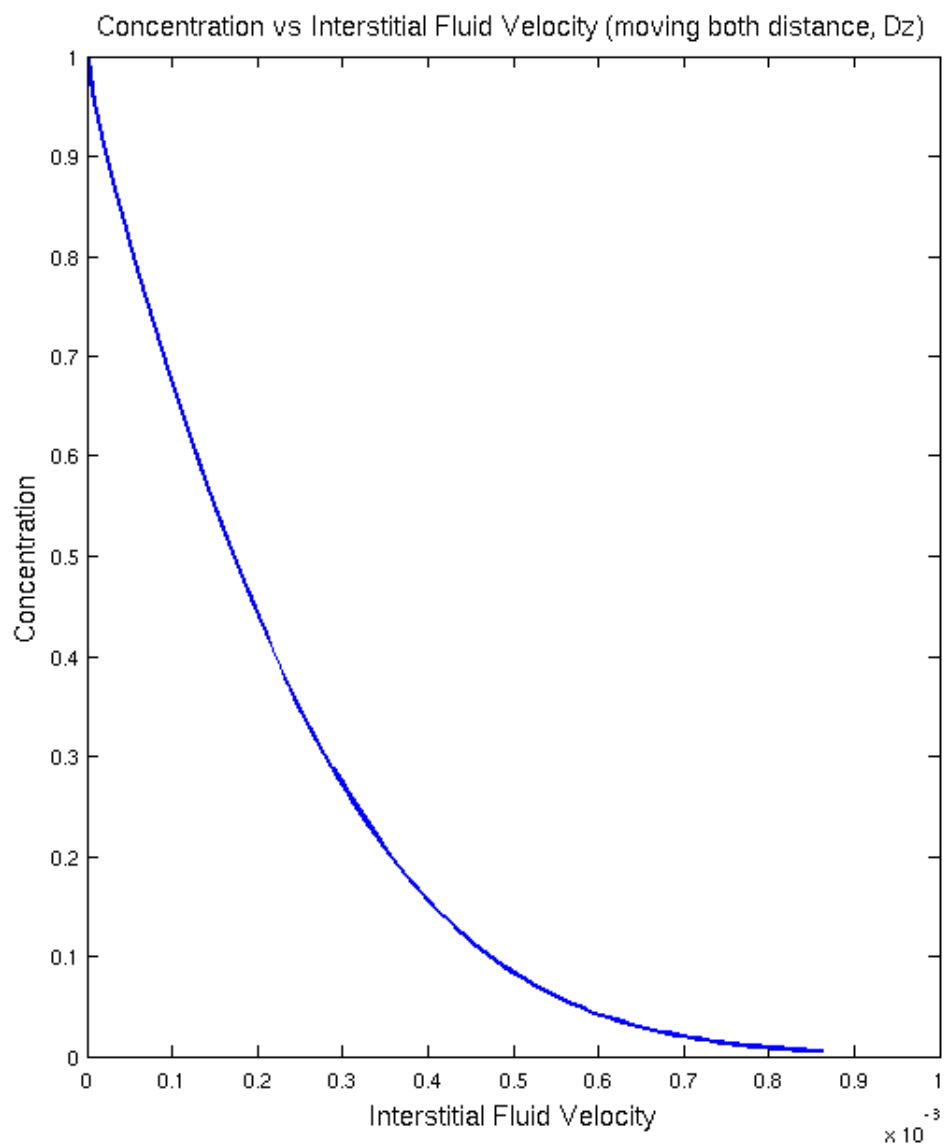


Σχήμα 3.2.6.: Η μεταβολή του πάχους οριακού στρώματος συγκέντρωσης με το συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς.

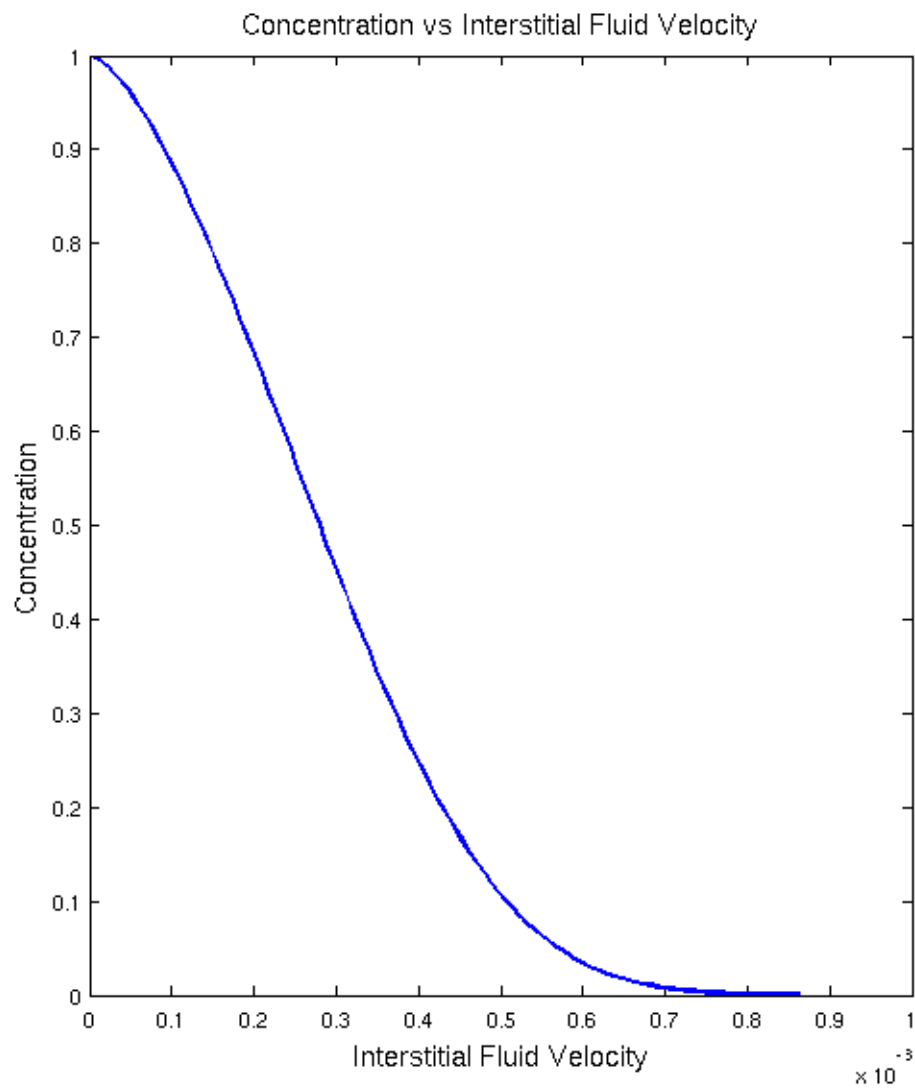


Σχήμα 3.2.7.: Το προφίλ του εγκάρσιου συνλεστή υδροδυναμικής διασποράς.

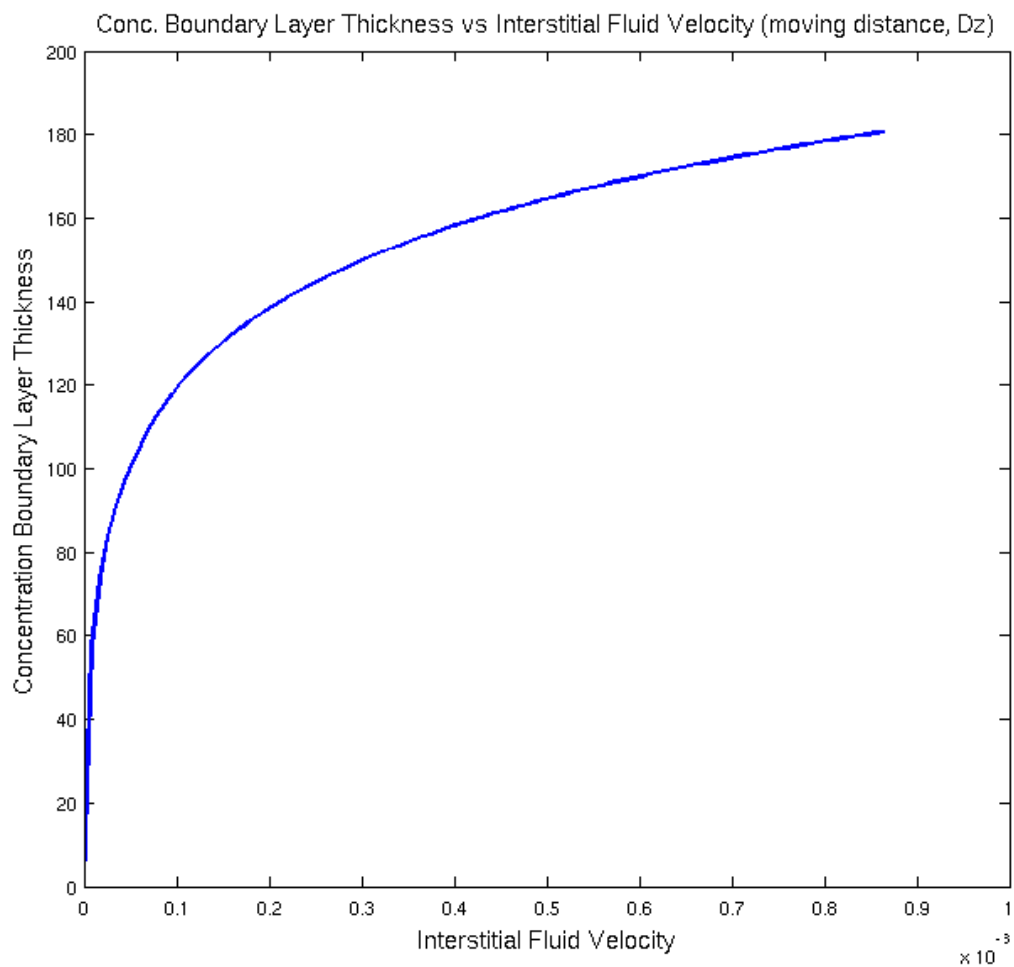
Στις ακόλουθες τρεις γραφικές παραστάσεις (3.2.8-3.2.10) έχουμε το ίδιο ζήτημα που εξετάσαμε και στην παράγραφο 2.5 στα αντίστοιχα διαγράμματα. Ως προς τη μορφή τους, οι καμπύλες που δημιουργούνται δεν έχουν κάποια αξιοσημείωτη διαφορά · πλην όμως, η τάξη μεγέθους είναι επαρκώς διαφορετική.



Σχήμα 3.2.8.: Η μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς μάζας με την ταχύτητα (για μεταβαλλόμενο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς και απόσταση στη διεύθυνση της ροής).

