



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ: ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΟΥΡΑΝΙΑ Α. ΤΖΩΡΑΚΗ

Μηχ. Ορυκτών Πόρων, MSc

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΟ
ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΥΣΑΣ ΡΟΗΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΧΑΝΙΑ 2007

ΟΥΡΑΝΙΑΣ Α. ΤΖΩΡΑΚΗ

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΥΣΑΣ ΡΟΗΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβλήθηκε στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών:

Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος.

Εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Τομέας Περιβαλλοντικής Υδραυλικής και Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής,

Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών.

Ημερομηνία Προφορικής εξέτασης: 23 Μαρτίου, 2007

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής Ν.Π. Νικολαΐδης, Επιβλέπων

Καθηγητής Β.Χ. Γκέκας, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Ερευνητής Ν.Θ. Σκουλικίδης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Καθηγητής Γ. Καρατζάς, Εξεταστής

Καθηγητής Σ. Γιαννόπουλος, Εξεταστής

Καθηγητής Ν. Καλογεράκης, Εξεταστής

Επίκ. Καθ. Ε. Ψυλλάκη, Εξετάστρια

Τίτλος Διδακτορικής Διατριβής:

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΛΕΠΟΥΣΑΣ ΡΟΗΣ**

**«Η έγκριση της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων
του συγγραφέως» (Ν. 5343/1932, άρθρο 202, παρ.2)**

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εστιάζεται στη μελέτη των υδρολογικών και βιογεωχημικών διεργασιών των ποτάμιων συστημάτων διαλείπουσας ροής της Μεσογείου. Στην διεκπεραίωση της έρευνας μου συνέβαλαν πολλοί άνθρωποι, στους οποίους οφείλω τις ευχαριστίες μου. Καταρχήν ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή Ν. Νικολαΐδη. Η συνεχής καθοδήγηση του και η συμπαράσταση του κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής συνέβαλε ουσιαστικά στα τελικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν. Επίσης ευχαριστώ τον ερευνητή Ν. Σκουλικίδη, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για τις υποδείξεις του, την καθοδήγηση, τις διορθώσεις του στη σύνταξη του κειμένου και τον χρόνο που διέθεσε. Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή Β. Γκέκα, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για τις υποδείξεις του, καθώς και τις διορθώσεις του στη σύνταξη του κειμένου.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής: α) τον καθηγητή Γ. Καρατζά για τις υποδείξεις του και το χρόνο που διέθεσε, β) τον καθηγητή Σ. Γιαννόπουλο για τις διορθώσεις και τις υποδείξεις του και τον χρόνο που διέθεσε, γ) τον καθηγητή Ν. Καλογεράκη για τις υποδείξεις του και τον χρόνο που διέθεσε και δ) την επίκουρο καθηγήτρια Ε. Ψυλλάκη για τις διορθώσεις και τις υποδείξεις της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στο προσωπικό και στους φοιτητές διδακτορικούς, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, Κωνσταντίνα Τυροβολά, Διονύση Ευσταθίου, Δανιήλ Μωραΐτη, Τσισκάκη Γεωργία, Φωτεινή Σταμάτη, Ελπίδα Περούλακη, Αθανασία Παλιατζίκη, Μαρία Ανδριανάκη, Κωνσταντίνα Γεωργακοπούλου, καθώς και στο προσωπικό των εργαστηρίων του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για τη βοήθεια, τη συμπαράσταση και την εξυπηρέτησή τους, όταν τους τη ζήτησα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον καθηγητή Γεώργιο Κωστάκη και στον βοηθό του Αντώνη Στρατάκη για τις αναλύσεις XRD, στον Καθηγητή Ηλία Σταμπολιάδη και στην εργαστηριακή βοηθό το Όλγα Παντελάκη για την παραχώρηση εργαστηριακών

οργάνων και την καθοδήγησή τους στην πραγματοποίηση κοκκομετρικών αναλύσεων. Επίσης ευχαριστώ την εργαστηριακή βοηθό Πεντάρη Δέσποινα για τις αναλύσεις XRF και CHN.

Επίσης ευχαριστώ τον γεωλόγο Αμαξίδη Γεώργιο του Ινστιτούτου Εσωτερικών Υδάτων του ΕΛΚΕΘΕ για την παραχώρηση των δεδομένων από την παρακολούθηση της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού και την άψογη συνεργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον σύζυγό μου Χρήστο για τη βοήθεια, τη συμπαράσταση και την υπομονή που έδειξε στα χρόνια αυτά, που χρειάστηκαν για να εκπονηθεί η παρούσα εργασία

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ	24
EXTENDED ABSTRACT	30
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ –ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	36
1.1 Γενικά.....	36
1.2 Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ποταμών διαλείπουσας ροής	37
2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	44
2.1 Γενικά.....	44
2.2 Ποτάμια Διαλείπουσας ροής - ορισμοί.....	44
2.2.1 Ποτάμια διαλείπουσας ροής στην Μεσόγειο και στην Ελλάδα	46
2.2.2 Παρατηρήσεις επί της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2000/60/ΕΚ σχετικά με τη διαχείριση ποταμίων συστημάτων διαλείπουσας ροής.	52
2.3 Μοντέλα προσομοίωσης λεκάνης απορροής.....	53
2.3.1 Μαθηματικά Μοντέλα Προσομοίωσης Λεκάνης Απορροής Ποταμού- Επιλογή μοντέλου για προσομοίωση λεκάνης ποταμού διαλείπουσας ροής	57
2.4 Μοντέλο HSPF	59
2.4.1 Υδρολογία στο μοντέλο HSPF	64
2.4.2 Δημιουργία και μεταφορά ιζημάτων στο μοντέλο HSPF	67
2.4.3 Θρεπτικά και ρύποι στο μοντέλο HSPF	68
2.5 Καρστικοί Υδροφορείς	78
2.5.1 Οι καρστικοί υδροφορείς και η λειτουργία τους	79
2.6 Υπορροϊκή ζώνη και αλληλεπίδραση με το ποτάμι.....	82
2.7 Κύκλοι θρεπτικών.....	85
2.7.1 Κύκλος αζώτου	86
2.7.2 Επίδραση των επαναλαμβανόμενων κύκλων Ξηρασίας – Πλημμύρας στα θρεπτικά	91
2.7.3 Hot Spot – Hot Moments Θρεπτικών.	94
2.7.4 Ανοργανοποίηση σε συνάρτηση με την εναλλαγή κύκλων υγρασίας – ξηρασίας	96
2.7.5 Ρυθμοί Ανοργανοποίησης N από πειράματα στο πεδίο και στο εργαστήριο	100
2.7.6 Κύκλος Φωσφόρου	101
2.7.7 Φώσφορος στα επιφανειακά νερά	103
2.7.8 Μηχανισμοί, ισόθερμες προσρόφησης, επιφανειακή συμπλοκοποίηση - κατακρήμνιση	105
2.7.9 Προσρόφηση του φωσφόρου στο έδαφος	112

2.7.10	Επιφανειακή κατακρήμνιση φωσφόρου σε οξείδια μετάλλων	115
2.7.11	Προσρόφηση σε οργανικό υλικό	116
2.7.12	Προσρόφηση φωσφορικών σε ασβεστολιθικά ιζήματα	117
2.7.13	Κινητικά πειράματα προσρόφησης και εκχύλισης DIP σε ιζήματα	118
2.7.14	Μεταφορά φωσφόρου με τα ιζήματα και με τα κολλοειδή σωματίδια	119
2.7.15	Εκροή του διαλυτού P από τα εδάφη	121
2.7.16	Μοντελοποίηση της προσρόφησης του P σε αλκαλικά, ασβεστολιθικά εδάφη	123

3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ –ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 126

3.1	Γενικά.....	126
3.2	Γεωγραφική θέση και διοικητική υπαγωγή	126
3.3	Περιοχές σε καθεστώς προστασίας.....	130
3.4	Κλιματικά χαρακτηριστικά	132
3.5	Γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά.....	134
3.5.1	Μορφολογικά χαρακτηριστικά	134
3.5.2	Γεωλογική δομή – Τεκτονική - Σεισμικότητα	135
3.6	Υδρολογικά και Υδρογεωλογικά Χαρακτηριστικά	137
3.6.1	Υδροχημικά χαρακτηριστικά υπόγειου νερού	140
3.7	Συντελεστές φυσικού και ανθρωπογενούς περιβάλλοντος περιοχής μελέτης	142
3.7.1	Χλωρίδα	142
3.7.2	Πανίδα	142
3.7.3	Χρήσεις Γης	142
3.7.4	Ιστορικό - Πολιτιστικό Περιβάλλον	144
3.7.5	Κοινωνικοοικονομικό Περιβάλλον και Ανθρωπογενείς Πιέσεις στην περιοχή μελέτης	145
3.8	Τυπολογική ταξινόμηση της λεκάνης απορροής του Κράθη Ποταμού.....	147

4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ 152

4.1	Γενικά.....	152
4.2	Συγκέντρωση και Ανάλυση Υπαρχόντων Διαθέσιμων Δεδομένων Σχετικά με τη Λεκάνη Απορροής του Κράθη	158
4.3	Σχεδιασμός δικτύου μετρήσεων στην λεκάνη απορροής του Κράθη ποταμού - Μεθοδολογία.....	164
4.3.1	Προσδιορισμός Διηθητικότητας εδαφών και ιζημάτων	165
4.3.2	Προσδιορισμός παροχής με τη μέθοδο του πεδίου ταχυτήτων	166
4.4	Σχεδιασμός και εγκατάσταση σταθμού και πιεζομέτρων στο τμήμα μελέτης του ποταμού Κράθη (Reach)	168

4.4.1	Διάνοιξη γεωτρήσεων και εγκατάσταση πιεζομέτρων (multi level piezometers)	171
4.4.2	Δοκιμή Επαναφοράς Στάθμης Γεώτρησης (slug out test)	173
4.4.3	Προσδιορισμός διαπνοής ιζημάτων in-situ	174
4.4.4	Προσδιορισμός της επιφάνειας της κοίτης που διαπλατύνεται και που συρρικνώνεται	175
4.5	Μοντελοποίηση υδρολογίας ποταμού διαλείπουσας ροής με το μοντέλο HSPF	177
4.6	Σχεδιασμός Πειραμάτων - Μεθοδολογία.....	178
4.6.1	Δειγματοληψία – Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των ιζημάτων	179
4.6.2	Τιτλοδότηση δειγμάτων	183
4.6.3	Δυναμικό οξειδοαναγωγής των ιζημάτων	184
4.6.4	Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου	184
4.6.5	Πείραμα εκχύλισης ισορροπίας διαλείποντος έργου	185
4.6.6	Πείραμα προσδιορισμού της ικανότητας ανοργανοποίησης διαλείποντος έργου	186
4.6.7	Κινητικό πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα	188
4.6.8	Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα	189
4.7	Σύνθεση πειραμάτων και μοντελοποίηση διεργασιών σε κλίμακα τμήματος ποταμού.....	191
5	ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΚΛΙΜΑΚΑ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ	192
5.1	Γενικά.....	192
5.2	Ανάλυση των ιστορικών υδρομετεωρολογικών στοιχείων	194
5.3	Ανάλυση Συχνότητας Βροχομετρικών Δεδομένων της Λεκάνης Απορροής του Κράθι.....	200
5.4	Προσομοίωση της υδρολογίας με το μοντέλο HSPF για το χρονικό διάστημα 1965-66	206
5.5	Υπολογισμός των φορτίων των θρεπτικών στη λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι.....	217
5.5.1	Εκτίμηση των φορτίων των θρεπτικών από τη γεωργία	218
5.5.2	Εκτίμηση των φορτίων των θρεπτικών από την κτηνοτροφία	219
5.5.3	Εκτίμηση των φορτίων από την υγρή εναπόθεση	219
5.5.4	Φορτία από σημειακές πηγές ρύπανσης	220
5.6	Δοκιμές και αναλύσεις σε κλίμακα λεκάνης απορροής.....	221
5.6.1	Εκτίμηση παροχής του ποταμού Κράθι με τη χρήση υδρομετρικών δεδομένων	222
5.6.2	Εκτίμηση του ύψους βροχής στη λεκάνη απορροής του Κράθι με τους νέους βροχομετρικούς σταθμούς	225
5.6.3	Εξαμυσοδιαπνοή κατά Thornthwaite και Coutagne	227
5.6.4	Εκτίμηση επιφανειακής απορροής με τα δεδομένα της περιόδου 2003-4.	228
5.6.5	Χρόνος συγκέντρωσης της λεκάνης	228

5.6.6	Βαθμονόμηση υδατορευμάτων ποταμού Κράθη κατά Strahler και εκτίμηση πυκνότητας υδρογραφικού δικτύου.	230
5.6.7	Δυναμική των θρεπτικών του Ν και Ρ στον Κράθη ποταμό.	231
5.7	Προσομοίωση της υδρολογίας, των θρεπτικών και της στερεομεταφοράς του Κράθη ποταμού.....	234
5.7.1	Περιγραφή Καρστικού Μοντέλου	235
5.7.2	Αποτελέσματα προσομοίωσης με το καρστικό μοντέλο	241
5.7.3	Προσομοίωση Υδρολογίας με το υδρολογικό μοντέλο HSPF	242
5.7.4	Προσομοίωση μεταφοράς ιζημάτων με το υδρολογικό μοντέλο HSPF	247
5.7.5	Προσομοίωση Χημείας με το υδρολογικό μοντέλο HSPF	249
5.7.6	Συμπεράσματα από τη χρήση των δυο υδρολογικών μοντέλων	254

6 ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΕ ΚΛΙΜΑΚΑ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΠΟΤΑΜΟΥ 255

6.1	Γενικά.....	255
6.2	Χαρακτηρισμός ιζημάτων κοίτης ποταμού	255
6.2.1	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων από τη λεκάνη και από τις γεωτρήσεις	256
6.2.2	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των επιφανειακών ιζημάτων (Hot spots)	261
6.3	Γιατί οι ράβδοι παρακολούθησης της οξειδωσης δεν οξειδώθηκαν;.....	264
6.4	Πειράματα αναπνοής των ιζημάτων in situ	266
6.5	Διηθητική ικανότητα των εδαφών	266
6.6	Αποτελέσματα πειραμάτων προσδιορισμού της υδρολογίας της κοίτης.....	269
6.6.1	Επιμήκυνση και Διαπλάτυνση της υγρής κοίτης σε σχέση με την παροχή	270
6.7	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός νερού στην περιοχή μελέτης.....	272
6.8	Εννοιολογικό μοντέλο για τις υδρολογικές και βιογεωχημικές διεργασίες στην περιοχή μελέτης	275

7 ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ 278

7.1	Γενικά.....	278
7.2	Τιτλοδότηση ιζημάτων – Hot spots	279
7.3	Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου	280
7.4	Πείραμα εκχύλισης ισορροπίας διαλείποντος έργου	282
7.5	Πείραμα προσδιορισμού της ικανότητας ανοργανοποίησης διαλείποντος έργου	285
7.6	Κινητικό πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα.....	287
7.7	Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα.....	290
7.8	Ισοζύγιο μάζας για τον όγκο ελέγχου ιζήματος και συμπεράσματα	294

7.9	Πειράματα σε ιζήματα προερχόμενα από 4 διαφορετικά ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου.....	298
7.9.1	Χαρακτηρισμός των ιζημάτων	300
7.9.2	Αποτελέσματα εκχύλισης θρεπτικών από τα 4 ιζήματα	301
7.9.3	Αποτελέσματα ανοργανοποίησης στα 4 ιζήματα	304
7.9.4	Αποτελέσματα προσρόφησης φωσφορικών στα 4 ιζήματα	305
7.9.5	Αποτελέσματα από τις αναλύσεις των βακτηρίων	307
7.9.6	Συμπεράσματα από τα πειράματα στα 4 ιζήματα και στους 3 οικοτόπους	309

8 ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΔΙΑΛΕΙΠΟΥΣΑΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΚΡΑΘΗ ΠΟΤΑΜΟ 310

8.1	Γενικά.....	310
8.2	Υδρολογικό υπομοντέλο	311
8.3	Υπομοντέλο μεταφοράς ιζήματος.....	318
8.4	Βιογεωχημικό υπομοντέλο	322
8.5	Προγραμματισμός RSTM.....	333
8.6	Εφαρμογή του RSTM στον Κράθη ποταμό.....	333
8.6.1	Αποτελέσματα υδρολογίας με τη χρήση του μοντέλου RSTM	338
8.6.2	Αποτελέσματα προσομοίωσης μεταφοράς των ιζημάτων με τη χρήση του RSTM	339
8.6.3	Αποτελέσματα προσομοίωσης ποιότητας νερού με τη χρήση του RSTM	340
8.6.4	Συμπεράσματα προσομοίωσης με τη χρήση του RSTM	341

9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ 348

9.1	Γενικά.....	348
9.2	Συμπεράσματα από την ανάπτυξη της μεθοδολογίας ανάλυσης των δυο υδρολογικών συστημάτων	349
9.3	Συμπεράσματα από τη μελέτη των in-stream διεργασιών στο reach	351
9.4	Συμπεράσματα από τις πειραματικές μελέτες των διεργασιών	352
9.5	Συμπεράσματα προσομοίωσης με το Reach Scale tempQsim model.....	354
9.6	Συμπεράσματα από τη μελέτη των ποταμών διαλείπουσας ροής και προτάσεις	355

Διεθνή Βιβλιογραφία	358
Ελληνική Βιβλιογραφία	376
Παράρτημα Α	379
Παράρτημα Β	405
Παράρτημα Γ	418
Παράρτημα Δ	436

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Επιφάνεια της Νότιας Ευρώπης που καλύπτεται από ποτάμια μόνιμης, διαλείπουσας ροής το έτος 2000 (Froeblich et al., 2007).	38
Σχήμα 1.2. Διαπλάτυνση – Συρρίκνωση της κοίτης του ποταμού Κράθη	38
Σχήμα 1.3. Διάβρωση και αποτελέσματα του πρώτου πλημμυρικού επεισοδίου του υδρολογικού έτους στον ποταμό Κράθη.....	39
Σχήμα 1.4. Προφίλ της θερμοκρασίας των ιζημάτων του ποταμού Tagliamento σε σχέση με τη θερμοκρασία του αέρα (Döring M., 2007)	42
Σχήμα 2.1. Υδρογράφημα ποταμού διαλείπουσας ροής (Froeblich et al., 2007).	46
Σχήμα 2.2. Ταξινόμηση της εφήμερης ξηρασίας σε συνάρτηση των ξηρών μηνών του υδρολογικού έτους (Froeblich et al., 2007).	48
Σχήμα 2.3. Κατάταξη της Ευρώπης με βάση τον αριθμό των μηνών ξηρασίας κάθε υδρολογικού έτους (Froeblich et al., 2007)	48
Σχήμα 2.4. Τα 14 υδατικά διαμερίσματα στα οποία χωρίστηκε η Ελλάδα σύμφωνα με το νόμο 1739/87.	50
Σχήμα 2.5. Κατάταξη της χερσαίας επιφάνειας της Ελλάδας με βάση τη λεκάνη απορροής ποταμών συνεχούς και διαλείπουσας ροής (Tzoraki et al., 2004).	50
Σχήμα 2.6. Διαδικασία μοντελοποίησης λεκάνης απορροής με το BASINS (Bicknell et al., 2001).....	60
Σχήμα 2.7. Σχηματική παράσταση του υδρολογικού κύκλου στο μοντέλο HSPF (Bicknell et al., 2001).	62
Σχήμα 2.8. Σχηματική διάταξη reach.....	64
Σχήμα 2.9. Διατμητική τάση πυθμένα σε σχέση με τη μεταφορά των ιζημάτων (Bicknell et al., 2001).	67
Σχήμα 2.10. Ο κύκλος του αζώτου στο ποτάμι που λαμβάνει υπόψη το HSPF (Bicknell et al., 2001).	72
Σχήμα 2.11. Κύκλος φωσφόρου στο ποτάμι, όπως λαμβάνεται υπόψη από το μοντέλο HSPF (Bicknell et al., 2001).	78
Σχήμα 2.12. Καμπύλη Στείρευσης πηγής (Αλεξόπουλος Α., 2001).....	81
Σχήμα 2.13. α) Τοπική αλληλεπίδραση που οφείλεται στην μορφολογία της κοίτης (pool and riffle). β) Ενδιάμεση αλληλεπίδραση που οφείλεται στη μορφολογία του ποταμού (Winter et al., 2000)	82
Σχήμα 2.14. Διατομές εννοιολογικών μοντέλων του ποταμού και της κοίτης του όπου δείχνουν τη σχέση επιφανειακού νερού, υπογείου και αδιαπέρατης ζώνης. (Malard et al., 2002).	83
Σχήμα 2.15. Μωσαϊκό των επιφανειακών – υποεπιφανειακών μονοπατιών που δημιουργούνται από τη χωρική μεταβολή της τοπογραφίας της κοίτης και της διαπερατότητας. (Malard F. et al., 2002).....	84

Σχήμα 2.16. Κύκλος Αζώτου στο Υδατικό Περιβάλλον υπό οξικές και ανοξικές συνθήκες ιζημάτων (Baldwin and Mitchell, 2000).	88
Σχήμα 2.17. α) Ρυθμός απονιτροποίησης ιζημάτων σε συνάρτηση με το ετήσιο μέσο όρο διάρκειας ενός πλημμυρικού φαινομένου, β) Ρυθμός απονιτροποίησης ιζημάτων σε συνάρτηση με το ποσοστό του κλάσματος αργίλου και ιλύς (Pinay et al., 2002).	93
Σχήμα 2.18. Απεικόνιση των αλλαγών λόγω έντονων πλημμυρικών φαινομένων του ενδαιτήματος της υδατικής (αριστερά) και της χερσαίας (δεξιά) επιφάνειας στο τμήμα μελέτης του ποταμού Tagliamento κατά τα έτη 1999-2000 (Van der Nat et al., 2003).	94
Σχήμα 2.19. Ηλικία των διαφορετικών ενδαιτημάτων που σχηματίζονται στην πλημμυρική επιφάνεια του ποταμού διαλείπουσας ροής Tagliamento (McClain et al., 2003).	96
Σχήμα 2.20. Βιογεωχημικοί κύκλοι σε ξηρά και ημίξηρα περιβάλλοντα (α) ξηρές συνθήκες (β) μετά από βροχή. Οι διακεκομμένες γραμμές σημαίνουν ότι οι συγκεκριμένες διεργασίες είτε δεν ανιχνεύονται είτε έχουν πολύ μικρή ένταση (Austin et al., 2004).	98
Σχήμα 2.21. Ανόργανο N του εδάφους που υφίσταται διαδοχικούς κύκλους υγρασίας-ξηρασίας ή το περιεχόμενό του σε υγρασία είναι σταθερό (Mikha et al., 2005).	99
Σχήμα 2.22. Ο ρόλος των βιοκοινωνιών και τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος που ρυθμίζουν την ανοργανοποίηση ή την δέσμευση του N σύμφωνα με το δείκτη GE (Austin et al., 2004).	100
Σχήμα 2.23. Ισόθερμη προσρόφησης του φωσφόρου στα ιζήματα για το ποτάμι Lugg στο Eaton κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας του φθινοπώρου του 2002, όπου φαίνεται ο τρόπος υπολογισμού του EPC ₀ του φωσφόρου (Jarvie H.P. et al., 2005).	105
Σχήμα 2.24. Ισόθερμες προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε οξείδια σιδήρου σε σταθερό pH (Zhu, 2002- τροποποιημένη).	111
Σχήμα 2.25. Απλοποιημένη σχηματική διάταξη των κύριων ανόργανων μορφών του φωσφόρου στο έδαφος.	113
Σχήμα 2.26. Ισόθερμη του μοντέλου επιφανειακής κατακρήμνισης για την προσρόφηση του φωσφόρου πάνω σε γυψίτη.	116
Σχήμα 2.27. Μοντέλο προσροφημένου P πάνω σε ασβεστολιθική επιφάνεια (Wang and Tzou, 1995).	118
Σχήμα 2.28. Παράδειγμα υπολογισμού του ρυθμού λήψης (ΔN) και εκχύλισης DIP από το ίζημα από κινητικό πείραμα (Jarvie H.P. et al., 2005).	119
Σχήμα 2.29. Στατιστικά παροχής όπου χρησιμοποιείται ο λόγος υψηλών μη συνήθεις παροχών Q5 σε σχέση με χαμηλές συνήθεις παροχές Q95 σε διάφορες υπολεκάνες και συσχετίζεται με τη συγκέντρωση σωματιδιακού φωσφόρου (PP) (Jordan et al., 2005).	121
Σχήμα 2.30. Προσρόφηση φωσφόρου πάνω σε ανθρακικό ασβέστιο με τη χρήση του μοντέλου Σταθερής Χωρητικότητας (Hinedi et al., 1992).	125
Σχήμα 3.1. Νομός Αχαΐας (http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm).	127

Σχήμα 3.2. Κύριοι δρόμοι και οικισμοί Δήμου Ακράτας (http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm).	128
Σχήμα 3.3. Λεκάνη απορροής ποταμού Κράθη.	129
Σχήμα 3.4. Φαράγγι ποταμού Κράθη (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).	129
Σχήμα 3.5. Λίμνη Τσιβλού.	130
Σχήμα 3.6. Ψηλή κορφή του όρους Χελμός (http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm)	131
Σχήμα 3.7. Καταρράκτης Υδάτων Στυγός.....	132
Σχήμα 3.8. Μέσο μηνιαίο ύψος βροχής του σταθμού Ακράτας για τη χρονική περίοδο 1963-2004.	133
Σχήμα 3.9. Ανώτερο τμήμα της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού.....	134
Σχήμα 3.10. Ψηφιακό υψομετρικό ανάγλυφο λεκάνης απορροής Κράθη (αριστερά) και σχήμα ταξινόμησης υψομέτρου λεκάνης απορροής (δεξιά).....	135
Σχήμα 3.11. Γεωλογικό υπόβαθρο της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθη.....	136
Σχήμα 3.12. Ο ποταμός Κράθης το Μάρτιο του 2003 όπου είναι εμφανής (α) η καταστροφική επίδραση της πλημμύρας και (β) η διάβρωση των φερτών υλικών κοντά στις εκβολές του ποταμού.	137
Σχήμα 3.13. Εγκατάσταση εκμετάλλευσης των δελταϊκών προσχώσεων του Κράθη.	137
Σχήμα 3.14. Γεωλογικό υπόβαθρο της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθη στον οποίο διακρίνονται οι 111 πηγές καθώς και οι εκτενείς καρστικοί όγκοι που τροφοδοτούν τις πηγές.	140
Σχήμα 3.15. Αποψη μικρού υδροηλεκτρικού έργου Τσιβλού (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).	140
Σχήμα 3.16. Χρήσεις γης της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθη.	143
Σχήμα 3.17. Κατανομή χρήσεων γης λεκάνης απορροής Κράθη.....	144
Σχήμα 3.18. Αρχαία νομίσματα που απεικονίζουν την νύμφη Πανδοσία και τον ποταμό Κράθη (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).....	145
Σχήμα 3.19. Παράνομη χωματερή κοντά στο χωριό Βούτσιμο.....	146
Σχήμα 3.20. α. Τυπολογία Κράθη με βάση το α. υψόμετρο, β. την κλίση και γ. το γεωλογικό υπόβαθρο.....	149
Σχήμα 3.21. Συνδυαστικοί τύποι υψομέτρου-κλίσης-γεωλογίας της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού	150
Σχήμα 4.1. Μεταβολή του υψομέτρου του κυρίου κλάδου του Κράθη ποταμού, κινούμενοι κατάντη από τις πηγές στις εκβολές.....	154
Σχήμα 4.2. Γενικό πλάνο μελετών στον ποταμό Κράθη	155
Σχήμα 4.3. Δίκτυο παρακολούθησης λεκάνης απορροής Κράθη (Amaxidis and Skoulikidis, 2007).	160
Σχήμα 4.4. Λυσίμετρο που εγκαταστάθηκε σε μόνιμες καλλιέργειες (πορτοκαλιές).	162

Σχήμα 4.5. Σιδερένιοι ράβδοι παρακολούθησης της οξείδωσης στο τμήμα μελέτης του Κράθη ποταμού	163
Σχήμα 4.6. Λεκάνη απορροής και τμήμα μελέτης ποταμού Κράθη.....	164
Σχήμα 4.7. Διηθητόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσδιορισμού της διηθητικής ικανότητας του ιζήματος.	166
Σχήμα 4.8. Ο μηλίσκος H-S OSS-B1.	167
Σχήμα 4.9. Καθίζηση λεπτόκοκκου ιζήματος κατά τη διάρκεια συρρίκνωσης της κοίτης.	170
Σχήμα 4.10. Διάνοιξη γεωτρήσεων με τη χρήση γεωτρύπανου και τοποθέτηση πιεζομετρικών σωλήνων	171
Σχήμα 4.11. Μετρήσεις υδραυλικού ύψους στα πιεζόμετρα.....	172
Σχήμα 4.12. Σταθμόμετρο Model 101 της εταιρείας Solinst.....	172
Σχήμα 4.13. Setup δοκιμής επαναφοράς στάθμης γεώτρησης (Nikolaidis and Hellerich, 1999).....	173
Σχήμα 4.14. Κύλινδρος υπολογισμού αναπνοής των ιζημάτων.	175
Σχήμα 4.15. Απεικόνιση της πλημμυρικής κοίτης ενός ποταμού (riverine floodplain) (Langhans S.D., 2007)	176
Σχήμα 4.16. Πεδίο μελέτης στον Κράθη ποταμό	180
Σχήμα 4.17. Θέσεις των 4 υπό μελέτη ποταμών διαλείπουσας ροής	182
Σχήμα 4.18. Οι διαφορετικοί οικότοποι όπου έγινε δειγματοληψία.....	182
Σχήμα 4.19. Διάγραμμα pC(φωσφορικών)-pH (Morel & Hering, 1993).....	183
Σχήμα 4.20. (α) Μείωση του ποσοστού υγρασίας των ιζημάτων στους 20°C (β) Πληθυσμός βακτηρίων σε σχέση με τις ημέρες ξηρασίας (Puddu A. et al., 2005).....	187
Σχήμα 5.1. Διπλή αθροιστική καμπύλη ελέγχου ομογένειας των σταθμών Ακράτας και Τσιβλού (περίοδος 1964-1969).....	196
Σχήμα 5.2. Διπλή αθροιστική καμπύλη ελέγχου ομογένειας των σταθμών Τσιβλού – Κάτω Ζαχλωρού (περίοδος 1964-1974).	197
Σχήμα 5.3. Διπλή αθροιστική καμπύλη ελέγχου ομογένειας των σταθμών Ακράτας – Ζαρούχλα (περίοδος 1985-1993).	197
Σχήμα 5.4. Διπλή αθροιστική καμπύλη ελέγχου ομογένειας των σταθμών Κάτω Ταρσός – Ζαρούχλα (περίοδος 1975-1993).....	198
Σχήμα 5.5. Γραμμική συσχέτιση επεισοδίων βροχής μεταξύ των σταθμών Τσιβλού - Ζαρούχλας (Ιούνιος-Δεκέμβριος 1974).	198
Σχήμα 5.6. Ετήσια βροχόπτωση και κινούμενοι μέσοι όροι βροχομετρικού σταθμού Ακράτας για τα έτη 1974-2004.	201
Σχήμα 5.7. Συνάρτηση κατανομής της αθροιστικής πιθανότητας των μεγίστων βροχοπτώσεων 24ώρου διάρκειας για το βροχομετρικό σταθμό της Ακράτας, για την περίοδο 1964-2004.	202

Σχήμα 5.8. Συνάρτηση κατανομής της αθροιστικής πιθανότητα των βροχοπτώσεων 24ώρου διάρκειας για το βροχομετρικό σταθμό της Ακράτας, για την περίοδο 1964-2004.....	202
Σχήμα 5.9. Συνάρτηση κατανομής της αθροιστικής πιθανότητα των μη μηδενικών βροχοπτώσεων 24ώρου διάρκειας για το βροχομετρικό σταθμό της Ακράτας, για την περίοδο 1964-2004.	203
Σχήμα 5.10. Ελάχιστη και Μέγιστη πιθανή βροχόπτωση σε σχέση με τον παράγοντα συχνότητας K για τα υπό μελέτη υδρολογικά έτη 1964-2004.....	203
Σχήμα 5.11. Ανάλυση συχνότητας ακραίων μεγίστων ημερήσιων βροχομετρικών δεδομένων της λεκάνης του Κράθι ποταμού με τη χρήση των κατανομών Log Pearson III και Gumbel.	204
Σχήμα 5.12. Διαίρεση της λεκάνης σε 6 υπολεκάνες και προσομοίωση με το μοντέλο HSPF	207
Σχήμα 5.13. Σύγκριση βροχόπτωσης και παροχής από το σταθμό στο υδροηλεκτρικό εργοστάσιο πλησίον λίμνης Τσιβλού για τα έτη 1965-66.	208
Σχήμα 5.14. Παροχή σταθμού κατά τη θερινή περίοδο του 1965 και σύγκριση με τη βροχόπτωση.	210
Σχήμα 5.15. Παροχή σταθμού κατά τη θερινή περίοδο του 1966 και σύγκριση με τη βροχόπτωση.	210
Σχήμα 5.16. Σύγκριση παροχής σταθμού για το έτη 1965-66 με τα αποτελέσματα βαθμονόμησης του μοντέλου HSPF.	211
Σχήμα 5.17. Καρστική βασική απορροή ποταμού Κράθι για την προσομοίωση των ιστορικών δεδομένων.....	212
Σχήμα 5.18. Αποτελέσματα της βαθμονόμησης του μοντέλου HSPF για την περίοδο 1965-66.	213
Σχήμα 5.19. Διαφορά παροχής μοντέλου και παροχής του σταθμού.....	215
Σχήμα 5.20. Γραμμική συσχέτιση παροχής μοντέλου και παροχής του σταθμού.....	215
Σχήμα 5.21. Παροχή μοντέλου και παροχή του σταθμού κατά φθίνουσα σειρά (Rank series).	216
Σχήμα 5.22. Γραμμική συσχέτιση λογαρίθμων στάθμης - παροχής για τον προσδιορισμό των συντελεστών της εξίσωσης Manning.	224
Σχήμα 5.23. Γραμμική συσχέτιση παροχής Q και του όρου $AR^{\frac{2}{3}}\sqrt{S}$ για τον προσδιορισμό της σταθεράς του Manning n.	224
Σχήμα 5.24. Μέση τιμή παροχής των ετών 2003-4 των κύριων κλάδων του ποταμού Κράθι.....	225
Σχήμα 5.25. Μηνιαία βροχόπτωση για ένα υδρολογικό έτος των βροχομετρικών σταθμών στην Ακράτα και στα Σεραζανέτια.....	226
Σχήμα 5.26. Διπλή αθροιστική καμπύλη μηνιαίων βροχοπτώσεων Τσιβλού – Ακράτας για το χρονικό διάστημα Μαρτίου – Οκτωβρίου 2004.....	226
Σχήμα 5.27. Δυνητική και πραγματική μηνιαία εξατμισοδιαπνοή.....	227

Σχήμα 5.28. Υδρογράφημα πρώτου γεγονότος βροχής του υδρολογικού έτους 2003-4.	229
Σχήμα 5.29. Υδρογράφημα δεύτερου γεγονότος βροχής του υδρολογικού έτους 2003-4.	229
Σχήμα 5.30. Συγκεντρώσεις νιτρικού-αζώτου στους σταθμούς του Παραπόταμου Κράθης, στον Τσιβλό και στα Σεραζανέτια για το έτος 2003-4.	232
Σχήμα 5.31. Λόγος διαλυτού προς σωματιδιακού αζώτου για τους σταθμούς Ζαρούχλας και Σεραζανέτιας.	232
Σχήμα 5.32. Λόγος διαλυτού προς σωματιδιακού φωσφόρου για τους σταθμούς Ζαρούχλας και Σεραζανέτιας.	233
Σχήμα 5.33. Σχηματική διάταξη του καρστικού μοντέλου των δυο ταμιευτήρων.	239
Σχήμα 5.34. Προσομοίωση των εκφορτίσεων των πηγών του Κράθης με τη χρήση του καρστικού μοντέλου.	242
Σχήμα 5.35. Προσομοίωση υδρολογίας με το μοντέλο HSPF	245
Σχήμα 5.36. Αθροιστική κατανομή των παροχών του μοντέλου και του πεδίου με 10% σφάλμα στην παροχή του μοντέλου.	245
Σχήμα 5.37. Σύγκριση διαφορών παροχών παροχών πεδίου και μοντέλου (residuals) προς την παροχή του πεδίου.	246
Σχήμα 5.38. Γραμμική συσχέτιση παροχής μοντέλου και πεδίου.	246
Σχήμα 5.39. Ετήσιο υδρολογικό ισοζύγιο του Κράθης (σε Mm^3).	247
Σχήμα 5.40. Προσομοίωση μεταφοράς ιζημάτων με το HSPF.	248
Σχήμα 5.41. Σύγκριση προσομοίωσης $\text{NO}_3\text{-N}$ από το μοντέλο HSPF με τις τιμές του πεδίου.	252
Σχήμα 5.42. Σύγκριση προσομοίωσης $\text{NO}_2\text{-N}$ από το μοντέλο HSPF με τις τιμές του πεδίου.	252
Σχήμα 5.43. Σύγκριση προσομοίωσης $\text{NH}_4\text{-N}$ από το μοντέλο HSPF με τις τιμές του πεδίου.	253
Σχήμα 5.44. Σύγκριση προσομοίωσης $\text{PO}_4\text{-P}$ από το μοντέλο HSPF με τις τιμές του πεδίου.	253
Σχήμα 5.45. Ισοζύγιο μάζας αζώτου και φωσφόρου.	253
Σχήμα 6.1. Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης A1 στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας.	257
Σχήμα 6.2. Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης B2 στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας.	257
Σχήμα 6.3. Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης Γ1 στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας.	258
Σχήμα 6.4. Συντελεστής ομοιομορφίας (uniformity coefficient, d50) της γεώτρησης A1 σε σχέση με το βάθος.	258
Σχήμα 6.5. Συντελεστής ομοιομορφίας (uniformity coefficient, d50) της γεώτρησης B2 σε σχέση με το βάθος.	259

Σχήμα 6.6. Συντελεστής ομοιομορφίας (uniformity coefficient, d50) της γεώτρησης Γ1 σε σχέση με το βάθος.....	259
Σχήμα 6.7. Οργανική ύλη και κοκκομετρική ταξινόμηση εδαφών σε σχέση με το υψόμετρο της περιοχής.	260
Σχήμα 6.8. Κοκκομετρική ανάλυση των επιφανειακών δειγμάτων (Hot Spots).....	262
Σχήμα 6.9. Συντελεστής ομοιομορφίας (uniformity coefficient, d50) των επιφανειακών δειγμάτων (Hot Spots).	262
Σχήμα 6.10. Κοκκομετρική ταξινόμηση λεπτόκοκκου ιζημάτων Κράθη ποταμού (Hot Spots).....	263
Σχήμα 6.11. Αποτελέσματα ανάλυσης ιζημάτων (Hot Spots) με την Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD).....	263
Σχήμα 6.12. Αποτελέσματα ανάλυσης φασματοσκοπίας ακτίνων Χ- φθορισμού (Tzoraki et al., 2006).....	264
Σχήμα 6.13. Μεταβολή της οξειδοαναγωγικής ικανότητας (Eh) των ιζημάτων του Κράθη όταν το επίπεδο του οξυγόνου διατηρείται σχεδόν στο μηδέν.	265
Σχήμα 6.14. Πειράματα προσδιορισμού αναπνοής των ιζημάτων in situ.	266
Σχήμα 6.15. Πειράματα διήθησης σε δασική έκταση.....	268
Σχήμα 6.16. Οι κύριοι εδαφικοί ορίζοντες του άνω τμήματος της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθη.	268
Σχήμα 6.17. Headwater του ποταμού Κράθη.	268
Σχήμα 6.18. Ημερήσια παροχή του Κράθη ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) ανάντη της περιοχής μελέτης (Tzoraki et al., 2007).....	269
Σχήμα 6.19. Μετρήσεις υδραυλικού ύψους στα πιεζόμετρα (Tzoraki et al., 2006).....	270
Σχήμα 6.20. Ψηφιακή φωτογραφία που έχει ληφθεί για τον υπολογισμό της διαπλάτυνσης και της συρρίκνωσης της υγρής κοίτης) (Tzoraki et al., 2007).	271
Σχήμα 6.21. Συσχέτιση ανάμεσα στην παροχή ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) και στην πλημμυρική επιφάνεια της κοίτης (%) (Tzoraki et al., 2007).	272
Σχήμα 6.22. Χημική σύσταση νερού Κράθη στην περιοχή μελέτης (μέση τιμή μηνιαίων μετρήσεων 4/2003-12/2004 - n=18 μηνιαίες τιμές) (Tzoraki et al., 2007).....	273
Σχήμα 6.23. Χημική σύσταση νερού Κράθη στην περιοχή μελέτης κατά τη διάρκεια των δυο βροχοπτώσεων 25/10/2003 (n=12) και 31/10/2003 (n=11) (Tzoraki et al., 2007).....	273
Σχήμα 6.24. Λόγος της μέσης τιμής της συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια βροχής (25/10/2003 (n=12) και 31/10/2003 (n=11)) προς τη μέση τιμή της συγκέντρωσης υπό χαμηλή ροή του Κράθη στην περιοχή μελέτης (μέση τιμή μηνιαίων μετρήσεων 4/2003-12/2004 - n=18 μηνιαίες τιμές) (Tzoraki et al., 2007).....	274
Σχήμα 6.25. Ταξινόμηση κατά Piper των κύριων κατιόντων στο ποτάμι στη θέση Σεραζανέτια.....	274

Σχήμα 6.26. Ταξινόμηση κατά Ripper των κύριων ανιόντων στο ποτάμι στη θέση Σεραζανέτια.....	275
Σχήμα 6.27. Εννοιολογικό υδρολογικό μοντέλο περιοχής μελέτης	276
Σχήμα 6.28. Κύκλος φωσφόρου στον Κράθη ποταμό (Tzoraki et al., 2007).....	277
Σχήμα 6.29. Κύκλος Αζώτου στον Κράθη ποταμό (Tzoraki et al., 2007).....	277
Σχήμα 7.1. Τιτλοδότηση δείγματος ιζήματος (Hot Spot) με υδροχλωρικό οξύ.	280
Σχήμα 7.2. Προσδιορισμός της ταχύτητας εκχύλισης $\text{NO}_3\text{-N}$ από τα Hot Spots στους 20°C (κινητικό πείραμα).	281
Σχήμα 7.3. Προσδιορισμός της ταχύτητας εκχύλισης $\text{NH}_4\text{-N}$ από τα Hot Spots στους 20°C (κινητικό πείραμα).	282
Σχήμα 7.4. Εκχύλιση αζώτου και φωσφόρου από τα Hot Spots στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).	283
Σχήμα 7.5. Εκχύλιση Νιτρικού-N από τα ιζήματα και τα εδάφη στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).	284
Σχήμα 7.6. Εκχύλιση Νιτρώδης-N από τα ιζήματα και τα εδάφη στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).	284
Σχήμα 7.7. Εκχύλιση Αμμωνιακού-N από τα ιζήματα και τα εδάφη στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).	285
Σχήμα 7.8. Εκχύλιση Φωσφορικού-P από τα ιζήματα και τα εδάφη στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).	285
Σχήμα 7.9. Προσδιορισμός της ικανότητας ανοργανοποίησης των Hot Spots υπό διαφορετικές συνθήκες υγρασίας (πείραμα ισορροπίας).	286
Σχήμα 7.10. Προσδιορισμός της ικανότητας ανοργανοποίησης των εδαφών από καλλιέργεια και από δάσος και των ιζημάτων Hot Spots υπό διαφορετικές συνθήκες υγρασίας (πείραμα ισορροπίας).	287
Σχήμα 7.11. Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στους 10°C	289
Σχήμα 7.12. Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στους 20°C	289
Σχήμα 7.13. Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στους 40°C	289
Σχήμα 7.14. Επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά προσρόφησης, Προσδιορισμός του Θ ($\Theta=\exp(0.07)$).....	290
Σχήμα 7.15. Γραμμικός συντελεστής κατανομής (K_d) του $\text{PO}_4\text{-P}$ για διαφορετικά pH και θερμοκρασίες.	291
Σχήμα 7.16. Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης P σε pH 6.5 και θερμοκρασίες 20°C και 40°C	292
Σχήμα 7.17. Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης P σε pH 7.5 και θερμοκρασίες 20°C και 40°C	292
Σχήμα 7.18. Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης P σε pH 8.5 και θερμοκρασίες 20°C και 40°C	293
Σχήμα 7.19. Όγκος ελέγχου ιζήματος για τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας του αζώτου.....	296

Σχήμα 7.20. Τριγωνικό Διάγραμμα κοκκομετρικής σύστασης 4 ιζημάτων (έγινε με το πρόγραμμα MIXTRI 2.0)	301
Σχήμα 7.21. Εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα προερχόμενα από το ποτάμι (CM) στους 40°C	302
Σχήμα 7.22. Εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα άμμου στους 40°C.....	303
Σχήμα 7.23. Εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα προερχόμενα από την όχθη (R) στους 40°C	303
Σχήμα 7.24. Ικανότητα ανοργανοποίησης σε ίζημα προερχόμενο από την κοίτη του ποταμού.....	304
Σχήμα 7.25. Ικανότητα ανοργανοποίησης στα ιζήματα που ελήφθησαν από την περιοχή της άμμου	305
Σχήμα 7.26. Ικανότητα ανοργανοποίησης στα ιζήματα που ελήφθησαν από την όχθη	305
Σχήμα 7.27. Κινητική προσρόφησης του PO ₄ -P στους 20 °C στα ιζήματα των 4 ποταμών.	306
Σχήμα 7.28. Κινητική προσρόφησης του PO ₄ -P στους 40 °C στα ιζήματα των 4 ποταμών.	307
Σχήμα 7.29. Μεταβολή της υγρασίας των ιζημάτων από τους 3 οικότοπους κατά την έκθεσή τους στους 20°C (Tzoraki et al., 2005).....	308
Σχήμα 7.30. Διαπνοή του ιζήματος από τους τρεις οικότοπους σε σχέση με το χρόνο, καθώς μειώνεται το ποσοστό υγρασίας (Tzoraki et al., 2005).....	308
Σχήμα 7.31. Χρόνοι ημιζωής των κύριων διεργασιών των ιζημάτων του Κράθης ποταμού.....	309
Σχήμα 8.1. Όγκος ελέγχου, όπου εφαρμόζεται το εννοιολογικό μοντέλο RSTM.....	311
Σχήμα 8.2. Υδρολογικό ισοζύγιο σε κλίμακα τμήματος ποταμού.	312
Σχήμα 8.3. Σχηματική αναπαράσταση των παροχών που κατεισδύουν και αναβλύζουν στον Tagliamento ποταμό.	315
Σχήμα 8.4. Εγκάρσια διατομή σχηματικής αναπαράστασης του υδρολογικού μοντέλου του Κράθης.....	316
Σχήμα 8.5. Μεταφορά ιζημάτων που σχετίζεται με την κοκκομετρική κατανομή και την ταχύτητα του νερού (Hjulstrom,1935).	319
Σχήμα 8.6. Κύκλος αζώτου.....	325
Σχήμα 8.7. Κύκλος Φωσφόρου.....	326
Σχήμα 8.8. Κύκλος του Άνθρακα	326
Σχήμα 8.9. Ωριαία βροχόπτωση για το υδρολογικό έτος 2003-2004.	334
Σχήμα 8.10. Παροχή συναρτήσει της % πλημμυρικής επιφάνειας	336
Σχήμα 8.11. Ισοζύγιο μάζας του τμήματος ποταμού (reach).....	339
Σχήμα 8.12. Σχηματική απεικόνιση της στερεομεταφοράς και εναπόθεσης στην περιοχή μελέτης (Amaxidis & Skoulikidis, 2006).....	340
Σχήμα 8.13. Ξηρή και υγρή επιφάνεια της περιοχής μελέτης.	343

Σχήμα 8.14. Επί τοις εκατό πλημμυρική επιφάνεια της κοίτης σε σχέση με το χρόνο.	344
Σχήμα 8.15. Μεταβολή της παροχής ανάβλυσης σε σχέση με τον συντελεστή που καθορίζει τις υδρολογικές απώλειες προς τον υπόγειο υδροφόρο (Knick fraction = 0.50).	344
Σχήμα 8.16. Συγκέντρωση διαλυτής ανόργανης αμμωνίας στο ποτάμι σε σχέση με τη μεταβολή του συντελεστή θ	345
Σχήμα 8.17. Συγκέντρωση διαλυτής ανόργανης αμμωνίας σε σχέση με τη μεταβολή του συντελεστή υγρασίας n	345
Σχήμα 8.18. Καθίζηση και επαναιώρηση ιζήματος σε σχέση με το χρόνο και τη βροχόπτωση.	346
Σχήμα 8.19. Επίδραση βροχόπτωσης 21/01/2004 στη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και στο ενεργό ίζημα του βένθους.	346
Σχήμα 8.20. Συγκέντρωση σωματιδιακού αζώτου που εξέρχεται από την περιοχή μελέτης και βροχόπτωση σε σχέση με το χρόνο.	347
Σχήμα 8.21. Συγκέντρωση διαλυτής αμμωνίας στο βένθος σε συνάρτηση με το χρόνο.	347

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Έκταση που καλύπτουν τα ποτάμια διαλείπουσας ροής και πρόβλεψη της αύξησης της επιφάνειάς τους το χρονικό διάστημα 2000-2030 (Froeblich et al., 2007).....	49
Πίνακας 2.2. Έκταση που καταλαμβάνουν οι υδρολογικές λεκάνες ποταμών συνεχούς και διαλείπουσας ροής ανά υδατικό διαμέρισμα (Στοιχεία από το Masterplan 2003).	51
Πίνακας 2.3. Συνοπτική περιγραφή του υδρολογικού μοντέλου HSPF	63
Πίνακας 2.4. Παραδείγματα βιογεωχημικών «καυτών σημείων» που αναπτύσσονται σαν αποτέλεσμα βιολογικών, ανθρωπογενών και φυσικών αιτιών, μη υδρολογικής φύσης (McClain et al., 2003).....	95
Πίνακας 2.5. Συσχέτιση του ποσοστού των εδαφών σε N (%) και της ταχύτητας ανοργανοποίησης ($\text{mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$).....	101
Πίνακας 2.6. Αντιδράσεις επιφανειακής κατακρήμνισης του φωσφόρου σε υδροξείδια του αργιλίου	115
Πίνακας 2.7. Συγκεντρώσεις φωσφόρου σε λίπασμα από τυροκομείο, πτηνοτροφείο, χοιροτροφείο (έχει ληφθεί από Wandruszka R., 2006).....	116
Πίνακας 2.8. Σύνοψη των εμπειρικών μοντέλων υπολογισμού των ετήσιων φορτίων του P (kg P ha^{-1}) ή της ετήσιας συγκέντρωσης του P σαν συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων σε επίπεδο λεκάνης απορροής (Andersen et al., 2005).	122
Πίνακας 3.1. Τύποι οικοτόπων που απαντώνται στο όρος Χελμός και στα ύδατα Στυγός (N.E.A., 2001).....	131
Πίνακας 3.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υπογείου νερού – Βρύση Γκόλφως (Amaxidis and Skoulidakis, 2003).....	141
Πίνακας 3.3. Παράμετροι και κατηγορίες του συστήματος τυπολογικής ταξινόμησης, σύμφωνα με το σύστημα τυπολογικής ταξινόμησης του I.E.Y. (Νικολαΐδης κ.α., 2006)	149
Πίνακας 3.4. Συντελεστές κλίσης, υψομέτρου και γεωλογίας	150
Πίνακας 3.5. Τυπολογία λεκάνης απορροής Κράθη ποταμού.....	150
Πίνακας 4.1 Διαθέσιμα Δεδομένα Μετεωρολογικών Σταθμών.	159
Πίνακας 4.2. Διαθέσιμα δεδομένα από το δίκτυο παρακολούθησης στη λεκάνη απορροής του Κράθη ποταμού (Amaxidis and Skoulidakis, 2007).	161
Πίνακας 4.3. Βάθη γεωτρήσεων (m) όπου αναλύθηκαν δείγματα	181
Πίνακας 5.1. Διαθέσιμα Δεδομένα Μετεωρολογικών Σταθμών	195
Πίνακας 5.2. Υπολογισμός μέσου ύψους βροχής των 7 υπολεκανών του Κράθη ποταμού με τη μέθοδο Thiessen.....	199
Πίνακας 5.3. Στατιστικά στοιχεία των βροχοπτώσεων στον Κράθη.....	201
Πίνακας 5.4. Το μέγιστο ύψος νετού στο σταθμό της Ακράτας για διάφορες περιόδους επαναφοράς, όπως προέκυψε από τις μεθόδους Log Pearson III και Gumbel.....	205

Πίνακας 5.5. Το μέγιστο ύψος νετού στο σταθμό της Ακράτας, του Βρονταμά και της Σούδας για διάφορες περιόδους επαναφοράς, όπως προέκυψε από τις μεθόδους Log Pearson III	205
Πίνακας 5.6. Υπολεκάνες που διαιρέθηκε η λεκάνη απορροής του Κράθι ποταμού στο περιβάλλον BASIN	207
Πίνακας 5.7. Σύγκριση κύριων υδρολογικών παραμέτρων βαθμονόμησης του HSPF όπου στην Α περίπτωση προσομοιώνεται ικανοποιητικά η βασική απορροή και στη Β περίπτωση τα υδρογραφήματα.....	211
Πίνακας 5.8. Στατιστικά δεδομένα για την προσομοίωση με το HSPF για την περίοδο 1965-66.	214
Πίνακας 5.9. Δοκιμή Kolmogorov-Smirnoff για τις κατανομές πεδίου και μοντέλου για την περίοδο 1965-66.	214
Πίνακας 5.10. Ποσοστό συμμετοχής των σημειακών και μη σημειακών πηγών θρεπτικών στη λεκάνη απορροής του Κράθι (Tzoraki and Nikolaidis, 2007).	218
Πίνακας 5.11. Φορτία αζώτου και φωσφόρου προερχόμενα από τη λίπανση των καλλιεργειών ανά διαφορετική χρήση γης.....	219
Πίνακας 5.12. Μέση συγκέντρωση φορτίων υγρής εναπόθεσης (Σκουλικίδης κ.α., 2002).	220
Πίνακας 5.13. Σταθερές της εξίσωσης στάθμης - παροχής και σταθερά του Manning n ανά υπολεκάνη.	223
Πίνακας 5.14. Χρόνος συγκέντρωσης του ποταμού Κράθι.....	230
Πίνακας 5.15. Ταξινόμηση του υδρογραφικού δικτύου της λεκάνης του ποταμού Κράθι κατά Strahler και ποσοστό των ρευμάτων που είναι ξηρά ή έχουν μόνιμη ροή.	230
Πίνακας 5.16. Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων του N και P στη χαμηλή ροή του Κράθι και των συγκεντρώσεων σε δυο γεγονότα βροχής (στην παρένθεση παρατίθεται η τιμή της τυπικής απόκλισης) (Tzoraki et al., 2006).	234
Πίνακας 5.17. Παράμετροι βαθμονόμησης των καρστικού μοντέλου και ενδεικτικές τιμές.....	240
Πίνακας 5.18. Παράμετροι για την υδρολογική προσομοίωση του Κράθι ποταμού.....	244
Πίνακας 5.19. Συντελεστές καταμερισμού της καρστικής βασικής απορροής στις υπολεκάνες του Κράθι.	249
Πίνακας 5.20. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας από τη μεταβολή των μηνιαίων φορτίων των θρεπτικών κατά $\pm 10\%$	251
Πίνακας 6.1. Βάθη γεωτρήσεων από τα οποία έγιναν αναλύσεις	256
Πίνακας 6.2. pH, πυκνότητα και πορώδες των δειγμάτων των γεωτρήσεων.	260
Πίνακας 6.3. Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων των Hot Spots (S1-S10, $n=10$) (στην παρένθεση είναι η τυπική απόκλιση) (Tzoraki et al., 2006).	264

Πίνακας 6.4. Συγκεντρώσεις ιόντων του Κράθι ποταμού στη θέση Σεραζανέτι, τον Ιούλιο 2003.	265
Πίνακας 6.5: Ταχύτητα διήθησης για διαφορετικές χρήσεις γης στη λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι.	267
Πίνακας 7.1. Συντελεστές ισοθέρων Langmuir και Freundlich	294
Πίνακας 7.2. Σταθερές ταχύτητας βιογεωχημικών αντιδράσεων In-stream (στους 20°C) στα ιζήματα του Κράθι	296
Πίνακας 7.3. Ταχύτητες των αντιδράσεων, συγκεντρώσεις και πυκνότητες ροής (flux rates) στον όγκο ελέγχου.....	297
Πίνακας 7.4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων από τους 4 ποταμούς. .	300
Πίνακας 7.5. Κινητική των αντιδράσεων προσρόφησης στους 20 και τους 40 °C στα ιζήματα των 4 ποταμών.....	307
Πίνακας 8.1. Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων του υδρολογικού υπομοντέλου RSTM.....	317
Πίνακας 8.2. Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων του υπομοντέλου μεταφοράς ιζήματος του RSTM που χρησιμοποιήθηκαν.....	321
Πίνακας 8.3. Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων της ποιότητας νερού του RSTM που χρησιμοποιήθηκαν	331
Πίνακας 8.4. Τιμές κύριων παραμέτρων βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση του Κράθι.	336
Πίνακας 8.5. Σταθερές ρυθμού αντιδράσης (d^{-1}) για τα ιζήματα του Κράθι.....	337
Πίνακας 8.6. Συντελεστής διήθησης (h^{-1}) και οι αντίστοιχες υδρολογικές απώλειες (%) όπως υπολογίζονται από το μοντέλο RSTM.....	338
Πίνακας 8.7. Μεταβολή της τιμής της κρίσιμης διατμητικής τάσης και της προκύπτουσας μάζας του ιζήματος που καθιζάνει	340
Πίνακας 8.8. Έισροή θρεπτικών σε διαλυτή μορφή	341
Πίνακας 8.9. Έισροή και εκροή θρεπτικών σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή.	341

ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ημίξηρα περιβάλλοντα καλύπτουν περίπου 35% της γήινης χερσαίας επιφάνειας (Wilcox and Newman, 2005). Στην Ευρώπη, ο ημίξηρος χαρακτήρας του Μεσογειακού κλίματος εγκυμονεί κινδύνους, τόσο ξηρασίας από την έλλειψη γεγονότων βροχής κατά τους θερινούς μήνες, όσο και της ερημοποίησης και έκπλυσης του εδάφους από τα πρώτα γεγονότα βροχής. Ένα ιδιαίζον χαρακτηριστικό του ημίξηρου κλίματος είναι η ύπαρξη ποταμών διαλείπουσας ροής, δηλαδή ποταμών, που η ροή λαμβάνει χώρα για κάποια χρονικά διαστήματα κατά τα διάρκειά του έτους (Uys and Keefe, 1997).

Επειδή τα ποτάμια διαλείπουσας ροής αφορούν ένα πολύ μεγάλο ποσοστό της Μεσογείου και της χώρας μας και δεδομένου ότι λόγω των κλιματικών αλλαγών και της επικείμενης ξηρασίας απειλούνται με λειψυδρία πολλές χώρες της υδρογείου και συνεπώς, και μεσογειακές χώρες κρίθηκε απαραίτητη και αναγκαία η μελέτη των περιβαλλοντικών αυτών συστημάτων. Η μελέτη αυτών των συστημάτων είναι περιορισμένη και κυρίως είχε εστιαστεί στην μορφολογία τους και στην κατανόηση των πλημμυρικών φαινομένων. Δεν έχει μέχρι σήμερα μελετηθεί και δεν έχει γίνει ακόμα κατανοητό, πώς συμπεριφέρονται οι λεκάνες απορροής ποταμών διαλείπουσας ροής στις αλλαγές της θερμοκρασίας και της υγρασίας (ραγδαίες βροχοπτώσεις και μεγάλες περίοδοι ξηρασίας) και αν το ρυπαντικό φορτίο που δέχονται (λιπάσματα, απόβλητα, λύματα, σκουπίδια κ.λ.π.) επηρεάζεται από τους παράγοντες αυτούς.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εστιάζεται στη μελέτη των υδρολογικών και βιογεωχημικών διεργασιών των ποτάμιων συστημάτων διαλείπουσας ροής της Μεσογείου. Λόγω της εναλλαγής υγρής και ξηρής περιόδου τα ποτάμια αυτά παρουσιάζουν έντονη χωρική διαφοροποίηση, διότι η υγρή κοίτη του ποταμού διαπλατύνεται κατά την υγρή περίοδο και συρρικνώνεται κατά την ξηρή. Συνήθως, με την πρώτη βροχή παρατηρείται το φαινόμενο της πρώτης πλημμύρας (first flush), όπου το νερό προκαλεί διάβρωση της κοίτης και κατά συνέπεια μεταφέρει μεγάλο όγκο φερτών υλικών και ρύπων στον κάτω ρου και στην παράκτια ζώνη.

Η εναλλαγή ξηρών και υγρών περιόδων δεν επηρεάζει μόνο τη μεταφορά ιζημάτων και ρύπων, αλλά ολόκληρο το βιογεωχημικό κύκλο. Οι πλημμύρες επηρεάζουν έμμεσα τον κύκλο των θρεπτικών, διότι είναι η κύρια αιτία εναπόθεσης νέου ιζήματος και διαμόρφωσης ενός μωσαϊκού ιζημάτων, τόσο από άποψη κοκκομετρίας, όσο και ορυκτολογικής σύστασης. Η σύσταση και η κοκκομετρία των ιζημάτων επηρεάζει τόσο το ρυθμό απονιτροποίησης, όσο και άλλες διεργασίες. Ο ρόλος της υγρασίας και της θερμοκρασίας των ιζημάτων, που επηρεάζουν τους κύκλους του αζώτου και του φωσφόρου, δεν έχει μελετηθεί ικανοποιητικά. Αυτό είναι ένα σημαντικό κενό, κυρίως λόγω του ότι τα θρεπτικά και το διαθέσιμο περιεχόμενο σε υγρασία των ιζημάτων ρυθμίζουν τη δομή και τη λειτουργία των βιοκοινωνιών και των ενδιαιτημάτων τους. Οι ιδιαίτερες βιογεωχημικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα (in stream) σε ποτάμια διαλείπουσας ροής δεν είναι πλήρως κατανοητές.

Παρά το μεγάλο αριθμό μοντέλων ποιότητας νερού, δεν υπάρχει προηγούμενη εμπειρία από την εφαρμογή ενός μοντέλου σε ποτάμι διαλείπουσας ροής. Η προσομοίωση ποταμού διαλείπουσας ροής δεν είναι εφικτή, εξαιτίας των περιορισμών με τους οποίους περιγράφονται στα διαθέσιμα μοντέλα οι υδρολογικές διεργασίες και οι διεργασίες στα ιζήματα της κοίτης του ποταμού. Συνεπώς, πρέπει να τροποποιηθούν τα διαθέσιμα υδρολογικά μοντέλα ή να δημιουργηθούν νέα, που θα λαμβάνουν υπόψη τα ειδικά υδρολογικά χαρακτηριστικά των ποταμών διαλείπουσας ροής, δίνοντας ιδιαίτερη βαρύτητα στο φαινόμενο του πρώτου πλημμυρικού επεισοδίου βροχής, καθώς και στις βιογεωχημικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου.

Περιοχή μελέτης αποτέλεσε ο Κράθης ποταμός στη βόρεια Πελοπόννησο, διότι παρουσιάζει όλα τα χαρακτηριστικά ενός ποταμού διαλείπουσας ροής. Το κύριο χαρακτηριστικό του είναι οι μεγάλες κλίσεις (υψηλές κλίσεις μέχρι και 27 % ανάντη και σχεδόν επίπεδος 3% κλίση στο βόρειο τμήμα, κατάντη) που δίνουν ένα χειμαρρώδη χαρακτήρα στην υδραυλική του συμπεριφορά. Η διατομή της κοίτης του ποταμού είναι πολύ στενή, λίγα μόλις μέτρα πλάτους, με μεγάλες πέτρες και λιθάρια

ανάντη, ενώ πριν την εκβολή του στη θάλασσα το πλάτος φθάνει τα 100 μέτρα πλάτος. Κατά μήκος του κυρίου κλάδου παρατηρείται μεγάλη διαφορά υψομέτρου. Το βόρειο τμήμα του ποταμού ξηραίνεται (περιστασιακά) το καλοκαίρι λόγω της συνδυαστικής δράσης της ξηρασίας-ανυδρίας και των αντλήσεων για την κάλυψη των αρδευτικών αναγκών. Επίσης το τμήμα αυτό, κατά τη διάρκεια του χρόνου πλημμυρίζει, εν μέρει, με αποτέλεσμα το πλάτος του να απλώνεται και 10 φορές περισσότερο από το μέσο πλάτος της κοίτης. Το βόρειο αυτό τμήμα του Κράθι έχει όλα τα χαρακτηριστικά ενός ποταμού διαλείπουσας ροής. Η κοίτη έχει μεγάλο πλάτος και πολύ μικρές κλίσεις και η πλημμυρική επιφάνειά της διαρκώς επιμηκύνεται και διαπλατύνεται (μεταβάλλοντας το ποσοστό υγρασίας στην κοίτη), ενώ παρουσιάζει μεγάλη συγκέντρωση ιζημάτων (λόγω της απότομης μεταβολής της κλίσης), τα οποία αποτελούν ουσιαστικά τα προϊόντα της διάβρωσης της first flush.

Οι κύριοι στόχοι της παρούσας διατριβής είναι:

- Η εφαρμογή και αξιολόγηση υδρολογικού μοντέλου λεκάνης απορροής για την προσομοίωση ποταμού διαλείπουσας ροής, περίπτωση Κράθι ποταμού.
- Η μελέτη των βιογεωχημικών διεργασιών του αζώτου (N) και του φωσφόρου (P) στα ιζήματα, τόσο στο πεδίο, όσο και στο εργαστήριο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και της υγρασία.
- Η αξιολόγηση της σημασίας των βιογεωχημικών διεργασιών στην επιβάρυνση του ποταμού, του υπόγειου υδροφόρου στρώματος και του παράκτιου συστήματος,
- Η δημιουργία γενικευμένου μοντέλου ποταμού διαλείπουσας ροής, που θα καλύψει τα κενά των υπάρχοντων μοντέλων.
- Η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων των διεργασιών στα ιζήματα του Κράθι ποταμού με τα αποτελέσματα από τρία επιπλέον ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου, για να μελετηθεί η επίδραση των διεργασιών στη χημεία των ποταμών αυτών.

Η μελέτη εστιάστηκε στο κατώτερο πεδινό τμήμα του ποταμού, όπου πραγματοποιήθηκαν μελέτες πεδίου (διάνοιξη γεωτρήσεων, υδρολογικές μελέτες, μετρήσεις υδραυλικών παραμέτρων) και περαιτέρω μελέτες των ιζημάτων στο εργαστήριο (φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων και πειράματα μελέτης

των διεργασιών των θρεπτικών). Λόγω της έλλειψης δεδομένων και για να δημιουργηθεί μια πλήρη εικόνα των εισροών μέσα στο τμήμα ποταμού μελετήθηκε ολόκληρη η λεκάνη απορροής, όσον αφορά στα υδρολογικά, γεωχημικά και από άποψη διάβρωσης και ρύπανσης χαρακτηριστικά της. Στόχος ήταν να προσδιοριστούν οι παράμετροι εκείνες που καθορίζουν το χαρακτήρα της διαλείπουσας ροής του Κράθη ποταμού, όπως η τιμή της επιφανειακής απορροής, οι κλίσεις κ.α.

Όσον αφορά στο μεγαλύτερο μέρος της λεκάνης απορροής του Κράθη (πλην του κατώτερου τμήματος μελέτης) έγινε προσομοίωση της υδρολογίας, της μεταφοράς ιζημάτων και των θρεπτικών με το υδρολογικό μοντέλο HSPF σε συνδυασμό με το καρστικό μοντέλο (που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβής). Το καρστικό μοντέλο λαμβάνει υπόψη την ύπαρξη δυο υπόγειων ταμιευτήρων, ενός ανώτερου γρήγορης απόκρισης και ενός κατώτερου αργής απόκρισης και υπολογίζει τις εκφορτίσεις των πηγών στη λεκάνη απορροής του ποταμού με ημερήσιο χρονικό βήμα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες στο πεδίο και στο εργαστήριο για να προσδιοριστούν οι παράμετροι του μοντέλου όπως είναι η ταχύτητα διήθησης, το πορώδες, η υγρασία, η μηχανική σύσταση των εδαφών κ.λ.π.

Με το μοντέλο HSPF προσδιορίστηκαν οι εισροές στο τμήμα μελέτης και με τις χημικές αναλύσεις, τόσο κατά τη διάρκεια γεγονότος βροχής, όσο και κατά την περίοδο χαμηλής ροής και την ανάλυση των κύκλων αζώτου και φωσφόρου καθορίστηκε η σπουδαιότητα των διεργασιών σε επίπεδο τμήματος ποταμού. Από την ανάλυση έγινε κατανοητό ποιες διεργασίες παίζουν σημαντικό ρόλο, ποιες όχι και ποιες χρήζουν περαιτέρω μελέτης στο εργαστήριο. Στη συνέχεια, διεξήχθησαν στο εργαστήριο πειράματα διαλείποντος έργου (batch) (κινητικά και ισορροπίας) για τη μελέτη των κύριων γεωχημικών διεργασιών: ανοργανοποίηση, εκχύλιση και προσρόφηση.

Από τις χημικές αναλύσεις και την επίλυση των εξισώσεων ισοζυγίου για άζωτο και φώσφορο υπολογίστηκαν τα φορτία των θρεπτικών που δημιουργούνται (εισέρχονται ή μετασχηματίζονται) του τμήματος του Κράθη ποταμού και που εμπλουτίζουν τον υπόγειο υδροφορέα και το παρόχθιο περιβάλλον ή καταλήγουν λόγω των ραγδαίων βροχοπτώσεων στη θάλασσα.

Δημιουργήθηκε το μοντέλο Reach Scale tempQsim (RSTM), που περιγράφει τις κύριες υδρολογικές και βιογεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο τμήμα μελέτης ποταμού. Το μοντέλο αυτό λειτουργεί σε κλίμακα τμήματος ποταμού και περιλαμβάνει διεργασίες, όπως διαπλάτυνση - συρρίκνωση της κοίτης, περιοχές της κοίτης upwelling-downwelling και διεργασίες (προσρόφηση, εκρόφηση, ανοργανοποίηση θρεπτικών κ.α.), που λαμβάνουν χώρα όχι μόνο στη στήλη του νερού αλλά και στη στήλη του ιζήματος. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τη μεταβολή του ρυθμού των διεργασιών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, την κύρια παράμετρο σε περιβάλλοντα διαλείπουσας ροής. Συμπεριλαμβάνει, επίσης, την επίδραση της υγρασίας των ιζημάτων στους ρυθμούς των αντιδράσεων, καθώς κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου τα ιζήματα της κοίτης από υπερκορεσμένα μειώνουν βαθμιαία το ποσοστό υγρασίας μέχρι και 20%.

Τέλος, έγινε αναγωγή των στοιχείων πεδίου από συγκεκριμένες θέσεις στο πεδίο και των ρυθμών ταχυτήτων που υπολογίστηκαν από εργαστηριακές μελέτες σε κλίμακα τμήματος ποταμού, τα οποία εισήχθησαν στο μοντέλο RSTM, προκειμένου να προσομοιωθούν οι υδρολογικές και γεωχημικές διεργασίες της κοίτης του Κράθι ποταμού (διεργασίες θρεπτικών, first flush, expansion – contraction) κατά τη διάρκεια των δυο ετών παρακολούθησης της λεκάνης.

Για να ολοκληρωθεί ο προσδιορισμός και η κατανόηση της επίδρασης των κύκλων υγρασίας και ξηρασίας στις διεργασίες των ιζημάτων, που προέρχονται από ποτάμια διαλείπουσας ροής και για να υπάρχει η δυνατότητα να συγκριθούν τα αποτελέσματα που προέρχονται από τον Κράθι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεσοκλίμακας. Ελήφθησαν ιζήματα από 4 διαφορετικά ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου: α. Κράθης (Ελλάδα), β. Tagliamento (Ελβετία-Ιταλία), γ. Mulargia (Σαρδηνία), δ. Pardiella (Πορτογαλλία). Τα ιζήματα ελήφθησαν από τα 4 ποτάμια, την ίδια χρονική περίοδο και με κοινά πρωτόκολλα δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η ανοργανοποίηση, η εκχύλιση και η προσρόφηση των θρεπτικών στα τέσσερα ιζήματα.

Η πρωτοτυπία της διατριβής έγκειται στο ότι

- (1) σε επίπεδο λεκάνης απορροής αναπτύχθηκε μια καινούρια μεθοδολογία που συνδυάζει ένα καρστικό μοντέλο (που δημιουργήθηκε στα πλαίσια της διατριβής και που υπολογίζει με ημερήσιο χρονικό βήμα την καρστική βασική απορροή καθ'όλη τη διάρκεια του υδρολογικού έτους) με ένα μοντέλο λεκάνης απορροής για ποτάμια διαλείπουσας ροής,
- (2) μελετήθηκαν οι διεργασίες του αζώτου και του φωσφόρου σε ποτάμια διαλείπουσας ροής,
- (3) πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε ιζήματα και εξετάστηκε η επίδραση των κυριών παραμέτρων της θερμοκρασίας και της υγρασίας στις διεργασίες των θρεπτικών,
- (4) αναπτύχθηκε ένα νέο μοντέλο σε κλίμακα τμήματος ποταμού όπου λαμβάνει υπόψη υδρολογικούς μηχανισμούς και βιογεωχημικές διεργασίες που αποτελούσαν ουσιαστική έλλειψη των υπαρχόντων μοντέλων και
- (5) διεξήχθησαν πειράματα σε ιζήματα προερχόμενα από 4 διαφορετικά ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου και προσδιορίστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στις διεργασίες των θρεπτικών και συνεπώς στη χημεία των ποταμών αυτών.

EXTENDED ABSTRACT

The Mediterranean region is characterized by a variety of microclimates ranging from humid, to semi-arid. Temporary rivers are the dominant surface water bodies under such climatic conditions. Temporary rivers are natural water bodies that experience a recurrent dry phase of varying duration and spatial extent (Uys and O'Keeffe, 1997). During dry periods, there is lack of water due to droughts, extensive evapotranspiration, infiltration, transmission losses, direct water abstraction (high irrigation demand), and overexploitation of groundwater. During the wet period, episodic events and especially the first flush is very important and determines river morphology and water quality (Hooke and Mant, 2002). Geomorphologically, these basins have steep slopes, braided channel morphology, fast travel time and expanded deltas. Temporary rivers are rarely monitored (due to their restricted economic importance), and if they are, the monitoring frequency is lower than what would be required to observed changes due to in-stream biogeochemical processes.

Organic matter and nutrients accumulate in the riverbed of the delta at the onset of the dry season, creating hot spots (areas with high reactivity relative to their adjacent environment. The accumulated material is remobilized during the first flood event, transporting into the sea significant quantities of dissolved and suspended matter (hot moment- short periods of time that exhibit disproportionately high reaction rates relative to longer intervening time periods) (McClain et al., 2003).