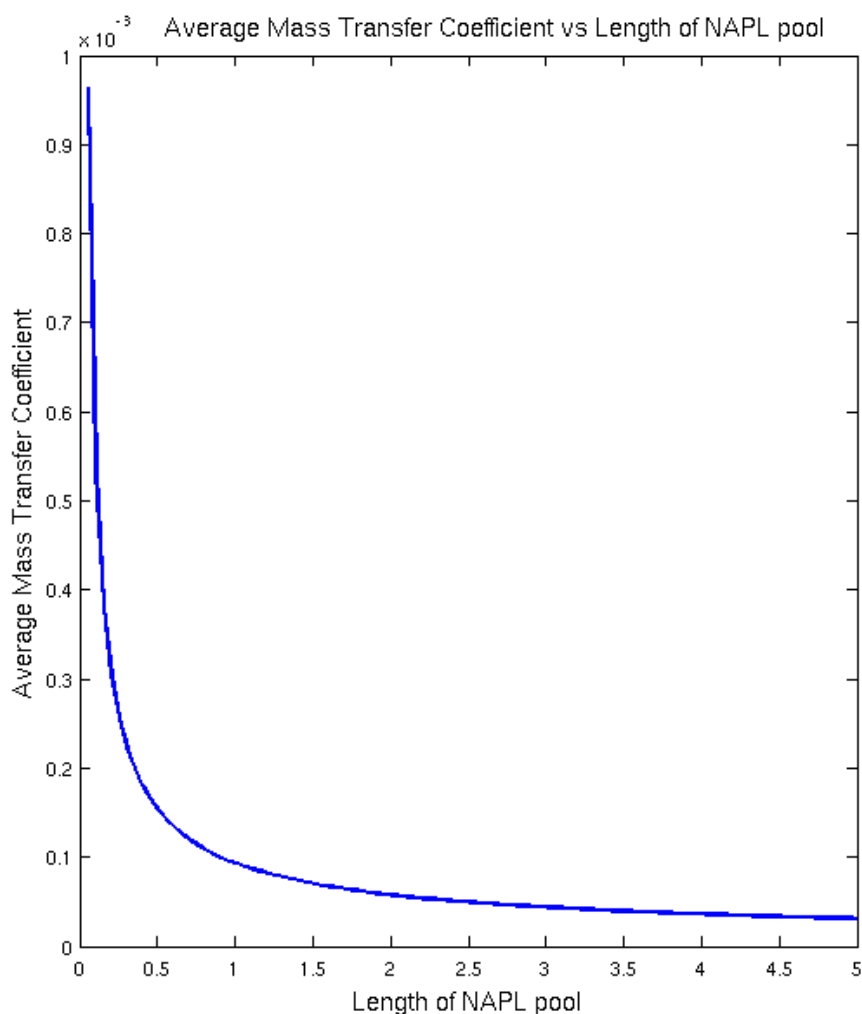


Σχήμα 3.2.9.: Μεταβολή της συγκέντρωσης με την ταχύτητα.



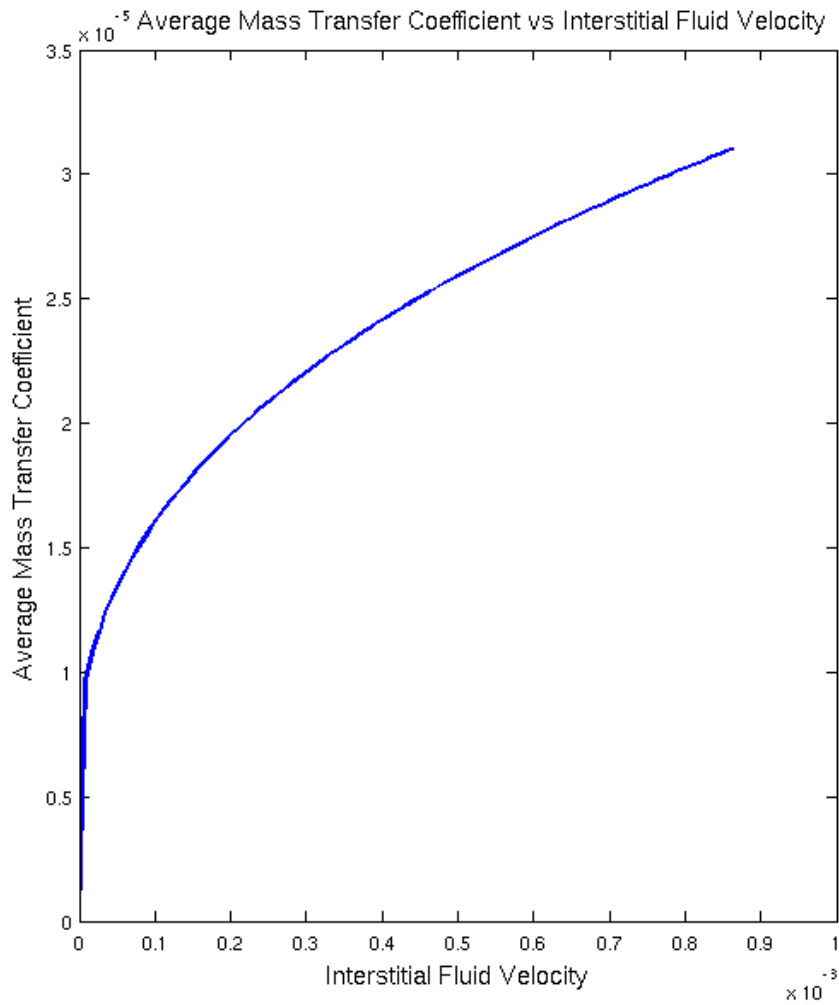
Σχήμα 3.2.10.: Μεταβολή του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος με την ταχύτητα (για μεταβαλλόμενο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς και απόσταση στη διεύθυνση της ροής).

Όμοια με τα περισσότερα διαγράμματα αυτής της παραγράφου, έτσι και τα επόμενα δύο (3.2.11, 3.2.12), ως προς τη μορφή τους, δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφοροποιήσεις.



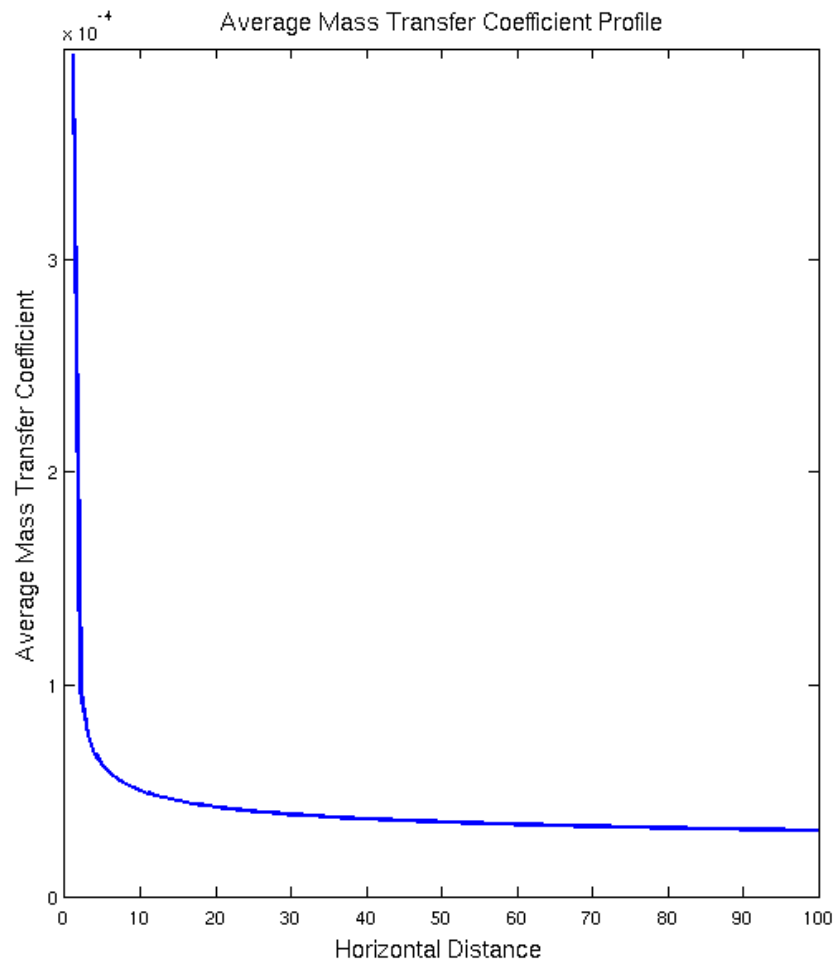
Σχήμα 3.2.11.: Η μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς μάζας με το μήκος της κηλίδας ρύπου.

Το γεγονός πως οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των διαγραμμάτων αυτής της παραγράφου με της παραγράφου 2.5 είναι αμελητέες ως προς τη μορφή, μας πληροφορεί για την “αντοχή” των εξισώσεων στις οποίες βασίζεται το εργαλείο μας σε μεταβολές μιας με δύο τάξεις μεγέθους σε δύο εκ των βασικότερων εισόδων του εργαλείου (απόσταση στη διεύθυνση της ροής και ταχύτητα κίνησης των υπογείων υδάτων). Αυτό έχει μια σημασία σε σχέση με την πιθανή “καθολικότητα” του εργαλείου για διάφορες περιπτώσεις στο πεδίο- αν θεωρήσουμε τα αποτελέσματά μας ικανοποιητικά για μια πραγμάτευση σε ένα τέτοιο επίπεδο.