To date, research focused mostly on the geomorphology (Burge L.M., 2004; Anderson D.E., 2005; Kirkby et al., 2005) and the understanding of the flood events of temporary rivers (Belmonte-Camarasa and Beltran-Segura, 2001; De Vera M.R., 1984; Greenbaum and Bergman, 2006). The role of soil moisture and temperature variation on sediment processes that affect Nitrogen (N) and Phosphorous (P) cycles has not been studied adequately. This is an important gap of knowledge since the availability of nutrient and moisture are the principal factors that control the structural and functional characteristics of river communities, including their spatial distribution along the river (Jacobson et al., 2000; D'Odorico et al., 2004). At the same time, river

sediments exhibit diurnal temperature fluctuations up to 40°C (Tzoraki et al., 2005). These variations affect microbial activities (including solubilization of organic carbon, mineralization and nitrification rates, carbon respiration rates and microbial decomposition of plant biomass (Zaman and Chang, 2004)) which in turn influence nutrient dynamics. The impact of diurnal temperature variation on in-stream biogeochemical processes has not been studied yet.

Temporary rivers dominate the geoenvironment of Greece. The watershed area of temporary rivers that drain into the sea cover approximately 42.5 % of the total area of Greece (Tzoraki et al., 2004). Most of the tributaries of large rivers in Greece can also be characterised as temporary rivers as they become completely dry during the summer. In addition, mountainous tributaries of large rivers exhibit Hortonian characteristics (due to prevalent karstic geology, high catchment slopes, low infiltration soils and shallow depth to bedrock) and their hydrologic response is very flashy and temporary in nature. Temporary rivers have not been studied in Greece at all (Tzoraki et al., 2004). The objective of this research was to assess the importance of predominant in-stream biogeochemical processes that affect nitrogen and phosphorous cycles of a typical Mediterranean temporary river. Hydrologic, sediment and water quality data collected in the field, together with field and laboratory experiments were used to identify and assess the potential impact of in-stream processes on nutrient dynamics of temporary rivers.

Krathis River, a temporary river basin with a catchment area of 149 km² located in northern Peloponnesus, Greece, was selected as the study site. It is a mountainous basin (mean altitude 1092 m, mean slope 33%) comprised of neogene and quaternary sediments (60%) limestone (22%) and flysch (18%). The annual average precipitation for the catchment is 845 mm and the potential evapotranspiration 850 mm. There are 111 springs within the watershed located mostly in the karst. Forests cover 75.4% of the watershed, while the cultivated areas cover 24.4% (Amaxidis and Skoulidakis, 2005). The main characteristic of Krathis River is a very high slope gradient (high slopes up to 27% and almost flat 3% in the northern part) that makes the hydrologic response very flushy. The channel morphology is narrow (a few meters wide) with large gravel bed in the high slope portions and it widens (100 meters wide) with graded sand and gravel before it enters the sea. The northern part of the river dries out

(occasionally) in the summer due to the combined action of draughts and water abstraction for irrigation. In addition, the channel is partially inundated throughout the year due to the 10fold expansion in size of the channel width. The northern part of Krathis River has all the characteristics of a temporary river. The main channel is wide and has low slopes, the inundated area continuously expands and contracts (changing the sediment moisture in the river bed), and has high sediment accumulation (due to change in channel slope) which is subject to the first flush from the fall rain events.

The study site (river reach) is located in the northern end of Krathis River and has a length of 300 m (the reach was selected to have a length 5 times the width of the riparian corridor). No point sources or tributary streams enter the study reach. Three intensive field campaigns (June and November of 2003 and June of 2004) were conducted aimed at gaining better understanding of the hydrologic and water quality regime of the river. A series of field techniques were applied in the study reach in order to understand its hydrologic regime (multilevel wells, infiltration tests and pumping tests). Surface sediment samples (Hot Spots) (from the upper oxidized zone) were collected to estimate the physicochemical properties of the riverbed and to study the main nutrients processes.

Analysis of nitrogen and phosphorous cycles indicated that mineralization, nutrient release from and sorption to the sediments were the significant processes occurring at the site. Laboratory experiments were conducted to assess the capacities and rates of these processes. In these experiments, it was important to study nutrient –sediment (hot spots) interaction since these were the most mobile fraction of the river sediments. These processes were studied in the context of soil moisture and temperature variability. The field and laboratory studies provided the necessary information for the development of a conceptual understanding of the hydrologic and biogeochemical mechanisms and in-stream processes that affect the fate and transport of nitrogen and phosphorous.

This work illustrated that temporary rivers had high variability in spatial and temporal characteristics. The inundated area in the study site varied from 20-100%. Krathis River exhibited high annual flow variability ranging from 0.05 to 13 m³s⁻¹. There was

a significant amount of sediments with fine composition that created “hot spot” areas in the river reach that were flushed out in the fall carrying a significant load of nutrient and suspended matter to the coastal zone. In addition, transmission losses contributed significantly to lowering the amount of water during the dry months.

Another problem is the challenge to mathematically model a temporary river. The geomorphology of temporary rivers in the Mediterranean region is outside the traditional geologic norms that watershed models are based on. For instance, a large number of temporary rivers are located in karst areas. Karstic aquifers discharge in springs that feed the temporary rivers with base flow. Karstic base flow which can not be modelled by traditional watershed models, comprise an important component of river hydrology (White, 2002) and should be included in the hydrologic models. Previous studies were focused mainly on the simulation of fracture and conduit flow in karst aquifers and not on the baseflow contribution of the springs in river hydrograph (Jaquet et al., 2004; Manda and Gross, 2006).

A new framework for hydrologic analysis in watersheds where karst formations predominate was developed. Such watersheds could not be simulated in the past because watershed models could not simulate flushy hydrologic response with runoff coefficients of 0.77 while maintaining flow in the river during the summer even though there was no rain event for periods up to 4 months. To overcome this problem, a new physically based conceptual model that simulated karstic flows throughout the year was developed and it was coupled with the watershed model HSPF. The karstic model simulated not only the recession limb of the spring hydrograph during the dry period (Aquilina et al., 2006; Kiraly L., 2003), but also spring discharges during and after rain and snow melt events using a daily time step. The advantages of using the new approach were twofold: it provided the analytical tool to conduct scenarios concerning climate change (precipitation and temperature variations affecting the rate of snow melt and thus the river base flow) as well as a tool for analyzing the karstic system (understand how the system works, the area of the contributing karst which extends outside the boundaries of the river watershed, the upper and lower reservoirs). The annual average runoff coefficient that was simulated by the watershed model (by subtracting from the river flow the flow from the karst) was recalculated to be 0.42 which is a typical value for Mediterranean catchments.

With the new framework, the combined karstic and conventional catchment models were capable of simulating the hydrology (flushy hydrographs with karstic spring flows, steep slopes and high elevation differences) and water quality of Krathis river successfully. The statistics of the performance of the combined models were very good. This framework can be used in simulating karstic, temporary river basins.

Existing water quality models such as QUAL2E, WASP, BASINS, HSPF, ETD don't take under consideration the expansion and contraction dynamic of the temporary rivers, the wet and dry period of the riverbed and the dependence of biogeochemical processes on soil moisture and temperature. In order to simulate the biogeochemical processes that dominate in the temporary rivers, the creation of a new model that works at reach scale was necessary.

The RSTM (**R**each–**S**cale **T**empQsim **B**iochemical **M**odel) is a generalized model that can describe the hydrologic, sediment transport and biogeochemical processes of temporary rivers at the reach scale. The model takes under account the expansion-contraction of the inundated area of the river. The RSTM is capable of simulating the processes temporally during the wet and dry period and spatially where the river corridor is expanded and contracted. The RSTM consists of a Hydrologic submodel, a Sediment Transport submodel and a Water Quality submodel.

The innovation parts of this PhD dissertation are:

- (1) A new framework for hydrologic analysis in watersheds, where karst formations predominate was developed. The karst model was developed.
- (2) Processes of nitrogen and phosphorous were studied in stream in temporary rivers
- (3) The role of moisture and temperature variation on sediment processes that affect Nitrogen (N) and Phosphorous (P) cycles has been studied.
- (4) Studies carried out in sediments samples from four temporary rivers in order to assess the affect of moisture and temperature variation in the river water quality.

- (5) A new model was developed, the Reach Scale tempQsim Model (RSTM) that can describe the hydrologic, sediment transport and biogeochemical processes of temporary rivers at the reach scale.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ –ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

1.1 Γενικά

Τα ημίξηρα περιβάλλοντα καλύπτουν περίπου 35% της γήινης χερσαίας επιφάνειας (Wilcox and Newman, 2005). Η Ευρώπη χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο ποσοστό ημίξηρου περιβάλλοντος κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου. Το Μεσογειακό κλίμα δεν διαφέρει σημαντικά κατά μήκος της Μεσογείου και περιλαμβάνει τρεις υποκατηγορίες: υγρό, ξηρό και ημίξηρο. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι υγρές περίοδοι με ήπιες θερμοκρασίες και βροχοπτώσεις κυρίως το διάστημα από Νοέμβριο μέχρι τον Ιανουάριο και εκτεταμένο διάστημα ξηρασίας με υψηλές θερμοκρασίες και εξάτμιση που συχνά υπερβαίνει το ποσοστό κατακρήμνισης και συνεπάγεται έλλειψη νερού. Οι διαφοροποιήσεις του κλίματος επηρεάζουν τη χλωρίδα, την πανίδα και τις ανθρώπινες δραστηριότητες, που είναι ευαίσθητες στις κλιματικές αλλαγές. Ο ημίξηρος χαρακτήρας του Μεσογειακού κλίματος εγκυμονεί κινδύνους, τόσο ξηρασίας από την έλλειψη γεγονότων βροχής κατά τους θερινούς μήνες, όσο και της ερημοποίησης και έκπλυσης του εδάφους από τα πρώτα γεγονότα βροχής. Ένα ιδιάζον χαρακτηριστικό του ημίξηρου κλίματος είναι η ύπαρξη ποταμών διαλείπουσας ροής.

Ο διαχωρισμός σε κατηγορίες των ποταμών γίνεται με βάση τη διάρκεια ροής του νερού. Γενικά, λοιπόν, τα ποτάμια συστήματα χωρίζονται σε συνεχούς ροής, που ρέουν καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και σε διαλείπουσας ροής, τα οποία μπορούν να διαχωριστούν σε αυτά, που η ροή λαμβάνει χώρα για κάποια χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του έτους και σε επεισοδιακής ροής, γνωστά και ως ξεροπόταμοι στη χώρα μας, όπου η ροή γίνεται μόνο κατά τη διάρκεια επεισοδίων βροχής, αλλά συνήθως και για σύντομες περιόδους μετά τα επεισόδια αυτά (Uys and Keeffe, 1997). Επίσης, προσωρινή ξηρασία μπορεί να παρουσιάζουν οι πρώτης και δεύτερης τάξης κλάδοι συνεχούς ροής ποταμών, καθώς επίσης και τα τμήματα του κάτω ρου ποταμών μεγάλου μήκους (Froebich et al., 2007).

Ένα ποσοστό 26% εκατό των επιφανειακών υδάτων στην νότια Ευρώπη μπορούν χαρακτηριστούν ως ποτάμια διαλείπουσας ροής (Σχήμα 1.1.) (Froeblich et al., 2007). Παρά τη μεγάλη έκταση που καταλαμβάνουν, από μια έρευνα στις εκδόσεις επιστημονικών περιοδικών για ποτάμια διαλείπουσας ροής, για το χρονικό διάστημα 1975 – 2004 διαπιστώθηκε ότι έχουν γίνει 285 δημοσιεύσεις, που είναι λιγότερες από το 1% των δημοσιεύσεων με θέμα την οικολογία ποταμού. Τα δύο τρίτα αυτών των δημοσιεύσεων (192/285) εμφανίστηκαν την τελευταία δεκαετία και από αυτές το 48% αφορούσε στην υδρογεωμορφολογία των ποταμών διαλείπουσας ροής, το 45% την οικολογία τους και μόνο το 9% στη βιογεωχημεία ή στην ποιότητα νερού. Είναι φανερό ότι η μελέτη των ποταμών διαλείπουσας ροής αγνοήθηκε σχεδόν πλήρως στο παρελθόν και ακόμα και τώρα η κατανόησή των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε αυτούς είναι στοιχειώδης.

Έχει προβλεφθεί ότι το ποσοστό των χερσαίων εκτάσεων της νότιας Ευρώπης που καλύπτεται από ποτάμια διαλείπουσας ροής θα αυξηθεί μέχρι το 2030 από 26 στο 30% (Μοντέλο PESCAS) (Froeblich et al., 2007). Επίσης, έχει υπολογιστεί ότι περίπου 42% της χερσαίας έκτασης της Ελλάδος καλύπτεται από ποτάμια διαλείπουσας ροής που εκβάλουν στη θάλασσα (Tzoraki and Nikolaidis, 2007). Με άλλα λόγια το 42% της χερσαίας έκτασης της Ελλάδος δεν έχει μελετηθεί από πλευράς υδρολογικών και βιογεωχημικών διεργασιών ποτάμιων συστημάτων. Βέβαια, το ποσοστό αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο αν συμπεριληφθούν και οι κλάδοι πρώτης και δεύτερης τάξης ποταμών συνεχούς ροής που δεν παρουσιάζουν επιφανειακή ροή κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.

1.2 Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ποταμών διαλείπουσας ροής

Οι ιδιαιτερότητες που παρουσιάζουν τα ποτάμια διαλείπουσας ροής και που τα διαφοροποιούν σημαντικά από τα συνεχή είναι:

Παρακολούθηση ποταμών διαλείπουσας ροής (monitoring) – ανεπάρκεια δεδομένων: Η διάρκεια και η ποσότητα της ροής ποταμών διαλείπουσας ροής σπάνια μετράται ή ελέγχεται, διότι τα ποτάμια αυτά παρόλο που χρησιμοποιούνται με πανομοιότυπο τρόπο όπως τα συνεχή, δηλαδή χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για

ύδρευση και άρδευση της λεκάνης απορροής, για υδροηλεκτρικές δραστηριότητες και πολλές φορές εξυπηρετούν υδροηλεκτρικά εργοστάσια, δεν ελέγχεται η λεκάνη απορροή τους. Αποτελούν χαρακτηριστικές περιπτώσεις ποταμών που δε διαθέτουν σταθμούς μέτρησης ποιότητας και ποσότητας νερού, σταθμών λήψης μετεωρολογικής πληροφορίας και βροχομετρικών σταθμών (ungauged basins).



Σχήμα 1.1. Επιφάνεια της Νότιας Ευρώπης που καλύπτεται από ποτάμια μόνιμης, διαλείπουσας ροής το έτος 2000 (Froebrich et al., 2007).

Διαπλάτυνση- Συρρίκνωση της κοίτης του ποταμού (Expansion – Contraction dynamics): Κύριο χαρακτηριστικό των ποταμών διαλείπουσας ροής είναι η έντονη διαφοροποίηση στην παροχή του νερού μεταξύ του χειμώνα, οπότε και έχουμε το φαινόμενο πλημμυρικής απορροής και θέρους οπότε παρουσιάζεται το φαινόμενο ξήρανσης της κοίτης και συρρίκνωσης της επιφάνειας του ποταμού (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2. Διαπλάτυνση – Συρρίκνωση της κοίτης του ποταμού Κράθη

Πρώτη πλημμύρα (first flush): Συνήθως με την πρώτη βροχή λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του first flush, όπου το νερό της βροχής συμπαρασύρει φερτά υλικά (αιωρούμενα σωματίδια και χαλίκια) και ρυπαντικά φορτία, προκαλεί έντονη διάβρωση της κοίτης του ποταμού και μεταφέρει μεγάλο όγκο φερτών υλικών στον κάτω ρου και στην παράκτια ζώνη (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3. Διάβρωση και αποτελέσματα του πρώτου πλημμυρικού επεισοδίου του υδρολογικού έτους στον ποταμό Κράθη

Ξηρασία: Η ροή του ποταμού οφείλεται κατά την υγρή περίοδο κυρίως στην επιφανειακή απορροή της λεκάνης απορροής, στο λιώσιμο του χιονιού και στην συνεισφορά των πηγών εντός της λεκάνης και κατά τη ξηρή περίοδο προέρχεται συνήθως από το υπόγειο νερό. Κατά τους θερινούς μήνες δεν παρατηρείται ροή στο ποτάμι και αυτό οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως: ξηρασία, μεγάλη εξατμισοδιαπνοή, άντληση νερού από το ποτάμι, μεγάλες απαιτήσεις για άρδευση που συνάγουν υπεράντληση του υπόγειου υδροφόρου, καθώς και αποστράγγιση του νερού του ποταμού προς τα υπόγεια σε αλλουβιακό ή καρστικό υδροφόρο.

Διάβρωση: Κατά τη διάρκεια πλημμυρικών επεισοδίων παρατηρείται στη λεκάνη απορροής ποταμών διαλείπουσας ροής έντονη διάβρωση και κατά συνέπεια τεράστιες ποσότητες φερτών υλικών και χώματος οδηγούνται προς τη θάλασσα ή αποτίθενται στο δέλτα των ποταμών. Η διάβρωση εξαρτάται από την ένταση και διάρκεια της επιφανειακής απορροής και της βροχόπτωσης καθώς και από τα ιδιαίτερα μορφολογικά, υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της λεκάνης απορροής. Μετά από κάθε βροχόπτωση παρατηρείται αλλαγή της κοίτης, δηλαδή μεγάλες ποσότητες ιζήματος έχουν απομακρυνθεί και αρχίζει η εναπόθεση νέων. Συνεπώς παρατηρείται μια συνεχής και δυναμική μεταβολή της επιφάνειας της κοίτης, που καλύπτεται από

νερό, είναι παρόχθια ή είναι ξηρή. Οπότε θέσεις που πριν την εκδήλωση πλημμυρικού επεισοδίου βροχής είναι χερσαίες και φιλοξενούν αντίστοιχες βιοκοινωνίες μετά τη βροχή μπορεί να μετατρέπονται σε υγρές και να αλλάζει εντελώς η σύσταση των βιοκοινωνιών που φιλοξενούν (Van der Nat et al., 2003).

Αλληλεπίδραση επιφανειακού – υπόγειου νερού: Στο ποτάμι υπάρχουν θέσεις, όπου το επιφανειακό νερό εισέρχεται στην υπορροϊκή ζώνη και θέσεις όπου νερό από την υπορροϊκή ζώνη εισέρχεται στο νερό του ποταμού. Η τάση του νερού να εισέρχεται και να εξέρχεται από την υπορροϊκή ζώνη εξαρτάται από τη δομή των ιζημάτων της κοίτης του ποταμού, από τα μονοπάτια ροής που δημιουργούν τα διάκενα και από τα υδραυλικά ύψη που παρατηρούνται. Κατά τη διάρκεια της εισροής του νερού στην υπορροϊκή ζώνη είναι δυνατό να συμβούν αλλαγές στις χημικές και φυσικές του ιδιότητες, στις μικροβιακές διεργασίες και στη δυναμική της κοινότητας των ασπόνδυλων. Η υπορροϊκή ζώνη παρέχει τροφή για τα βενθικά μακροασπόνδυλα, διατηρεί μοναδικά ενδιαιτήματα κυρίως στην ζώνη ανάβλυσης, συνδράμει στον κύκλο του αζώτου και του άνθρακα στο υδάτινο οικοσύστημα και παίζει ρυθμιστικό ρόλο στις θερμικές και χημικές αλλαγές (Malard et al., 2002). Συνεπώς η αλληλεπίδραση επιφανειακού – υπόγειου νερού καθορίζει τη χημεία τόσο του υπόγειου όσο και του επιφανειακού νερού.

Βιογεωχημικές διεργασίες στο υπόστρωμα: Λεπτόκοκκα σωματίδια του ιζήματος, όπως η άργιλος προσφέρουν μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου ή βάρους και συνεπώς παρέχουν αυξημένες ενεργές θέσεις χημικής προσρόφησης. Για παράδειγμα ιζήματα που έχουν ποσοστά αργίλου και ιλύς >65%, παρουσιάζουν γραμμική αύξηση του ρυθμού απονιτροποίησης με την συγκέντρωση της ιλύς και της αργίλου, ενώ κάτω από την τιμή αυτή τα ιζήματα εμφανίζουν πολύ μικρό ρυθμό (Pinay et al., 2002).

Μέχρι σήμερα η έρευνα έχει περισσότερο εστιαστεί στην μορφολογία και στην κατανόηση των πλημμυρικών φαινομένων των ποταμών διαλείπουσας ροής. Ο ρόλος της υγρασίας και της θερμοκρασίας των ιζημάτων που επηρεάζουν τους κύκλους του αζώτου και του φωσφόρου δεν έχει μελετηθεί ικανοποιητικά. Αυτό είναι ένα σημαντικό κενό κυρίως λόγω του ότι τα θρεπτικά και το διαθέσιμο περιεχόμενο σε

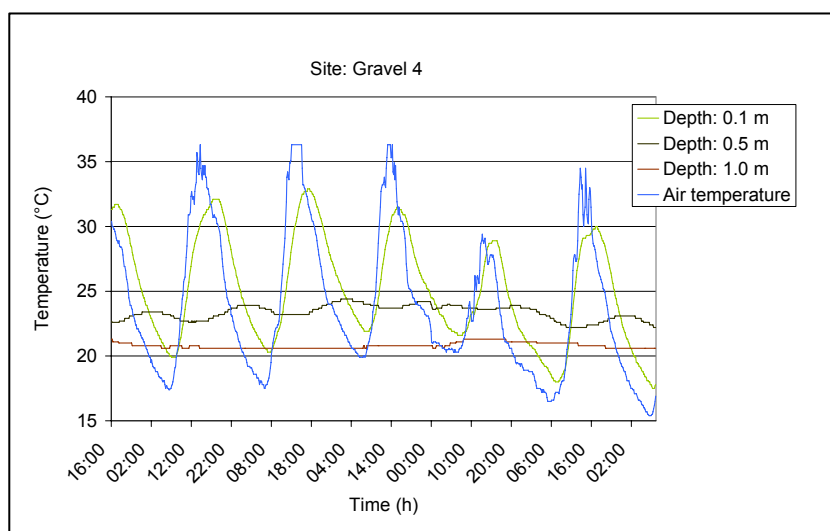
υγρασία των ιζημάτων ρυθμίζουν τη δομή και τη λειτουργία των βιοκοινωνιών και των ενδιαιτημάτων τους.

Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν το βιογεωχημικό κύκλο σε ποτάμια διαλείπουσας ροής και πρέπει να μελετηθούν είναι η θερμοκρασία και η υγρασία των ιζημάτων:

Θερμοκρασία ιζημάτων: Τα ποτάμια διαλείπουσας ροής συναντώνται σε περιοχές μεγάλων θερμοκρασιακών εναλλαγών μεταξύ υγρών και ξηρών περιόδων. Κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου παρατηρούνται χαμηλές θερμοκρασίες και φαινόμενα βροχής και χιονόπτωσης, σε αντίθεση κατά την περίοδο της ξηρασίας που παρατηρούνται υψηλές θερμοκρασίες και έλλειψη βροχοπτώσεων. Γενικά, οι περιοχές ημίξηρου κλίματος παρουσιάζουν σημαντική ευαισθησία στις κλιματικές μεταβολές, είτε αυτές αφορούν μόνο θερμοκρασιακές αλλαγές είτε μεταβολή της ετήσιας βροχόπτωσης (Maestre et al., 2002). Επίσης, κατά τη διάρκεια του ίδιου 24-ώρου παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στη θερμοκρασία των ιζημάτων (15-35°C) του ποταμού σαν αποτέλεσμα της αλλαγής της θερμοκρασίας του αέρα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4 για τα ιζήματα του ποταμού Tagliamento τον Αύγουστο του 2004 (Döring M., 2007). Η διακύμανση της θερμοκρασίας επηρεάζει τη δράση των μικροβίων, τους ρυθμούς ανοργανοποίησης και νιτροποίησης, το ρυθμό αναπνοής και μικροβιακής αποσύνθεσης της φυτικής βιομάζας, που με τη σειρά τους επηρεάζουν τους κύκλους των θρεπτικών (Zaman et al., 2004). Η επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των ιζημάτων στις βιογεωχημικές διεργασίες σε ωριαίο χρονικό βήμα δεν έχει μελετηθεί ακόμα.

Υγρασία ιζημάτων: Η υγρασία των ιζημάτων αποτελεί πολύτιμη πληροφορία, ειδικά για λεκάνες απορροής ποταμών διαλείπουσας ροής κατά τη διάρκεια περιόδων ξηρασίας, οπότε και δεν παρατηρείται ροή ύδατος στο ποτάμι (Wooldridge et al., 2003), διότι επηρεάζει ολόκληρο τον υδρογεωχημικό κύκλο και καθορίζει τη μικροβιακή δραστηριότητα καθώς και τις παροχές μάζας C, N, P που μετακινούνται κατά τη διάρκεια και μετά τα γεγονότα βροχής προς την παράκτια ζώνη και που υποβαθμίζουν την ποιότητα των υδάτων. Οι μικροβιακές δραστηριότητες των ιζημάτων συνεχίζουν να λαμβάνουν χώρα ακόμα και μέχρι ένα όριο υγρασίας 20%. Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε από εργαστηριακά πειράματα προσδιορισμού της

συγκέντρωσης των βακτηρίων σε ιζήματα (στους 20°C), όπου το περιεχόμενό τους σε υγρασία μειώνεται σταδιακά, ότι αυτά ανθίστανται στη μείωση της υγρασίας και μέχρι ένα ποσοστό υγρασίας 20% παρατηρούνται μικρότεροι ρυθμοί, αλλά παρ'όλα αυτά σημαντικοί ρυθμοί παραγωγής άνθρακα από τα βακτήρια (Puddu et al., 2005).



Σχήμα 1.4. Προφίλ της θερμοκρασίας των ιζημάτων του ποταμού Tagliamento σε σχέση με τη θερμοκρασία του αέρα (Döring M., 2007)

Κενό στην προσομοίωση ποταμού διαλείπουσας ροής: Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναπτυχθεί πολλά μοντέλα για τη μελέτη λεκάνης απορροής όπως το HSPF, SWAT, MIKE SHE κ.α.. Από αυτά κανένα δεν έχει χρησιμοποιηθεί για μοντελοποίηση ποταμού διαλείπουσας ροής. Επίσης τα μοντέλα λεκάνης απορροής δεν έχουν την ικανότητα να προσομοιώνουν ικανοποιητικά την:

- ιζηματομεταφορά που προκαλείται από την πρώτη πλημμύρα, κυρίως λόγω του ημερήσιου χρονικού βήματος που χρησιμοποιούν,
- την αλλαγή της κοίτης του ποταμού, διότι θεωρούν ότι το ποτάμι έχει σταθερή γεωμετρία και ότι το μόνο που αλλάζει σε αυτό είναι η στάθμη του νερού,
- την αλληλεπίδραση επιφανειακού – υπόγειου νερού και
- τις ιδιαίτερες βιογεωχημικές διεργασίες που συμβαίνουν στα ποτάμια διαλείπουσας ροής υπό την επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας.

Οι κύριοι στόχοι της παρούσας διατριβής είναι:

- Η εφαρμογή και αξιολόγηση υδρολογικού μοντέλου λεκάνης απορροής για την προσομοίωση ποταμών διαλείπουσας ροής, περίπτωση Κράθη ποταμού,
- Η μελέτη των βιογεωχημικών διεργασιών του N και του P των ιζημάτων, τόσο στο πεδίο, όσο και στο εργαστήριο σε συσχέτιση με τη διακύμανση της θερμοκρασίας και της υγρασίας,
- Η αξιολόγηση της σημασίας των βιογεωχημικών διεργασιών στην επιβάρυνση του ποταμού, του υπόγειου υδροφόρου στρώματος και του παράκτιου συστήματος,
- Η δημιουργία γενικευμένου μοντέλου ποταμού διαλείπουσας ροής, όπου θα καλύψει τα κενά των υπάρχοντων μοντέλων και
- Η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων στα ιζήματα του Κράθη ποταμού με τρία επιπλέον ποτάμια διαλείπουσας ροής της Νότιας Ευρώπης για να μελετηθεί η επίδραση των διεργασιών στη χημεία των ποταμών.

2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Γενικά

Στο Κεφάλαιο αυτό δίνονται οι ορισμοί των ποταμών συνεχούς και διαλείπουσας ροής. Προσδιορίζονται οι ιδιαιτερότητες των ποταμών διαλείπουσας ροής σε σχέση με τους συνεχούς ροής, η σημαντικότητά τους στον ελληνικό και στο μεσογειακό χώρο και καθορίζονται οι ελλείψεις του ελληνικού και κοινοτικού θεσμικού πλαισίου για τη διαχείριση λεκάνης απορροής ποταμού διαλείπουσας ροής. Δίνονται τα κύρια σημεία που επιβάλλεται να μελετώνται σε ποτάμια διαλείπουσας ροής: φαινόμενο πρώτης βροχής, διάβρωση, γεωχημικές διεργασίες, επίδραση θερμοκρασίας. Επίσης γίνεται μια ανασκόπηση των υφιστάμενων μαθηματικών μοντέλων προσομοίωσης λεκάνης απορροής ποταμού και αξιολόγηση της δυνατότητας να χρησιμοποιηθούν σε λεκάνη απορροής ποταμού διαλείπουσας ροής. Αιτιολογείται η επιλογή του υδρολογικού μοντέλου HSPF (Hydrologic Simulation Programm-Fortran) και στη συνέχεια γίνεται εκτενέστερη περιγραφή στη δομή και στις δυνατότητες του μοντέλου αυτού. Γίνεται εκτενής αναφορά στις ιδιαιτερότητες του καρστικού υποβάθρου και στην εκφόρτισή του σε πηγές μέσα στην λεκάνη απορροής. Περιγράφονται διεξοδικά οι κύκλοι του αζώτου και του φωσφόρου με έμφαση στα επιφανειακά νερά και τέλος γίνεται αναφορά στην υπορροϊκή ζώνη και στην αλληλεπίδρασή της με το ποτάμι.

2.2 Ποτάμια Διαλείπουσας ροής - ορισμοί

Κύριο κριτήριο για την ταξινόμηση των ποταμών σε κατηγορίες είναι η διάρκεια ροής του νερού και χαρακτηρίζονται ως συνεχή (perennial) που ρέουν καθ'όλη τη διάρκεια του έτους και διαλείπουσας Ροής (intermittent) που διακόπτουν τη ροή τους κάποια χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του έτους. Σύμφωνα επίσης με τους Uys and O'Keeffe (1997), τα ποτάμια κατηγοριοποιούνται στους εξής τύπους:

1. *Συνεχή (Perennial)*: Ποτάμια τα οποία ρέουν συνεχώς.
2. *Διαλείπουσας ροής (Intermittent, (Temporary))*:

Όταν η επιφανειακή ροή παραμένει για το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα του έτους.

3. Επεισοδιακά (*Episodic, Ephemeral*):

Όταν η επιφανειακή ροή εκλείπει από το ποτάμι για το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα του υδρολογικού έτους ή εμφανίζεται κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων.

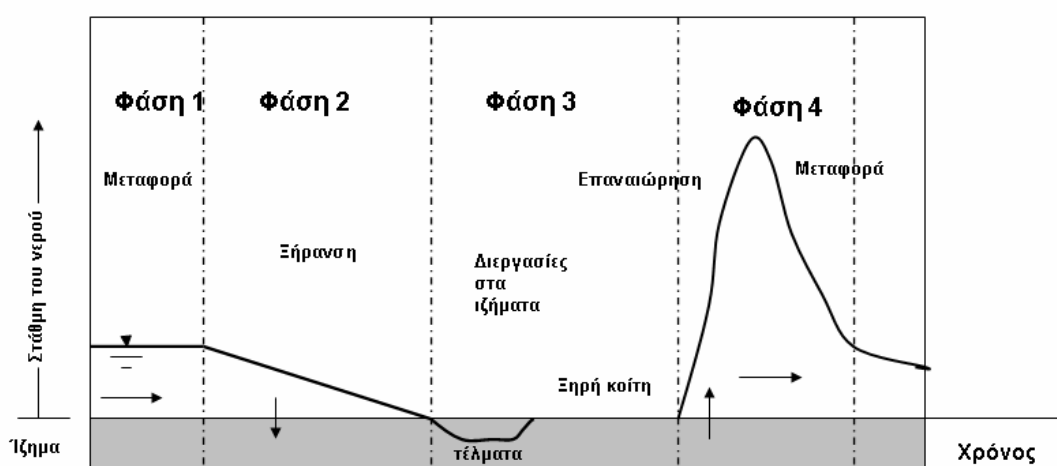
Επίσης σύμφωνα με ένα άλλο ορισμό των Uys and O’Keeffe (1997) ως ποτάμια διαλείπουσας ροής χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία παρουσιάζουν μια ξηρή φάση μεταβαλλόμενης διάρκειας που επαναλαμβάνεται περιοδικά. Ο πιο ολοκληρωμένος και αντιπροσωπευτικός ορισμός δόθηκε από τους Uys and O’Keeffe (1997): «Ως ποτάμια διαλείπουσας ροής χαρακτηρίζονται εκείνα στα οποία η ροή του νερού σταματάει και η κοίτη του ποταμού ξεραινεται, είτε ετήσια, είτε κατά τη διάρκεια δύο ή περισσότερων ετών την πενταετία».

Το υδρογράφημα του Σχήματος 2.1 (Froebrich and Kirkby, 2006) απεικονίζει όλες τις φάσεις ενός ποταμού διαλείπουσας ροής της Μεσογείου: Φάση 1. Συνεχής ροή κατά τη χειμερινή περίοδο. Φάση 2. Μείωση της βασική απορροής μέχρι μηδενισμού της ροής. Φάση 3. Ξηρή περίοδος. Φάση 4. Επανεμφάνιση ροής στην πρώτη πλημμύρα. Συνεπώς, το κύριο υδρολογικό χαρακτηριστικό των ποταμών διαλείπουσας ροής είναι η έντονη διακύμανση της στάθμης, κατά την εναλλαγή ξηρών και υγρών περιόδων. Κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου δεν υπάρχει ροή νερού στην κοίτη, κυρίως λόγω υψηλών θερμοκρασιών, έλλειψης βροχόπτωσης, έντονης εξατμισοδιαπνοής, έργων εκτροπής νερού σε ανάντη θέσεις, μεγάλων απαιτήσεων σε άρδευση, καθώς και υπερεκμετάλλευσης του υπόγειου υδροφορέα. Μετά την ξηρή περίοδο παρατηρείται συνήθως βροχόπτωση υψηλής έντασης που δημιουργεί την επιφανειακή απορροή Horton, που καταλήγει σε πολύ γρήγορους χρόνους στην κοίτη του ποταμού, προκαλώντας το φαινόμενο της πρώτης πλημμύρας.

Στη Φάση 4 του υδρογραφήματος (Σχήμα 2.1) αναπαρίσταται ένα πρώτο επεισόδιο πλημμύρας. Η πρώτη πλημμύρα προκαλεί την επανακινητοποίηση των συσσωρευμένων φερτών υλικών και τη μεταφορά μεγάλου όγκου διαλυμένων και αιωρούμενων στερεών. Επιπλέον, προκαλεί έντονη διάβρωση. Οι δρώσες αιτίες για τη διάβρωση είναι κυρίως τα ανθρώπινα έργα, όπως διάνοιξη δρόμων, η μεταφορά μπαζών, οι πυρκαγιές, η αποψίλωση των δασών και γενικά η αλλαγή στη χρήση της γης. Μετά την ανθρώπινη παρέμβαση στο περιβάλλον έπεται η πρώτη πλημμύρα, η

οποία συντελεί στην προοδευτική απώλεια του ανώτερου εδαφικού στρώματος και συνεπώς στην απερήμωση των παρόχθιων περιοχών, γιατί έχει την ορμητική δύναμη να μεταφέρει το ίζημα.

Τα ποτάμια διαλείπουσας ροής δεν είναι πάντα ανεξάρτητα ποτάμια συστήματα, αλλά μπορούν να αποτελούν τμήματα ποταμών συνεχούς ροής. Συνήθως τα ανάντη τμήματα των ποταμών Συνεχούς ροής ξεραίνονται τους θερινούς μήνες. Βέβαια, τα ποτάμια διαλείπουσας ροής είναι τα ποτάμια που επικρατούν σε ξηρές και ημίξηρες κλιματικές ζώνες.



Σχήμα 2.1. Υδρογράφημα ποταμού διαλείπουσας ροής (Froeblich et al., 2007).

2.2.1 Ποτάμια διαλείπουσας ροής στην Μεσόγειο και στην Ελλάδα

Η Μεσόγειος χαρακτηρίζεται από το δικό της εύκρατο μεσογειακό κλίμα, στο οποίο παρατηρείται σαφής διαχωρισμός των 4 εποχών του έτους. Το καλοκαίρι είναι ζεστό και ξηρό, ενώ ο χειμώνας είναι κρύος και υγρός. Το μεσογειακό κλίμα, που δε διαφέρει σημαντικά κατά μήκος της Μεσογείου, διαχωρίζεται σε τρεις κατηγορίες υγρό, ξηρό και ημίξηρο.