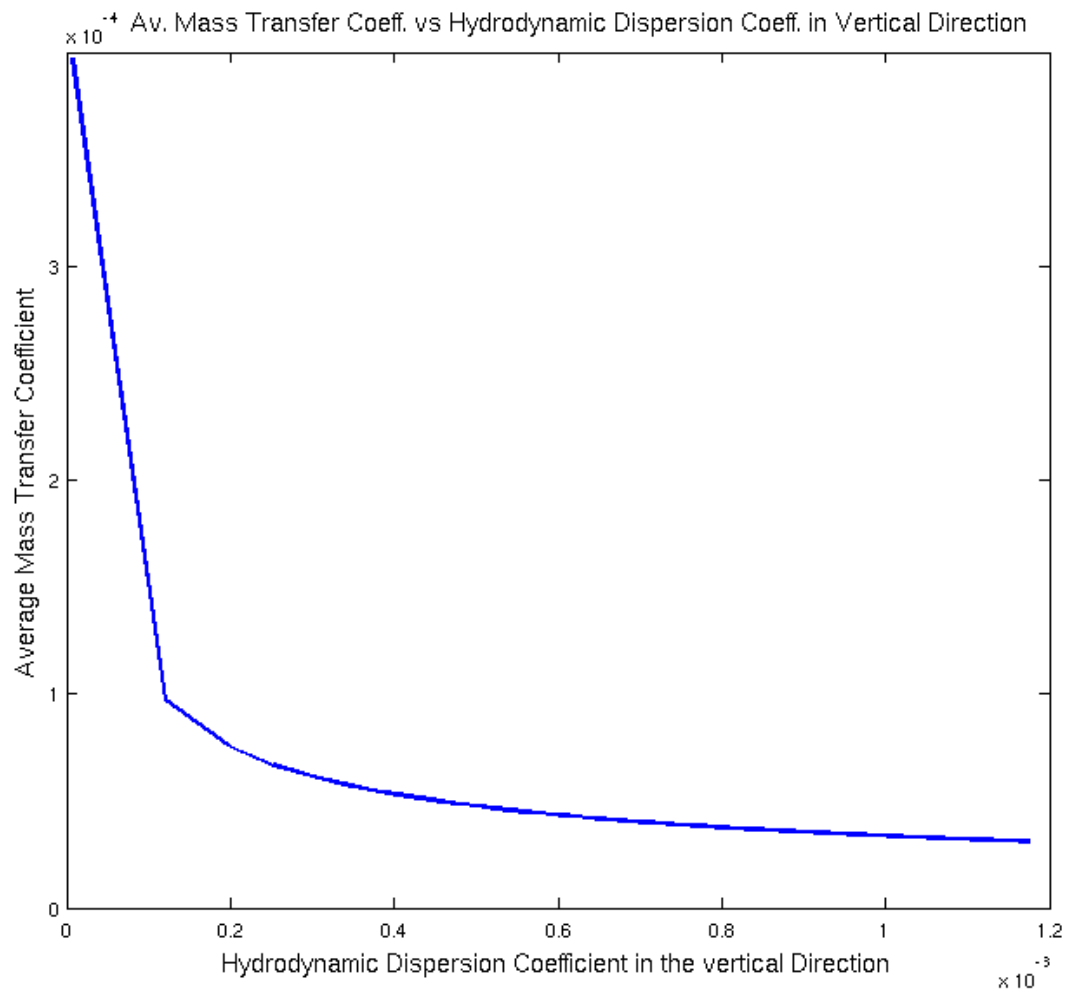
Σχήμα 3.2.12.: Μεταβολή του μέσου συντελεστή μεταφοράς μάζας με την ταχύτητα.

Λόγω της χαμηλής ταχύτητας του υπόγειου ύδατος στην περίπτωση του Tucson, έγινε εφικτή η κατασκευή περισσότερων διαγραμμάτων για μια προσεκτικότερη συσχέτιση των υπό εξέταση μεγεθών και έτσι προκύπτουν οι ακόλουθες καμπύλες.



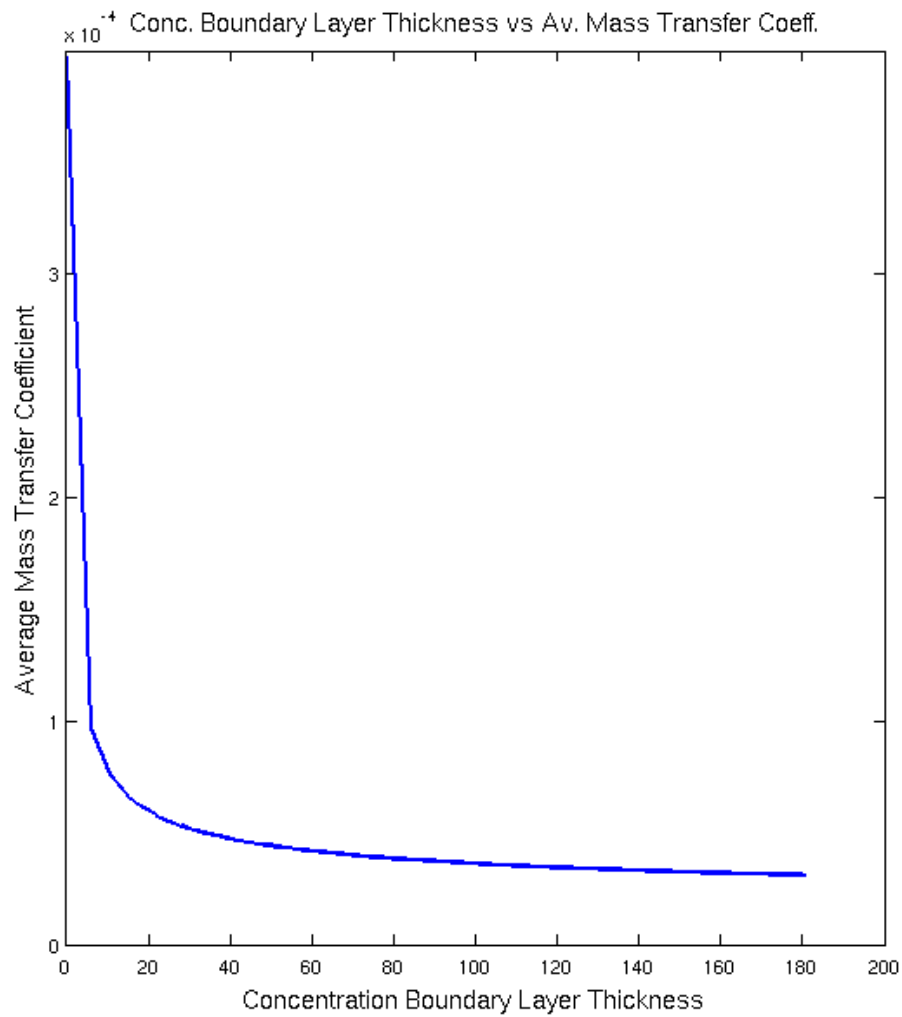
Σχήμα 3.2.13.: Το προφίλ του συντελεστή μεταφοράς μάζας.

Στο διάγραμμα του σχήματος 3.2.13 έχουμε το προφίλ του χρονικά ανεξάρτητου συντελεστή μεταφοράς μάζας κατά τη διεύθυνση της ροής. Παρατηρούμε πως ακολουθεί τη μορφή του σχήματος 3.2.2, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση του εγκάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς με την αύξηση της απόστασης. Η σχέση του συντελεστή μεταφοράς μάζας με τον εγκάρσιο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς ακολουθεί στο επόμενο σχήμα (3.2.14).



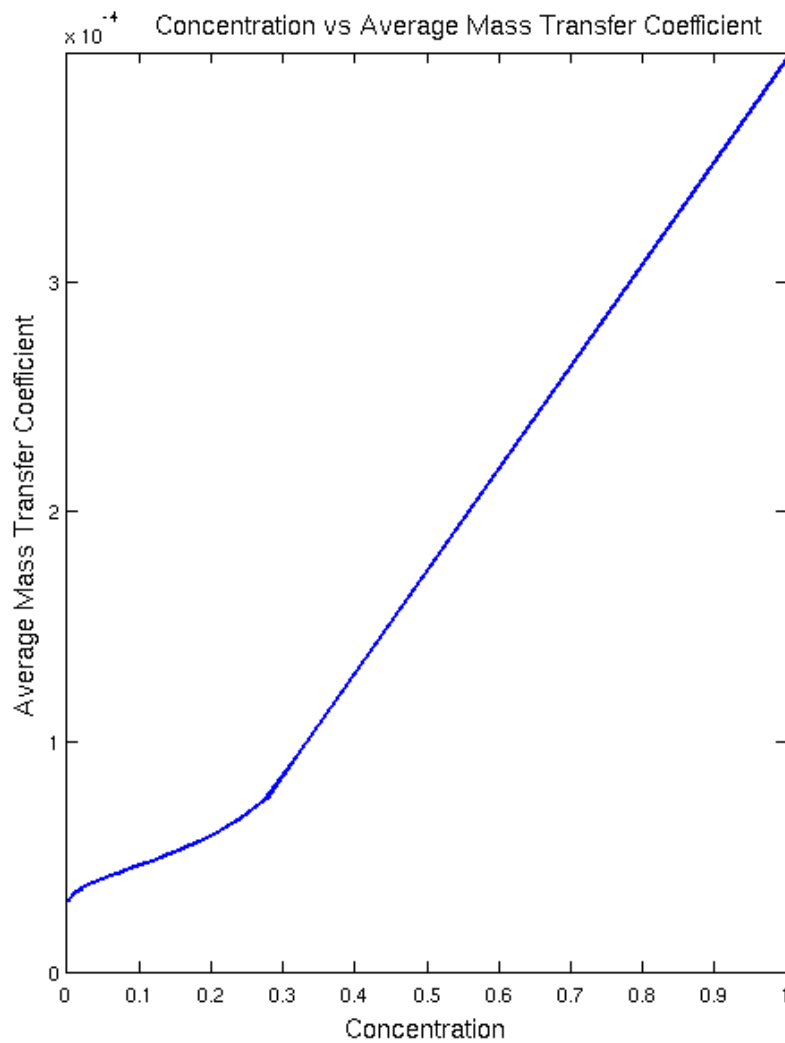
Σχήμα 3.2.14.: Η μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς μάζας με τον εγχάρσιο συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς.

Όπως αναμένεται από τη μορφή των εξισώσεων (2.3.13) και (2.3.14) τα δύο αυτά μεγέθη είναι αντιστρόφως ανάλογα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το σχήμα 3.2.15 που ακολουθεί.



Σχήμα 3.2.15.: Η μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς μάζας με το πάχος συγκέντρωσης του οριακού στρώματος.

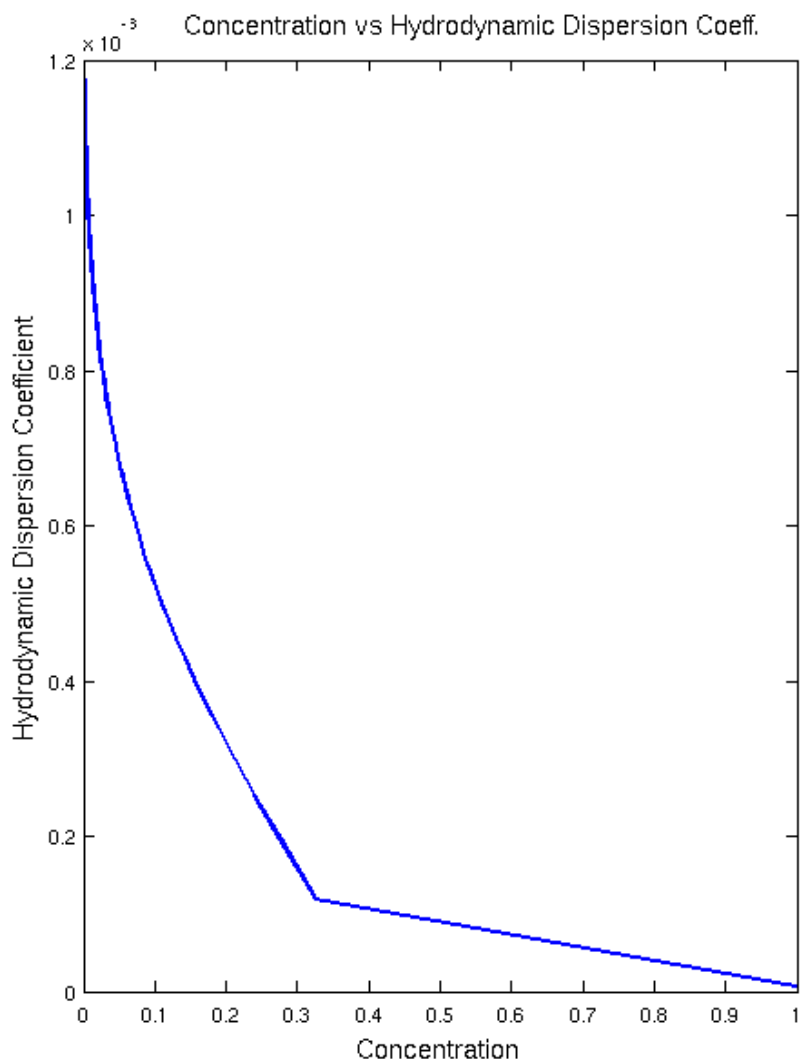
Η φυσική σημασία αυτού του αποτελέσματος βασίζεται στην ίδια τη φύση του συντελεστή μεταφοράς μάζας ως εκφραστή της αντίστασης μεταφοράς μάζας η οποία μειώνεται καθώς μειώνεται η βαθμίδα της συγκέντρωσης κατά την αύξηση του πάχους του οριακού στρώματος της συγκέντρωσης (βλ. και παρακάτω σχήμα 3.2.16).



Σχήμα 3.2.16.: Η μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς μάζας με τη συγκέντρωση.

Στο διάγραμμα του σχήματος 3.2.16 παρατηρούμε τη μείωση του συντελεστή μεταφοράς μάζας με τη μείωση της συγκέντρωσης, πράγμα λογικά αναμενόμενο από τις εξισώσεις που τα περιγράφουν και επίσης αναμενόμενο αν σκεφτούμε πως η μείωση της βαθμίδας συγκέντρωσης, “δυσκολεύει” τη μεταφορά μάζας κάτι το οποίο περιγράφεται από την μείωση του συντελεστή.

Τέλος, έχουμε το διάγραμμα συσχέτισης του εγκάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς με τη συγκέντρωση (3.2.17) στο οποίο παρατηρούμε την αναμενόμενη από την εξίσωση (2.3.7) αντιστρόφως ανάλογη σχέση τους.



Σχήμα 3.2.17.: Η μεταβολή του εγκάρσιου συνλεστή υδροδυναμικής διασποράς με τη συγκέντρωση.

Σχετικά με τα αποτελέσματα, χρειάζεται να σημειωθεί πως δεν προσφέρεται τελικά η δυνατότητα ελέγχου της απόδοσης του μοντέλου μας συγκριτικά με τις πραγματικές μετρήσεις στο Tucson, καθώς οι αρμόδιοι φορείς για την αποκατάσταση της περιοχής δεν διαθέτουν στο κοινό τέτοιας ποσότητας και ποιότητας πληροφορία. Η αποκλίσεις, ωστόσο, από το σενάριο του κεφαλαίου 2 σε επίπεδο εισόδων, μας οδηγούν στο συμπέρασμα πως το εργαλείο μας θα έχει εν γένει μια τέτοια συμπεριφορά σε πραγματικές περιπτώσεις.

4. Συμπεράσματα.

Η προσέγγισή μας αποτελεί μια ειλικρινή προσπάθεια συμβολής στην κατεύθυνση κατανόησης και αντιμετώπισης ενός φλέγοντος προβλήματος- αυτό της ρύπανσης υπόγειων υδρογεωλογικών σχηματισμών από NAPLs. Στην κατεύθυνση αυτή, βάσει ορισμένων αναλυτικών εκφράσεων, αναπτύξαμε ένα υπολογιστικό εργαλείο για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης, του συντελεστή μεταφοράς μάζας και του πάχους οριακού στρώματος συγκέντρωσης, η εφαρμογή του οποίου μας οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

A. Θεωρητικές διαπιστώσεις:

- Το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης και του εγκάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς- αλλά και με την αύξηση της ταχύτητας, στο βαθμό που ο εγκάρσιος συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς είναι συνάρτηση αυτής (στην περίπτωση που παραμένει σχετικά σταθερός, η αύξηση της ταχύτητας σημαίνει και μείωση του πάχους συγκέντρωσης οριακού στρώματος). Ωστόσο, για μια αποτελεσματικότερη χρήση του πάχους οριακού στρώματος συγκέντρωσης σε προβλήματα τάξης μεγέθους πεδίου, απαιτείται μια προσεκτικότερη και βαθύτερη διερεύνηση του ζητήματος για να εξακριβωθεί η συμπεριφορά αυτού.
- Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι ανάλογος της ταχύτητας, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογος του εγκάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς και του μήκους της διεπιφάνειας της κηλίδας του NAPL.
- Η συγκέντρωση μειώνεται ταχύτατα στη διεύθυνση της ροής (ωστόσο, το γεγονός αυτό δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να είναι καθησυχαστικό μιας και για τα NAPLs τα όρια συγκέντρωσης για κατάλληλο προς χρήση νερό είναι εξαιρετικά χαμηλά).
- Για μεγάλης κλίμακας μελέτες, η μεταβολή του εγκάρσιου συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς φαίνεται να είναι τέτοια που πιθανότατα δεν μπορεί να προσεγγίζεται ως σταθερά.

B. Ως προς το υπολογιστικό εργαλείο:

- Το εργαλείο (στην παρούσα μορφή του) φαίνεται να συμπεριφέρεται καλύτερα για χαμηλές τιμές ταχύτητας ροής.
- Μπορούν να αντληθούν κάποιες πρώτες εκτιμήσεις για τα εξεταζόμενα μεγέθη σε επίπεδο πεδίου (παρόλο που προς το παρόν δεν έχει υπάρξει η δυνατότητα απευθείας αντιπαράθεσης με μετρήσεις από το πεδίο).

- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητική ακρίβεια σε επίπεδο εργαστηρίου-πειραματικών διατάξεων (σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Chrysikopoulos et al., 2003 [43]).
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί συμπληρωματικά σε επίπεδο διδασκαλίας για την καλύτερη κατανόηση των διάφορων “εμπλεκόμενων” εννοιών και του τρόπου με τον οποίο συσχετίζονται μεταξύ τους τα διάφορα μεγέθη, καθώς και για μια πρακτική κατανόηση της διαφοροποίησης αναλυτικών και αριθμητικών λύσεων- μεθόδων- προσεγγίσεων.

Τέλος, το υπολογιστικό εργαλείο που παράχθηκε- παρά τις όποιες αδυναμίες του- μπορεί να αποτελέσει μια πρώτη βάση για ένα πιο ολοκληρωμένο εργαλείο (είναι, άλλωστε, ανοιχτό προς επεξεργασία) και ένας μελλοντικός εμπλουτισμός του μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα ένα καλό εργαλείο γρήγορων και ικανοποιητικών- κατά περίπτωση εφαρμογής- υπολογισμών.

Βιβλιογραφία

- [1] Καρατζάς Π. Γεώργιος , Ροή Υπογείων Υδάτων και Μεταφορά Ρύπων, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.
- [2] Κουμούτσος Ν., Φαινόμενα Μεταφοράς.
- [3] Μανιάτης, Γ. Μοντελοποίηση της ακόρεστης ζώνης με έμφαση στη χρήση αναλυτικών λύσεων. Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2011.
- [4] Schlichting, H.; Dr. Mayes, K. & Gersten, K. Grenzschicht-Theorie Boundary-layer theory , Berlin :, New York :Springer, c2000.
- [5] Welty, J. R.; Wicks, C. E. & Wilson, R. E. Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer, New York :Wiley, c1984.
- [6] Sun, N.-Z. Mathematical modeling of groundwater pollution , New York :Springer-Verlag, 1995.
- [7] Cheng, C.-m. & Bennett, G. D. Applied contaminant transport modeling : theory and practice, New York :Van Nostrand Reinhold, c1995.
- [8] Logan, J. D. Transport modeling in hydrogeochemical systems , New York :Springer, 2001.
- [9] Wesselingh, J. A. & Krishna, R. Mass transfer, New York :E. Horwood, 1990.
- [10] Muskat, M. The flow of homogeneous fluids through porous media, Boston :International Human Resources Development Corporation, 1982.
- [11] Todd, D. K. & Mays, L. W. Groundwater hydrology, Hoboken, NJ :Wiley, c2005.
- [12] Anderson, M. P. & Woessner, W. W. Applied groundwater modeling : simulation of flow and advective transport, San Diego :Academic Press, 1992.
- [13] Bear, J. & Cheng., A. H.-D. Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport, Dordrecht :Springer Science+Business Media B.V., 2010.
- [14] Chrysikopoulos, C. V. Notes and Exercises in Engineering Applied Mathematics July, 2002.
- [15] EPA, DNAPL Site Characterization US EPA, September, 1994.
- [16] EPA, DNAPL and LNAPL Distributions in Soils; Experimental and Modeling Studies October, 1997.

-
- [17] Luthy et al. Remediating Tar- Contaminated Soils at Manufactured Gas Plant Sites Environmental Science and Technology, American Chemical Society, 1994, Vol. 28.
- [18] Mukherji, S.; Peters, C. A.; Walter J. Mass Transfer of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Complex DNAPL Mixtures Environmental Science and Technology, American Chemical Society, 1997, 31.
- [19] Charles M. Denton, E. & Sklash, M. G. Contaminant Fate and Transport in the Courtroom 5 Contaminated Soils- Modeling, 81-118.
- [20] Drews, A. Grundlagen der Membranprozesse 2 Membranverfahren in der industriellen und kommunalen Abwassertechnik, Technische Universität Berlin.
- [21] Bott, A. W. Mass Transport Current Separations, 1996, 14.
- [22] Newell, C. J.; Bowers, R. L. & Rifai, H. S. Impact of Non-Aqueous Phase Liquids (NAPLS) on Groundwater Remediation 1994.
- [23] Huling, S. G. & Weaver, J. W. Dense Nonaqueous Phase Liquids Ground Water Issue, Technology Innovation Office Office of Solid Waste and Emergency Response/ Superfund Technology Support Center for Ground Water, 1991.
- [24] Stefanescu, D. M. Macro- Mass Transport 4 Science and Engineering of Casting Solidification , 2009.
- [25] Anderson, M. R.; Johnson, R. L. & Pankow, J. F. Dissolution of Dense Chlorinated Solvents into Groundwater. Dissolution from a Well- Defined Residual Source Ground Water, 1992, 30.
- [26] EPA, TIAA Final Focused Feasibility Study (Area B and West-Cap) US EPA, 2008.
- [27] EPA, TIAA Superfund Site, Area A&B Groundwater OU - Record of Decision Amendment US EPA, 2004.
- [28] Young, A. D. Boundary layers, Oxford :BSP Professional Books, 1989.
- [29] Treybal, R. E. Mass-transfer operations, New York :McGraw-Hill, c1980, 1915.
- [30] Fetter, C. W. Applied Hydrogeology, Columbus :Merrill Pub. Co., c1988, 1942.
- [31] Fetter, C. W. Contaminant Hydrogeology, Upper Saddle River, NJ :Prentice Hall, 1999, 1942.
- [32] Todd, D. K. Groundwater Hydrology, New York :Wiley, c1980, 1923.
- [33] Alves, M.; Delgado, J. & de Carvalho, J. G. Mass transfer from cylinders and plane surfaces buried in packed beds in alignment with the flow direction Chemical Engineering Science, ELSEVIER, 2006, 61, 1174 - 1183.
- [34] Soga, K.; Page, J. & Illangasekare, T. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach Journal of Hazardous Materials, ELSEVIER, 2004, 110, 13-27.