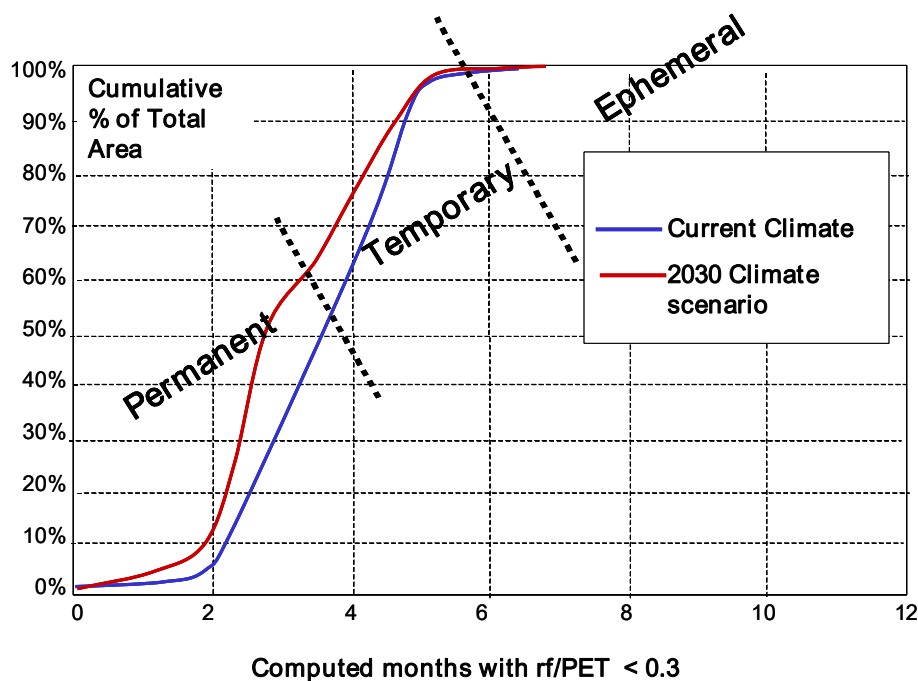
Η ξηρασία και συνεπώς η λειψυδρία, καθώς και η ρύπανση των υφιστάμενων υδατικών πόρων, παρατηρείται στις ξηρές και ημίξηρες περιοχές της Μεσογείου. Τα προβλήματα αυτά εμφανίζονται κυρίως σε όλες τις νότιες ευρωπαϊκές χώρες

(Πορτογαλία, Ισπανία, νότια-Γαλλία, Ιταλία και Ελλάδα), όπως επίσης και σε περιοχές άλλων νότιων χωρών (π.χ. Βουλγαρία).

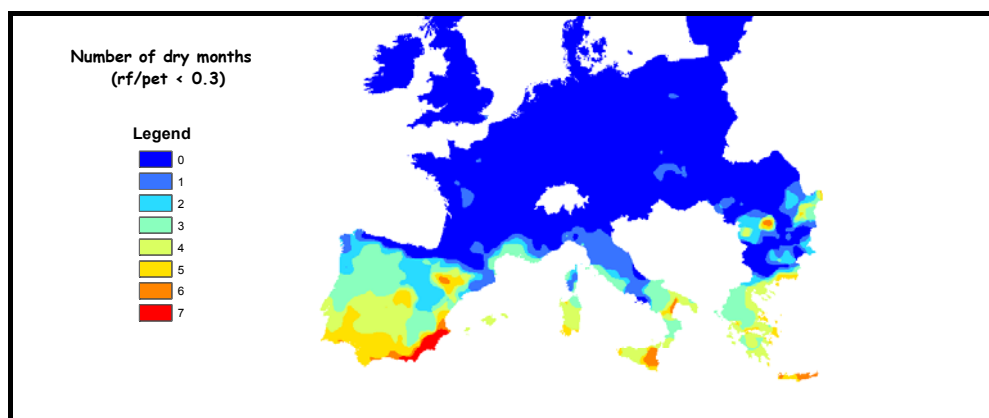
Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται το ποσοστό της επιφάνειας της Ευρώπης που καλύπτεται από ποτάμια συνεχούς και διαλείπουσας ροής σε συνάρτηση με τους ξηρούς μήνες του υδρολογικού έτους. Περίπου 40% της χερσαίας επιφάνειας της Ευρώπης καλύπτεται από λεκάνες απορροής ποταμών διαλείπουσας ροής. Τα ποτάμια συνεχούς ροής παρουσιάζουν μέχρι και τέσσερις μήνες ξηρασίας, ενώ τα ποτάμια διαλείπουσας ροής (Temporary) από τέσσερις μέχρι οκτώ μήνες και τέλος οι χείμαρροι (Ephemeral) μπορούν να παραμείνουν ξηροί όλο το υδρολογικό έτος, δηλαδή και τους δώδεκα μήνες (Froeblich et al., 2007). Η ύπαρξη μηνών ξηρασίας στα ποτάμια συνεχούς ροής ενισχύει την άποψη ότι τουλάχιστον σε κλίμακα λεκάνης απορροής ποταμού οι παραπόταμοι είναι πολύ πιθανόν να ξεραίνονται το καλοκαίρι και ότι η ύπαρξη ποταμών διαλείπουσας ροής είναι περισσότερο ο κανόνας παρά η εξαίρεση.

Σύμφωνα με τους Froeblich et al. (2007), οι περισσότερες περιοχές στη Μεσόγειο παρουσιάζουν ξηρασία τουλάχιστον 3 μήνες το έτος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3 μεγάλα τμήματα της Ιβηρικής χερσονήσου, η νότια Ιταλία, η Ελλάδα και τμήματα της Βουλγαρίας παρουσιάζουν διάρκεια ξηρής περιόδου 4 μηνών. Το βόρειο τμήμα της Πορτογαλίας, Ισπανίας, νότιας Γαλλίας και Ιταλίας δεν παρουσιάζουν διαφορές από τις υγρές περιοχές της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης. Τη μεγαλύτερη διάρκεια ξηρασίας (6-7 μήνες) παρουσιάζουν κάποια τμήματα της κεντρικής Ισπανίας και νοτιο-ανατολικής Ισπανίας, της ανατολικής Σικελίας και της Κρήτης.

Σύμφωνα με σενάρια που έγιναν από τους Froeblich et al. (2007), με βάση το πρόγραμμα PESCAS, το ποσοστό των χερσαίων εκτάσεων της νότιας Ευρώπης που καλύπτονται από ποτάμια διαλείπουσας ροής θα αυξηθεί τα επόμενα χρόνια λόγω των μεγάλων κλιματικών αλλαγών (Πίνακας 2.1). Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 2.1 μέχρι το 2030 το 30% της χερσαίας έκτασης της Νότιας Ευρώπης θα καλύπτεται από ποτάμια διαλείπουσας ροής, που ισοδυναμεί με αύξηση της τάξεως 4% από τη σημερινή κατάσταση, ενώ για την Ελλάδα προβλέπεται αύξηση μόνο 1%.



Σχήμα 2.2. Ταξινόμηση της εφήμερης ξηρασίας σε συνάρτηση των ξηρών μηνών του υδρολογικού έτους (Froebrich et al., 2007).



Σχήμα 2.3. Κατάταξη της Ευρώπης με βάση τον αριθμό των μηνών ξηρασίας κάθε υδρολογικού έτους (Froebrich et al., 2007)

Η Ελλάδα είναι μια μικρή χώρα ($132\,000\text{ km}^2$) με έντονο ανάγλυφο, περιορισμένη ενδοχώρα και εκτεταμένη ακτογραμμή. Ως αποτέλεσμα της ιδιαίτερης γεωμορφολογίας της, η χερσαία επιφάνεια της Ελλάδας χωρίζεται σε πολυάριθμες μικρές λεκάνες απορροής, οι οποίες αντιμετωπίζουν ποικίλα προβλήματα και απαιτούν διαφορετική πολιτική για τη διαχείρισή τους. Το Υπουργείο Ανάπτυξης

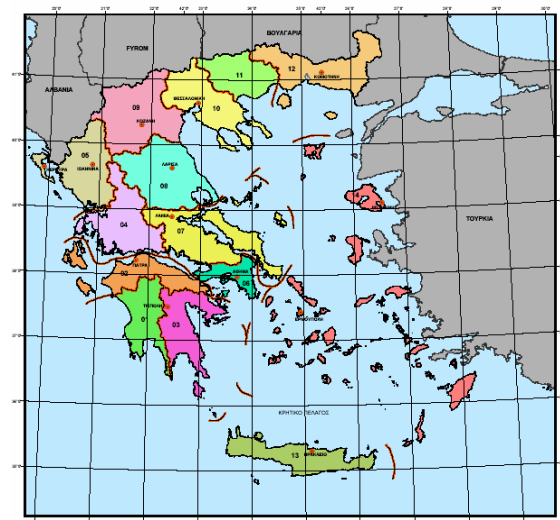
ανέπτυξε το «Σχέδιο Προγράμματος Διαχείρισης των Υδατικών Πόρων της Χώρας» (MasterPlan) για τη διαχείριση των υδατικών πόρων το 1996 και την βελτιωμένη έκδοσή του το 2003. Σύμφωνα με το παραπάνω σχέδιο και τον νόμο 1739/87 για τη διαχείριση υδατικών πόρων η Ελλάδα χωρίζεται σε *14 Υδατικά Διαμερίσματα*. Κάθε υδατικό διαμέρισμα χαρακτηρίζεται από παρόμοιες υδρολογικές και υδρογεωλογικές συνθήκες στο σύνολο της έκτασής του. Τα 14 Υδατικά Διαμερίσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 2.4 και τα χαρακτηριστικά τους στον Πίνακα 2.2. Σύμφωνα με το μεταγενέστερο νόμο 3199/2003 «Προστασία και διαχείριση των υδάτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2000/60/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23^{ης} Οκτωβρίου 2000», οι περιφέρειες και τα υδατικά διαμερίσματα γεωγραφικά ταυτίζονται και κάθε περιφέρεια είναι υπεύθυνη για κάθε λεκάνη απορροής ποταμού που ανήκει στα διοικητικά όριά της.

Πίνακας 2.1. Έκταση που καλύπτουν τα ποτάμια διαλείπουσας ροής και πρόβλεψη της αύξησης της επιφάνειάς τους το χρονικό διάστημα 2000-2030 (Froeblich et al., 2007)

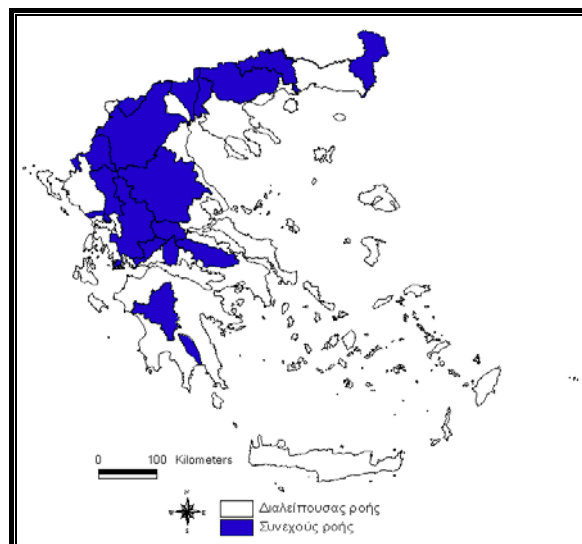
	% της συνολικής χερσαίας επιφάνειας που καλύπτεται από ποτάμια διαλείπουσας ροής		Αύξηση της επιφάνειας των ποταμών διαλείπουσας ροής (km ²)
	2000	2030	2000-2030
Ελλάδα	42	43	1094
Σαρδηνία	54	60	1392
Ισπανία	34	43	44559
Νότια Ευρώπη	26	30	49816

Το εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια του Σχεδίου Προγράμματος Διαχείρισης των Υδατικών Πόρων της Χώρας του Υπουργείου Ανάπτυξης (Masterplan 2003) χαρακτήρισε τα ποτάμια σε συνεχούς και διαλείπουσας ροής. Στη συνέχεια εκτιμήθηκε, σε περιβάλλον GIS, η συνολική έκταση που καλύπτεται σε κάθε υδατικό διαμέρισμα από τις λεκάνες απορροής των ποταμών συνεχούς ροής και των λιμνών και από τις λεκάνες απορροής των ποταμών διαλείπουσας ροής (Tzoraki et al., 2004) και διαπιστώθηκε ότι το 42% της χερσαίας έκτασης της Ελλάδας καλύπτεται από ποτάμια διαλείπουσας ροής που εκβάλουν στη θάλασσα (Πίνακας 2.2). Το ποσοστό αυτό οφείλεται στην ιδιαιτερότητα της υδρογεωμορφολογίας και στο ημίξηρο κλίμα

του ελληνικού περιβάλλοντος. Με άλλα λόγια το 42% της χερσαίας έκτασης της Ελλάδος (Σχήμα 2.5) δεν έχει μελετηθεί από πλευράς υδρολογικών και βιογεωχημικών διεργασιών ποτάμιων συστημάτων. Το ποσοστό αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο, αν ληφθεί υπόψη ότι και σε ποτάμια συνεχούς ροής οι κλάδοι πρώτης τάξης και ένα ποσοστό των κλάδων δεύτερης τάξεως δεν εμφανίζουν ροή κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.



Σχήμα 2.4. Τα 14 υδατικά διαμερίσματα στα οποία χωρίστηκε η Ελλάδα σύμφωνα με το νόμο 1739/87.



Σχήμα 2.5. Κατάταξη της χερσαίας επιφάνειας της Ελλάδας με βάση τη λεκάνη απορροής ποταμών συνεχούς και διαλείπουσας ροής (Tzoraki et al., 2004).

Πίνακας 2.2. Έκταση που καταλαμβάνουν οι υδρολογικές λεκάνες ποταμών συνεχούς και διαλείπουσας ροής ανά υδατικό διαμέρισμα (Στοιχεία από το Masterplan 2003).

α/α	Υδατικό Διαμέρισμα	Συνολική Έκταση (Km ²)	Έκταση Υδρολογικών λεκανών ποταμών συνεχούς ροής (Km ²)	Έκταση υδρολογικών λεκανών ποταμών διαλείπουσας ροής (Km ²)	Επιφάνεια ποταμών διαλείπουσας ροής ανά υδατικό διαμέρισμα (%)
1	Δυτικής Πελοποννήσου	7301.50	4664	2637.5	36.1
2	Βόρειας Πελοποννήσου	7311	2276	5035.0	68.9
3	Ανατολικής Πελοποννήσου	8477.50	3037.5	5440.0	64.2
4	Δυτικής Στερεάς Ελλάδας	10199.2	7713	2486.2	24.4
5	Ηπείρου	10026.9	9295	731.9	7.3
6	Αττικής	3207.5	815	2392.5	74.6
7	Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας	12341.3	5004	7337.3	59.5
8	Θεσσαλίας	13377.8	9500	3877.8	29.0
9	Δυτικής Μακεδονίας	13440.6	12526	914.6	6.8
10	Κεντρικής Μακεδονίας	10390	6206	4184.0	40.3
11	Ανατολικής Μακεδονίας	7281	5989	1292.0	17.7
12	Θράκης	11177.4	7934	3243.4	29.0
13	Κρήτης	8335.9	1090	7245.9	86.9
14	Νήσων Αιγαίου	9103.6	270	8833.6	97.0
		Σύνολο Χώρας	Σύνολο ποταμών συνεχούς ροής	Σύνολο ποταμών διαλείπουσας ροής	Συνολικό ποσοστό ποταμών διαλείπουσας ροής
		131 971.1	76 319.5	55 651.6	42.5%

2.2.2 Παρατηρήσεις επί της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2000/60/EK σχετικά με τη διαχείριση ποτάμιων συστημάτων διαλείπουσας ροής.

Με βάση την πρόβλεψη, ότι τα επόμενα 25 χρόνια, οι ανάγκες σε νερό στη Μεσόγειο θα αυξηθούν κατά 50%, καθιστά την περιοχή αυτή ως την πιο ευαίσθητη περιοχή της Ευρώπης (Margat and Vallée, 2000). Η επιτακτική ανάγκη για νερό καλής ποιότητας και για όλο και μεγαλύτερες ποσότητες νερού, απαιτούν την ορθή διαχείριση των υφιστάμενων υδατικών πόρων. Για τις χώρες της νότιας Ευρώπης η παρουσία ποταμών διαλείπουσας ροής είναι περισσότερο ο κανόνας παρά η εξαίρεση. Επιβάλλεται, λοιπόν, να δοθεί έμφαση στην υδρολογία των ξηρών περιοχών με κύριο στόχο την ποιότητα και την ποσότητα των υδατικών πόρων. Η Οδηγία 2000/60/EK (EU Water Framework Directive - WFD) με τίτλο «θέσπιση πλαισίου δράσης στον τομέα πολιτικής των υδάτων» και η ενσωμάτωσή της στο εθνικό μας δίκαιο με το Ν.3199/2003 (ΦΕΚ280/τΑ/9-12-2003) «Προστασία και διαχείριση των υδάτων. Εναρμόνιση με την Οδηγία 2000/60/EK» δεν δίνει ιδιαίτερη σημασία ή προσοχή στα ποτάμια διαλείπουσας ροής. Ο όρος διαλείπουσας ροής δεν αναφέρεται πουθενά μέσα στην οδηγία, παρότι συμπεριλαμβάνονται και πολύ μικρές λεκάνες απορροής μέχρι και 10 km² έκτασης. Συνήθως μικρής έκτασης λεκάνες απορροής καλύπτουν τα ποτάμια συστήματα διαλείπουσας ροής.

Μέχρι σήμερα λειτουργούν σχέδια διαχείρισης των υδατικών πόρων, που χρησιμοποιούν τα ποτάμια διαλείπουσας ροής σαν αποδέκτες αστικών αποβλήτων (που έχουν ή δεν έχουν υποστεί επεξεργασία) και άλλων λυμάτων και προκαλούν την υπεράντληση των υπογείων νερών. Οι πρακτικές αυτές, που δε λαμβάνουν υπόψη τις ιδιαιτερότητες και την ποιότητα των νερών των ποταμών διαλείπουσας ροής, είναι δυνατό να αποφευχθούν, αν δημιουργηθεί μελλοντικά μια νέα Οδηγία Πλαίσια για την προστασία και τη διατήρηση της καλής ποιότητας των ποταμών διαλείπουσας ροής. Η νέα οδηγία πλαίσιο θα πρέπει καταρχήν να συμπεριλαμβάνει τα ποτάμια διαλείπουσας ροής και κατά δεύτερον να λαμβάνει υπόψη της: (α) Την οικολογική ποιότητα των ποταμών διαλείπουσας ροής, (β) Την συνεχή παρακολούθηση (monitoring), (γ) Τη χρήση μοντέλων κατάλληλων για ποτάμια διαλείπουσας ροής που θα βοηθούν στην λήψη αποφάσεων, (δ) Τη λήψη δράσεων αποκατάστασης των ποταμών διαλείπουσας ροής, στα πλαίσια της αειφόρου διαχείρισής τους.

2.3 Μοντέλα προσομοίωσης λεκάνης απορροής

Γενικά με τον όρο «Μοντέλο» θεωρούμε μια απλοποιημένη διατύπωση ενός πραγματικού συστήματος, η οποία προσεγγιστικά προσομοιώνει τη συμπεριφορά του τελευταίου σε διάφορες φυσικές ή ανθρωπογενείς μεταβολές και πιέσεις ή τάσεις. Σαν «Μαθηματικό μοντέλο» ορίζουμε μια σχέση ή Εξίσωση, η οποία εκφράζει τα βασικά χαρακτηριστικά ενός φυσικού συστήματος ή διαδικασίας με μαθηματική μορφή. Μπορεί να περιγραφεί με μια συναρτησιακή σχέση της μορφής:

$$\text{Εξαρτημένη μεταβλητή} = f(\text{ανεξάρτητες μεταβλητές, παράμετροι, συναρτήσεις ελέγχου})$$

Η εξαρτημένη μεταβλητή, περιγράφει την κατάσταση του συστήματος. Σαν ανεξάρτητες μεταβλητές θεωρούνται ο χρόνος και ο χώρος, σε δύο ή τρεις διαστάσεις. Οι παράμετροι περιγράφουν τις ιδιότητες και την κατάσταση του συστήματος και οι συναρτήσεις ελέγχου περιγράφουν τις εξωτερικές επιδράσεις και τις τάσεις.

Τα υδρολογικά μοντέλα μπορούν να χαρακτηριστούν σε: Στοχαστικά και Προσδιοριστικά. Τα στοχαστικά μοντέλα λαμβάνουν υπόψη την αβεβαιότητα στις παραμέτρους του μοντέλου ενώ τα προσδιοριστικά χαρακτηρίζουν τις διεργασίες με συγκεκριμένες τιμές και η αβεβαιότητα δε λαμβάνεται υπόψη, οπότε ο ίδιος συνδυασμός τιμών εισόδου δίνει πάντα τον ίδιο συνδυασμό τιμών εξόδου. Ενιαία και κατανεμημένα. Τα κατανεμημένα μοντέλα λαμβάνουν υπόψη τις χωρικές συσχετίσεις ανάμεσα στις μεταβλητές και στις παραμέτρους του μοντέλου, ενώ τα ενιαία αποτελούν μέσους όρους χωρικών παραμέτρων, απλοποιούν την πολυπλοκότητα ενός μοντέλου, διατηρώντας ένα βαθμό χωρικής ανάλυσης. Σταθερής και μη Σταθερής κατάστασης (Steady and Unsteady). Πολλά προσδιοριστικά μοντέλα θεωρούν ότι η ροή είναι σταθερή σε σχέση με το χρόνο, ενώ άλλα θεωρούν ότι η ροή αλλάζει κατά το χρονικό διάστημα που προσομοιώνει το μοντέλο. Συνεχή και βασίζόμενα σε μεμονωμένα γεγονότα βροχής. Τα μοντέλα που βασίζονται σε μεμονωμένα γεγονότα δίνουν την απόκριση της λεκάνης κατά τη διάρκεια ενός γεγονότος βροχής και είναι

απαραίτητο να είναι γνωστές οι αρχικές υδρολογικές συνθήκες. Τα συνεχή μοντέλα απαιτούν τη γνώση των αλλαγών των υδρολογικών συνθηκών του τοπίου που επηρεάζει τη σχέση βροχής-επιφανειακής απορροής ανάμεσα στα μεσοδιαστήματα μεταξύ των γεγονότων βροχής. Ένα παράδειγμα αποτελεί η υγρασία του εδάφους που αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο για τη διήθηση και την επιφανειακή απορροή. Βέβαια, και στην περίπτωση των συνεχών μοντέλων απαιτούνται αρχικές συνθήκες που όμως για μεγάλα χρονικά διαστήματα προσομοίωσης η επιρροή τους δεν είναι πολύ σημαντική.

Οι πλημμύρες, η διάβρωση των ορεινών και παρόχθιων περιοχών, η ρύπανση του νερού από τις γεωργικές δραστηριότητες δημιουργούν κρίσιμα περιβαλλοντικά, κοινωνικά και οικονομικά προβλήματα όχι μόνο στο Κράθι αλλά στα περισσότερα ποτάμια του κόσμου. Για παράδειγμα, η καταστροφική πλημμύρα στις 9-10/10/06 στο νομό Χαλκιδικής κατάστρεψε αρκετά στρέμματα γεωργικών εκτάσεων, το οδικό δίκτυο σε πολλά σημεία και αρκετές οικίες και επαγγελματικούς χώρους. Επίσης, η ανεξέλεγκτη διάθεση στις κοίτες των ποταμών υγρών και στερεών αποβλήτων έχει οδηγήσει στην συνεχή υποβάθμιση των υδάτινων πόρων και στην εξαφάνιση αρκετών ενδημικών ειδών. Κάθε αλλαγή, είτε στη χρήση γης, είτε σε κάποια βιομηχανική ή βιοτεχνική δραστηριότητα μέσα στη λεκάνη απορροής ενός ποταμού έχει άμεσο αντίκτυπο στην ποιότητα του νερού και στη διατήρηση της πανίδας και της χλωρίδας του οικοσυστήματος. Ουσιαστικά ενεργοποιείται μια αλυσίδα από αλληλοσυνδεόμενες αντιδράσεις και εκφορτίσεις που επηρεάζουν άμεσα ή έμμεσα τους συγκεκριμένους οικοτόπους. Η κατανόηση και η εκτίμηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε μια λεκάνη απορροής ποταμού αποτελεί πρόβλημα και πρόκληση για τους επιστήμονες και τους ερευνητές.

Τα μαθηματικά μοντέλα προσομοιώνουν αυτές τις περίπλοκες διεργασίες, όταν αλλάζουν οι καλλιεργητικές πρακτικές, ή οι χρήσεις γης και είναι χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση του προβλήματος και την αναζήτηση λύσης. Αποτελούν εργαλείο για τη δημιουργία διαχειριστικών σχεδίων και τη λήψη αποφάσεων. Είναι δυνατό με διάφορα σενάρια, τα οποία μπορούν να τρέξουν τα μαθηματικά μοντέλα, να προβλεφθεί η απόκριση του συστήματος σε πλημμύρες, φωτιές, ρύπανση από αγροβιομηχανικά απόβλητα, χρήσεις φυτοπροστατευτικών, υπεράντληση κ.α. Τα

μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του μέγιστου ημερήσιου ρυπαντικού φορτίου που μπορεί να εισρέει μέσα στον υδάτινο αποδέκτη, χωρίς να δημιουργηθούν προβλήματα υποβάθμισης των υδάτων, το οποίο όμως αν ξεπεραστεί, θα υπάρξει πρόβλημα είτε στο πόσιμο νερό είτε στη διατήρηση του οικοτόπου είτε στη διατήρηση της μορφής του όλου συστήματος. Βέβαια, η προσομοίωση της λεκάνης απορροής ενός ποταμού και η επαλήθευση με πραγματικά δεδομένα επιβάλλεται σε κάθε περίπτωση κυρίως λόγω της μοναδικότητας κάθε λεκάνης απορροής, η οποία αποτελεί ένα ζωντανό οργανισμό, στον οποίο η ανθρώπινη παρέμβαση παίζει καθοριστικό ρόλο.

Ο γενικός στόχος των φορέων διαχείρισης των υδάτινων πόρων είναι να αυξηθεί η αποδοτικότητα της ολοκληρωμένης διαχείρισης αυτών στην περιοχή της Μεσογείου και στις ημίξηρες λεκάνες απορροής ποταμών με τελικό σκοπό την αειφόρο διαχείριση των λεκανών απορροής (ένα από τα βασικά σημεία της πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπως αποδεικνύεται από την οδηγία 2000/60/EK. Παρά το μεγάλο αριθμό μοντέλων ποιότητας νερού, δεν υπάρχει προηγούμενη εμπειρία από την εφαρμογή ενός μοντέλου σε ποτάμι διαλείπουσας ροής. Η εφαρμογή των υπαρχόντων μοντέλων ποιότητας νερού σε ποτάμια της Μεσογείου είναι δύσκολη, επειδή τη διάρκεια της ξηρής περιόδου δεν εμφανίζεται απορροή και λόγω των ακραίων πρώτων επεισοδίων βροχής. Οι δυναμικές διεργασίες στα ιζήματα κατά τη διάρκεια της περιόδου, που δεν παρατηρείται επιφανειακή απορροή, καθώς και η ποιότητα του νερού συχνά δεν εξετάζονται. Η χρήση των διαθέσιμων διαχειριστικών εργαλείων ύδατος δεν είναι εφικτή εξαιτίας των περιορισμών με τους οποίους περιγράφονται στα διαθέσιμα μοντέλα οι υδρολογικές διεργασίες και οι διεργασίες στα ιζήματα της κοίτης του ποταμού. Για να τροποποιηθούν τα διαθέσιμα μοντέλα ποιότητας νερού για την εφαρμογή τους σε ποτάμια διαλείπουσας ροής είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη τα ειδικά υδρολογικά χαρακτηριστικά τους, δίνοντας ιδιαίτερη βαρύτητα στα αποτελέσματα των ακραίων πρώτων πλημμυρικών επεισοδίων βροχής καθώς και στις διαδικασίες που συμβαίνουν στα ιζήματα κατά την περίοδο ξηρασίας.

Σε κλίμακα λεκάνης απορροής ποταμού μπορεί να γίνει η προσομοίωση της ποιότητας του νερού θεωρώντας οριζόντια κίνηση του νερού, των ιζημάτων και των ρύπων στο έδαφος και υδρογραφικό δίκτυο. Η μεγάλη διαφορά των ποταμών

διαλείπουσας ροής από τους συνεχούς ροής είναι η ένταση των πλημμυρικών φαινομένων, η εναλλαγή από το ακραίο φαινόμενο της ξηρασίας στην πρώτη πλημμύρα με την επακόλουθη ιζηματομεταφορά και τέλος, οι ιδιαίτερες βιογεωχημικές διεργασίες που συμβαίνουν στα ιζήματα κατά την περίοδο της ξηρασίας και της πλημμύρας. Συνεπώς, σε ξηρά και ημίξηρα περιβάλλοντα πολύ σημαντική είναι η μοντελοποίηση της υδρολογικής κατάστασης, δεν παρατηρείται επιφανειακή ροή στο ποτάμι, αλλά και η μοντελοποίηση των μηχανισμών της διάβρωσης.

Τα περισσότερα μοντέλα ποιότητας νερού έχουν αναπτυχθεί για υγρά κλίματα και παρουσιάζουν αστάθεια και αδυναμία προσομοίωσης της υδρολογικής κατάστασης όπου η κοίτη του ποταμού δεν έχει ροή. Επίσης τα μοντέλα αυτά αν και διαθέτουν υπομοντέλα διάβρωσης αδυνατούν να περιγράψουν διεργασίες, που συμβαίνουν σε ξηρές περιοχές. Τα μοντέλα διάβρωσης συνήθως υπολογίζουν τις απώλειες σε εδαφικό υλικό σε ετήσια κλίμακα. Λαμβάνουν υπόψη τον τύπο των εδαφών και των καλλιεργειών, τις κλίσεις, τις μέσες τιμές της βροχόπτωσης και είναι γνωστά σαν export coefficient μοντέλα. Η διάβρωση υπολογίζεται με τη χρήση απλών εξισώσεων χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η χωρική παράμετρος (spatial structure). Λόγω του ότι αυτά τα μοντέλα είναι μεγάλης χρονικής κλίμακας αδυνατούν να περιγράψουν αλλαγές και διεργασίες που προκαλούνται από το πρώτο πλημμυρικό επεισόδιο που έχει χρονική διάρκεια συνήθως λίγων ωρών (Smith et al., 2005, Jones and Mullholland, 1999).

Επίσης, υπάρχουν μοντέλα διάβρωσης που λειτουργούν στη χρονική κλίμακα μεμονωμένου γεγονότος βροχής (event scale models) και περιλαμβάνουν υπομοντέλο μεταφοράς ιζημάτων, όπως: α. The agricultural NonPoint Source pollution model - AGNPS (Young et al., 1994), β. CASCade of planes in 2-Dimensions - CASC2D (Julien and Sagharian, 1991), γ. KINematic runoff and EROSion model - KINEROS (Smith et al., 1995), δ. the Dynamic Watershed Simulation Model - DWSM (Borah et al., 2002), ε. the Precipitation – Runoff Modeling System - PRMS (Leavesley and Stannard, 1995). Τα μοντέλα αυτά είναι πολύ χρήσιμα, όταν μπορούν να ποσοτικοποιήσουν τη διάβρωση, υπολογίζοντας την απόθεση και την επανακινητοποίηση των ιζημάτων, αλλά λειτουργούν σε πολύ μικρή χρονική κλίμακα ή χωρική κλίμακα και δεν μπορούν να επεκτείνουν διεργασίες που μελετήθηκαν σε

μικρή κλίμακα στην κλίμακα της λεκάνης απορροής. Για την μελέτη του ποταμού Κράθη, που είναι διαλείπουσας ροής κρίθηκε αναγκαία η επιλογή ενός μοντέλου, που να μπορεί να εφαρμοστεί σε κλίμακα λεκάνης απορροής και να δέχεται τουλάχιστον ωριαίο χρονικό βήμα για να μπορεί να μελετηθεί η ιζηματομεταφορά και η ποιότητα του νερού.

2.3.1 Μαθηματικά Μοντέλα Προσομοίωσης Λεκάνης Απορροής Ποταμού- Επιλογή μοντέλου για προσομοίωση λεκάνης ποταμού διαλείπουσας ροής

Μοντέλα ποιότητας νερού συνεχή (περιλαμβάνουν στην είσοδο μια ή περισσότερες σειρές παρατηρήσεων στο χρόνο, μιας ή περισσότερων μετεωρολογικών μεταβλητών) σε κλίμακα λεκάνης απορροής γενικά έχουν αναπτυχθεί για να περιγράφουν διεργασίες σε λιγότερο ακραία περιβάλλοντα από εκείνα όπου μηδενίζεται η ροή ή παρατηρούνται ραγδαία πλημμυρικά φαινόμενα. Τα συνεχή μοντέλα μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το είδος των εξισώσεων σε φυσικής βάσης, εννοιολογικά και μοντέλα μαύρου κουτιού και ανάλογα με την τυχαιότητα των φαινομένων, σε προσδιοριστικά και στοχαστικά, καθώς επίσης, ανάλογα με την υπόθεση της ομοιόμορφης ή ανομοιόμορφης κατανομής σε ενιαία ή κατανεμημένα (θεωρείται χωρική κατανομή των μεγεθών εισόδου και εξόδου στην λεκάνη απορροής, οπότε διαχωρίζεται η λεκάνη σε τμήματα με ανομοιόμορφα τοπογραφικά ή άλλα χαρακτηριστικά). Παρότι τα μοντέλα αυτά δεν περιγράφουν όλες τις διεργασίες που συμβαίνουν σε ποτάμια διαλείπουσας ροής μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μια βάση όπου θα μπορούσαν να προστεθούν οι απώστες διεργασίες. Τα μοντέλα αυτά διαθέτουν τη γεωμετρική, χωρική διάσταση του δικτύου των ρευμάτων και μπορούν να προσδιοριστούν χωρικά οι περιοχές όπου υπάρχουν είτε σημειακές πηγές ρύπανσης, είτε παρουσιάζουν ιδιαίτερα προβλήματα.

Από τη σύγκριση των πιο ευρέως γνωστών μοντέλων προσομοίωσης λεκάνης απορροής ποταμού προκύπτει ότι το SWAT (Soil and Water Assessment Tool) (Arnold et al., 1998), είναι κατάλληλο για την προσομοίωση αγροτικών και δασικών λεκανών απορροής, ενώ το HSPF (Hydrological Simulation Program - Fortran or HSPF) (Bicknell et al., 1993), δύναται να προσομοιώσει επιπλέον και αστικές περιοχές (Borah and Bera, 2004). Υπάρχει ήδη εκτεταμένη και επιτυχής εφαρμογή

και των δυο μοντέλων σε πολυάριθμες λεκάνες απορροής ποταμών και διαθέτουν πολύ φιλικό για το χρήστη περιβάλλον εργασίας για τη βαθμονόμηση, επαλήθευση και ανάλυση των διαχειριστικών σεναρίων. Το SWAT χρησιμοποιεί ημερήσιο βήμα, οπότε αδυνατεί να προσομοιώσει γεγονότα βροχής και κυρίως η πρώτη πλημμύρα, εν αντιθέσει με το HSPF που χρησιμοποιεί ωριαίο χρονικό βήμα. Το ANSWERS-Continuous (Areal Nonpoint Source Watershed Environment Response Simulation-Continuous) (Bouraoui et al., 2002) δε διαθέτει ρουτίνες για τον υπολογισμό της διάβρωσης και συνεπώς, δε μπορεί να υπολογιστεί η διάβρωση και η μεταφορά των ιζημάτων σε επίπεδο λεκάνης απορροής. Τέλος, το MIKE SHE (the European Hydrological System model) (Refsgaard and Storm, 1995) είναι και αυτό ένα φυσικής βάσης μοντέλο που χρησιμοποιεί τη συντηρητική μορφή των εξισώσεων Saint-Venant με αριθμητικές λύσεις που σε πολλές εφαρμογές παρουσιάζουν αριθμητικές αστάθειες, για το λόγο αυτό είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται σε λεκάνες ποταμών με μικρή επιφάνεια απορροής.

Για την μελέτη της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού και την ανάπτυξη των διαχειριστικών σχεδίων επιλέχθηκε το υδρολογικό μοντέλο HSPF (Bicknell et al., 2001). Ο κύριος λόγος της επιλογής του μοντέλου αυτού είναι ότι δίνει τη δυνατότητα προσομοίωσης τόσο της υδρολογίας, όσο της μεταφοράς των ιζημάτων και των βιογεωχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο ποτάμι. Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη του την αλληλεπίδραση του νερού με τα ιζήματα. Επίσης, επειδή βασίζεται σε περιβάλλον GIS μπορεί να προσομοιώσει καλύτερα περιοχές με έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο και μπορεί να δεχθεί ωριαίο βήμα, που είναι απαραίτητο για περιοχές όπου μεταβλητές όπως η θερμοκρασία και η υγρασία παρουσιάζουν ωριαία μεταβλητότητα. Η λεκάνη απορροής του Κράθη ποταμού που είναι δασική/αγροτική κατά μεγαλύτερο ποσοστό αλλά περιλαμβάνει αστικές περιοχές και έχει μεγάλες κλίσεις και παρουσιάζει μεγάλη διάβρωση μπορεί ικανοποιητικά να προσομοιωθεί από ένα υδρολογικό μοντέλο όπως είναι το HSPF. Το μοντέλο HSPF διατίθεται χωρίς κάποιο οικονομικό κόστος από την EPA. Επιπλέον υπάρχει μεγάλη εμπειρία προσομοίωσης λεκάνης απορροής με το μοντέλο HSPF στην Αμερική, που δίνει τη δυνατότητα σύγκρισης παραμέτρων και σταθερών από τωρινές και παλιότερες εφαρμογές του μοντέλου. Σημειώνεται ότι το μοντέλο HSPF χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της λεκάνης απορροής του Αχελώου ποταμού (Nikolaidis et al., 2004) και της λεκάνης απορροής του ποταμού Ίσκαρ της Βουλγαρίας (Ninov et al., 2004,

Ninon et al., 2005) και συνεπώς υπάρχει ήδη εμπειρία σχετικά με τις δυνατότητες, τα πλεονεκτήματα και τα προβλήματα που παρουσιάζει το μοντέλο αυτό κατά την εφαρμογή του στο μεσογειακό χώρο.