-
- [35] Chu, M.; Kitanidis, P. & McCarty, P. Dependence of lumped mass transfer coefficient on scale and reactions kinetics for biologically enhanced NAPL dissolution *Advances in Water Resources*, ELSEVIER, 2007, 30, 1618-1629.
- [36] Anderson, M. R.; Johnson, R. L. & Pankow, J. F. *Dissolution of Dense Chlorinated Solvents into Groundwater. Modeling Contaminant Plumes from Fingers and Pools of Solvent* Environmental Science and Technology, American Chemical Society, 1992, 26, 901-908.
- [37] Khachikian, C. & Harmon, T. C. *Nonaqueous Phase Liquid Dissolution in Porous Media: Current State of Knowledge and Research Needs* Transport in Porous Media, Kluwer Academic Publishers, 2000, 38, 3-28.
- [38] Leij, F. J. & Genuchten, M. T. V. *Analytical Modeling of Nonaqueous Phase Liquid Dissolution with Green's Functions* Transport in Porous Media, 2000, 38, 141-166.
- [39] Christ, J. A.; Ramsburg, C. A.; Pennell, K. D. & , L. M. A. Predicting DNAPL mass discharge from pool-dominated source zones *Journal of Contaminant Hydrology*, ELSEVIER, 2010, 114, 18-34.
- [40] Fyrrillas, M. M. *Advection–dispersion mass transport associated with a non-aqueous-phase liquid pool* Journal of Fluid Mechanics, Cambridge University Press, 2000, 413, 49-63.
- [41] Mandle, R. J. *Groundwater Modeling Guidance* Groundwater Modeling Guidance , Michigan Department of Environmental Quality, 2002.
- [42] Müller, P.; Kovářová, M. & Sedláčková, I. Contamination of soils and groundwater by petroleum hydrocarbons and volatile organic compounds – Case study: ELSLAV BRNO *Bulletin of Geosciences*, Czech Geological Survey, 2003, 78, 225-239.
- [43] Chrysikopoulos, C. V.; Hsuan, P. Y.; Fyrrillas, M. M. & Lee, K. Y. Mass transfer coefficient and concentration boundary layer thickness for a dissolving NAPL pool in porous media. *J. Hazard. Mater.*, 2003, 97, 245-55.
- [44] Lee, K. Y. & Chrysikopoulos, C. V. Dissolution of a well-defined trichloroethylene pool in saturated porous media: experimental results and model simulations. *Water Res.*, 2002, 36, 3911-8.
- [45] Chrysikopoulos, C. V. *Nonaqueous Phase Liquid Dissolution in Subsurface Formations* Handbook of Environmental Chemistry, Handbook of Environmental Chemistry, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 5 Part F Vol. 3, 97-132.
- [46] EPA Tucson International Airport Area Superfund Site US EPA, 2010.
- [47] Council, T. I. T. & A. R. *Integrated DNAPL Site Strategy*, 2011.
- [48] Theis, C.V., 1935. The relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using groundwater storage, *Am. Geophys. Union Trans.*, vol. 16, pp. 519-524.

-
- [49] Jacob, C.E., 1950. Flow of groundwater. In: Rouse, H. (Ed.), Engineering Hydraulics. John Wiley, New York, pp. 321–386.
 - [50] Bear, J., and Todd, D.K., Seepage through layered anisotropic media, Proceedings of A.S.C.E., 87(HY3):31-57, 1961.
 - [51] De Josselin de Jong, G., and Bossen, M. J., 1961, Discussion of paper by Jacob Bear, 'On the tensor form of dispersion in porous media', J. Geophys. Res. 66, 3623.
 - [52] Bachmat, Y., and J. Bear, The general equations of hydrodynamic dispersion in homogeneous, isotropic, porous mediums, J. Geophys. Res., 69(12), 2561-2567, 1964.
 - [53] Harleman, D. R. F., and R. Rumer, Jr., Longitudinal and lateral dispersion in an isotropic porous medium, J. Fluid Mech., 16, 1-12, 1963.
 - [54] Bachmat, Y., 1967 on the similitude of dispersion phenomena in homogeneous and isotropic porous media, Water Resour. Res. 3(4), 1079-1083.
 - [55] Ogata, Akio. 1970. Theory of dispersion in a granular medium. U.S. Geological Survey Professional Paper 411-I, p. 134.
 - [56] Bredehoeft, J.D., Pinder, G.F., 1973. Mass transport in flowing groundwater. Water Resources Res. 9 1 194-210.
 - [57] Schwartz, F. W., Macroscopic dispersion in porous media: The controlling factors, Water Resour. Res., 13(4), 743-752, 1977.
 - [58] Freeze, R. A. (1975), A stochastic-conceptual analysis of one-dimensional groundwater flow in nonuniform homogeneous media, Water Resour. Res., 11(5), 725–741.
 - [59] Bear, J. 1972. Dynamics of Fluids in Porous Media. American Elsevier Pub. Co.

Μέρος IV.

Παράρτημα

Table A-1. Selected data on DNAPL chemicals (refer to explanation in Appendix A.)

DNAPL	Synonym	CAS #	Empirical Formula	Formula Weight (g)	Ref.	Specific Density (g/cc)	Ref.	Absolute Viscosity (cp)	Ref.
Aniline	Benzenamine	62-53-3	C6H7N	93.13	b	1.022	b	4.40	c
o-Anisidine	2-Methoxybenzenamine	90-04-0	C7H9NO	123.15	b	1.092	b		
Benzyl alcohol	Benzenemethanol	100-51-6	C7H8O	108.14	a	1.045	a	7.76	d(15)
Benzyl chloride	Chloromethylbenzene	100-44-7	C7H7Cl	126.59	a	1.100	a		
Bis(2-chloroethyl)ether	Bis(-chloroethyl)ether	111-44-4	C4H8Cl2O	143.01	b	1.220	b	2.14	c(25)
Bis(2-chloroisopropyl)ether	Bis(-chloroisopropyl)ether	108-60-1	C6H12Cl2O	171.07	a	1.103	a		
Bromobenzene	Phenyl bromide	108-86-1	C6H5Br	157.01	b	1.495	b	0.99	e(30)
Bromochloromethane	Chlorobromomethane	74-97-5	CH2BrCl	129.39	b	1.934	b	0.57	h
Bromodichloromethane	Dichlorobromomethane	75-27-4	CHBrCl2	163.83	a	1.980	a	1.71	e
Bromoethane	Ethyl bromide	74-96-4	C2H5Br	108.97	b	1.460	b	0.418	d(15)
Bromoform	Tribromomethane	75-25-2	CHBr3	252.73	a	2.890	a	2.02	c
Butyl benzyl phthalate	Benzyl butyl phthalate	85-68-7	C19H20O4	312.37	a	1.120	a		
Carbon disulfide	Carbon bisulfide	75-15-0	CS2	76.13	a	1.263	a	0.37	c
Carbon tetrachloride	Tetrachloromethane	56-23-5	CCl4	153.82	a	1.594	a	0.97	c
Chlorobenzene	Benzene chloride	108-90-7	C6H5Cl	112.56	a	1.106	a	0.80	c
2-Chloroethyl vinyl ether	(2-Chloroethoxy)ethene	110-75-8	C4H7ClO	106.55	a	1.048	a		
Chloroform	Trichloromethane	67-66-3	CHCl3	119.38	a	1.483	a	0.58	c
1-Chloro-1-nitropropane	Chloronitropropane	600-25-9	C3H6ClNO2	123.54	b	1.209	b		
2-Chlorophenol	o-Chlorophenol	95-57-8	C6H5ClO	128.56	a	1.263	a	2.25	e(45)
4-Chlorophenyl phenyl ether	p-Chlorodiphenyl ether	7005-72-3	C12H9ClO	204.66	a	1.203	a		
Chloropicrin	Trichloronitromethane	76-06-2	CCl3NO2	164.38	b	1.656	b		
m-Chlorotoluene		108-41-8	C6H4CH3Cl	126.59	f	1.072	f	0.75	h(38)
o-Chlorotoluene	2-Chloro-1-methylbenzene	95-45-8	C6H4CH3Cl	126.58	f	1.082	f	0.75	h(38)
p-Chlorotoluene		106-43-4	C6H4CH3Cl	126.59	f	1.066	f(25)		
Dibromochloromethane	Chlorodibromomethane	124-48-1	CHBr2Cl	208.28	a	2.451	a		
1,2-Dibromo-3-chloropropane	DPCP	96-12-8	C3H5Br2Cl	236.36	b	2.050	b		
Dibromodifluoromethane	Freon 12-B2	75-61-6	CBr2F2	209.82	b	2.297	b		
Dibutyl phthalate	Dibutyl-n-phthalate; DBP	84-74-2	C16H22O4	278.35	a	1.046	a	20.30	c
1,2-Dichlorobenzene	o-Dichlorobenzene	95-50-1	C6H4Cl2	147.00	a	1.305	a	1.32	c(25)
1,3-Dichlorobenzene	m-Dichlorobenzene	541-73-1	C6H4Cl2	147.00	a	1.288	a	1.04	c(25)
1,1-Dichloroethane	1,1-DCA	75-34-3	C2H4Cl2	98.96	a	1.176	a	0.44	c
1,2-Dichloroethane	Ethylene dichloride; 1,2-DCA	107-06-2	C2H4Cl2	98.96	a	1.235	a	0.80	c
1,1-Dichloroethene	Vinylidene chloride; 1,1-DCE	75-35-4	C2H2Cl2	96.94	a	1.218	a	0.36	c
trans-1,2-Dichloroethene	trans-1,2-DCE	156-60-5	C2H2Cl2	96.94	a	1.257	a	0.40	c
1,2-Dichloropropane	Propylene dichloride	78-87-5	C3H6Cl2	112.99	a	1.560	a	0.86	c
cis-1,3-Dichloropropene	cis-1,3-Dichloropropylene	10061-01-5	C3H4Cl2	110.97	a	1.224	a		
trans-1,3-Dichloropropene	trans-1,3-Dichloropropylene	10061-02-6	C3H4Cl2	110.97	a	1.182	a		
Dichlorvos	No-Pest Strip	62-73-7	C4H7Cl2)4P	220.98	b	1.415	b(25)		
Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C12H14O4	222.24	a	1.118	a	35.00	c
Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C10H10O4	194.19	a	1.191	a	17.20	c(25)

Table A-1. Selected data on DNAPL chemicals (refer to explanation in Appendix A).