2.4 Μοντέλο HSPF

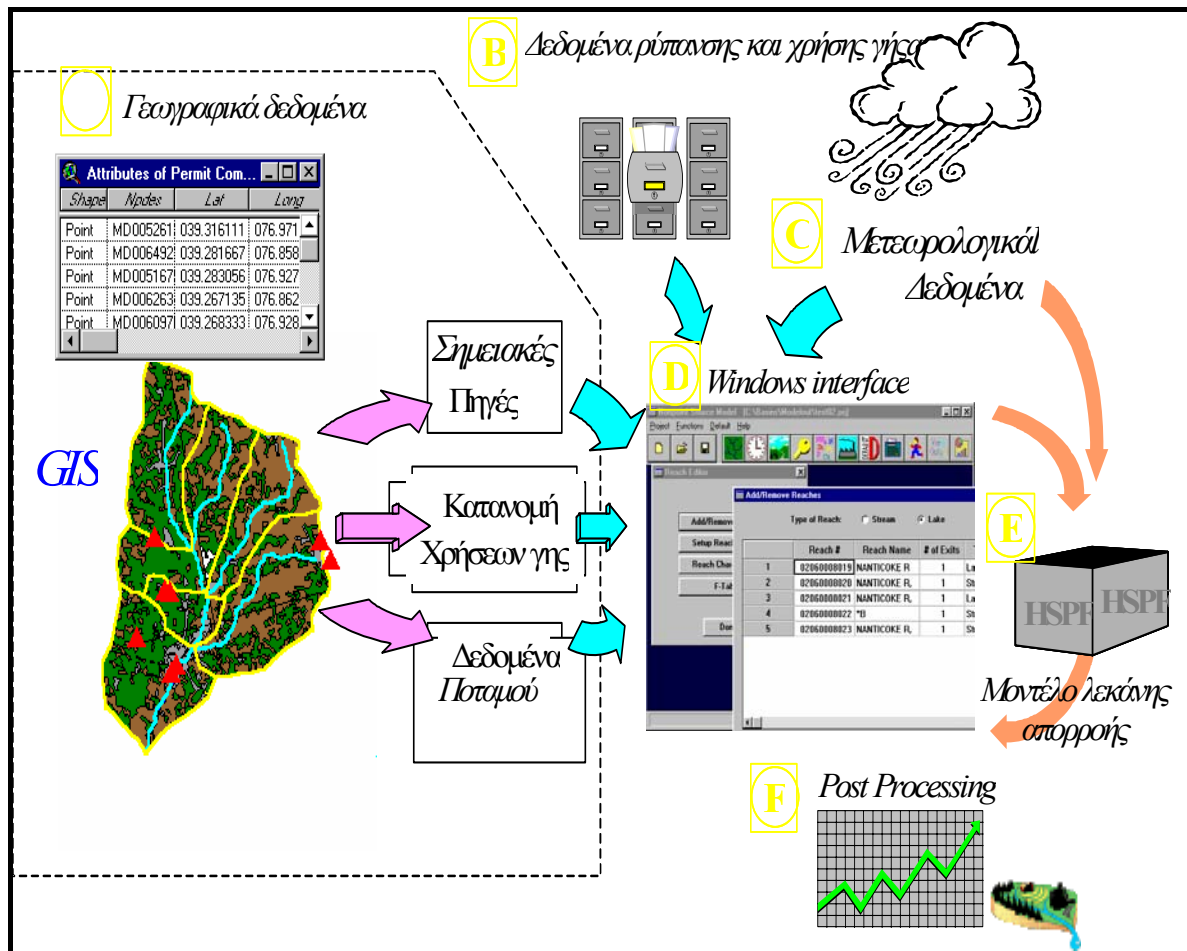
Το υδρολογικό μοντέλο λεκάνης απορροής HSPF λειτουργεί μέσα στο πλαίσιο του BASINS, το οποίο δημιούργησε η EPA (Environmental Protection Agency) στην προσπάθεια της να δημιουργήσει ένα εργαλείο που να βοηθήσει τις Πολιτείες να αξιολογήσουν το Μέγιστο Ολικό Ημερήσιο Φορτίο κάθε λεκάνης απορροής. Το Σχήμα 2.6 παρουσιάζει τη διαδικασία μοντελοποίησης λεκάνης απορροής με το BASINS. Το BASINS χρησιμοποιεί δεδομένα GIS που συμπεριλαμβάνουν το ψηφιακό υψομετρικό ανάγλυφο (DEM), χρήσεις γης, εδάφη, γεωλογία, υδρογραφικό δίκτυο και ποιότητα νερών. Επίσης δεδομένα σημειακών και μη σημειακών πηγών ρύπανσης μπορούν να εισαχθούν σε φακέλους στο BASINS. Για την εισαγωγή και τη διαχείριση της μετεωρολογικής πληροφορίας χρησιμοποιείται το υπομοντέλο WDM. Με τη χρήση των εργαλείων του BASINS δημιουργούνται οι φάκελοι δεδομένων του μοντέλου HSPF. Τέλος, το BASINS περιλαμβάνει και το υπομοντέλο Scenario Generator (GenScn) όπου γίνεται ανάλυση των αποτελεσμάτων του HSPF.

Το HSPF (Bicknell et al., 2001) είναι ένα ενιαίων παραμέτρων, φυσικής βάσης, μη σταθερής ροής (unsteady flow), συνεχές μοντέλο, που προσομοιώνει τη χρονική απόκριση λεκάνης απορροής βασιζόμενο σε γεωχημικά και υδρολογικά ισοζύγια μάζας, ενώ ποσοτικοποιεί την ύπαρξη θρεπτικών, φυτοπροστατευτικών, τοξικών ουσιών στα επιφανειακά νερά από τις γεωργικές, αστικές και άλλες χρήσεις γης. Το μοντέλο αυτό έχει τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά:

- Είναι ένα μοντέλο ημι-κατανεμημένο, που περιλαμβάνει δεδομένα GIS.
- Έχει φιλικό προς το χρήστη περιβάλλον εργασίας, που ευνοεί τόσο τη χρήση του, όσο και τη δημιουργία σεναρίων.
- Έχει τη δυνατότητα προσομοίωσης λεκάνης απορροής μεγάλης έκτασης.
- Μπορεί να συμπεριλαμβάνει σημειακές και μη σημειακές πηγές ρύπανσης με τις διεργασίες της τύχης και μεταφοράς των ρύπων.

- Παράγει χρονοσειρές ποιότητας και ποσότητας του νερού σε οποιοδήποτε σημείο μέσα στη λεκάνη απορροής.
- Υποστηρίζεται από την U.S. EPA και έχει βαθμονομηθεί για πολυάριθμες λεκάνες απορροής.

Περισσότερες λεπτομέρειες για τη μοντέλο βρίσκονται στο Παράρτημα Α – «Μοντέλο HSPF».



Σχήμα 2.6. Διαδικασία μοντελοποίησης λεκάνης απορροής με το BASINS (Bicknell et al., 2001).

Το HSPF προσομοιώνει τον υδρολογικό κύκλο θεωρώντας ότι η λεκάνη απορροής διαιρείται στο ποτάμι και στο έδαφος. Το έδαφος με τη σειρά του ανάλογα με τη διηθητική του ικανότητα κατατάσσεται σε α. **διαπερατό** και σε β. **αδιαπέρατο**.

Διαπερατό τμήμα: Στο HSPF το module που περιγράφει τις ποιοτικές και ποσοτικές διεργασίες που συμβαίνουν στο διαπερατό τμήμα γης λέγεται PERLAND. Το έδαφος σε ένα διαπερατό τμήμα υποδιαιρείται σε τρεις ζώνες ανώτερη, μέση και κατώτερη.

Η βλάστηση επηρεάζει την κίνηση του νερού μέσα και έξω από το περιβάλλον μέσω της διαπνοής και της συγκρατήσεως του νερού πάνω στα φυτά. Κάτω από τη ζώνη του εδάφους το υπόγειο νερό διαιρείται σε δυο ζώνες: μια ενεργή υπόγεια ζώνη που δύναται να τροφοδοτεί με νερό το ποτάμι και σε μια μη ενεργή υπόγεια ζώνη, που τροφοδοτεί τον υπόγειο υδροφόρο. Οι βασικές υπορουτίνες στο PERLAND προσομοιώνουν το ισοζύγιο του χιονιού, του νερού, των ιζημάτων που δημιουργούνται από τη διάβρωση της επιφανείας του εδάφους και τα διάφορα συστατικά του νερού (ρύποι, φυτοπροστατευτικά κ.α.) από διάφορες πρακτικές και της θερμοκρασίας του εδάφους.

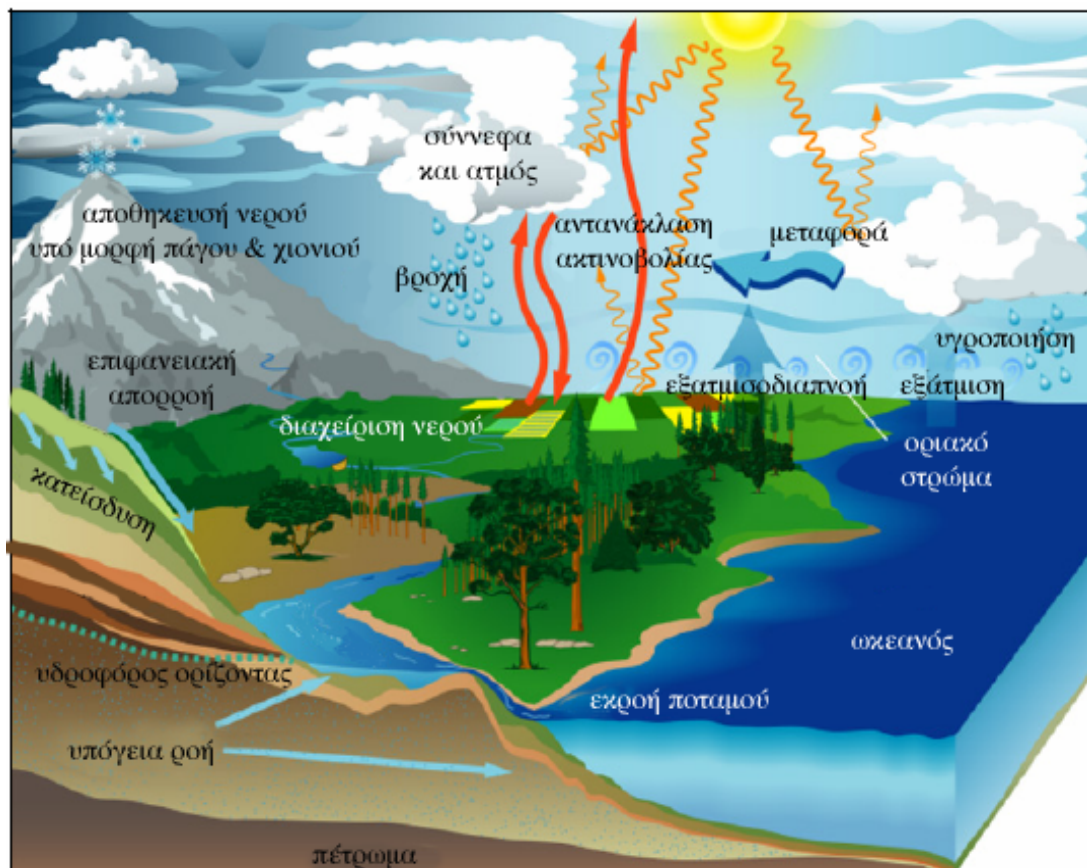
Αδιαπέρατο τμήμα: Το module IMPLND χρησιμοποιείται για επιφάνεια γης κυρίως αστικής, όπου πολύ λίγη ή σχεδόν καθόλου διαπερατότητα δεν παρατηρείται. Το νερό, τα στερεά και οι διάφοροι ρύποι μετακινούνται με την κίνηση του νερού κατάντη σε άλλο αδιαπέρατο τμήμα ή σε ποτάμι ή σε δεξαμενή. Οι βασικές υπορουτίνες στο IMPLND προσομοιώνουν το ισοζύγιο του χιονιού, του νερού, των στερεών και της ποιότητας του νερού.

Ποτάμι: Το module RCHRES μοντελοποιεί την κίνηση του νερού στο ποτάμι.

Οι υδρολογικές διεργασίες στο μοντέλο HSPF συμπεριλαμβάνουν τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, εξάτμιση και διαπνοή, κατείσδυση, επιφανειακή απορροή, διήθηση, υπεδάφια απορροή και ροή υπόγειου νερού (Σχήμα 2.7).

Το μοντέλο HSPF έχει τη δυνατότητα να προσομοιώσει ταυτόχρονα διάφορες παραμέτρους ποιότητας νερού συνεχώς κάτω από μη σταθερή ροή. Αυτό το κάνει πολύ χρήσιμο εργαλείο αλλά ταυτόχρονα και πολύ πολύπλοκο στην εφαρμογή του. Παρότι το μεγαλύτερο ποσοστό των παραμέτρων βασίζεται σε φυσικές μεταβλητές υπάρχει ένα μεγάλος αριθμός που βαθμονομείται. Οι παράμετροι που βαθμονομούνται αντισταθμίζουν την έλλειψη ακρίβειας στα δεδομένα. Η δομή του HSPF λαμβάνει υπόψη τη μη πλήρη κατανόηση του φυσικού συστήματος στο οποίο νερό και ρύποι αλληλεπιδρούν και ταξιδεύουν, γιατί δημιουργήθηκε σε μια χρονική στιγμή όπου δεν υπήρχε η λεπτομερής χωρική ανάλυση που υπάρχει σήμερα. Οι περιορισμοί στον κώδικα του HSPF αποτελούν ένα μειονέκτημα κατά τη διαδικασία

της υδρολογικής προσομοίωσης. Στον Πίνακα 2.4 περιγράφονται συνοπτικά τα κύρια χαρακτηριστικά του μοντέλου HSPF.



Σχήμα 2.7. Σχηματική παράσταση του υδρολογικού κύκλου στο μοντέλο HSPF (Bicknell et al., 2001).

Οι κύριες μετεωρολογικές χρονοσειρές σε ωριαίο ή ημερήσιο βήμα που είναι απαραίτητες για την προσομοίωση με το μοντέλο HSPF είναι: η βροχή, η δυνητική εξατμισμό, η θερμοκρασία μέγιστη, ελάχιστη και η θερμοκρασία σημείου δρόσου, η ηλιακή ακτινοβολία, η ταχύτητα του ανέμου, η νεφοκάλυψη. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθούν αν υπάρχουν διαθέσιμα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της ξηρής και υγρής κατακρήμνισης, η χημεία όλων των ανθρωπογενών πιέσεων (λιπάσματα, ζώα κ.α.) και οι σημειακές πηγές ρύπανσης. Στο Παράρτημα Α - Μοντέλο HSPF παρουσιάζονται οι κύριες παράμετροι βαθμονόμησης και οι χρονοσειρές που απαιτούνται για την προσομοίωση της υδρολογίας, των ιζημάτων και της ποιότητας του νερού.

Πίνακας 2.3. Συνοπτική περιγραφή του υδρολογικού μοντέλου HSPF

Περιγραφή/κριτήρια	HSPF
Συστατικά μοντέλου	Ροή και ποιότητα νερού σε διαπερατά και αδιαπεράτα τμήματα εδάφους και συστατικά στο ποτάμι και σε ταμιευτήρες. Φιλικό GIS interface.
Χρονική κλίμακα	Μεταβλητό χρονικό βήμα με ελάχιστο το ωριαίο.
Αναπαράσταση λεκάνης απορροής	Διαχωρίζει τη λεκάνη σε τμήματα διαπερατά και μη, στο ποτάμι και σε ταμιευτήρες, 1-D προσομοίωση.
Περίσσειμα βροχοπτώσεως/ισοζύγιο νερού	Το ισοζύγιο νερού λαμβάνει υπόψη τη συγκράτηση από τη βλάστηση, εξατμισοδιαπνοή και διήθηση με μια χωρική κατανομή που βασίζεται σε εμπειρικές Εξισώσεις.
Επιφανειακή απορροή στα εδάφη	Η ροή υπολογίζεται από την Εξίσωση Chezy-Manning. Θεωρεί συσχέτιση επιφανειακής απορροής με το βάθος του στρώματος.
Υποεπιφανειακή ροή	Με τη χρήση εμπειρικών εξισώσεων υπολογίζει υπεδάφια απορροή, εκροή (outflow), διήθηση (percolation), υπόγεια απορροή.
Επιφανειακή απορροή στο ποτάμι	Όλες οι εισροές υποτίθεται ότι εισέρχονται σε ένα ανάντη σημείο στο ποτάμι και η εκροή είναι συνάρτηση του όγκου του τμήματος του ποταμού.
Ροή στον ταμιευτήρα	Όπως και στο ποτάμι.
Ιζήματα στα εδάφη	Η βροχή προκαλεί τη διάβρωση των εδαφών. Η ιζηματομεταφορά είναι συνάρτηση τόσο της αποθηκευτικότητας του νερού όσο και της εκροής.
Ιζήματα στο ποτάμι	Η άμμος μεταφέρεται σύμφωνα με την Εξίσωση των Toffaleti ή Colby, ενώ η ιλύς και η άργιλος με Εξισώσεις που συσχετίζουν την ταχύτητα του νερού με την κρίσιμη διατμητική τάση.
Ιζήματα στον ταμιευτήρα	Το ίδιο όπως και στο ποτάμι.
Προσομοίωση ποιότητας νερού	Θερμοκρασία νερού και εδάφους, διαλυμένο οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, νιτρικά, αμμωνία, οργανικό άζωτο, φωσφορικά, οργανικό φώσφορο, φυτοπροστατευτικά σε διαλυτή, προσροφημένη ή κρυσταλλική (crystallized) μορφή και ιχνηθέτες χλωρίου ή βρωμίου για τη βαθμονόμηση της κίνησης των διαλυτών μέσω του προφίλ των εδαφών.
Εκτίμηση διαχειριστικών πρακτικών	Διαχείριση θρεπτικών και φυτοπροστατευτικών.

Η βροχή αποτελεί την κύρια συνιστώσα στην υδρολογία των εδαφών, η επιφανειακή απορροή δημιουργείται άμεσα σε συσχέτιση με τη βροχή, η διάβρωση των εδαφών και η περαιτέρω μεταφορά των ιζημάτων και των ρύπων εξαρτάται από τη βροχή που προκαλεί την επιφανειακή απορροή και τέλος η βροχή πέφτει και άμεσα πάνω στο ποτάμι ή στους ταμιευτήρες. Η εξάτμιση είναι σημαντική στον υπολογισμό της απορροής, γιατί προκαλεί απώλειες από την υδάτινη επιφάνεια ή από το χιόνι και απώλειες μέσω της εξατμισοδιαπνοής από τη βλάστηση. Η θερμοκρασία με τη χρήση της θερμοβαθμίδας ανάμεσα στο υψόμετρο του αντίστοιχου μετεωρολογικού σταθμού και του μέσου υψομέτρου της υπολεκάνης στον υπολογισμό της θερμοκρασίας της υπολεκάνης. Επίσης, η θερμοκρασία χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό της τήξης του χιονιού και στον προσδιορισμό της θερμοκρασίας του νερού και των εδαφών. Η ταχύτητα ανέμου χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της

εξάτμισης από το διαμέρισμα του χιονιού και στον υπολογισμό του ισοζυγίου θερμότητας στο χιόνι και στο νερό. Επίσης η ταχύτητα επανα-αερισμού των λιμνών και η ταχύτητα εξάτμισης των χημικών ενώσεων είναι συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου. Η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται από το HSPF για τον υπολογισμό της τήξης του χιονιού, στο ισοζύγιο θερμότητας στο υδάτινο σώμα και τέλος, στο ρυθμό ανάπτυξης του πλανγκτόν. Η θερμοκρασία σημείου δρόσου χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει πότε το μοντέλο θα λαμβάνει τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα σαν βροχή ή σαν χιόνι και στο ισοζύγιο θερμότητας στο υδάτινο σώμα. Η νεφοκάλυψη επηρεάζει το ισοζύγιο της μεγάλης μήκους ακτινοβολίας και μειώνει την ακτινοβολία φωτόλυσης.

2.4.1 Υδρολογία στο μοντέλο HSPF

Το μοντέλο HSPF θεωρεί ότι στο ποτάμι συμβαίνει πλήρης ανάμιξη και ότι η ροή είναι ομοιόμορφη. Λαμβάνει υπόψη την Εξίσωση της συνέχειας (Σχήμα 2.8):

$$VOLE = VOLS + \text{sumIVOL} - \text{sumOVOL} + \text{PR} - \text{EVAP} \quad (2.1)$$

Όπου

VOLE = όγκος του νερού στο τέλος του χρονικού βήματος

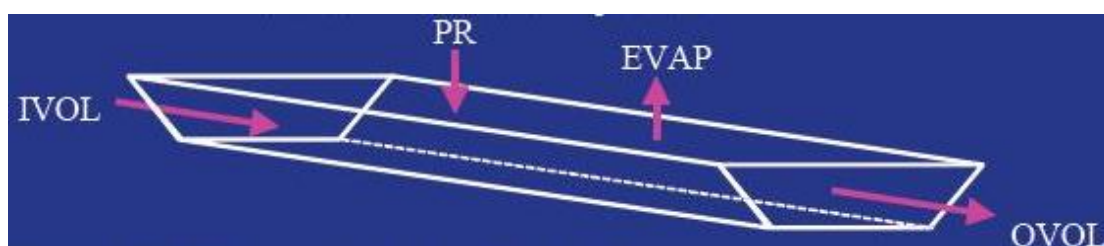
VOLS = όγκος του νερού στην αρχή του χρονικού βήματος

IVOL = όγκος εισροής

OVOL = όγκος εκροής

PR = όγκος βροχόπτωσης

EVAP = όγκος εξάτμισης



Σχήμα 2.8. Σχηματική διάταξη reach

και

$$OVOL = \Delta t(KS \cdot OS + (1 - KS) \cdot OE) \quad (2.2)$$

KS = συντελεστή βαρύτητας που παίρνει τιμές από 0.0-0.5

OS = εκροή στην αρχή του χρονικού βήματος

OE = εκροή στο τέλος του χρονικού βήματος

τότε

$$VOLE = VOLS + \text{sumIVOL} + \text{PR-EVAP} - [\Delta t(KS \cdot OS + (1-KS) \cdot OE)] \quad (2.3)$$

όπου ο μοναδικός άγνωστος είναι το OE, το οποίο για ποτάμι υπολογίζεται από τον πίνακα FTABLE που συσχετίζει τη γεωμετρία της κοίτης του κλάδου με την παροχή και όπου το $OE = f(\text{όγκος αποθήκευσης})$, ενώ για ταμειυτήρα $OE = f(\text{χρόνος})$. Αν υπάρχει άντληση για πότισμα ή άλλες πρακτικές αλλάζει ο τρόπος υπολογισμού του OE.

Όσον αφορά στην κίνηση του νερού στο ποτάμι το μοντέλο δίνει δυο δυνατότητες είτε με τη βοήθεια απλών εξισώσεων αποθήκευσης είτε με το κινηματικό κύμα κύματος. Οι Εξισώσεις αποθήκευσης ουσιαστικά αποτελούνται από την χωρικά ομοιόμορφη και χρονικά μεταβλητή Εξίσωση συνέχειας και μια Εξίσωση ροής που εκφράζει την τραχύτητα και τη γεωμετρία της διατομής του ποταμού, όπως η Εξίσωση Manning.

Εξισώσεις Αποθήκευσης: Το σύνολο της εισροής στην ανάντη διατομή ενός τμήματος ποταμού αποτελεί το υδρογράφημα εισροής, ενώ το ζητούμενο υδρογράφημα είναι στη κατάντη διατομή το υδρογράφημα εκροής. Με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν απώλειες νερού (λόγω διήθησης στην κοίτη) οι επιφάνειες των δυο υδρογραφημάτων είναι ίσες μεταξύ τους, δηλαδή ο όγκος του νερού παραμένει αμετάβλητος. Λόγω της αποθηκευτικής ικανότητας του τμήματος του ποταμού και λόγω της υδραυλικής αντίστασης που προβάλλεται στην κίνηση του νερού, το υδρογράφημα εκροής παρουσιάζει χαμηλότερη αιχμή και χρονική επιβράδυνση ως προς την αιχμή σε σχέση με το υδρογράφημα εισροής. Η διαφορά μεταξύ των τεταγμένων των υδρογραφημάτων εισροής και εκροής σε κάθε χρονική στιγμή παριστάνει την ανά μονάδα χρόνου ποσότητα νερού η οποία αποθηκεύεται στο θεωρούμενο τμήμα. Μαθηματικώς, η διαδικασία αυτή εκφράζεται με τη σχέση (Σακκάς, 2004)

$$\frac{dV(t)}{dt} = I - Q \quad (2.4)$$

όπου $V(t)$ = ο όγκος του νερού (m^3), ο οποίος βρίσκεται σε αποθήκευση στο θεωρούμενο τμήμα κατά τη χρονική στιγμή t , I = η παροχή εισροής, (m^3/s), Q = η παροχή εκροής (m^3/s), t = ο χρόνος, (s). Η Εξίσωση (2.4) εκφράζει την αρχή διατήρησης της μάζας στο εξεταζόμενο σύστημα.

Με πολλαπλασιασμό της Εξίσωσης 2.4 επί dt και ολοκλήρωση στο χρονικό διάστημα $\Delta t = t_{i+1} - t_i$, προκύπτει

$$V_{i+1} - V_i = \int_{t_i}^{t_{i+1}} [I(t) - Q(t)] dt \quad (2.5)$$

Υπολογίζοντας το ολοκλήρωμα του β' μέλους της Εξίσωσης (2.5) με βάση τον τραπεζοειδή κανόνα, η Εξίσωση (2.5) γράφεται

$$V_{i+1} - V_i = [(I_i + I_{i+1}) - (Q_i + Q_{i+1})] \Delta t / 2 \quad (2.6)$$

Το HSPF χρησιμοποιεί την απλοποιημένη Εξίσωση συνέχειας σε ένα τμήμα ποταμού ή μέθοδο Muskingum, βάση της οποίας αποτελεί η Εξίσωση (2.7):

$$V = K[xI + (1-x)Q] \quad (2.7)$$

όπου V ο όγκος αποθήκευσης, K σταθερά, x είναι ο συντελεστής βάρους των επιμέρους αποθηκεύσεων δηλαδή των παροχών στα άκρα του θεωρούμενου τμήματος, I είναι η εισροή στην ανάντη διατομή του τμήματος και Q είναι η εκροή στην κατάντη διατομή του τμήματος.

Για δυο διαδοχικές χρονικές στιγμές t_i και t_{i+1} , από την Εξίσωση (2.7) προκύπτει:

$$V_{i+1} - V_i = K[x(I_{i+1} - I_i) + (1-x)(Q_{i+1} - Q_i)] \quad (2.8)$$

Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις (2.6) και (2.8) προκύπτει:

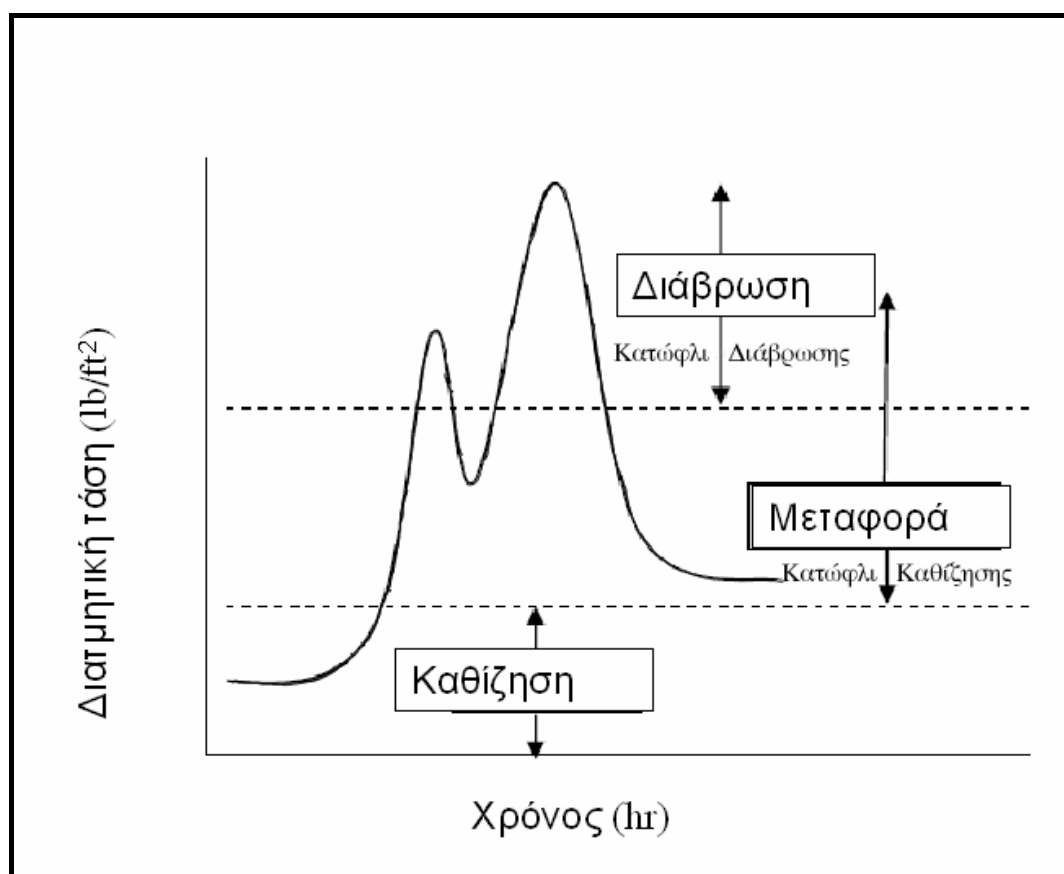
$$Q_{i+1} = C_1 I_i + C_2 I_{i+1} + C_3 Q_i \quad (2.9)$$

Ουσιαστικά η Εξίσωση Muskingum είναι μια αναδρομική σχέση που συνδέει την παροχή εξόδου μιας χρονικής στιγμής $i+1$ με την παροχή εξόδου την προηγούμενη χρονική στιγμή i και τις παροχές εισόδου τις χρονικές στιγμές i και $i+1$. Οι δε συντελεστές C_1 , C_2 , C_3 λειτουργούν σαν συντελεστές βαρύτητας και αθροίζονται στη μονάδα, δηλαδή

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1 \quad (2.10).$$

2.4.2 Δημιουργία και μεταφορά ιζημάτων στο μοντέλο HSPF

Το μοντέλο θεωρεί ότι το έδαφος διαβρώνεται από τη βροχή, τον αέρα και την ανθρώπινη παρέμβαση. Η βροχή προκαλεί την αποκόλληση των ιζημάτων και τη μεταφορά τους μέσω της επιφανειακής απορροής. Όσον αφορά στη μεταφορά των ιζημάτων στο ποτάμι, το μοντέλο θεωρεί ότι η άμμος μεταφέρεται σύμφωνα με την Εξίσωση των Toffaleti ή Colby ή power function, ενώ η ιλύς και η άργιλος με Εξισώσεις που συσχετίζουν την ταχύτητα καθίζησης με τις διατμητικές τάσεις, όπως έχουν περιγραφεί από τους Krone (1962) και Partheniadis (1965) (Σχήμα 2.9). Στο μοντέλο γίνεται η παραδοχή ότι υπάρχει πλήρης ανάμιξη (CSTR), τόσο στη στήλη του ιζήματος όσο και στη στήλη του νερού.



Σχήμα 2.9. Διατμητική τάση πυθμένα σε σχέση με τη μεταφορά των ιζημάτων (Bicknell et al., 2001).

Ο ρυθμός επαναιωρισμού – διάβρωσης (scour) υπολογίζεται με την Εξίσωση:

$$S = M \cdot (TAU / TAUCS - 1.0) \quad (2.11)$$

όπου M σταθερά διάβρωσης σε (lb/ft²/hr)

TAUCS είναι η κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης (lb/ft²) και

$$TAU = SLOPE \cdot GAM \cdot HRAD \quad (2.12)$$

όπου SLOPE = η κλίση της κοίτης,

GAM = η πυκνότητα του νερού (lb/ft³) και

HRAD = η υδραυλική ακτίνα (ft).

Ο ρυθμός καθίζησης δίνεται από την Εξίσωση:

$$D = W \cdot CONC \cdot (1.0 - TAU / TAUCD) \quad (2.13)$$

όπου TAUCD = η κρίσιμη διατμητική τάση καθίζησης (lb/ft²)

και CONC = η συγκέντρωση του ιζήματος (lb/ft³).

Περαιτέρω λεπτομέρειες για τη μεταφορά ιζημάτων στο Παράρτημα Α - Μοντέλο HSPF.

2.4.3 Θρεπτικά και ρύποι στο μοντέλο HSPF

Η λεκάνη απορροής είναι δυνατό να διαιρεθεί σε υπολεκάνες, εκ των οποίων η καθεμιά έχει ομοιόμορφα υδρολογικά χαρακτηριστικά. Κάθε υπολεκάνη διαιρείται σε τμήματα διαπερατά, αδιαπέρατα και στο ποτάμι. Το νερό, τα ιζήματα και τα συστατικά της ποιότητας του νερού κινούνται στο επόμενο κατάντη τμήμα ή στο ποτάμι/ αποθήκη (reservoir).

Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του την υδρολογία και την ποιότητα των νερών της λεκάνης απορροής. Επίσης, μπορεί να προσομοιώσει και διασυνδέσει τους μηχανισμούς μεταφοράς ρύπων από το έδαφος στο ποτάμι, την υδραυλική του ποταμού, τη θερμοκρασία του νερού, τη μεταφορά των ιζημάτων, τη μεταφορά των θρεπτικών, και τη σχέση των ρύπων με τα ιζήματα. Στις δυνατότητες του μοντέλου σχετικά με την ποιότητα της επιφανειακής απορροής περιλαμβάνονται τόσο απλές εμπειρικές σχέσεις (π.χ. εμπειρικές τιμές έκπλυσης (washoff)) και λεπτομερείς διεργασίες εδαφών (π.χ. έκπλυση, προσρόφηση, μετασχηματισμοί των θρεπτικών του εδάφους και αποκατάστασης του εδάφους (soil attenuation)).

Αποτέλεσμα της προσομοίωσης είναι η ύπαρξη χρονοσειρών που περιγράφουν ποσοτικά τόσο την πορεία, την ποιότητα και την ποσότητα του νερού, όσο και την τύχη

των ιζημάτων και των θρεπτικών, καθώς και άλλων ρύπων που ορίζονται από το χρήστη σε οποιοδήποτε σημείο μέσα στην λεκάνη απορροής για οποιαδήποτε χρονική στιγμή της περιόδου προσομοίωσης. Οι παράμετροι που εξετάζει το μοντέλο είναι το διαλυμένο οξυγόνο, το Βιοχημικώς απαιτούμενο Οξυγόνο, οι αντιδράσεις αζώτου και φωσφόρου, το pH, το φυτοπλαγκτόν, το ζωοπλαγκτόν και το βένθος. Η μεταφορά οργανικών ρύπων και οι αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο είναι η υδρόλυση, η οξείδωση, η φωτόλυση, η βιοαποικοδόμηση, η εξάτμιση (volatilization) και η προσρόφηση.

2.4.3.1 Διαλυμένο Οξυγόνο - DO

DO είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, που είναι διαθέσιμη για την ικανοποίηση του συστήματος σε οξυγόνο. Το οξυγόνο καταναλώνεται από τα ιζήματα (sediment oxygen demand (SOD)), επίσης καταναλώνεται σαν βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand -BOD), στη διεργασία της νιτροποίησης και στην αναπνοή του άλγους. Το οξυγόνο αυξάνεται με τον επαναερισμό από την ατμόσφαιρα και από τη φωτοσύνθεση. Το απαιτούμενο οξυγόνο του βένθους (Benthic Oxygen Demand) καταναλώνεται από στοιχεία του βένθους, που απαιτούν οξυγόνο για τη σταθεροποίησή τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια οξυγόνου από το ποτάμι. Το BOD είναι μια έμμεση πηγή κατανάλωσης οξυγόνου και επηρεάζει τη συγκέντρωση αυτού ανάλογα με το ρυθμό της κινητικής της αποικοδόμησης του BOD.

Η απαίτηση σε οξυγόνο των ιζημάτων της κοίτης στους 20°C υπολογίζεται από την Εξίσωση:

$$BENOX = BENOD * (TCBEN^{**}TW20)*(1.0-Exp(-EXPOD*DOX)) \quad (2.14)$$

όπου:

BENOX = η ποσότητα του οξυγόνου στο βένθος (mg/m²/interval)

BENOD = απαιτούμενο οξυγόνο του βένθους στους 20°C
που εξαρτάται από το ποτάμι (mg/m²/interval)

TCBEN = συντελεστής διόρθωσης της θερμοκρασίας
για το απαιτούμενο οξυγόνο του βένθους

TW20	= θερμοκρασία του νερού – 20.0°C
EXPOD	= εκθετικός συντελεστής (default τιμή 1.22)
DOX	= συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (mg / L)

Η εκχύλιση BOD από την κοίτη είναι συνάρτηση του δυναμικού διάβρωσης και επαναιώρησης και της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου και υπολογίζεται:

$$REL\text{BOD} = (BR\text{BOD}(1) + BR\text{BOD}(2) * \text{Exp}(-\text{EXPREL} * \text{DOX})) * \text{SCRFAC} \quad (2.15)$$

όπου:

RELBOD	= BOD εκχύλιση από το ίζημα του πυθμένα (mg/m ² /interval)
BRBOD(1)	= ταχύτητα εκχύλισης BOD υλικού (αερόβιες συνθήκες) (mg/m ² /interval)
BRBOD(2)	= αύξηση της ταχύτητα εκχύλισης από τον πυθμένα λόγω της μείωσης του διαλυμένου οξυγόνου
EXPREL	= εκθετικός συντελεστής (default τιμή 2.82)
DOX	= συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (mg/ L)
SCRFAC	= συντελεστής διάβρωσης που εξαρτάται από τη μέση συγκέντρωση του νερού.

Η γενική Εξίσωση επαναιώρησης είναι:

$$\text{DOX} = \text{DOXS} + \text{KOREA} * (\text{SATDO} - \text{DOXS}) \quad (2.16)$$

όπου:

DOX	= συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μετά την επαναιώρηση (mg/ L)
DOXS	= συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στην αρχή κάθε χρονικού διαστήματος (mg/ L)
KOREA	= συντελεστής επαναιώρησης
SATDO	= συγκέντρωση κορεσμού του διαλυμένου οξυγόνου (mg/ L)

Η μείωση του BOD θεωρείται ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και δίνεται από την Εξίσωση:

$$\text{BODOX} = (\text{KBOD20} * (\text{TCBOD} * (\text{TW} - 20.))) * \text{BOD} \quad (2.17)$$

όπου:

BODOX	= ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται (mg/l per interval)
KBOD20	= μείωση του BOD στους 20°C (/interval)
TCBOD	= συντελεστής διόρθωσης της θερμοκρασίας, default τιμή 1.075
TW	= θερμοκρασία νερού (°C)
BOD	= BOD συγκέντρωση (mg/l)

Η διεργασία της νιτροποίησης και της φωτοσύνθεσης από το φυτοπλαγκτόν και της αναπνοής υπολογίζονται σε άλλες υπορουτίνες με τη χρήση των εξισώσεων πρώτης τάξης και των Michaelis Menten τύπου αντιδράσεις αντίστοιχα και τα αποτελέσματα κατόπιν συνυπολογίζονται στην υπορουτίνα του οξυγόνου.

Το HSPF μοντελοποιεί την οργανική ύλη μέσω των κύκλων του αζώτου του φωσφόρου και του άνθρακα.

2.4.3.2 Κύκλος αζώτου στο ποτάμι

Το μοντέλο προσομοιώνει της συγκέντρωση σε κάθε χρονική στιγμή του αζώτου στο ποτάμι στη διαλυτή και στη σωματιδιακή μορφή. Λαμβάνει υπόψη

- συμμεταφορά κατά μήκος του ποταμού NO_3 , NO_2 , NH_3 , και PO_4 ,
- εκχύλιση από το βένθος του ανόργανου αζώτου (NH_3) και PO_4 ,
- ιονισμό αμμωνίας,
- μετατροπή αμμωνίας σε αέρια μορφή,
- νιτροποίηση NH_3 ,
- απονιτροποίηση NO_3 ,
- ανοργανοποίηση οργανικού υλικού,
- προσρόφηση/εκρόφηση NH_3 και PO_4 από το ίζημα στη στήλη του νερού,
- καθίζηση διάβρωση και μεταφορά των προσροφημένων NH_3 και PO_4 .

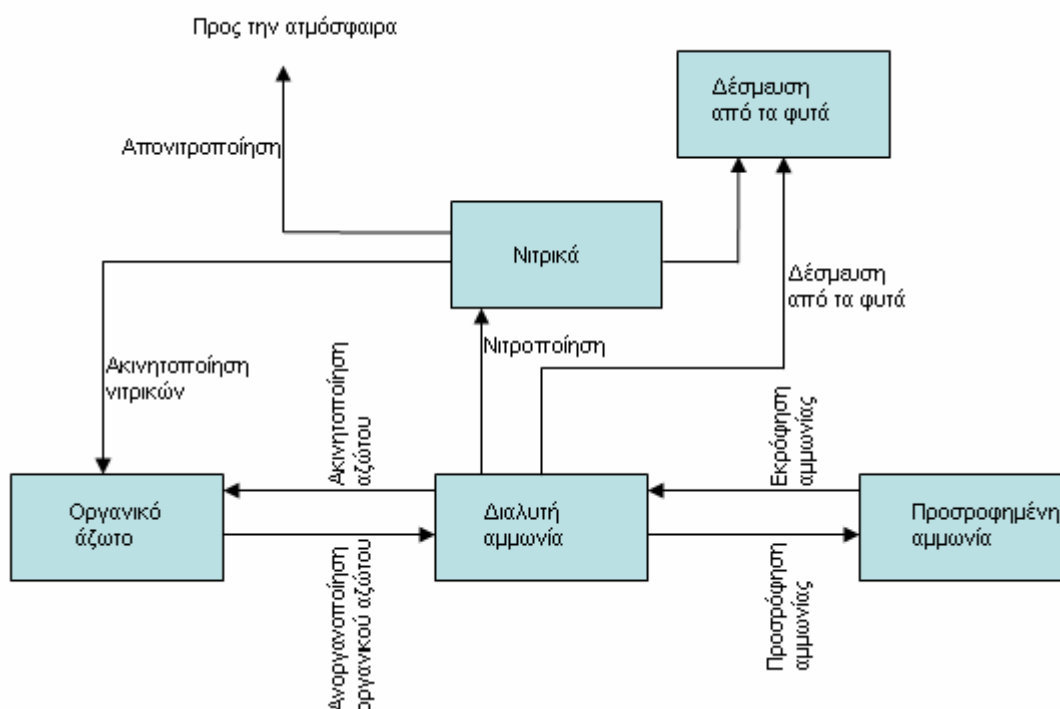
Στο Σχήμα 2.10 απεικονίζεται ο κύκλος του αζώτου στο ποτάμι που λαμβάνει υπόψη το HSPF.

Το μοντέλο αθροίζει τις εισροές των διαλυτών NO_3 , NH_3 , και PO_4 από τους ανάντη κλάδους του ποταμού, από τα εδάφη και την ατμοσφαιρική εναπόθεση:

$$\text{INNUT} = \text{INUT} + \text{SAREA} * \text{ADFX} + \text{SAREA} * \text{PREC} * \text{ADCN} \quad (2.18)$$

όπου:

INNUT	= συνολική εισροή διαλυτού αζώτου στο ποτάμι
INUT	= τους ανάντη κλάδους του ποταμού και από τα εδάφη
SAREA	= επιφάνεια του ποταμού
ADFX	= ξηρή ή ολική ατμοσφαιρική κατακρήμνιση σε mass / area
PREC	= βροχή
ADCN	= συγκέντρωση της υγρής ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης σε mass / volume



Σχήμα 2.10. Ο κύκλος του αζώτου στο ποτάμι που λαμβάνει υπόψη το HSPF (Bicknell et al., 2001).

Εκχύλιση βένθους: Η εκχύλιση από το βένθος εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Απαιτούνται δύο ρυθμοί αντιδράσεων ένα για αερόβιες και ένα για αναερόβιες συνθήκες. Ο ρυθμός εκχύλισης υπό αερόβιες συνθήκες είναι μικρότερος από τον ρυθμό υπό αναερόβιες συνθήκες, γιατί πάνω στην επιφάνεια του

βένθους σχηματίζεται ένα στρώμα από υλικό που έχει οξειδωθεί υπό αερόβιες συνθήκες και συνεπώς αυτό το στρώμα επιβραδύνει την εκχύλιση βενθικού υλικού. Η Εξίσωση που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση από το βένθος είναι:

$$\text{RELEAS} = \text{BRCON (I)} * \text{SCRFAC} * \text{DEPCOR} \quad (2.19)$$

όπου

RELEAS	= ποσότητα των συστατικών που εκχυλίζονται (mg/l per interval)
BRCON(I)	= ρυθμός εκχύλισης συστατικού από το βένθος (mg/m ²)
SCRFAC	= συντελεστής διάβρωσης, εξαρτώμενος από τη μέση ταχύτητα του νερού
DEPCOR	= συντελεστής μετατροπής από mg/m ² σε mg/l.

Νιτροποίηση: Το βακτήριο *Nitrosomonas genera* είναι υπεύθυνο για τη μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρώδη και τα νιτροβακτήρια για την οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά. Η οξείδωση του ανόργανου αζώτου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξυγόνου.

Η ταχύτητα της νιτροποίησης θεωρείται ότι ακολουθεί αντίδραση πρώτης τάξης όπου η νιτροποίηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος (αμμωνίας ή νιτρωδών). Η Εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της μετατροπής της αμμωνίας σε νιτρώδη είναι:

$$\text{TAMNIT} = \text{KTAM20} * (\text{TCNIT} ** (\text{TW} - 20.)) * \text{TAM} \quad (2.20)$$

όπου

TAMNIT	= συγκέντρωση αμμωνίας που οξειδώνεται (mg/l per interval)
KTAM20	= συντελεστής ρυθμού οξείδωσης της αμμωνίας στους 20°C (/ interval)
TCNIT	= συντελεστής διόρθωσης της θερμοκρασίας, default τιμή 1.07
TW	= θερμοκρασία νερού (°C)
TAM	= ολική συγκέντρωση αμμωνίας (mg N/l).

Παρόμοια, η συγκέντρωση των νιτρωδών που οξειδώνονται σε νιτρικά γίνεται με

βάση την ακόλουθη Εξίσωση:

$$\text{NO2NIT} = \text{KNO220} * (\text{TCNIT}^{**}(\text{TW}-20.)) * \text{NO2} \quad (2.21)$$

όπου

NO2NIT = συγκέντρωση NO₂ που οξειδώνεται
(mg N/l per interval)

KNO220 = συντελεστής ρυθμού οξείδωσης των NO₂ στους
20°C (/interval)

NO2 = συγκέντρωση νιτρωδών (mg N/l).

Απονιτροποίηση: Κατά τη διάρκεια της απονιτροποίησης, τα νιτρικά μειώνονται από τη δράση αναερόβιων βακτηρίων όπως τα *Pseudomonas*, *Micrococcus*, and *Bacillus*. Αυτά τα βακτήρια χρησιμοποιούν τα NO₃. Στο HSPF, το τελικό προϊόν της απονιτροποίησης είναι το αέριο άζωτο. Ο ρυθμός απονιτροποίησης υπολογίζεται από την Εξίσωση:

$$\text{DENNO3} = \text{KNO320} * (\text{TCDEN}^{**}(\text{TW}-20)) * \text{NO3} \quad (2.22)$$

όπου

DENNO3 = συγκέντρωση NO₃ που απονιτροποιούνται
(mg N/l per interval)

KNO320 = συντελεστής ρυθμού απονιτροποίησης NO₃ στους
20°C (/interval)

TCDEN = συντελεστής διόρθωσης της θερμοκρασίας
για την απονιτροποίηση

NO3 = συγκέντρωση νιτρικών (mg N/l).

Προσρόφηση/εκρόφηση αμμωνίας και ορθοφωσφορικών: Το μοντέλο προσωμοιώνει την προσρόφηση/εκρόφηση της αμμωνίας και των ορθοφωσφορικών από τη διαλυτή στα αιωρούμενα στερεά. Προσροφητές θεωρούνται η άμμος, η άργιλος και η ιλύς. Η προσρόφηση/εκρόφηση δεν λαμβάνεται υπόψη για το ίζημα του πυθμένα. Η προσρόφηση/εκρόφηση για κάθε κλάσμα του ιζήματος υπολογίζεται από το συντελεστή K_d της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης ως ακολούθως:

$$\text{SNUT (J)} = \text{DNUT} * \text{ADPM (J)} \quad (2.23)$$

όπου

SNUT (J)	= συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφημένου θρεπτικού στο κλάσμα J του ιζήματος (mg/kg)
DNUT	= συγκέντρωση ισορροπίας στη διαλυτή φάση του θρεπτικού (mg/l)
ADPM (J)	= συντελεστής προσρόφησης (ή K_d) στο κλάσμα J του ιζήματος (l/kg)

Μεταφορά και καθίζηση/επαναιώρηση της προσροφημένης αμμωνίας και των φωσφορικών: Το μοντέλο προσομοιώνει τη συµμεταφορά των θρεπτικών (NH_3 ή PO_4) που έχουν προσροφηθεί σε κάποιο κλάσμα των ιζημάτων και περιλαμβάνει (1) εισροή και εκροή από ένα κλάδο του ποταμού υπό τη μορφή αιωρούμενων στερεών, (2) καθίζηση στο ίζημα και (3) επαναιώρηση. Οπότε η κίνηση των προσροφημένων θρεπτικών καθορίζεται ουσιαστικά από την κίνηση των ιζημάτων.

Αν συμβαίνει διάβρωση της κοίτης τότε η ροή των ιζημάτων από τη στήλη του στη στήλη του νερού περιγράφεται από την Εξίσωση:

$$\text{DSNUT} = \text{BNUT} * \text{DEPSCR} \quad (2.24)$$

όπου

DSNUT	= η συγκέντρωση των θρεπτικών που επαναιωρούνται (mg/l)*(ft ³ /ivl) ή (mg/l)*(m ³ /ivl)
BNUT	= σταθερή συγκέντρωση θρεπτικών στο ίζημα (mg/mg ιζήματος)
DEPSCR	= συγκέντρωση θρεπτικών που διαβρώνονται από το ίζημα (mg. ft ³ /l. ivl ή mg. m ³ /l. ivl)

Η συγκέντρωση των θρεπτικών στα αιωρούμενα στερεά επαναυπολογίζεται για να συµπεριλάβει και τη διάβρωση των στερεών από την κοίτη:

$$\text{SNUT} = (\text{ISNUT} + \text{RSNUTS} - \text{DSNUT}) / (\text{RSED} + \text{ROSED}) \quad (2.25)$$

όπου

SNUT	= συγκέντρωση προσροφημένων θρεπτικών στα αιωρούμενα στερεά (mg/mg αιωρούμενων στερεών)
ISNUT	= εισροή θρεπτικών στον κλάδο του ποταμού υπό τη μορφή των αιωρούμενων στερεών που εισέρχονται ανάντη ((mg/l)*(ft ³ /ivl) ή (mg/l)*(m ³ /ivl))
RSNUTS	= αποθήκευση θρεπτικών στα αιωρούμενα στερεά

	(ανά κλάσμα: άργιλος, ιλύς, άμμος),((mg/l)*ft ³ ή (mg/l)*m ³)
RSED	= συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο τέλος του χρονικού διαστήματος (mg.ft ³ /l ή mg.m ³ /l)
ROSED	= συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στην εκροή (mg. ft ³ /l.ivl ή mg.m ³ /l.ivl)

Αν συμβαίνει καθίζηση των αιωρούμενων στερεών η συγκέντρωση των θρεπτικών που βρίσκονται προσροφημένα στα αιωρούμενα στερεά υπολογίζεται για κάθε κλάδο ποταμού:

$$SNUT = (ISNUT + RSNUTS)/(RSED+DEPSCR+ROSED) \quad (2.26)$$

Η εκροή των προσροφημένων θρεπτικών μέσω περισσοτέρων από 1 εξόδο υπολογίζεται:

$$OSNUT(I) = ROSNUT*OSED(I)/ROSED \quad (2.27)$$

όπου

OSNUT (I)	= εκροή προσροφημένων θρεπτικών στην έξοδο I
ROSNUT	= ολική εκροή προσροφημένων θρεπτικών από τον κλάδο του ποταμού
OSED	= εκροή ιζήματος από την έξοδο I

Ιονισμός αμμωνίας σε αμμώνιο: Η ολική διαλυτή αμμωνία βρίσκεται υπό μορφή NH₄⁺ και NH₃. Η ιοντική μορφή της αμμωνίας είναι κυρίαρχη σε τυπικά pHs και θερμοκρασίες που βρίσκονται στη φύση. Η μη ιοντική μορφή είναι τοξική ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Παρότι το HSPF βασίζεται σε υπολογισμούς της ολικής αμμωνίας, και η μη ιοντική μορφή δύναται να υπολογιστεί. Το ποσοστό της ολικής αμμωνίας που είναι μη ιοντικό υπολογίζεται σαν συνάρτηση του pH:

$$FRAC = 10^{pH}/10^{pH} + RATIO \quad (2.28)$$

όπου

RATIO	= ο λόγος της ιοντικής ένωσης στο νερό r (kw) και στην αμμωνία (kb).
-------	--

Εξάτμιση αμμωνίας (Ammonia Volatilization): Η ποσότητα της αμμωνίας που εξατμίζεται υπολογίζεται από μοντέλο δυο στρωμάτων (two-layer model) μεταφοράς

μάζας από τη διεπιφάνεια του νερού – αέρα, βασίζεται στο νόμο του Henry. Το αντίστροφο του συντελεστή μεταφοράς μάζας περιγράφεται από την Εξίσωση:

$$\frac{1}{KR} = KRINV = \frac{1}{NH3KL} + \frac{8.21 \times 10^{-5} * TWKELV}{HCNH3 * NH3KG} \quad (2.29)$$

όπου

KR	= συντελεστής μεταφορά μάζας (cm/hr)
KRINV	= αντίστροφο συντελεστή (hr/cm)
NH3KL	= συντελεστής μεταφορά μάζας στο υγρό φιλμ (cm/hr)
NH3KG	= συντελεστής μεταφορά μάζας στο αέριο φιλμ (cm/hr)
HCNH3	= σταθερά Henry για την αμμωνία (atm-m ³ /mole)
8.21E-5	= σταθερά των ιδανικών αερίων (atm-m ³ /K/mole)
TWKELV	= θερμοκρασία νερού (K)

Ο συντελεστής του υγρού φιλμ εξαρτάται από τη στάθμη του ποταμού και ο συντελεστής αέριου φιλμ εξαρτάται κυρίως από την ταχύτητα του ανέμου και προσδιορίζεται με βάση το ρυθμό εξάτμισης του νερού (παρατίθω Εξισώσεις προσδιορισμού των συντελεστών στο εγχειρίδιο χρήσης του προγράμματος, Bicknell et al., 2003).

Ισοζύγιο για τη μετατροπή του οργανικού σε ανόργανο: Η μετατροπή του οργανικού σε ανόργανο άζωτο και φώσφορο δίνεται από τις Εξισώσεις:

$$DECNIT = BODOX * CVON \quad (2.30)$$

$$DECPO4 = BODOX * CVOP \quad (2.31)$$

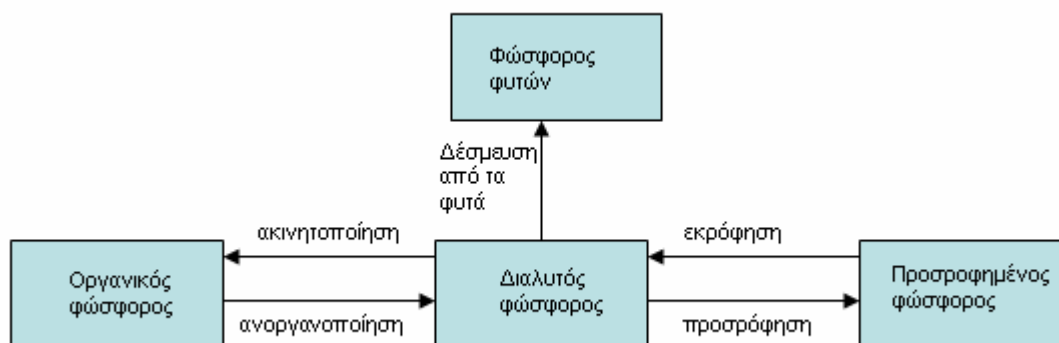
όπου

BODOX	= ολική μείωση του BOD (mg O/l per interval)
CVON	= στοιχειομετρικός συντελεστής μετατροπής από mg οξυγόνου σε mg αζώτου
CVOP	= στοιχειομετρικός συντελεστής μετατροπής από mg οξυγόνου σε mg φωσφόρου.

2.4.3.3 Κύκλος φωσφόρου

Το μοντέλο HSPF προσομοιώνει τη δέσμευση από τα φυτά, την

προσρόφηση/εκχύλιση, μεταφορά, δέσμευση (immobilization) και ανοργανοποίηση των διαφόρων μορφών του φωσφόρου. Σε γενικές γραμμές, ο φώσφορος συγκρατείται στο χώμα και στο ίζημα και συνήθως αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα της φωτοσύνθεσης. Ο φώσφορος υπολογίζεται για κάθε διαμέρισμα του εδάφους. Στο επιφανειακό και στο άνω διαμέρισμα θεωρείται ότι προέρχεται από τη γεωργία ή από φυσικές πηγές. Ο φώσφορος προσροφάται και εκροφάται, είτε ακολουθώντας κινητική πρώτης τάξης, είτε την ισόθερμο Freundlich. Οι Εξισώσεις και οι παράμετροι για τις αντιδράσεις του φωσφόρου είναι παρόμοιες με αυτές του αζώτου. Στο Σχήμα 2.11 απεικονίζεται ο κύκλος του P στο ποτάμι. Όπως και στο έδαφος, έτσι και στο ποτάμι οι κύριες διεργασίες είναι η προσρόφηση/εκρόφηση, η ανοργανοποίηση, η ακινητοποίηση και η δέσμευση από τα φυτά.



Σχήμα 2.11. Κύκλος φωσφόρου στο ποτάμι, όπως λαμβάνεται υπόψη από το μοντέλο HSPF (Bicknell et al., 2001).

2.5 Καρστικοί Υδροφορείς

Γενικά, οι καρστικοί υδροφορείς της Ελλάδας καλύπτουν ένα σημαντικό ποσοστό της συνολικής έκτασης και εκφορτίζουν σε πηγές, οι οποίες τροφοδοτούν ποταμούς διαλείπουσας ή συνεχούς ροής των οποίων η απορροή κατά την διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών βασίζεται μόνο στην καρστική εκφόρτιση των πηγών (White, 2002). Σε αυτές τις περιοχές η άντληση νερού από το καρστ συνδέεται στενά με τις χαμηλές συνθήκες ροής στο ποτάμι, το οποίο κατά συνέπεια επηρεάζει την οικολογική ποιότητα των ποταμών. Για την ορθή μοντελοποίηση και διαχείριση των

υδάτων σε επίπεδο λεκανών απορροής και την εκτίμηση των απολήψιμων ποσοτήτων νερού είναι απαραίτητη η μοντελοποίηση των εκφορτίσεων των καρστικών πηγών.

2.5.1 Οι καρστικοί υδροφορείς και η λειτουργία τους

Η μοναδικότητα των καρστικών μορφών απαιτεί μια ειδική προσέγγιση στον υπολογισμό του ισοζυγίου των υπόγειων υδροφόρων, είτε για τους ίδιους τους καρστικούς αγωγούς, είτε για κάποιον υδροφόρο που σχηματίζεται γύρω τους. Σε αντίθεση με τα πεδία που συνίστανται από γεωλογικούς σχηματισμούς που δεν υπόκεινται σε καρστικοποίηση, μερικοί από τους βασικούς παράγοντες του ισοζυγίου (υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του μέσου, γεωμετρία του υδροφόρου, και περιοχή τροφοδοσίας του υδροφόρου) είναι πολύ δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν.

Δεσπόζοντες χαρακτήρες της υπόγειας κυκλοφορίας ενός καρστικού υδροφορέα είναι η συγκέντρωση της υπόγειας ροής σε άξονες, οι υπόγειες διακλαδώσεις και η σύνθετη σχέση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων που δυσκολεύουν τον προσδιορισμό των συνθηκών ροής που χρησιμοποιούνται στις συνήθεις Εξισώσεις. Σε αντίθεση με τα μη καρστικά πεδία, στα οποία ο κύριος παράγοντας στο ισοζύγιο είναι η επιφανειακή απορροή, ο πιο σημαντικός παράγοντας στα καρστικά συστήματα είναι η κατείσδυση, που ισούται περίπου με την υπόγεια απορροή (Αλεξόπουλος Α., 2001).

Ο καρστικός υδροφόρος δύναται να διαχωριστεί σε τρία τμήματα (Aquilina L. et al., 2006): (α) Τη μη-καρστική περιοχή εκφόρτισης που χαρακτηρίζεται από χαμηλής διαπερατότητας πετρώματα ή εδαφικά στρώματα ή επικαλύψεις πάνω ακριβώς από τα καρστικά στρώματα, όπου το νερό απορρέει επιφανειακά ή διηθείται και προσωρινά αποθηκεύεται στο έδαφος, (β) Το επι-καρστικό (epikarst) σύστημα που οριοθετείται υπο-επιφανειακά και υπόκειται σε υπερβολική διάβρωση λόγω των έντονων καιρικών μεταβολών. Αποτελεί ουσιαστικά το ανώτερο τμήμα του καρστικού υδροφόρου με πάχος 0.5- 2.0 m. Η επι-καρστική περιοχή χαρακτηρίζεται από δυο ιδιότητες: αργή κατείσδυση νερού και αέρα μέσω στενών ρωγμών και γρήγορη αποστράγγιση μέσω συγκοινωνούντων αγωγών που πιθανών να διακόπτει την ροή στην κορεσμένη ζώνη, (γ) Η κορεσμένη καρστική περιοχή γνωστή και ως

πλυμμηρική καρστική (flooded karst) που ουσιαστικά αποτελεί τον κύριο όγκο αποθήκευσης νερού του καρστικού υδροφόρου και συνήθως συνδέεται μια κάποια έξοδο.

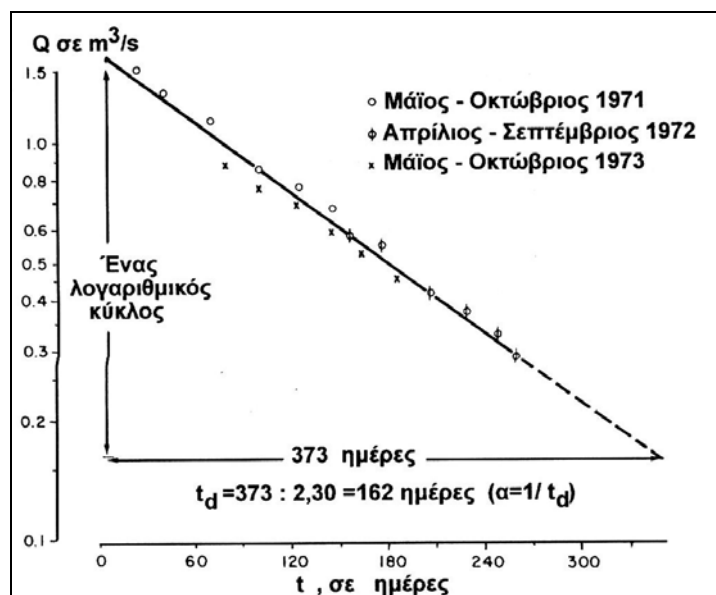
Η περιοχή τροφοδοσίας και η γεωμετρία ενός καρστικού υδροφόρου είναι παράγοντες, που μεταβάλλονται χωρο-χρονικά και εξαρτώνται από τις υδρολογικές συνθήκες. Αυτές οι αλλαγές συμβαίνουν σχεδόν συνεχώς σε μια περίοδο υψηλών βροχοπτώσεων. Η έλλειψη γνώσης αυτών των παραγόντων απαιτεί μια διαφορετική προσέγγιση του ισοζυγίου. Ένα καρστικό σύστημα συχνά εκφορτίζεται σε μια μεγάλη πηγή. Αυτό το χαρακτηριστικό κάνει δυνατό τον υπολογισμό των παραμέτρων του ισοζυγίου μέσω της ανάλυσης του υδρογραφήματος εκφόρτισης της πηγής. Γι' αυτή την ανάλυση χρησιμοποιείται ένα τμήμα του υδρογραφήματος, που εκφράζει καλύτερα την εκκένωση του καρστικού συστήματος. Η καταλληλότερη περίοδος γι' αυτή την ανάλυση είναι μετά το τέλος της περιόδου των βροχοπτώσεων, όταν δηλαδή η τροφοδοσία του συστήματος με νερό είναι πρακτικά μηδενική. Ο υδροφόρος τότε βρίσκεται σε καθεστώς συνεχούς αποφόρτισης που παρακολουθείται μέσω της παροχής της πηγής.

Η πορεία του νερού από μια πηγή, απουσία κατακρημνισμάτων, άρα υπό καθεστώς χωρίς εξωτερικές επιδράσεις, τροφοδοτείται από υπόγεια νερά τα οποία αντιστοιχούν στα ρυθμιστικά αποθέματα των υδροφόρων στρωμάτων, τα οποία είναι αποθηκευμένα μέσα στην υδρολογική λεκάνη ή μέσα στις υδρογεωλογικές δομές κατά μήκος μιας δεδομένης διαδρομής αποστράγγισης.

Η καμπύλη στείρευσης, η οποία περιγράφει το τμήμα μείωσης του υδρογραφήματος της πηγής (παροχή vs χρόνος) εκφράζει το νόμο της εκφόρτισης του υδροφόρου στρώματος. Αυτή η καμπύλη επιτρέπει μέσω μιας γραφικής επίλυσης τον υπολογισμό του συντελεστή στείρευσης α , ενός υδρογεωλογικού παράγοντα των υδροφόρων στρωμάτων, που χαρακτηρίζει την εκφόρτιση και την αποθηκευτική τους ικανότητα σε υπόγεια νερά. Η καμπύλη στείρευσης κατασκευάζεται προβάλλοντας ανά χρονικά διαστήματα (σε ημέρες) τις αντίστοιχες ημερήσιες παροχές σε m^3/s (Σχήμα 2.12).

Γενικά, στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολυάριθμες μελέτες που αναφέρονται στο συντελεστή στείρευσης μιας πηγής και κάνουν εφικτό τον προσδιορισμό της παροχής

της πηγής κατά την περίοδο της ξηρασίας. Η βασική εξίσωση που χρησιμοποιούν είναι η εκθετική εξίσωση, που προτάθηκε από το Maillet (1905) και επεκτείνουν την εφαρμογή με το να αναλύουν το υδρογράφημα της πηγής σε ένα συνδυασμό εκθετικών συνιστωσών (Eisenlohr et al., 1997, Kiraly, 2003, Mathevet et al., 2004). Δεν έχουν αναπτυχθεί εξισώσεις όπου να δίνουν την εκφόρτιση των πηγών καθ'όλο το υδρολογικό έτος και επιπλέον δεν υπάρχει κάποιο μοντέλο, το οποίο να μπορεί να υπολογίζει τη συμμετοχή της καρστικής βασικής απορροής σε κλίμακα λεκάνης απορροής ποταμού. Σημειώνεται ότι η καρστική απορροή αποτελεί το συνεργιστικό αποτέλεσμα όλων των πηγών που εκφορτίζονται μέσα στη λεκάνη και που συνήθως είναι αδύνατη η παρακολούθηση και καταγραφή των παροχών τους.

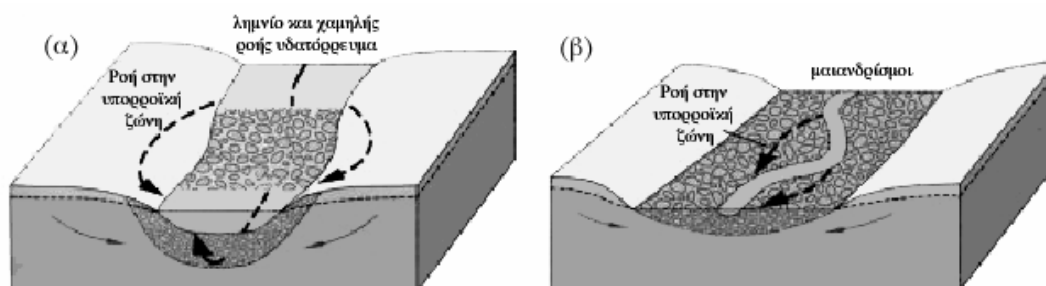


Σχήμα 2.12. Καμπύλη Στείρευσης πηγής (Αλεξόπουλος Α., 2001)

Η Σταμάτη κ.α. (2006) ανέλυσαν την καρστική απορροή πηγών στην Κρήτη που δημιουργήθηκαν στην επαφή καρστικών διαπερατών σχηματισμών με αδιαπέρατους και πρότειναν ένα μοντέλο «Maillet διπλού ταμιευτήρα» που αναπαριστά τους δυο γεωλογικούς ασβεστολιθικούς σχηματισμούς που επικρατούν στην περιοχή. Έναν ανώτερο ταμιευτήρα γρήγορο, που λειτουργεί σαν πιστόνι, δηλαδή έχει γρήγορη εκφόρτιση κατά τη διάρκεια και αμέσως μετά κάποιο γεγονός βροχής. Τον άμεσο και γρήγορο μηχανισμό εκφόρτισης των καρστικών (πιστόνι) τον παρατήρησαν επίσης στη μελέτη τους ο Aquilina et al. (2006). Ο δεύτερος, κατώτερος ταμιευτήρας αναφέρεται στη μελέτη των Σταμάτη κ.α. (2006) σαν ένας ταμιευτήρας αργής εκφόρτισης.

2.6 Υπορροϊκή ζώνη και αλληλεπίδραση με το ποτάμι

Υπάρχει μια δυναμική αλληλεπίδραση ανάμεσα στο επιφανειακό και στο υπόγειο νερό που λαμβάνει χώρα στην υπορροϊκή ζώνη. Στους περισσότερους τύπους ποταμών το υπόγειο νερό συνδέεται υδραυλικά με το επιφανειακό και λαμβάνει χώρα κατείσδυση νερού από την κοίτη του ποταμού, που τροφοδοτεί το υπόγειο υδροφόρο στρώμα (Winter, 2000). Το κλίμα και η φυσιογραφία της κοίτης του ποταμού (λημνίο (pool¹), χαμηλής ροής υδατόρρευμα (riffle²), μαιανδρισμοί) ρυθμίζουν την αλληλεπίδραση του επιφανειακού – υπογείου νερού και οριοθετούν την υπορροϊκή ζώνη (Σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13. α) Τοπική αλληλεπίδραση που οφείλεται στην μορφολογία της κοίτης (pool and riffle). β) Ενδιάμεση αλληλεπίδραση που οφείλεται στη μορφολογία του ποταμού (Winter et al., 2000)

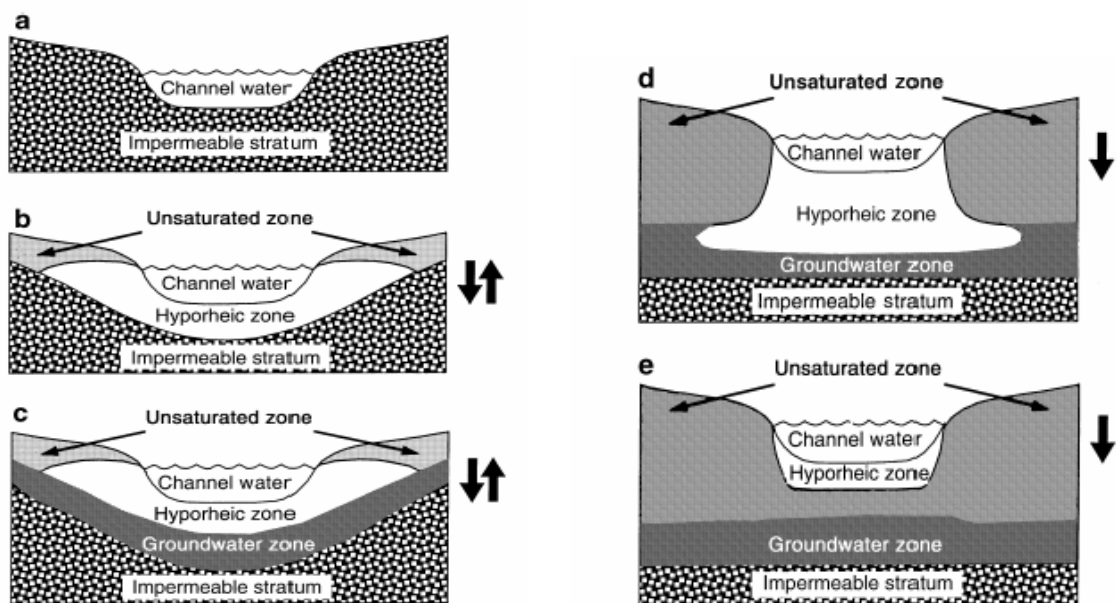
Η υπορροϊκή ζώνη αποτελείται από περιοχές (ecotones) όπου το νερό ή αναβλύζει (upwelling) ή κατεισδύει (downwelling). Παρότι η υπορροϊκή ζώνη δέχεται και επιφανειακό και υπόγειο νερό, η σχετική ισχύς των εισροών εξαρτάται από τη κοκκομετρία του υλικού της κοίτης και τις υπόγειες μικροκοιλότητες που δημιουργούν υπόγειες διόδους νερού και από τα υδραυλικά ύψη που δημιουργούνται. Κατά τη διάρκεια που το νερό εισρέει στην υπορροϊκή ζώνη μπορούν να λάβουν

¹ A distinct feature of deeper water. Back currents are usually present. In dry-weather conditions, there is no perceptible flow.

² Shallow fast-flowing water with a distinctly disturbed surface, forming upstream-facing unbroken standing waves, usually over gravel substrate.

χώρα αλλαγές στη χημεία του λόγω των τοπικών φυσικοχημικών συνθηκών που επικρατούν, των μικροβιακών διεργασιών και της δυναμικής των βιοκοινωνιών.