DNAPL	Synonym	CAS #	Empirical Formula	Formula Weight (g)	Ref.	Specific Density (g/cc)	Ref.	Absolute Viscosity (cp)	Ref.
Ethylene dibromide	1,2-Dibromoethane; EDB	106-93-4	C ₂ H ₄ Br ₂	187.86	b	2.179	b	1.72	c
Hexachlorobutadiene	HCBD	87-68-3	C ₄ Cl ₆	260.76	a	1.554	a	2.45	c(38)
Hexachlorocyclopentadiene	HCCPD	77-47-4	C ₅ Cl ₆	272.77	a	1.702	a		
Iodomethane	Methyl iodide	74-88-4	CH ₃ I	141.94	b	2.279	b	0.52	d(15)
1-Iodopropane	Propyl iodide	107-08-4	C ₃ H ₇ I	169.99	b	1.749	b	0.84	d(15)
Malathion		121-75-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.36	b	1.230	b(25)		
Methylene chloride	Dichloromethane	75-09-2	CH ₂ Cl ₂	84.93	a	1.327	a	0.43	c
Nitrobenzene	Nitrobenzol	98-95-3	C ₆ H ₅ NO ₂	123.11	a	1.204	a	2.01	c
Nitroethane	UN 2842	79-24-3	C ₂ H ₅ NO ₂	75.07	b	1.045	b(25)	0.66	d(25)
1-Nitropropane	UN 2608	108-03-2	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	b	1.008	b(24)	0.80	d(25)
2-Nitrotoluene	1-Methyl-2-nitrobenzene	88-72-2	C ₇ H ₇ NO ₂	137.14	b	1.163	b	2.37	d
3-Nitrotoluene	1-Methyl-3-nitrobenzene	99-08-1	C ₇ H ₇ NO ₂	137.14	b	1.157	b		
Parathion		56-38-2	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291.27	b	1.260	b		
PCB-1016	Aroclor 1016	12674-11-2	varies	257.90	a	1.330	a(25)	19.3	g(38)
PCB-1221	Aroclor 1221	11104-28-2	varies	192.00	a	1.180	a(25)	4.8	g(38)
PCB-1232	Aroclor 1232	11141-16-5	varies	221.00	a	1.240	a(25)	8.2	g(38)
PCB-1242	Aroclor 1242	53469-21-9	varies	261.00	a	1.392	a(15)	24	g(38)
PCB-1248	Aroclor 1248	12672-29-6	varies	288.00	a	1.410	a(25)	65	g(38)
PCB-1254	Aroclor 1254	11097-69-1	varies	327.00	a	1.505	a(15)	700	g(38)
Pentachloroethane	Ethane pentachloride	76-01-7	C ₂ HC1 ₅	202.28	b	1.680	b	2.75	d(15)
1,1,2,2-Tetrabromoethane	Acetylene tetrabromide	79-27-6	C ₂ H ₂ Br ₄	345.65	b	2.875	b	9.79	d
1,1,2,2-Tetrachloroethane	Acetylene tetrachloride	79-34-5	C ₂ H ₂ Cl ₄	167.85	a	1.595	a	1.75	c
Tetrachloroethene	Perchloroethylene; PCE	127-18-4	C ₂ Cl ₄	165.83	a	1.623	a	0.89	c
Thiophene	Thiacyclopentadiene	110-02-1	C ₄ H ₄ S	84.14	b	1.065	b	0.65	d
1,2,4-Trichlorobenzene	1,2,4-TCB	120-82-1	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.45	a	1.454	a	1.42	c
1,1,1-Trichloroethane	Methyl chloroform; 1,1,1-TCA	71-55-6	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.40	a	1.339	a	1.20	c
1,1,2-Trichloroethane	1,1,2-TCA	79-00-5	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.40	a	1.440	a	0.12	c
Trichloroethene	TCE	79-01-6	C ₂ HCl ₃	131.39	a	1.464	a	0.57	c
1,1,2-Trichlorofluoromethane	Freon 11	75-69-4	CCl ₃ F	137.37	a	1.487	a	0.42	c(25)
1,2,3-Trichloropropane	Allyl trichloride	96-18-4	C ₃ H ₅ Cl ₃	147.43	b	1.3889	b		
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	Freon 113	76-13-1	C ₂ Cl ₃ F ₃	187.38	b	1.564	b		
Tri-o-cresyl phosphate	o-Cresyl phosphate	78-30-8	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	368.37	b	1.955	b	80.00	d
Water	Ice	7732-18-5	H ₂ O	18.02		1.000		1.00	

Table A-1. (continued)

A - 4

DNAPL	Boiling Point (deg.C)	Ref.	Melting Point (deg.C)	Ref.	Aqueous Solubility (mg/L)	Ref.	Vapor Pressure (mm Hg)	Ref.	Henry's Law Constant (atm-m ³ /mol)	Ref.
Aniline	184	b	-6	b	3.50E+04	b	3.00E-01	b	1.36E-01	b
o-Anisidine	224	b	6	b	1.30E+04	b	<0.1	b	1.25E-06	b
Benzyl alcohol	205	a	-15	a	3.50E+04	a	<1	a		a
Benzyl chloride	179	a	-39	a	4.93E+02	a	9.00E-01	a	3.04E-04	a
Bis(2-chloroethyl)ether	179	b	-47	b	1.02E+04	b	7.10E-01	b	1.30E-05	b
Bis(2-chloroisopropyl)ether	187	a	-20	sax	1.70E+03	a	8.50E-01	a	1.10E-04	a
Bromobenzene	156	b	-31	b	5.00E+02	b	3.30E+00	b	2.40E-03	b
Bromochloromethane	68	b	-87	b	1.67E+04	b(25)	1.41E+00	b(25)	1.44E-03	b
Bromodichloromethane	90	a	-57	a	4.50E+03	a(0)	5.00E+01	a	2.12E-04	a
Bromoethane	38	b	-119	b	9.14E+03	b	3.75E+02	b	7.56E-03	b
Bromoform	149	a	8	a	3.01E+03	a	4.00E+00	a	5.32E-04	a
Butyl benzyl phthalate	370	a	-35	a	2.82E+00	a	8.60E-06	a	1.30E-06	a
Carbon disulfide	46	a	-112	a	2.10E+03	a	2.98E+02	a	1.33E-02	a
Carbon tetrachloride	77	a	-23	a	8.00E+02	a	9.00E+01	a	3.02E-02	a
Chlorobenzene	132	a	-46	a	5.00E+02	a	9.00E+00	a	4.45E-03	a
2-Chloroethyl vinyl ether	108	a	-70	a	1.50E+04	a	2.68E+01	a	2.50E-04	a
Chloroform	62	a	-63	a	8.00E+03	a	1.60E+02	a	3.20E-03	a
1-Chloro-1-nitropropane	142	b	<25	b	6.00E+00	b	5.80E+00	b(25)	1.57E-01	b
2-Chlorophenol	175	a	9	a	2.85E+04	a	1.42E+00	a(25)	8.28E-06	a
4-Chlorophenyl phenyl ether	284	a	-8	a	3.30E+00	a(25)	2.70E-03	a(25)	2.20E-04	a
Chloropicrin	112	b	-64	b	2.00E+03	b	2.00E+01	b	8.40E-02	b
m-Chlorotoluene	160	f	-48	f	4.80E+01	e	4.60E+00	e	1.60E-02	e
o-Chlorotoluene	159	f	-34	f	7.20E+01	e	2.70E+00	f	6.25E-03	e
p-Chlorotoluene	162	f	7	f	4.40E+01	e	4.50E+00	e	1.70E-02	e
Dibromochloromethane	117	a	-22	a	4.00E+03	a	7.60E+01	a	9.90E-04	a
1,2-Dibromo-3-chloropropane	196	b	6	b	1.00E+03	b	8.00E-01	b	2.49E-04	b
Dibromodifluoromethane	23	b	-141	b			6.88E+02	b		
Dibutyl phthalate	335	a	-35	a	1.01E+01	a	1.40E-05	a(25)	6.30E-05	a
1,2-Dichlorobenzene	180	a	-17	a	1.00E+02	a	1.00E+00	a	1.90E-03	a
1,3-Dichlorobenzene	173	a	-25	a	1.11E+02	a	2.30E+00	a(25)	3.60E-03	a
1,1-Dichloroethane	56	a	-97	a	5.50E+03	a	1.82E+02	a	4.30E-03	a
1,2-Dichloroethane	83	a	-35	a	8.69E+03	a	6.40E+01	a	9.10E-04	a
1,1-Dichloroethene	37	a	-122	a	4.00E+02	a	4.95E+02	a	2.10E-02	a
trans-1,2-Dichloroethene	47	a	-50	a	6.00E+02	a	2.65E+02	a	3.84E-01	a
1,2-Dichloropropane	96	a	-100	a	2.70E+03	a	4.20E+01	a	2.30E-03	a
cis-1,3-Dichloropropene	104	a	-84	a	2.70E+03	a	2.50E+01	a	1.30E-03	a
trans-1,3-Dichloropropene	112	a	-84	a	2.80E+03	a	2.50E+01	a	1.30E-03	a
Dichlorvos					1.00E+04	b	1.20E-02	b	5.00E-03	b
Diethyl phthalate	298	a	-40	a	9.28E+02	a	1.65E-03	a(25)	8.46E-07	a
Dimethyl phthalate	283	a	0	a	4.29E+03	a	1.65E-03	a(25)	4.20E-07	a

Table A-1. (continued)

DNAPL	Boiling Point (deg.C)	Ref.	Melting Point (deg.C)	Ref.	Aqueous Solubility (mg/L)	Ref.	Vapor Pressure (mm Hg)	Ref.	Henry's Law Constant (atm-m ³ /mol)	Ref.
Ethylene dibromide	131	b	10	b	4.32E+03	b	1.10E+01	b	7.06E-04	b
Hexachlorobutadiene	215	a	-21	a	2.55E+00	a	1.50E-01	a	2.60E-02	a
Hexachlorocyclopentadiene	237	a	-9	a	1.10E+00	a(22)	8.10E-02	a(25)	1.60E-02	a
Iodomethane	42.4	b	-66	b	1.40E+04	b	3.75E+02	b	5.48E-03	b
1-Iodopropane	102	b	-101	b	1.06E+03	b(23)	4.00E+01	b(24)	9.09E-03	b
Malathion			2.9	b	1.45E+02	b	1.25E-06	b	4.89E-09	b
Methylene chloride	40	a	-95	a	2.00E+04	a	3.49E+02	a	2.00E-03	a
Nitrobenzene	211	a	6	a	1.90E+03	a	1.50E-01	a	2.45E-05	a
Nitroethane	115	b	-50	b	4.50E+04	b	1.56E+01	b	4.66E-05	b
1-Nitropropane	130	b	-108	b	1.40E+04	b	7.50E+00	b	8.68E-05	b
2-Nitrotoluene	222	b	-3	b	6.00E+02	b	1.50E-01	b	4.51E-05	b
3-Nitrotoluene	233	b	16	b	5.00E+02	b	1.50E-01	b	5.41E-05	b
Parathion	375	b	6	b	1.20E+01	b	4.00E-04	b	8.56E-08	b
PCB-1016	325	a			2.30E-01	a	4.00E-04	a(25)		
PCB-1221	275	a	1	a	5.90E-01	a(24)	6.70E-03	a(25)	3.24E-04	a
PCB-1232	290	a	-35	a	1.45E+00	a(25)	4.60E-03	a(25)	4.64E+00	a
PCB-1242	325	a	-19	a	2.00E-01	a	1.00E-03	a	5.60E-04	a
PCB-1248	340	a	-7	a	5.00E-02	a	4.94E-04	a(25)	3.50E-03	a
PCB-1254	365	a	10	a	5.00E-02	a	6.00E-05	a	2.70E-03	a
Pentachloroethane	159	b	-22	b	5.00E+02	b	3.40E+00	b	2.45E-03	b
1,1,2,2-Tetrabromoethane	239	b	0	b	7.00E+02	b	1.00E-01	b	6.40E-05	b
1,1,2,2-Tetrachloroethane	146	a	-36	a	2.90E+03	a	5.00E+00	a	3.80E-04	a
Tetrachloroethene	121	a	-19	a	1.50E+02	a	1.40E+01	a	1.53E-02	a
Thiophene	84	b	-30	b	3.60E+03	b(18)	6.00E+01	b	2.93E-03	b
1,2,4-Trichlorobenzene	210	a	17	a	1.90E+01	a(22)	4.00E-01	a(25)	2.32E-03	a
1,1,1-Trichloroethane	74	a	-30	a	1.36E+03	a	1.00E+02	a	1.80E-02	a
1,1,2-Trichloroethane	114	a	-37	a	4.50E+03	a	1.90E+01	a	7.40E-04	a
Trichloroethene	87	a	-73	a	1.10E+03	a	5.78E+01	a	9.10E-03	a
1,1,2-Trichlorofluoromethane	24	a	-111	a	1.10E+03	a	6.87E+02	a	1.10E-01	a
1,2,3-Trichloropropane	142	b	-15	b			2.00E+00	b	3.18E-04	b
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	48	b	-35	b	2.00E+02	b	2.84E+02	b	3.33E-01	b
Tri-o-cresyl phosphate	410	b	-25	b	3.00E-01	b				
Water	100		0				1.75E+01			

Table A-1. (continued)

DNAPL	Log K _{oc} (mL/g)	Ref.	Log K _{ow}	Ref.	Vapor Density (g/L)	Ref.	Relative Vapor Density	Interfacial Liquid Tension (dyn/cm)	Ref.	Surface Tension (dyn/cm)	Ref.
Aniline	1.41	b	0.90	b	3.81	b	1.001	5.8		42.9	c
o-Anisidine			0.95	b	5.03	b					
Benzyl alcohol	1.98	a	1.10	a	4.42	a					
Benzyl chloride	2.28	a	2.30	a	5.17	a	1.004				
Bis(2-chloroethyl)ether	1.15	b	1.58	b	5.84	b	1.004			37.9	c
Bis(2-chloroisopropyl)ether	1.79	a	2.58	a	6.99	a	1.006				
Bromobenzene	2.33	b	3.01	b	6.42	b	1.019	39.8	j	35.8	e
Bromochloromethane	1.43	b	1.41	b	5.29	b	1.006			33.3	h
Bromodichloromethane	1.79	a	1.88	a	6.70	a	1.309				
Bromoethane	2.67	b	1.57	b	4.05	b	2.377			24.5	h
Bromoform	2.45	a	2.30	a	10.33	a	1.041			45.5	c
Butyl benzyl phthalate	2.32	a	4.78	a	12.76	a	1.000				
Carbon disulfide	2.47	a	1.84	a	3.11	a	1.646	48.4	j	32.3	c
Carbon tetrachloride	2.64	a	2.83	a	6.29	a	1.515	45.0	j	27.0	c
Chlorobenzene	1.68	a	2.84	a	4.60	a	1.035	37.4	j	33.2	c
2-Chloroethyl vinyl ether	0.82	a	1.28	a	4.36	a	1.095				
Chloroform	1.64	a	1.95	a	4.88	a	1.664	32.8	j	27.2	c
1-Chloro-1-nitropropane	3.34	b	4.25	b	5.05	b	1.025				
2-Chlorophenol	2.56	a	2.16	a	5.25	a	1.006			40.3	e
4-Chlorophenyl phenyl ether	3.60	a	4.08	a	8.36	a	1.000				
Chloropicrin	0.82	b	1.03	b	6.72	b	1.124				
m-Chlorotoluene	3.08	e	3.28	e			1.021			32.8	e
o-Chlorotoluene	3.20	e	3.42	f			1.012			32.9	h(25)
p-Chlorotoluene	3.08	e	3.3	e			1.020			34.6	h(25)
Dibromochloromethane	1.92	a	2.08	a	8.51	a	1.624				
1,2-Dibromo-3-chloropropane	2.11	b	2.63	b	9.66	b	1.008				
Dibromodifluoromethane					8.58	b	6.701				
Dibutyl phthalate	3.14	a	4.57	a	11.38	a	1.000			33.4	c
1,2-Dichlorobenzene	2.27	a	3.40	a	6.01	a	1.005	40.0	e	37.0	c
1,3-Dichlorobenzene	2.23	a	3.38	a	6.01	a	1.012			33.2	c
1,1-Dichloroethane	1.48	a	1.78	a	4.04	a	1.585			24.8	c
1,2-Dichloroethane	1.15	a	1.48	a	4.04	a	1.206	30.0	e(30)	32.2	c
1,1-Dichloroethene	1.81	a	2.13	a	3.96	a	2.545	37.0	e(23)	24.0	c(15)
trans-1,2-Dichloroethene	1.77	a	2.09	a	3.96	a	1.827	30.0	e	25.0	c
1,2-Dichloropropane	1.71	a	2.28	a	4.62	a	1.162			28.7	c
cis-1,3-Dichloropropene	1.68	a	1.41	a	4.54	a	1.094	23.8	e(27)	31.2	e
trans-1,3-Dichloropropene	1.68	a	1.41	a	4.54	a	1.094				
Dichlorvos	9.57	b	1.40	b	9.03	b	1.000				
Diethyl phthalate	1.84	a	2.35	a	9.08	a	1.000			37.5	c
Dimethyl phthalate	1.63	a	1.61	a	7.94	a	1.000				

Table A-1. (continued)

DNAPL	Log K _{oc} (mL/g)	Ref.	Log K _{ow}	Ref.	Vapor Density (g/L)	Ref.	Relative Vapor Density	Interfacial Liquid Tension (dyn/cm)	Ref.	Surface Tension (dyn/cm)	Ref.
Ethylene dibromide	1.64	b	1.76	b	7.68	b	1.080	36.5	e	38.7	c
Hexachlorobutadiene	3.67	a	4.78	a	10.66	a	1.002				
Hexachlorocyclopentadiene	3.63	a	5.04	a	11.15	a	1.001			37.5	e
Iodomethane	1.36	b	1.69	b	5.80	b	2.943			31.0	e
1-Iodopropane	2.16	b	2.49	b	6.95	b	1.259				
Malathion	2.46	b	2.89	b	13.50	b	1.000				
Methylene chloride	0.94	a	1.30	a	3.47	a	1.897	28.3	j	27.9	c
Nitrobenzene	2.01	a	1.95	a	5.03	a	1.001	25.7	j	43.0	c
Nitroethane			0.18	b	3.07	b	1.033				
1-Nitropropane			0.87	b	3.64	b	1.021				
2-Nitrotoluene			2.30	b	5.61	b	1.001				
3-Nitrotoluene			2.42	b	5.61	b	1.001				
Parathion	3.07	b	3.81	b	11.91	b	1.000				
PCB-1016	4.70	a	5.88	a			1.000				
PCB-1221	2.44	a	2.80	a			1.000				
PCB-1232	2.83	a	3.20	a	9.03	a	1.000				
PCB-1242	3.71	a	4.11	a	10.67	a	1.000				
PCB-1248	5.64	a	6.11	a			1.000				
PCB-1254	5.61	a	6.47	a	13.36	a	1.000				
Pentachloroethane	3.28	b	2.89	b	8.27	b	1.027			34.7	e
1,1,2,2-Tetrabromoethane	2.45	b	2.91	b	14.13	b	1.001				
1,1,2,2-Tetrachloroethane	2.07	a	2.56	a	6.86	a	1.032			36.0	c
Tetrachloroethene	2.42	a	2.60	a	6.78	a	1.088	44.4	e(25)	31.3	c
Thiophene	1.73	b	1.81	b	3.44	b	1.152				
1,2,4-Trichlorobenzene	3.98	a	4.02	a	7.42	a	1.003			39.1	c
1,1,1-Trichloroethane	2.18	a	2.47	a	5.45	a	1.479	45.0	e	25.4	c
1,1,2-Trichloroethane	1.75	a	2.18	a	5.45	a	1.091			34.0	c
Trichloroethene	2.10	a	2.53	a	5.37	a	1.272	34.5	e(24)	29.3	c
1,1,2-Trichlorofluoromethane	2.20	a	2.53	a	5.85	a	4.415			19.0	c
1,2,3-Trichloropropane							1.011				
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	2.59	b	2.57	b	7.66	b	3.062				
Tri-o-cresyl phosphate	3.37	b	5.11	b	15.06	b					

Table A-1. (continued)

DNAPL	Air Diffusion Coefficient (sq.cm./sec)	Ref.	Water Diffusion Coefficient (sq.cm./sec)	Ref.	Estimated Half-life in Soil (days)	Estimated Half-life in Groundwater (days)	RCRA or NJ Action Level Water (mg/L)	RCRA or NJ Action Level Soil (mg/kg)
Ethylene dibromide					28-180	20-120	4E-07	8E-03
Hexachlorobutadiene					28-180	56-360	4E-03	9E+01
Hexachlorocyclopentadiene					7-28	7-56	2E-01	6E+02
Iodomethane					7-28	14-56		
1-Iodopropane								
Malathion					3-7	8-103	2E-01 NJ	
Methylene chloride	1.02E-01	i	1.1E-06	c	7-28	14-56	5E-03	9E+01
Nitrobenzene	7.20E-02	h	7.6E-06	c	12-197	2-394	2E-02	4E+01
Nitroethane								
1-Nitropropane					28-180	56-360		
2-Nitrotoluene								
3-Nitrotoluene								
Parathion							2E-01	5E+02
PCB-1016							5E-06 *	9E-02 *
PCB-1221							5E-06 *	9E-02 *
PCB-1232							5E-06 *	9E-02 *
PCB-1242							5E-06 *	9E-02 *
PCB-1248							5E-06 *	9E-02 *
PCB-1254							5E-06 *	9E-02 *
Pentachloroethane								
1,1,2,2-Tetrabromoethane								
1,1,2,2-Tetrachloroethane					0.45-45	0.45-45	2E-03	4E+01
Tetrachloroethene	7.40E-02	i	7.5E-06	c	180-360	360-720	7E-04	1E+01
Thiophene								
1,2,4-Trichlorobenzene					28-180	56-360	7E-01	2E+03
1,1,1-Trichloroethane	7.96E-02	i	8E-06	h	140-273	140-546	3E+00	7E+03
1,1,2-Trichloroethane	7.90E-02	h	8E-06	h	136-360	136-720	6E-03	1E+02
Trichloroethene	8.11E-02	i	8.3E-06	c	180-360	321-1653	5E-03	6E+01
1,1,2-Trichlorofluoromethane					180-360	360-720	1E+01	2E+04
1,2,3-Trichloropropane					180-360	360-720	2E-01	5E+02
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane					180-360	360-720		
Tri-o-cresyl phosphate								