Στο Σχήμα 2.14 απεικονίζονται οι διατομές των εννοιολογικών μοντέλων των ποταμών και της κοίτης τους και αναπαριστάνεται η σχέση ανάμεσα στο ποτάμι, στην υπορροϊκή ζώνη, στο υπόγειο νερό και στην αδιαπέρατη ζώνη. Η υπορροϊκή ζώνη δύναται να δημιουργηθεί λόγω μεταφοράς (advection) από το νερό του ποταμού και το υπόγειο νερό και λόγω διήθησης (infiltration) του νερού του ποταμού κάτω από την κοίτη (Malard et al., 2002). Τα φαράδια βέλη δείχνουν τη κατεύθυνση της κίνησης του νερού ανάμεσα στο επιφανειακό και στο υπόγειο ρεζερβουάρ. Συγκεκριμένα στο σχήμα (a) Δεν υπάρχει υπορροϊκή ζώνη, (b) Η υπορροϊκή ζώνη δημιουργείται από το νερό συμμεταφοράς (advected channel water), (c) Η υπορροϊκή ζώνη δημιουργείται από νερό και επιφανειακό και υπόγειο, (d) Η υπορροϊκή ζώνη δημιουργείται μόνο από τη διήθηση του νερού του ποταμού, (e) Περιορισμένη υπορροϊκή ζώνη δημιουργείται μόνο από τη διήθηση του νερού του ποταμού.

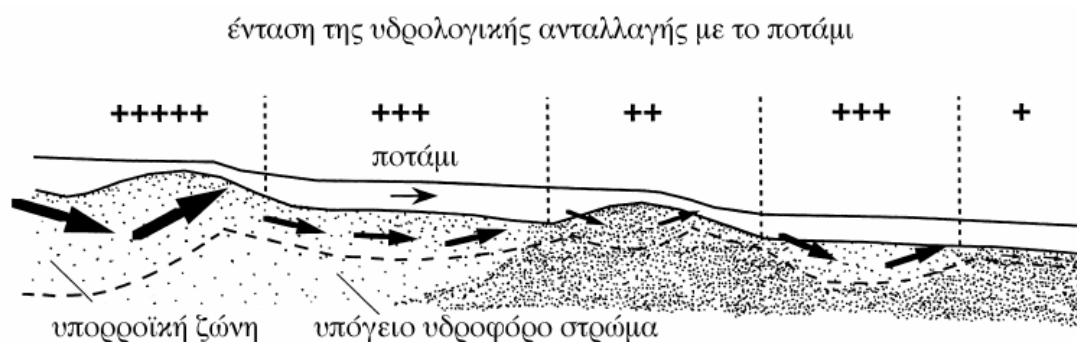


Σχήμα 2.14. Διατομές εννοιολογικών μοντέλων του ποταμού και της κοίτης του όπου δείχνουν τη σχέση επιφανειακού νερού, υπογείου και αδιαπέρατης ζώνης. (Malard et al., 2002).

Το ύψος στον υπόγειο υδροφορέα σε σχέση με το υψόμετρο στην επιφάνεια του ποταμού ρυθμίζει την κίνηση προς το υπόγειο νερό ή από το υπόγειο στο

επιφανειακό. Αν το υδραυλικό ύψος στον υδροφόρο ορίζοντα είναι υψηλότερο από τη στάθμη του ποταμού, τότε το υπόγειο νερό τροφοδοτεί το ποτάμι, ενώ αν είναι χαμηλότερο το ποτάμι τροφοδοτεί τον υπόγειο υδροφόρο. Όμως, κατά τη διάρκεια ξηρών περιόδων, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα μικρή ροή, η στάθμη του ποταμού είναι χαμηλή και συνήθως το υπόγειο νερό εισέρχεται στο ποτάμι.

Σύμφωνα με την υπόθεση της υπορροϊκής ζώνης, η κοίτη του ποταμού αποτελείται από ένα μωσαϊκό από επιφανειακούς – υποεπιφανειακούς αγωγούς, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.15, κατά μήκος των οποίων κινείται το νερό, κατεισδύει, αναβλύζει, κινείται κάτω από το ποτάμι ή αποτελεί νερό του ποταμού. Στο Σχήμα 2.15 οι μαύρες περιοχές αναπαριστούν λεπτόκοκκο ίζημα. Τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση της ροής και το πάχος τους το flux rate του νερού μέσα στο ίζημα. Το υπόγειο νερό εισέρχεται στην υπορροϊκή ζώνη στο κατάντη άκρο των υπορροϊκών αγωγών. Σε μεγάλη κλίμακα, οι αγωγοί αυτοί του νερού δημιουργούνται από τις κατά μήκος αλλαγές στο πλάτος και το βάθος των πετρωμάτων, που συνθέτουν την κοίτη, ενώ σε μικρότερη κλίμακα (1-100 m), από την τοπογραφία της κοίτης και τους μαιανδρισμούς του ποταμού (stream sinuosity). Επιπλέον η κατανομή των μονοπατιών της υπορροϊκής ζώνης επηρεάζεται από τη διαπερατότητα των ιζημάτων (Malard F. et al., 2002).



Σχήμα 2.15. Μωσαϊκό των επιφανειακών – υποεπιφανειακών μονοπατιών που δημιουργούνται από τη χωρική μεταβολή της τοπογραφίας της κοίτης και της διαπερατότητας. (Malard F. et al., 2002).

Η υπορροϊκή ζώνη επηρεάζει σημαντικά διάφορα τροφικά επίπεδα από τα μικρόβια μέχρι τα ψάρια. Παρέχει τροφή για τα βενθικά μακροασπόνδυλα, παρέχει και διατηρεί μοναδικά ενδιαίτηματα κυρίως στην ζώνη ανάβλυσης, επηρεάζει τον κύκλο

του αζώτου και του άνθρακα στο υδάτινο οικοσύστημα και παίζει ρυθμιστικό ρόλο στις θερμικές, χρονικές και χημικές αλλαγές. Παίζει σημαντικό ρόλο στο μετασχηματισμό και την αποθήκευση θρεπτικών. Για παράδειγμα νιτρικά παράγονται στην υπορροϊκή ζώνη όταν πλούσιο σε αμμωνία υπόγειο νερό αναμιγνύεται με το πλούσιο σε οξυγόνο νερό του ποταμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις το ποτάμι είναι ο αποδέκτης μεγάλων ποσοτήτων αζώτου από τις αγροτικές καλλιέργειες και η νιτροποίηση θεωρείται μια πολύ σημαντική διεργασία. Είναι γενικώς κατανοητό, ότι το υπόγειο νερό επηρεάζει την ποιότητα του επιφανειακού, αλλά λίγα είναι γνωστά για τις διεργασίες μέσω των οποίων πραγματοποιείται αυτή η αλληλεπίδραση. Επιπλέον, η χωρική μεταβολή της υπορροϊκής ζώνης, κυρίως στα ποτάμια διαλείπουσας ροής, είναι ένα τελείως άγνωστο θέμα.

2.7 Κύκλοι θρεπτικών

Στα θρεπτικά στοιχεία περιλαμβάνονται όλες οι απαραίτητες ουσίες που προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Εκτός από τον άνθρακα, το οξυγόνο και το υδρογόνο (μακροθρεπτικά, στοιχεία απαραίτητα σε μεγάλες σχετικά ποσότητες $\geq 1000\text{ppm}$), βασικά θρεπτικά συστατικά των φυτικών οργανισμών ενός υδρόβιου οικοσυστήματος είναι τα νιτρικά, τα νιτρώδη και τα αμμωνιακά ιόντα, τα φωσφορικά ιόντα, το πυρίτιο (απαραίτητο στα διάτομα και σε κάποια άλλα είδη πλαυγκτόν), τα κατιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, τα ανιόντα θείου κ.ά. (Χατζημήτρος, 2001).

Η περιγραφή των βιογεωχημικών κύκλων του αζώτου και του φωσφόρου σε ένα οποιοδήποτε υδατικό οικοσύστημα είναι απαραίτητη, τόσο για την κατανόηση των μηχανισμών με τους οποίους μετασχηματίζονται τα στοιχεία αυτά στις διάφορες μορφές τους, όσο και για την εκτίμηση των επιπτώσεων των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στα υδατικά συστήματα. Τα υδατικά οικοσυστήματα δέχονται σε αρκετές περιπτώσεις φορτία θρεπτικών πολλαπλάσια των φυσικών συγκεντρώσεων, που είναι απαραίτητα για τη διατήρηση του βιογεωχημικού κύκλου με αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση τους. Αυξημένες συγκεντρώσεις θρεπτικών προκαλούν το φαινόμενο του ευτροφισμού αλλά και ασθένειες στον άνθρωπο.

2.7.1 Κύκλος αζώτου

Το άζωτο (N) υπάρχει στο περιβάλλον σε πολλές μορφές. Η μεταφορά των ενώσεων αζώτου μέσω υδατικών και χερσαίων συστημάτων (π.χ. λεκάνες απορροής) προσδιορίζεται από τον κύκλο του αζώτου. Το μοριακό άζωτο (N_2) καταλαμβάνει το 79% του ατμοσφαιρικού αέρα. Εν τούτοις, αν και αφθονεί στην ατμόσφαιρα με τη μοριακή του μορφή, καθώς είναι χημικά αδρανές και σταθερό συστατικό δεν μπορεί να διασπαστεί εύκολα από οργανισμούς και απαιτεί σημαντική ενέργεια για να 'λυθεί' ο μοριακός του δεσμός (Heng, 1996).

Το άζωτο μπορεί να σχηματίσει διαφορετικές ενώσεις λόγω των διαφορετικών βαθμών οξείδωσης που παρουσιάζει. Η πλειοψηφία αυτών των φυσικών μετασχηματισμών των ενώσεων αζώτου είναι μικροβιακά ελεγχόμενες, όπως υπαγορεύεται από το βαθμό οξείδωσής τους. Η αμμωνία (NH_3), η αμμωνιακή ρίζα (NH_4^+), το αέριο μοριακό άζωτο (N_2), η νιτρώδης ρίζα (NO_2^-) και η νιτρική ρίζα (NO_3^-) είναι οι συνήθεις μορφές του αζώτου σε υδατικό και χερσαίο περιβάλλον (Heng, 1996).

Το άζωτο είναι απαραίτητο για το σχηματισμό των πρωτεϊνών. Οι περισσότεροι παραγωγικοί οργανισμοί μπορούν να απορροφήσουν μόνο τις δεσμευμένες μορφές του αμμωνιακού αζώτου (NH_4^+) και του νιτρικού αζώτου (NO_3^-). Έτσι, αν και το ατμοσφαιρικό άζωτο (N_2) αποτελεί τεράστιο απόθεμα, ο κύκλος του αζώτου και μαζί με αυτόν η διαδικασία της ζωής στον πλανήτη περιορίζονται από την ταχύτητα μετατροπής του ατμοσφαιρικού στις χρησιμοποιήσιμες δεσμευμένες μορφές του (Χατζημπίρος K., 2001).

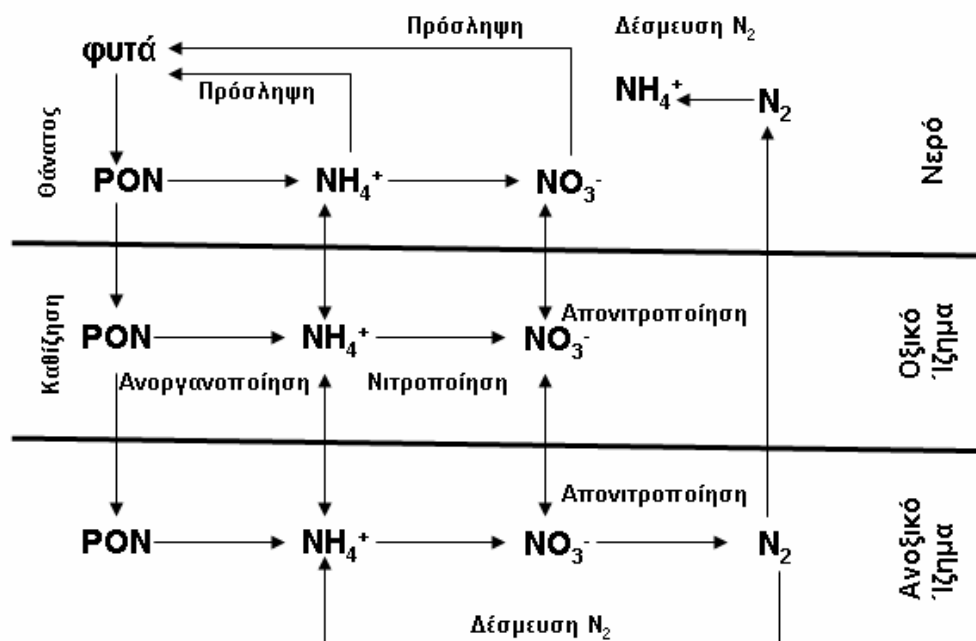
Ανεξάρτητα από τον τρόπο δέσμευσης, οι πρωτογενείς οργανισμοί ενσωματώνουν το άζωτο στις παρασκευαζόμενες πρωτεΐνες. Από αυτούς εφοδιάζονται με το αναγκαίο οργανικό άζωτο όλοι οι υπόλοιποι οργανισμοί, ενώ διάφοροι ειδικευμένοι αποσυνθέτες διασπούν τις αζωτούχες ενώσεις της νεκρής οργανικής ύλης. Το μεγαλύτερο μέρος από αυτό το άζωτο παραμένει στο έδαφος ή στο νερό με τη μορφή

νιτρικών ή αμμωνιακών αλάτων και ξαναχρησιμοποιείται από τα φυτά. Ένα μικρότερο μέρος ελευθερώνεται ως αέριο N_2 στην ατμόσφαιρα και κλείνει τον κύκλο. Τέλος, κάποιες ποσότητες N_2 βγαίνουν από τον κύκλο, διότι καταλήγουν ως ιζήματα στο βυθό των ωκεανών. Υπάρχει εξ άλλου μικρός εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας με N_2 από την ηφαιστειακή δραστηριότητα (Heng, 1996).

Οι κύριες διεργασίες του κύκλου του αζώτου είναι η δέσμευση αερίου N_2 , η αμμωνιοποίηση ή ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου, η νιτροποίηση της αμμωνιακής ρίζας και η απονιτροποίηση, καθώς και η δέσμευση του ανόργανου αζώτου από τα φυτά (Σχήμα 2.16). Κάθε μια διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί από συγκεκριμένους μικροοργανισμούς (Heng, 1996).

2.7.1.1 Ανοργανοποίηση ή Αμμωνιοποίηση

Ανοργανοποίηση ή Αμμωνιοποίηση είναι η μετατροπή του οργανικού αζώτου (org-N) σε ανόργανη μορφή αμμωνία (NH_3) ή το προϊόν ιονισμού της, αμμωνιακή ρίζα (NH_4^+). Αμμωνιοποίηση λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης ζωικών μικροβιακών και/ή φυτικών ιστών και βακτηριακού φορτίου. Μια άλλη σημαντική περίπτωση αμμωνιοποίησης αποτελεί η υδρόλυση των λιπασμάτων όπως για παράδειγμα η ουρία, ένωση αζώτου, η οποία απαντάται στα ούρα και στα λιπάσματα (Margat and Vallée, 2000). Η αμμωνιοποίηση στο έδαφος είναι μια μικροβιακά ελεγχόμενη διεργασία, η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας του εδάφους, του λόγου άνθρακα προς άζωτο και της παρουσίας κατάλληλων μικροοργανισμών που μπορούν να αποικοδομήσουν το οργανικό υπόλειμμα (Nikolaidis et al., 1998). Στη μετατροπή αυτή συμμετέχουν βακτήρια, μύκητες και ακτινομύκητες. Σε αλκαλικά και ουδέτερα εδάφη κυριαρχούν τα βακτήρια, ενώ σε όξινα οι μύκητες.



Σχήμα 2.16. Κύκλος Αζώτου στο Υδατικό Περιβάλλον υπό οξικές και ανοξικές συνθήκες ιζημάτων (Baldwin and Mitchell, 2000).

2.7.1.2 Δέσμευση μοριακού N_2

Δέσμευση μοριακού αζώτου (N_2) συμβαίνει όταν το αέριο άζωτο της ατμόσφαιρας ενσωματώνεται σε μορφές του αμμωνιακού αζώτου και των νιτρικών, οι οποίες χρησιμοποιούνται από ζώα και φυτά. Η φυσική δέσμευση πραγματοποιείται είτε με φυσικοχημικές διαδικασίες, κυρίως υπό την επίδραση των ηλεκτρικών εκκενώσεων των καταιγίδων, είτε με βιολογικές διαδικασίες. Η βιολογική δέσμευση πραγματοποιείται από ετερότροφους αλλά και αυτότροφους-φωτοσυνθετικούς μικροοργανισμούς. Η τεχνητή δέσμευση, εφεύρεση του αιώνα μας, πραγματοποιείται κυρίως με την παραγωγή τεχνητών λιπασμάτων (Χατζημπίρος Κ., 2001).

2.7.1.3 Νιτροποίηση

Η νιτροποίηση είναι η μικροβιακή οξείδωση της αμμωνιακής ρίζας (NH_4^+) σε νιτρώδη ρίζα (NO_2^-) και στη συνέχεια σε νιτρική ρίζα (NO_3^-) από τα αυτότροφα βακτήρια Νιτροσομόνας (*Nitrosomonas*) και Νιτροβακτήρια (*Nitrobacter*) (Χατζημπίρος Κ., 2001, Heng, 1996). Τα βακτήρια αυτά είναι αυστηρά αερόβια και παίρνουν την απαιτούμενη ενέργεια οξειδώνοντας την αμμωνία σε νιτρώδη και νιτρικά (Heng, 1996). Η νιτροποίηση του αμμωνίου σε νιτρική ρίζα είναι μια αερόβια μικροβιακά ελεγχόμενη αντίδραση. Κατά τη διάρκεια της νιτροποίησης δύο ιόντα υδρογόνου απελευθερώνονται για κάθε νιτρική ρίζα που σχηματίζεται. Ο σχηματισμός αμμωνίου κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης οργανικού φορτίου παράγει ένα ιόν υδροξυλίου. Η αμμωνιακή ρίζα επίσης επηρεάζεται από την επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους (π.χ. άργιλος, όξινη επιφάνεια) και η απορρόφηση και εκρόφησή της εξαρτάται από την υγρασία του εδάφους. Η διεργασία της απορρόφησης του αμμωνίου εντός όξινων επιφανειών μοντελοποιείται χρησιμοποιώντας μια γραμμική ισόθερμη (Nikolaidis et al., 1998).

2.7.1.4 Απονιτροποίηση

Η απονιτροποίηση είναι επίσης μια μικροβιακά ελεγχόμενη διεργασία αναπνοής στην οποία λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της αναγωγής των νιτρικών σε N_2 και N_2O κατά την αναερόβια οξείδωση της οργανικής ύλης από επαμφοτερίζοντες μικροοργανισμούς. Το N_2O ανάγεται σε N_2 με περαιτέρω βακτηριακή δράση ή με φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, καθιστώντας την απονιτροποίηση το τελευταίο μονοπάτι για να κλείσει ο κύκλος του αζώτου με επιστροφή του N_2 στην ατμόσφαιρα. Τα οξείδια του αζώτου λειτουργούν ως τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (TEAs, Terminal Electron Acceptors). Τουλάχιστον 14 είδη απονιτροποιώντων βακτηρίων έχουν αναγνωρισθεί και είναι παρόντα σε αφθονία σε χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον κατά τη διάρκεια της διεργασίας της απονιτροποίησης (Heng, 1996).

Η μικροβιακά ελεγχόμενη απονιτροποίηση αντιπροσωπεύεται από μια έκφραση κινητικής Michaelis-Menten απλού υποστρώματος, η οποία λαμβάνει υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας, την επίδραση της υγρασίας του εδάφους και τον παράγοντα της διαθεσιμότητας απονιτροποιώντων βακτηρίων. Η μικροβιακή ανάπτυξη και αναπνοή επίσης μοντελοποιείται με την κινητική Michaelis-Menten υπό τη συνεργιστική δράση της θερμοκρασίας, της περιεχόμενης υγρασίας, της συγκέντρωσης βιομάζας και της διαθεσιμότητας θρεπτικών (Nikolaidis et al., 1998).

Κύριες πηγές νιτρικών ανθρωπογενούς προέλευσης μη γεωργικής χρήσης αποτελούν (1) η υπόγεια διάθεση των οικιακών υγρών αποβλήτων στους ατομικούς βόθρους των σπιτιών (σηπτικές δεξαμενές και καταβόθρες) (2) η ταφή των στερεών αποβλήτων (χωματερές και ανεξέλεγκτη διάθεση), (3) τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Ενώ κύρια πηγή γεωργικής χρήσης αποτελεί η χρήση συνθετικών λιπασμάτων που περιέχουν ανόργανο άζωτο. Τέλος φυσικές πηγές μπορεί να είναι (1) η αποσύνθεση φυτικών και ζωικών οργανισμών, (2) περιπτώματα ζώων και άλλα οργανικά υπολείμματα. Οι επιπτώσεις από τη ρύπανση με νιτρικά αφορούν τόσο στα υδατικά οικοσυστήματα (ευτροφισμός), όσο και στην υγεία του ανθρώπου (ασθένεια της μεθαιμογλοβιοαναιμίας, γνωστή ως blue baby syndrome), γαστρικά προβλήματα, κ.α.).

2.7.1.5 Διαφορές κύκλων αζώτου και φωσφόρου

Αν και το άζωτο είναι τόσο σημαντικό για τη ζωή όσο και ο φώσφορος διαφέρουν όσον αφορά στους βιογεωχημικούς τους κύκλους στα εξής (Chapra S., 1996):

- Το άζωτο στη μοριακή του μορφή είναι αέριο, παρουσιάζεται δηλαδή και στην αέρια φάση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα μπλε-πράσινα άλγη ευθύνονται για τη δημιουργία ελεύθερου αζώτου. Αυτό τους δίνει το συγκριτικό πλεονέκτημα σε περιπτώσεις, όπου άλλες μορφές του αζώτου δεν θα είναι σε μεγάλη διαθεσιμότητα. Το στάδιο αυτό του κύκλου του αζώτου είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε περιπτώσεις, που κάποιο σχέδιο διαχείρισης περιλαμβάνει απομάκρυνση του αζώτου. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα κυανοπράσινα άλγη κυριαρχούν.
- Οι ανόργανες μορφές του αζώτου δε προσροφώνται τόσο ισχυρά όσο ο φώσφορος. Κατά συνέπεια, αν και ορισμένες μορφές του αζώτου μεταφέρονται στον πυθμένα λόγω καθίζησης εισάγονται εύκολα πίσω στο νερό λόγω επαναιώρησης ή

επαναδιάλυσης. Επιπρόσθετα οι ανόργανες μορφές του αζώτου (και ειδικότερα τα νιτρικά) είναι περισσότερο κινητικά στο υπόγειο νερό.

➤ Η απονιτροποίηση αναπαριστά ένα μηχανισμό καθαρισμού, ο οποίος όμως δεν συμβαίνει για το φώσφορο. Η απονιτροποίηση συμβαίνει υπό την απουσία οξυγόνου και για το λόγο αυτό είναι ασήμαντος μηχανισμός για αρκετούς επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες αλλά σημαντικός για ανοξικούς πυθμένες και ιζήματα.

2.7.2 Επίδραση των επαναλαμβανόμενων κύκλων Ξηρασίας – Πλημμύρας στα θρεπτικά

Στα ποτάμια διαλείπουσας ροής κάποια τμήματα διατηρούν καθ' όλη τη διάρκεια του έτους κάποια μορφή ροής, ενώ κάποια τμήματα όπως ο κάτω ρους όπου οι κλίσεις είναι πολύ μικρές και διαμορφώνονται μεγάλη επιφάνεια κοίτης παρουσιάζουν επαναλαμβανόμενες φάσεις ξηρασίας και πλημμύρας. Η πλημμύρα αυτή δύναται να διαρκεί λίγες μέρες ή εβδομάδες κατά τη διάρκεια του έτους ή της δεκαετίας. Βέβαια, οι κλιματικές αλλαγές έχουν εντείνει το φαινόμενο της ξηρασίας και της πλημμύρας, με αποτέλεσμα την πιο συχνή εμφάνισή τους.

Οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι Ξηρασίας – Πλημμύρας επηρεάζουν τους κύκλους του αζώτου και του φωσφόρου, ενισχύοντας κάποιες διεργασίες και παρεμποδίζοντας άλλες (Baldwin and Mitchell, 2000). Το πρώτο πράγμα που επηρεάζεται είναι οι μικροβιακοί πληθυσμοί. Η εναλλαγή οξικών - ανοξικών συνθηκών ευνοεί κάποια βακτήρια έναντι κάποιων άλλων και η εναλλαγή υγρασίας - ξηρασίας ευνοεί κάποιους μικροβιακούς πληθυσμούς, όπως π.χ. σπόρια που είναι ανθεκτικά στην ξηρασία. Η επίδραση των κύκλων υγρασίας ξηρασίας στους κύκλους P και N είναι πολύ δύσκολο να εκτιμηθεί και να ποσοτικοποιηθεί.

Όσον αφορά στον κύκλο του P τα απαραίτητα αναερόβια βακτήρια όπως αυτά που ανάγουν τα θειικά (sulphate reducers), υπό συνθήκες αύξησης του οξυγόνου ακόμα και αν καταφέρουν να επιβιώσουν καθίστανται ανενεργά. Συνεπώς χωρίς τη δράση των αναερόβιων βακτηρίων, βασικές διεργασίες (π.χ. Fe(III) και αναγωγή των

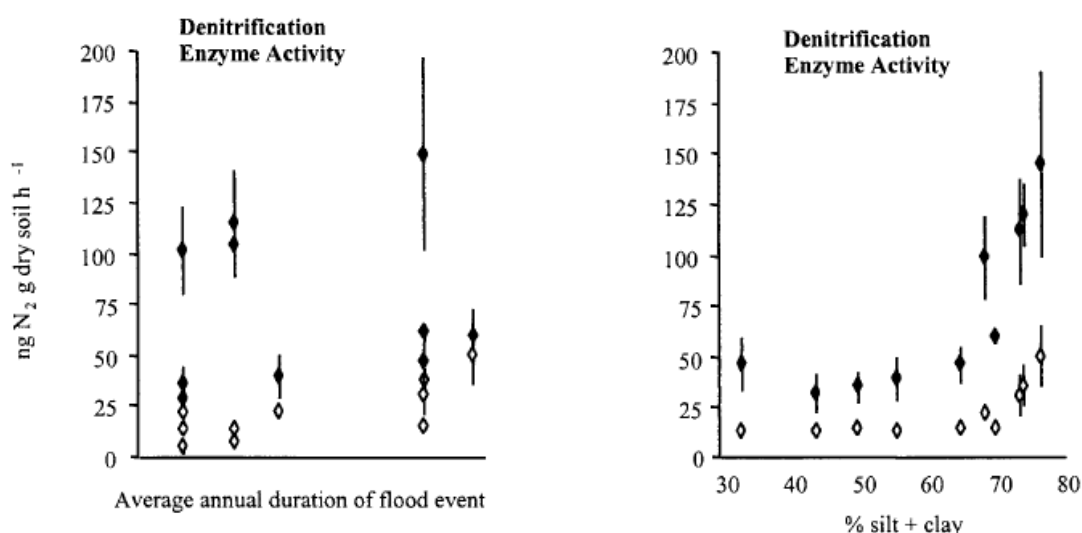
θεικών) όπως η εκχύλιση του φωσφόρου θα παρουσιάσουν πολύ μικρούς ρυθμούς. Γενικά οι κύκλοι υγρασίας- ξηρασίας είναι καθοριστικοί για τον κύκλο του P.

Όσον αφορά στον κύκλο του αζώτου είναι πολύ δύσκολο να προβλεφθεί η επίδραση της επαναλαμβανόμενης υγρασίας και ξηρασίας. Για παράδειγμα η ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου γίνεται να λάβει χώρα τόσο υπό αερόβιες όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες (Σχήμα 2.10), ενώ η διεργασία της νιτροποίησης, που απαιτεί οξυγόνο μπορεί να συμβεί μόνο κάτω από αερόβιες συνθήκες ιζημάτων. Υπό αναερόβιες συνθήκες η διεργασία ανοργανοποίησης του οργανικού αζώτου οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας και η διεργασία της απονιτροποίησης που μπορεί να συμβεί μόνο αναερόβια ενισχύεται σε κορεσμένα εδάφη και ιζήματα. Η επανάληψη αερόβιων – ανερόβιων συνθηκών στα ιζήματα σε μικρή χρονική κλίμακα (που συμβαίνει λόγω της ανόδου και καθόδου του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα) επιτρέπει σε όλες τις διεργασίες του κύκλου του αζώτου να συμβούν στιγμιαία στο ίδιο χωρικό περιβάλλον ανάλογα με τα επίπεδα κορεσμού των ιζημάτων. Από μελέτες προέκυψε ότι η εναλλαγή αερόβιων – αναερόβιων συνθηκών ευνοεί την ανοργανοποίηση του οργανικού υλικού και την αποδέσμευση του αζώτου λόγω απονιτροποίησης (Pinay et al., 2002). Όμως και οι περίοδοι ξηρασίας είναι σημαντικές, γιατί ευνοούν την ανοργανοποίηση πολύ σύνθετων οργανικών ενώσεων (π.χ. λιγνίνη, hemicellulose) και εμπλουτίζουν τα ιζήματα και την παρόχθια βλάστηση με ανόργανες μορφές αζώτου.

Οι πλημμύρες επηρεάζουν έμμεσα τον κύκλο των θρεπτικών, γιατί είναι η κύρια αιτία εναπόθεσης νέου ιζήματος και διαμόρφωσης ενός μωσαϊκού ιζημάτων τόσο από άποψη κοκκομετρίας όσο και ορυκτολογικής σύστασης (Σχήμα 2.17α). Στο Σχήμα 2.17 απεικονίζεται: α) ο ρυθμός απονιτροποίησης των ιζημάτων σε συνάρτηση με το ετήσιο μέσο όρο διάρκειας ενός πλημμυρικού φαινομένου και β) ο ρυθμός απονιτροποίησης των ιζημάτων σε συνάρτηση με το ποσοστό του κλάσματος της αργίλου και της ιλύος. Τα ανοιχτά σύμβολα αναπαριστούν την απονιτροποίηση (potential) με προσθήκη νιτρικών, ενώ τα κλειστά με προσθήκη νιτρικών και γλυκόζης (glucose) (Pinay et al., 2002).

Η σύσταση και η κοκκομετρία των ιζημάτων επηρεάζει τόσο το ρυθμό απονιτροποίησης, όσο και άλλες διεργασίες. Λεπτόκοκκα σωματίδια του ιζήματος,

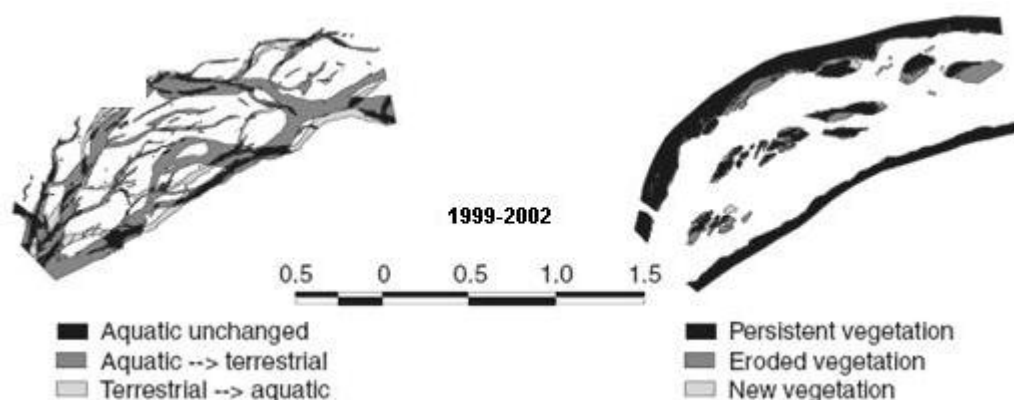
όπως η άργιλος, προσφέρουν μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου ή βάρους και συνεπώς παρέχουν αυξημένες ενεργές θέσεις χημικής προσρόφησης και ποικιλία βιοκοινωνιών. Για παράδειγμα ιζήματα που έχουν ποσοστά αργίλου και ιλύς > 65%, παρουσιάζουν γραμμική αύξηση του ρυθμού απονιτροποίησης με την συγκέντρωση της ιλύς και της αργίλου, ενώ κάτω από την τιμή αυτή τα ιζήματα εμφανίζουν πολύ μικρό ρυθμό (Σχήμα 2.17β). Σε μελέτη των Pinay et al. (2002) αναφέρθηκε ότι το 50 % του οργανικού αζώτου που αποτίθεται σε λεπτόκοκκα ιζήματα λόγω πλημμύρας μετατρέπεται σε ανόργανο και μέσω της απονιτροποίησης σε N₂, ποσοστό που δείχνει την τάξη μεγέθους επιρροής των πλημμυρικών επιφανειών (floodplains) στους κύκλους του αζώτου.



Σχήμα 2.17. α) Ρυθμός απονιτροποίησης ιζημάτων σε συνάρτηση με το ετήσιο μέσο όρο διάρκειας ενός πλημμυρικού φαινομένου, β) Ρυθμός απονιτροποίησης ιζημάτων σε συνάρτηση με το ποσοστό του κλάσματος αργίλου και ιλύς (Pinay et al., 2002).

Μέχρι σήμερα η έρευνα έχει περισσότερο εστιαστεί στην μορφολογία και στην κατανόηση των πλημμυρικών φαινομένων των ποταμών διαλείπουσας ροής. Ο ρόλος της υγρασίας και της θερμοκρασίας των ιζημάτων που επηρεάζουν τους κύκλους του αζώτου και του φωσφόρου δεν έχει μελετηθεί ικανοποιητικά. Αυτό είναι ένα σημαντικό κενό κυρίως λόγω του ότι τα θρεπτικά και το διαθέσιμο περιεχόμενο σε υγρασία των ιζημάτων ρυθμίζουν τη δομή και τη λειτουργία των βιοκοινωνιών και των ενδιαιτημάτων τους. Στο Σχήμα 2.18 φαίνεται πως αλλάζει η σύνθεση των ενδιαιτημάτων της κοίτης ενός τμήματος του ποταμού Tagliamento της Ιταλίας (που

εμφανίζει στο μέσο κάποιες νησίδες) για το χρονικό διάστημα 1999 - 2002 και φαίνεται, ότι κάποιες περιοχές από υδατικές μετατρέπονται σε χερσαίες και αντίστροφα, ενώ άλλες δεν επηρεάζονται. Επιπλέον η θερμοκρασία των ιζημάτων του ποταμού παρουσιάζει μεταβολές κατά τη διάρκεια της ημέρας, ακολουθώντας τη θερμοκρασία του αέρα και μπορεί να φτάσει ακόμα και τους 40°C (Tzoraki et al., 2005). Αυτές οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας επηρεάζουν τη δράση των μικροβίων (όπως τους ρυθμούς ανοργανοποίησης και νιτροποίησης, το ρυθμό αναπνοής και μικροβιακής αποσύνθεσης της φυτικής βιομάζας (Zaman and Chang, 2004)) που με τη σειρά τους επηρεάζουν τους κύκλους των θρεπτικών. Η επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των ιζημάτων στις βιογεωχημικές διεργασίες δεν έχει μελετηθεί ακόμα.



Σχήμα 2.18. Απεικόνιση των αλλαγών λόγω έντονων πλημμυρικών φαινομένων του ενδιαιτήματος της υδατικής (αριστερά) και της χερσαίας (δεξιά) επιφάνειας στο τμήμα μελέτης του ποταμού Tagliamento κατά τα έτη 1999-2000 (Van der Nat et al., 2003).

2.7.3 Hot Spot – Hot Moments Θρεπτικών.

Σύμφωνα με αναφορά των McClain et al. (2003) ιδιαίτερο ενδιαφέρον χρήζουν τα βιογεωχημικά «Καυτά Σημεία» (Hot Spots) και οι «Καυτές Στιγμές» (Hot Moments) στην διεπιφάνεια των χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων. «καυτά Σημεία» θεωρούνται θέσεις, που εμφανίζουν δυσανάλογα υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων που έρχονται σε αντίθεση με τον περιβάλλοντα χώρο, ενώ «καυτές Στιγμές» είναι πολύ μικρά χρονικά διαστήματα, όπου κατά τη διάρκειά τους εμφανίζουν επίσης

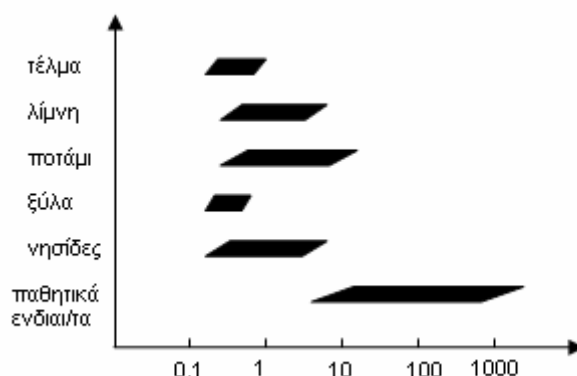
δυσανάλογα υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων σε σχέση με μεγάλα χρονικά διαστήματα. Τα «καυτά Σημεία» και οι «καυτές Στιγμές» λαμβάνουν κυρίως χώρα στην διεπιφάνεια των χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων και θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, κατά τη δημιουργία μοντέλων και συνεπώς των διαχειριστικών σχεδίων (McClain et al., 2003). Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται παραδείγματα βιογεωχημικών «καυτών σημείων» και «καυτών στιγμών» που αφορούν τον κύκλο των θρεπτικών.

Πίνακας 2.4. Παραδείγματα βιογεωχημικών «καυτών σημείων» που αναπτύσσονται σαν αποτέλεσμα βιολογικών, ανθρωπογενών και φυσικών αιτιών, μη υδρολογικής φύσης (McClain et al., 2003).