Table A-1. (continued)

DNAPL	Air Diffusion Coefficient (sq.cm/sec)	Ref.	Water Diffusion Coefficient (sq.cm/sec)	Ref.	Estimated Half-life in Soil (days)	Estimated Half-life in Groundwater (days)	RCRA or NJ Action Level Water (mg/L)	RCRA or NJ Action Level Soil (mg/kg)
Aniline	7.50E-02	c(30)					6E-03	1E+02
o-Anisidine					28-180	56-360		
Benzyl alcohol							2E+00 NJ	
Benzyl chloride					0.62-12	0.62-12		
Bis(2-chloroethyl)ether					28-180	56-360	3E-03	5E+01
Bis(2-chloroisopropyl)ether					18-180	36-360	3E-01 NJ	
Bromobenzene								
Bromochloromethane								
Bromodichloromethane							3E-05	5E-01
Bromoethane								
Bromoform					28-180	56-360	7E-01	2E+03
Butyl benzyl phthalate					1-7	2-180	7E+00	2E+04
Carbon disulfide	8.92E-02	h	1.1E-05	h			4E+00	8E+03
Carbon tetrachloride	7.97E-02	i			180-360	7-360	3E-04	5E+00
Chlorobenzene	7.50E-02	c(30)	7.9E-06	h	68-150	136-300	7E-01	2E+03
2-Chloroethyl vinyl ether								
Chloroform	9.90E-02	i	9.1E-06	h	28-180	56-1800	6E-03	1E+02
1-Chloro-1-nitropropane								
2-Chlorophenol							2E-01	4E+02
4-Chlorophenyl phenyl ether								
Chloropicrin								
m-Chlorotoluene								
o-Chlorotoluene								
p-Chlorotoluene								
Dibromochloromethane					28-180	14-180	1E-02 NJ	
1,2-Dibromo-3-chloropropane					28-180	56-360	2E-06 NJ	
Dibromodifluoromethane								
Dibutyl phthalate	4.20E-02	c(25)	4.1E-05	c	2-23	2-23	4E+00	8E+03
1,2-Dichlorobenzene					28-180	56-360	6E-01 NJ	
1,3-Dichlorobenzene					28-180	56-360	6E-01 NJ	
1,1-Dichloroethane	8.90E-02	i			32-154	64-154	7E-02 NJ	
1,2-Dichloroethane	8.90E-02	i			100-180	100-360	5E-03	8E+00
1,1-Dichloroethene	9.11E-02	i	9.5E-06	h	28-180	56-132	7E-03	1E+01
trans-1,2-Dichloroethene	9.11E-02	i	9.5E-06	c			1E-01 NJ	
1,2-Dichloropropane					167-1289	334-2592	5E-04 NJ	
cis-1,3-Dichloropropene					5-11	5-11	1E-02	2E+01
trans-1,3-Dichloropropene					5-11	5-11	1E-02	2E+01
Dichlorvos								
Diethyl phthalate					3-56	6-112	3E+01	6E+04
Dimethyl phthalate					1-7	2-14	7E+00 NJ	

Table A-1. (continued)

DNAPL	Flash Point (deg.C)	Ref.	LEL (%)	Ref.	UEL (%)	Ref.	ACGIH TWA (ppm)	ACGIH STEL (ppm)	NIOSH IDLH (ppm)	Odor Low Threshold (ppm)	Odor High Threshold (ppm)
Aniline	70	b	1.3	b	11	b	Ca 2 (7.6)		Ca 100	5.25E-05	92
o-Anisidine	30	b(oc)					Ca 0.1 (0.50)		Ca 9.8		
Benzyl alcohol	93	a									
Benzyl chloride	60	b	1.1	b			Ca 1 (5.2)		10	4.54E-02	0.3
Bis(2-chloroethyl)ether	55	a									
Bis(2-chloroisopropyl)ether	85	a									
Bromobenzene	51	b									
Bromochloromethane	NC	b					200 (1060)		5000	3.17E+02	317
Bromodichloromethane											
Bromoethane	<-20	b	6.7	b	11.3	b	200 (891)	250 (1110)	3500	2.00E+02	200
Bromoform	NC	a					0.5 (5.2)			5.13E+02	513
Butyl benzyl phthalate	110	a									
Carbon disulfide	-30	a	1.3	a	50	a	10 (31)		500	7.80E-03	7
Carbon tetrachloride	NC	a					Ca 5 (31)		Ca 300	9.54E+00	238
Chlorobenzene	28	a	1.3	a	7.1	a	75 (345)		2400	2.13E-01	61
2-Chloroethyl vinyl ether	16	a									
Chloroform	NC	a					Ca 10 (49)		Ca 1000	5.12E+01	205
1-Chloro-1-nitropropane	62	b					2 (10)		2000		
2-Chlorophenol	64	a								3.59E-03	1
4-Chlorophenyl phenyl ether											
Chloropicrin	detonates	b					0.1 (0.67)		4	8.12E-01	1
m-Chlorotoluene											
o-Chlorotoluene											
p-Chlorotoluene											
Dibromochloromethane	NC	a									
1,2-Dibromo-3-chloropropane	77	b(oc)							Ca	9.98E-03	0
Dibromodifluoromethane	NC	b									
Dibutyl phthalate	157	a	0.5	a	2.5	a	(5)		803		
1,2-Dichlorobenzene	66	a	2.2	a	9.2	a	50 (301) C		1000	2.00E+00	50
1,3-Dichlorobenzene	63	a	2	a	9.2	a					
1,1-Dichloroethane	-6	a	5.6	a	16	a	200 (810)	250 (1010)	4000	1.10E+02	200
1,2-Dichloroethane	13	a	6.2	a	16	a	Ca 10 (4)		Ca 1000	5.93E+00	109
1,1-Dichloroethene	-15	a	6.5	a	15.5	a	Ca 5 (20)	Ca 20 (79)		5.04E+02	1009
trans-1,2-Dichloroethene	2	a	9.7	a	12.8	a	200 (793)		4000	8.47E-02	498
1,2-Dichloropropane	15.6	a	3.4	a	14.5	a	Ca 75 (347)	Ca 110 (508)	2000 ca	2.52E-01	131
cis-1,3-Dichloropropene	35	a	5.3	a	14.5	a	Ca 1 (4.5)				
trans-1,3-Dichloropropene	5.3	a	5.3	a	14.5	a	Ca 1 (4.5)				
Dichlorvos	NC	b					0.1 (0.90)		21		
Diethyl phthalate	140	a	0.7	a			(5)				
Dimethyl phthalate	146	a	1.2	a			(5)		1152		

Table A-1. (continued)

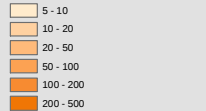
DNAPL	Flash Point (deg.C)	Ref.	LEL (%)	Ref.	UEL (%)	Ref.	ACGIH TWA (ppm)	ACGIH STEL (ppm)	NIOSH IDLH (ppm)	Odor Low Threshold (ppm)	Odor High Threshold (ppm)
Ethylene dibromide	NC	b					Ca		400 ca	1.00E+01	10
Hexachlorobutadiene	NC	a					Ca 0.02 (0.21)			1.13E+00	1
Hexachlorocyclopentadiene	NC	a					0.01 (0.11)			1.34E-01	0
Iodomethane	NC	b					Ca 2 (12)		800 ca		
1-Iodopropane											
Malathion	NC	b					(10)		364	9.99E-01	1
Methylene chloride	NC	c					Ca 50 (174)		5000 ca	1.55E+02	622
Nitrobenzene	88	a	1.8	a			1 (5)		200	4.67E-03	2
Nitroethane	28	b	3.4	b			100 (307)		1000	2.02E+02	202
1-Nitropropane	34	b	2.2	b			25 (91)		2300	2.96E+02	296
2-Nitrotoluene	106	b	2.2	b					200		
3-Nitrotoluene	101	b	1.6	b					200		
Parathion	NC	b					(0.1)		1.6	4.00E-02	0
PCB-1016	NC	a									
PCB-1221	141	a									
PCB-1232	152	a									
PCB-1242	176	a							Ca 0.9		
PCB-1248	193	a									
PCB-1254	222	a							Ca 0.3		
Pentachloroethane											
1,1,2,2-Tetrabromoethane	NC	a					1 (14)				
1,1,2,2-Tetrachloroethane	NC	a					Ca 1 (6.9)			3.06E+00	5
Tetrachloroethene	NC	a	NA		NA		Ca 50 (339)	Ca 200 (1357)	Ca 500	4.65E+00	69
Thiophene	-1.1	a									
1,2,4-Trichlorobenzene	105	a	2.5	a	6.6	a	5 (37) C			3.23E+00	3
1,1,1-Trichloroethane	NC	c					350 (1910)	450 (2460)	1000	9.95E+01	696
1,1,2-Trichloroethane	NC	c					Ca 10 (65)		Ca 500		
Trichloroethene	32.2	a	8	a	10.5	a	Ca 50 (269)	Ca 200 (1070)		2.10E-01	402
1,1,2-Trichlorofluoromethane	NC	a					1000 (5620) C		10000	4.98E+00	208
1,2,3-Trichloropropane	73.3	b	3.2	b	12.6	b	10 (60)		Ca 1000		
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	NC	b					1000 (7670)	1250 (9590)	4500	4.46E+01	134
Tri-o-cresyl phosphate	225	b					(0.1)		2.6		



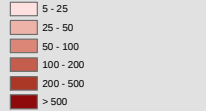
TCE Plume Map February 2004 TIAA CERCLA Site Tucson, Arizona

Legend

Area B TCE Plume - Feb. 2004



Main TCE Plume - Feb. 2004



Data Sources
TIAA Geodatabase
Pima Association of Gov't

Map Notes
- Shallow Aquifer Zone and Lower Aquifer Zone Concentrations are not considered for plume mapping.
- The Gravel Subunit is considered part of the Upper Aquifer Zone for plume mapping
- Where the Upper Aquifer Zone is subdivided into units and subunits and well clusters exist, the highest concentrations are mapped.

Map Projection
Universal Transverse Mercator
Zone 12
North American Datum - 1983

1:45,000



1/24/2005