«καυτό φαινόμενο»	Ορισμός ή επεξήγηση του «καυτού φαινομένου»
Αυξημένα φορτία N και όξινες αποθέσεις	Περιοχές που έχουν τάση να χάνουν τις ρυθμιστικές τους ικανότητες
Ενεργοποίηση - κινητοποίηση των θρεπτικών	Δημιουργία καυτών σημείων από microarthropods
Ανοργανοποίηση N	Νηματόζωα και πρωτόζωα, σε οργανικό υπόστρωμα, συμπεριλαμβανομένου και της ριζόσφαιρας
Κινητοποίηση N και κατανομή σε περιοχές	Προσθήκη ανθρωπογενούς N λόγω της παραγωγής τροφής στην Ασία (λιπάσματα και καλλιέργεια των οσπρίων και του ρυζιού)

Κατά τη διάρκεια της ανομβρίας συσσωρεύεται ίζημα στην κοίτη (κυρίως σε θέσεις backwater, σε μικρά τοπικής κλίμακας τέλματα, αλλά και σε θέσεις στην κύρια κοίτη και στην πλημμυρική επιφάνεια αυτής) όπου δύναται να παρουσιάζει τελείως διαφορετική ορυκτολογική και χημική σύσταση από το περιβάλλον ίζημα. Το ίζημα αυτό χαρακτηρίζεται σαν «Καυτό Σημείο» γιατί αποτελεί ουσιαστικά την επιφάνεια, όπου οι διεργασίες συμβαίνουν με μεγαλύτερους ρυθμούς και αναπτύσσονται σε αυτό ενδαιτήματα, ο χρόνος ζωής των οποίων είναι πολύ μικρός, πολλές φορές δεν ξεπερνά τους 3 μήνες (Σχήμα 2.19). Γενικά η ηλικία των περισσότερων ενδιατημάτων στο περιβάλλον ενός ποταμού διαλείπουσας ροής δεν ξεπερνά το ένα έτος (Σχήμα 2.19). Η πλημμύρα που έρχεται μετά από ένα μεγάλο διάστημα ξηρασίας αποτελεί «καυτό φαινόμενο» και λαμβάνει χώρα μέσα σε λίγες ώρες που μπορεί να χαρακτηριστούν σαν «Καυτή Στιγμή». Κατά τη διάρκεια της πρώτης κυρίως

πλημμύρας όλο το ίζημα που είχε συσσωρευθεί στον κοίτη (καυτό σημείο), επαναιωρείται και μεταφέρεται στη θάλασσα. Κατά τη διάρκεια αυτής της επανακινητοποίησης μεγάλες ποσότητες θρεπτικών μετακινούνται και η χημική σύσταση του νερού και του εν αιωρήσει φορτίου του είναι τελείως διαφορετική σε σχέση με τις περιόδους χαμηλής ροής.



Σχήμα 2.19. Ηλικία των διαφορετικών ενδαιτημάτων που σχηματίζονται στην πλημμυρική επιφάνεια του ποταμού διαλείπουσας ροής Tagliamento (McClain et al., 2003)

2.7.4 Ανοργανοποίηση σε συνάρτηση με την εναλλαγή κύκλων υγρασίας – ξηρασίας

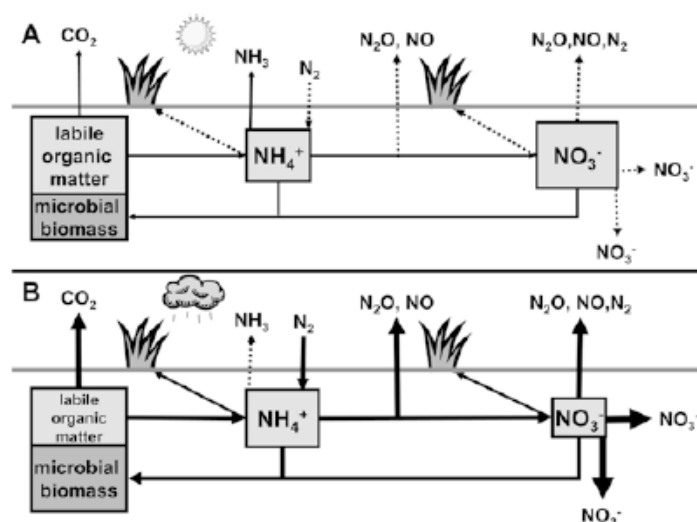
Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω η Ανοργανοποίηση ή Αμμωνιοποίηση είναι η μετατροπή του οργανικού αζώτου (org-N) σε ανόργανη μορφή αμμωνίας (NH_3) ή το προϊόν ιονισμού της, αμμωνιακή ρίζα (NH_4^+). Γενικά εδάφη που υφίστανται διαδοχικούς κύκλους υγρασίας – ξηρασίας παρουσιάζουν διαφορετικούς ρυθμούς ανοργανοποίησης σε σχέση με εδάφη που βρίσκονται διαρκώς υπό το ίδιο ποσοστό υγρασίας. Η βροχή μετά από εκτεταμένη περίοδο ξηρασίας ευνοεί κάποιες διεργασίες και παρατηρείται ένα flush ανόργανου αζώτου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.20, κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου συμβαίνει εν μέρει θάνατος και μείωση του κλάσματος των μικροβιακών πληθυσμών, η λήψη N από τα φυτά περιορίζεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται το περιεχόμενο του εδάφους σε ανόργανο και διαθέσιμο (labile) N. Με τη βροχή ή το πότισμα παρατηρείται στα εδάφη ενεργοποίηση της

διεργασίας ανοργανοποίησης του N και C και σημαντικές αλλαγές στη σχέση εδαφικής μικροβιακής βιομάζας και οργανικού υλικού και το δυναμικό για απώλεια N αυξάνεται λόγω της αύξησης του ρυθμού νιτροποίησης, απονιτροποίησης και εκχύλισης (Mikha et al., 2005).

Από βιβλιογραφική ανασκόπηση σε μελέτες ανοργανοποίησης τόσο στο εργαστήριο όσο και στο πεδίο σε ξηρό και ημίξηρο περιβάλλον παρατηρείται, γενικά, ότι οι κύκλοι υγρασίας – ξηρασίας ενεργοποιούν την ανοργανοποίηση C και N, περιορίζουν την μικροβιακή βιομάζα κατά τη διάρκεια της ξηρασίας, ενώ παρατηρείται έντονη μικροβιακή ανάπτυξη μετά την ύγρανση και γενικά η εναλλαγή κύκλων υγρασίας – ξηρασίας έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη ανοργανοποίηση σε σχέση με εδάφη που το περιεχόμενό τους σε υγρασία δεν μεταβάλλεται. Εξαίρεση αποτελεί μελέτη των Mikha et al. (2005), που παρατήρησαν ότι όταν τα εδάφη υφίστανται διαδοχικούς κύκλους υγρασίας και ξηρασίας παρουσιάζουν πολύ μικρότερη ανοργανοποίηση σε σχέση με το αν βρίσκονται διαρκώς υπό σταθερή περιεχόμενο υγρασίας (Σχήμα 2.21). Αυτή η διαπίστωση έρχεται σε αντίθεση με τις περισσότερες μελέτες όπου παρατηρείται στα εδάφη μετά από μια περίοδο ξηρασίας ένα flush ανόργανου αζώτου. Ίσως η διαφορά στα αποτελέσματα να οφείλεται περισσότερο στο είδος των εδαφών που μελετήθηκαν, δηλαδή την ορυκτολογική σύσταση, το περιεχόμενο σε οργανική ύλη ή ότι η θερμοκρασία των εδαφών επηρεάστηκε από το προστιθέμενο περιεχόμενο σε νερό, ενώ στη μελέτη των Mikha et al. (2005) η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή.

Κατά την ξηρή φάση συμβαίνει συσσώρευση του ανόργανου αζώτου γιατί λόγω του μικρού περιεχομένου σε νερό δεν ευνοείται η διάχυση των ιόντων, επίσης οι μικροβιακοί πληθυσμοί έχουν μειωθεί, οπότε δεν υπάρχει απώλεια του ανόργανου αζώτου λόγω της μικροβιακής δράσης, αλλά και λόγω της ξηρασίας δεν υπάρχουν φυτά να απορροφήσουν το ανόργανο άζωτο. Επίσης ένα μέρος της μικροβιακής βιομάζας πεθαίνει υπό ξηρές συνθήκες, που ουσιαστικά αποσυντίθεται από τους επιζώντες οργανισμούς όταν το έδαφος γίνεται ξανά υγρό. Με τη γρήγορη αλλαγή του περιεχομένου του εδάφους σε νερό τα μικρόβια υφίστανται οσμωτικό shock, συμπεριλαμβανομένης τη λήξης των μικροβιακών κυττάρων ή της εκχύλισης ενδοκυτταρικών διαλυτών. Οπότε μετά την ύγρανση των εδαφών, η διάχυση είναι ένας μηχανισμός μεταφοράς ιόντων που ευνοείται και η συσσωρευμένη labile

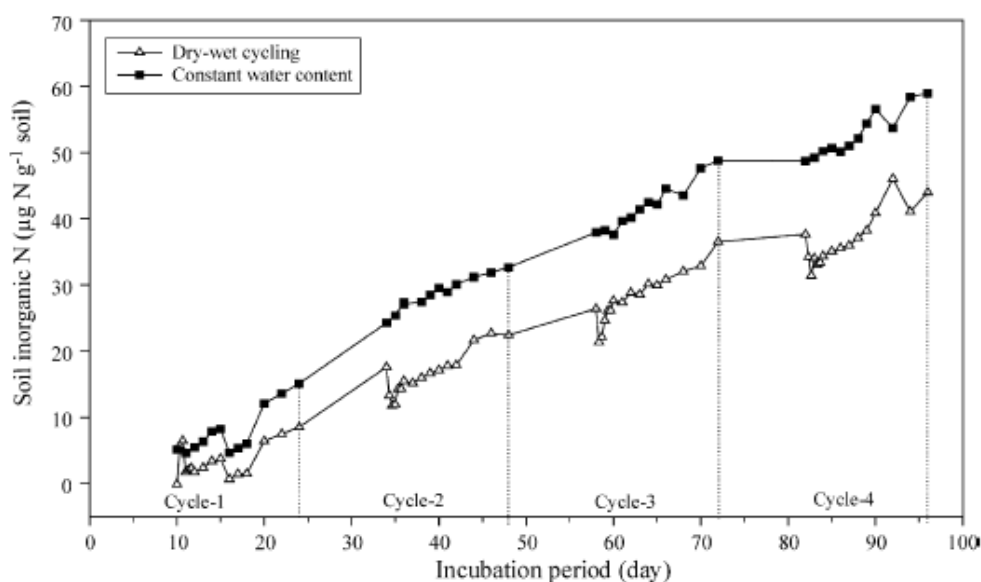
οργανική ύλη και η νεκρή μικροβιακή βιομάζα με το μικρό λόγο C:N γίνεται διαθέσιμη για μικροβιακή δραστηριότητα. Η διαθεσιμότητα υποστρώματος με χαμηλό λόγο C:N σε συνδυασμό με τις ευνοϊκές συνθήκες για μικροβιακή ανάπτυξη έχουν σαν αποτέλεσμα μεγάλη ανοργανοποίηση C και N, μεγάλη εκροή αερίου N και μεγάλη διαθεσιμότητα ανόργανου αζώτου. Επίσης με την ύγρανση των εδαφών προκαλείται διάσπαση των συσσωματωμάτων, οπότε ένα μεγαλύτερο μέρος οργανικής ύλης γίνεται διαθέσιμο για βιοαποικοδόμηση (Mikha et al., 2005).



Σχήμα 2.20. Βιογεωχημικοί κύκλοι σε ξηρά και ημίξηρα περιβάλλοντα (α) ξηρές συνθήκες (β) μετά από βροχή. Οι διακεκομμένες γραμμές σημαίνουν ότι οι συγκεκριμένες διεργασίες είτε δεν ανιχνεύονται είτε έχουν πολύ μικρή ένταση (Austin et al., 2004).

Ο λόγος C:N του μικροβιακού υποστρώματος έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην ισορροπία ανάμεσα στην ανοργανοποίηση N και στη δέσμευση N (immobilization), γιατί ο λόγος αυτός ποικίλει πάρα πολύ ανάμεσα στα διάφορα υποστρώματα (Σχήμα 2.22). Για παράδειγμα νεκρή μικροβιακή βιομάζα έχει C:N χαμηλό και ίσο με 4:1, ενώ ο λόγος C:N των ριζών ποικίλει από 30:1 μέχρι και 70:1, ενώ τα κλαδιά των θάμνων στην έρημο έχουν λόγο μεγαλύτερο από 100:1. Εποχιακές διακυμάνσεις του λόγου C:N συμβαίνουν κυρίως λόγω της πτώσης των φύλλων, του θανάτου των ριζών, της αλλαγής της μικροβιακής βιομάζας ή της εκχύλισης οργανικής ύλης. Η μικροβιακή αποσύνθεση των υλικών που έχουν χαμηλό λόγο C:N έχει σαν αποτέλεσμα την ανοργανοποίηση του N, και εξηγεί τον παλμό του ανόργανου αζώτου, που παρατηρείται μετά την ύγρανση ξηρών και ημίξηρων εδαφών. Εν

αντιθέσει αν τα εδάφη έχουν οργανική ύλη με υψηλό C:N, σαν επακόλουθο της ύγρανσής τους θα είναι η δέσμευση του N. Αυτό εξηγεί και την τάση που έχει το ανώτερο στρώμα του εδάφους που έχει ξερά φύλλα να δεσμεύει το N μετά την ύγρανσή του (Austin et al., 2004).

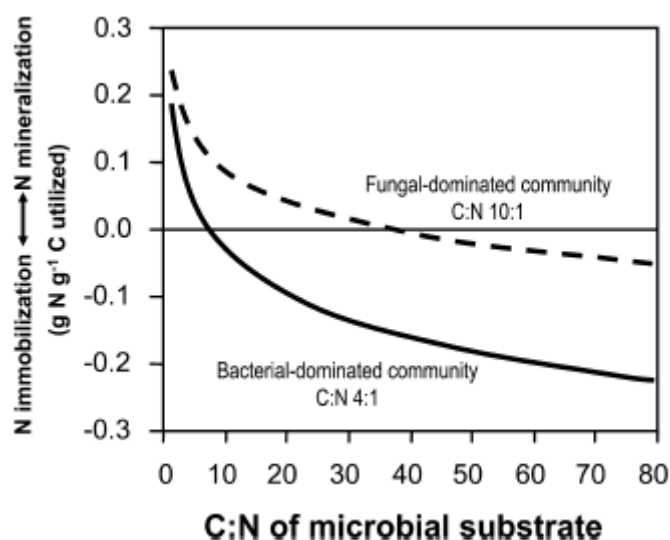


Σχήμα 2.21. Ανόργανο N του εδάφους που υφίσταται διαδοχικούς κύκλους υγρασίας-ξηρασίας ή το περιεχόμενό του σε υγρασία είναι σταθερό (Mikha et al., 2005).

Η ικανότητα για μικροβιακή χρήση-N (το ποσό του N που είναι απαραίτητο για να παράγει μια μονάδα μικροβιακής βιομάζας C) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση της μικροβιακής κοινότητας του εδάφους. Τα βακτήρια παράγουν βιομάζα με ένα λόγο C:N πολύ χαμηλότερο από του μύκητες (fungi), οπότε δεσμεύουν περισσότερο N ανά μονάδα C σε σχέση με τις κοινωνίες που σε πλειοψηφία, βρίσκονται οι μύκητες. Βέβαια οι μικροβιακές βιοκοινωνίες αλλάζουν ανά εποχή. Οι μύκητες σε γενικές γραμμές είναι πιο ανθεκτικοί στην ξηρασία από ότι τα βακτήρια, οπότε ο πληθυσμός τους είναι σχετικά υψηλότερος την ξηρή περίοδο σε σχέση με αυτόν των βακτηρίων. Οπότε η αλλαγή στις βιοκοινωνίες την ξηρή περίοδο και συνεπώς η ικανότητα για μικροβιακή χρήση-N μπορεί μερικώς να εξηγήσει την τάση για χαμηλούς ρυθμούς ανοργανοποίησης-N την ξηρή περίοδο σε πολλά οικοσυστήματα. Η έντονη ανοργανοποίηση ή δέσμευση του N μετά τη βροχή προφανώς καθορίζεται από τους σχετικούς ρυθμούς ανάπτυξης των βακτηρίων και του πληθυσμού των μυκήτων μετά τη βροχή (Austin et al., 2004).

Τέλος σημαντική επίδραση στην απελευθέρωση ή στη δέσμευση του ανόργανου N από τα εδάφη έχει η ικανότητά τους για μικροβιακή ανάπτυξη (microbial Growth Efficiency, GE). Το GE είναι το ποσοστό του οργανικού άνθρακα που χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς και που ουσιαστικά μετατρέπεται σε μικροβιακή βιομάζα. Όσο πιο μεγάλο είναι το GE τόσο μεγαλύτερη είναι η απαίτηση σε N. Οπότε υψηλές τιμές GE προκαλούν δέσμευση του N ενώ χαμηλές τιμές GE ευνοούν την ανοργανοποίηση του N. Οπότε αν η ύγρανση των εδαφών συνοδεύεται με αφθονία N για τις μικροβιακές κοινότητες τότε η υψηλή τιμή του GE θα συνεπάγεται και ότι το ανόργανο N θα δεσμευτεί, ενώ αν το N μειωθεί τότε η χαμηλή τιμή του GE ευνοεί την ανοργανοποίηση (Austin et al., 2004).

Ενώ η ανοργανοποίηση έχει μελετηθεί εκτεταμένα σε εδάφη ελάχιστες μελέτες υπάρχουν για τη διεργασία αυτή στα ιζήματα.



Σχήμα 2.22. Ο ρόλος των βιοκοινωνιών και τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος που ρυθμίζουν την ανοργανοποίηση ή την δέσμευση του N σύμφωνα με το δείκτη GE (Austin et al., 2004).

2.7.5 Ρυθμοί Ανοργανοποίησης N από πειράματα στο πεδίο και στο εργαστήριο

Έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ποικίλοι ρυθμοί ανοργανοποίησης από πειράματα είτε στο πεδίο είτε στο εργαστήριο. Στον Πίνακα 2.5 συνοψίζονται οι ταχύτητες

ανοργανοποίησης που έχουν υπολογιστεί σε εδάφη που το ολικό N% έχει παρόμοια τιμή με αυτήν των ιζημάτων του Κράθι. Δυστυχώς δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία τιμές του ρυθμού αυτού σε ελληνικά ιζήματα και εδάφη. Από ότι φαίνεται στον Πίνακα 2.5 η ταχύτητα ανοργανοποίησης ακόμα και για το ίδιο ποσοστό N διαφέρει και αυτό οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, όπως τις συνθήκες του πειράματος (υγρασία, θερμοκρασία, μέρες επώασης, αντιδραστήρια) αλλά και στο υπόστρωμα των εδαφών αυτών και στην ιδιαίτερη ορυκτολογική τους σύσταση ή το αν ευνοείται στο περιβάλλον αυτή η ανάπτυξη βακτηρίων ή μυκήτων.

Πίνακας 2.5. Συσχέτιση του ποσοστού των εδαφών σε N (%) και της ταχύτητας ανοργανοποίησης ($\text{mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$).

N (%)	Rate (mg/kgd)	Αναφορά
0.1	1.2	Piccolo et al., 1994
0.2	1.7	Zaman and Chang, 2004
0.22	2	Dendooven et al. 1995
0.1	0.06	Knoepp and Swank, 1998
0.1	0.02	Nikolaidis et al., 1999
0.097	0.14	De Neve et al., 2002

2.7.6 Κύκλος Φωσφόρου

Κύκλος του φωσφόρου ονομάζουμε την κυκλική μεταφορά του φωσφόρου από το έδαφος και τα φωσφορικά πετρώματα στα φυτά και τα ζώα. Η παραγωγή πολλών οικοσυστημάτων ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το φώσφορο, γι' αυτό και θεωρείται ο μεγάλος ρυθμιστής των άλλων βιογεωχημικών κύκλων. Πολλοί επιστήμονες θεωρούν το φώσφορο ως τον αδύνατο κρίκο στην αλυσίδα της ζωής πάνω στη γη, διότι ο κύκλος του είναι σχετικά ατελής και ανοιχτός (Χαζητηπίρος, K., 2001). Αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα στα περισσότερα υδατικά οικοσυστήματα. Μία αιτία είναι η ευκολία σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων, πράγμα που παρεμποδίζει την απόληψή του από τα φυτά και την μεταφορά του με τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Μία άλλη αιτία είναι ότι δεν σχηματίζει στο φυσικό περιβάλλον αέριες ενώσεις, πράγμα που του στερεί την δυνατότητα της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Χαζητηπίρος, K., 2001).

Όλο το απόθεμα του φωσφόρου περιέχεται στη λιθόσφαιρα και εισέρχεται στην κυκλοφορία της βιόσφαιρας με την απόπλυση της επιφάνειας του εδάφους. Μέσω της ροής του ύδατος φτάνει στα χερσαία και υδατικά οικοσυστήματα, απορροφάται από τα φυτά και στη συνέχεια περνά μέσα από τις τροφικές αλυσίδες. Όπως και στους άλλους κύκλους οι διάφοροι αποσυνθέτες στο έδαφος ή στο νερό διασπούν τη νεκρή οργανική ύλη και παράγουν ανόργανο φώσφορο διαθέσιμο για τα φυτά. Ο φώσφορος χρησιμοποιείται από τους παραγωγικούς οργανισμούς με τη μορφή κατά κανόνα των διαλυτών ορθοφωσφορικών. Η μετατροπή αδιάλυτων ενώσεων του σε ορθοφωσφορικά πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς. Η αποσύνθεση των νεκρών οργανισμών και των απορριμμάτων τους, αποδίδει στο περιβάλλον το φώσφορο με τη μορφή των ορθοφωσφορικών, τα οποία όμως εύκολα σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις με ιόντα ασβεστίου και αργιλίου, πολύ συνηθισμένα στο έδαφος. Η διάλυση του φωσφόρου ή των ορθοφωσφορικών είναι η βασική διεργασία στον κύκλο του φωσφόρου, η οποία τείνει να ελέγξει τη συγκέντρωση του φωσφόρου στο περιβάλλον. Οι αντιδράσεις διάλυση–κατακρήμνιση και προσρόφηση–εκχύλιση είναι οι πλέον γνωστές και σημαντικές αντιδράσεις στον κύκλο του φωσφόρου στο χερσαίο περιβάλλον.

Η ανακύκλωση είναι σχεδόν πλήρης στα χερσαία οικοσυστήματα, όπου οι σκελετοί των νεκρών ζώων αποσυντίθενται και ο φώσφορος που περιέχουν γίνεται εκ νέου εκμεταλλεύσιμος. Το ίδιο συμβαίνει και στα γλυκά νερά ή στις ρηχές θάλασσες, όπου οι αποθέσεις δεσμευμένου φωσφόρου μπορούν σχετικά εύκολα να επανέλθουν στις τροφικές αλυσίδες. Αντίθετα στους ωκεανούς, που αντιπροσωπεύουν το 85% της θαλάσσιας επιφάνειας, υπάρχει μια διαρκής απώλεια φωσφόρου, που οφείλεται στη συσσώρευση οργανικής ύλης και κυρίως νεκρών σωμάτων, οστών κλπ., στις αβύσσους και γενικά στα μεγάλα βάθη.

Οι φάσεις του κύκλου του φωσφόρου βρίσκονται σε ισορροπία όταν απουσιάζουν οι έντονες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και οι φυσικές αιτίες. Σήμερα ο κύκλος έχει διαταραχθεί στα υδάτινα οικοσυστήματα, κυρίως λόγω της αφθονίας χρήσης στη γεωργία των φωσφορικών λιπασμάτων και της χρήσης απορρυπαντικών. Δυστυχώς, η ανθρώπινη δραστηριότητα επιβαρύνει την ατέλεια του κύκλου του φωσφόρου. Μεγάλες ποσότητες φωσφορούχων ουσιών εξορύσσονται από τα φυσικά αποθέματα της λιθόσφαιρας, μετατρέπονται σε φωσφορικά άλατα από τη βιομηχανία

λιπασμάτων ή απορρυπαντικών και τελικά καταλήγουν στην υδρόσφαιρα και εν μέρει στο βυθό των ωκεανών.

Τα αστικά υγρά απόβλητα περιέχουν σημαντικές ποσότητες φωσφόρου, εξαιτίας κυρίως των χρησιμοποιούμενων απορρυπαντικών, το ίδιο δε συμβαίνει με μερικά βιομηχανικά απόβλητα. Ο φώσφορος των αποβλήτων αυτών έχει γίνει αιτία προχωρημένων ευτροφικών καταστάσεων σε λίμνες και παράκτια ύδατα. Μικρότερη είναι η συμβολή των φωσφορούχων λιπασμάτων, λόγω των αδιάλυτων ενώσεων που σχηματίζει ο φώσφορος με χημικά στοιχεία που περιέχονται στο έδαφος.

Η μελέτη του φωσφόρου ως θρεπτικό συστατικό των φυτών και συστατικό των εδαφών παρουσιάζει ιδιαιτερότητες επειδή η παραμονή του στο έδαφος είναι μεγάλη, λόγω της ισχυρής του προσροφητικής τάσης και της τάσης του να κινείται με το νερό είτε διαλυμένα είτε υπό τη μορφή κολλοειδών ή σωματιδίων (McGechan and Lewis, 2002).

2.7.7 Φώσφορος στα επιφανειακά νερά

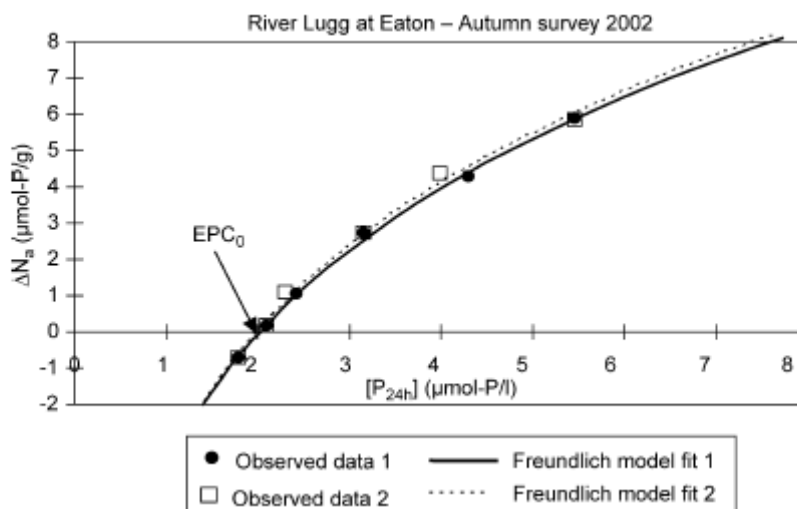
Ο φώσφορος κατέχει ρόλο κλειδί στον ευτροφισμό των επιφανειακών υδάτων. Με την αύξηση των συγκεντρώσεων φωσφόρου στα ποτάμια αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης των φυτών, επηρεάζονται οι φυτοκοινωνίες και επικρατούν τα φύκη. Επιπλέον η μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου λόγω της υπερβολικής ανάπτυξης των φυκιών δύναται να προκαλέσει το θάνατο των ψαριών. Ο φώσφορος εισέρχεται στα ποτάμια από διάχυτες πηγές ρύπανσης (όπως οι καλλιέργειες) και σημειακές (αστικά απόβλητα). Τα ποτάμια συστήματα έχουν τη δυναμική να απομακρύνουν ή να εκχυλίζουν το φώσφορο από ή προς τη στήλη του νερού στη στήλη του ιζήματος και να μετατρέπουν το φώσφορο στις διάφορες μορφές του: οργανικό, ανόργανο, σωματιδιακό και διαλυτό. Αυτό συμβαίνει σαν αποτέλεσμα μιας σειράς φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών (Jarvie H.P. et al., 2005).

Τα ιζήματα της κοίτης του ποταμού λειτουργούν ως ρυθμιστές της συγκέντρωσης του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου (dissolved inorganic phosphate (DIP)). Η ρυθμιστική

ικανότητα των ιζημάτων είναι πιο ισχυρή υπό χαμηλές συνθήκες ροής, δηλαδή όταν υπάρχει σχετικά μεγάλος χρόνος επαφής ανάμεσα στη στήλη του νερού και στη στήλη των ιζημάτων και η επιφάνεια των ιζημάτων σε σχέση με τον όγκο του νερού είναι σχετικά μεγάλη. Γενικώς τα τελευταία χρόνια έχει γίνει πάρα πολύ έρευνα σχετικά με τον τρόπο που ο φώσφορος απομακρύνεται από τα εδάφη, ενώ λίγη έρευνα έχει γίνει για την επίδραση πάνω στην οικολογία του ποταμού των εισροών φωσφόρου από τις καλλιέργειες. Σε γενικές γραμμές πολύ μεγάλες εισροές P δέχεται ένα ποτάμι κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων και ο P που είναι προσροφημένος στα ιζήματα εισέρχεται στο ποτάμι και αποτίθεται στην κοίτη του, κατά την μετακίνηση των ιζημάτων κατάντη. Αυτός ο P δύναται να εκχειλίζεται από τα ιζήματα σε συνθήκες χαμηλής ροής. Η κρίσιμη περίοδος όπου ελλοχεύει το φαινόμενο του ευτροφισμού είναι κατά τη διάρκεια άνοιξης και καλοκαιριού όπου η ροή είναι πολύ χαμηλή και τα ιζήματα του ποταμού μπορεί να λειτουργήσουν ως πηγή φωσφόρου και να εκχυλίσουν DIP, δηλαδή την διαλυτή και βιοδιαθέσιμη μορφή του P. Δηλαδή τα ιζήματα του ποταμού μπορεί να αποτελέσουν αποθήκες ή πηγές του DIP στο ποτάμι με ένα ρυθμό που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μηχανισμό προσρόφησης του P στα ιζήματα, την συγκέντρωση DIP στο ποτάμι, τα υδρολογικά χαρακτηριστικά του ποταμού και τον χρόνο παραμονής των ιζημάτων.

Η συγκέντρωση ισορροπίας του φωσφόρου των ιζημάτων (EPC_0), δηλαδή η συγκέντρωση του DIP που δεν προσροφάται ή απελευθερώνεται μετά από κάποιο χρονικό όριο, αποτελεί μια χρήσιμη παράμετρο, γιατί δίνει την πληροφορία πώς θα λειτουργήσουν τα ιζήματα όταν έρθουν σε επαφή με νερό γνωστής συγκέντρωσης DIP. Αν η συγκέντρωση EPC_0 είναι μικρότερη από τη συγκέντρωση DIP του νερού τότε τα ιζήματα θα προσροφήσουν φώσφορο ενώ στην αντίθετη περίπτωση ο φώσφορος θα εκχυλιστεί. Η γνώση της τιμής EPC_0 σε συνδυασμό με κινητικά πειράματα προσρόφησης δίνει τη δυνατότητα να προσδιοριστούν τα φορτία του DIP από και προς τα ιζήματα. Η παράμετρος EPC_0 προσδιορίζεται από πειράματα ισορροπίας διαλείποντος έργου (Jarvie H.P. et al., 2005). Στο Σχήμα 2.23 προσδιορίζεται το σημείο EPC_0 , από πειράματα διαλείποντος έργου και με μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων με την ισόθερμο προσρόφησης Freundlich (Jarvie H.P. et al., 2005). Ένας απλούστερος τρόπος υπολογισμού της συγκέντρωσης EPC_0 στα ιζήματα έχει προταθεί και είναι η ακόλουθη Εξίσωση: $EPC_0 = 0.0000577[Clay+Silt] + 0.0763$. Όπου $[Clay+Silt]$ (%) είναι το άθροισμα της

αργίλου και της ιλύος του ιζήματος.



Σχήμα 2.23. Ισόθερμη προσρόφησης του φωσφόρου στα ιζήματα για το ποτάμι Lugg στο Eaton κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας του φθινοπώρου του 2002, όπου φαίνεται ο τρόπος υπολογισμού του EPC_0 του φωσφόρου (Jarvie H.P. et al., 2005).

2.7.8 Μηχανισμοί, ισόθερμες προσρόφησης, επιφανειακή συμπλοκοποίηση - κατακρήμνιση

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής (Νικολαΐδης, 2005):

- ⇒ Φυσική προσρόφηση: Οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals ή London και κατά συνέπεια τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- ⇒ Χημική προσρόφηση: Οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων, οπότε στην επιφάνεια του προσροφητή λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση και συνεπώς υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας. Οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις με τις επιφάνειες είναι η επιφανειακή υδρόλυση, η επιφανειακή συμπλοκοποίηση, η επιφανειακή εναλλαγή υποκαταστατών και δημιουργία δεσμών υδρογόνου (Stumm, 1992).

⇒ Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία (ειδική περίπτωση ιονοανταλλακτών).

Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης, ενώ η χημική προσρόφηση παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια προσρόφησης. Η συγκέντρωση των προσροφημένων στην επιφάνεια μορίων μπορεί επίσης να είναι αποτέλεσμα του υδρόφοβου χαρακτήρα των διαλυμένων στην υγρή φάση μορίων. Στην πλειονότητα των συστημάτων η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των προαναφερθέντων διεργασιών.

Η ισορροπία της προσρόφησης επηρεάζεται άμεσα από τα συστατικά του διαλύματος, από το pH αλλά και από το μέγεθος των πόρων σε σχέση με το μέγεθος των μορίων του προσροφημένου μορίου. Η διαλυτότητα μιας ουσίας είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την προσρόφησης της στην διεπιφάνεια υγρού στερεού. Εάν το διαλυμένο μόριο δεν έχει χημική συμβατότητα με το νερό (υδρόφοβη ουσία), θα κινηθεί προς την στερεά φάση. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων μορίων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή (Νικολαΐδης, 2005).

Η διαδικασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα στα εξής βήματα (Metcalf and Eddy, 1987):

(α) Μεταφορά στο κυρίως διάλυμα

Η διαλυμένη ουσία λόγω διάχυσης κινείται μέσω της κύριας μάζας του διαλύτη στο οριακό υγρό σταθεροποιημένο στρώμα που περιβάλλει τον προσροφητή.

(β) Μεταφορά μέσω διάχυσης στο υγρό φιλμ

Η προσροφημένη ουσία λόγω διάχυσης κινείται από το οριακό υγρό σταθεροποιημένο στρώμα προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.

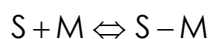
(γ) Μεταφορά μέσω των πόρων

Η προσροφημένη ουσία λόγω ενός συνδυασμού μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή κινείται μέσω των πόρων.

(δ) Ρόφηση

Σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Η προσρόφηση μίας διαλυτής ουσίας M σε μία επιφάνεια με θέσεις προσρόφησης S σε σταθερή θερμοκρασία μπορεί να προσομοιωθεί με την εξής αντίδραση (Νικολαΐδης, 2005):



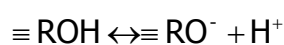
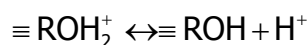
Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Πάνω σε αυτή την βάση, έχουν αναπτυχθεί διάφορα ισόθερμα, τα οποία στηρίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και συνεπώς προσομοιάζουν την διαδικασία της προσρόφησης διαφορετικά.

Η ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή είναι συνάρτηση τόσο των ιδιοτήτων της, όσο και της συγκέντρωσής της στο διάλυμα και της θερμοκρασίας (Metcalf and Eddy, 2003). Βασικό ρόλο στην προσρόφηση κατέχει η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος και η πολικότητα της προσροφηθείσας ουσίας. Η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή και της συγκέντρωσης της εναπομένουσας ουσίας στο διάλυμα, ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς εκφράζει τη σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση μιας ουσίας στην προσροφημένη φάση και στην υγρή φάση.

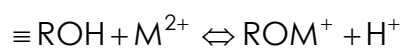
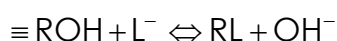
Έχουν προταθεί μέχρι σήμερα από τους ερευνητές διάφορα εμπειρικά μοντέλα προσρόφησης και τα πιο γνωστά είναι του Langmuir, Freundlich, BET και το μοντέλο της γραμμικής κατανομής. Τα εμπειρικά μοντέλα περιγράφουν την προσρόφηση σε σταθερό pH. Επίσης έχουν αναπτυχθεί μοντέλα όπου περιγράφουν τη διαδικασία της προσρόφησης σε μεταβλητό pH.

2.7.8.1 Προσρόφηση στην οργανική ύλη του εδάφους:

Το έδαφος στις περισσότερες περιπτώσεις καλύπτεται από τμήματα οργανικής ύλης, η οποία αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από τα οργανικά οξέα (χουμικά, φουλβικά οξέα). Όπως και τα οξείδια των μετάλλων, τα οργανικά οξέα ανάλογα με την κατάσταση της οξύτητας του υδατικού διαλύματος με το οποίο έρχονται σε επαφή, προσλαμβάνουν ή χάνουν υδρογόνα συμβάλλοντας έτσι στην επιφανειακή οξύτητα της οργανικής ύλης του εδάφους και των ιζημάτων, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Με την ίδια λογική, η οργανική ύλη του εδάφους προσροφάει ανιόντα και κατιόντα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



2.7.8.2 Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης

Έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης με πιο γνωστά το μοντέλο της Διάχυτης Στιβάδας (DLM), το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (CCM) και το μοντέλο της Τριπλής Στιβάδας (TLM) με τις τροποποιήσεις του. Οι διαφορές των μοντέλων αυτών εστιάζονται στην περιγραφή την ηλεκτρικής διπλής στιβάδας δηλαδή στον διαχωρισμό των ιόντων στις επιφάνειες ή στα στρώματα της προσρόφησης και σε διαφορές στις ηλεκτροστατικές Εξισώσεις και στις σχέσεις μεταξύ του επιφανειακού δυναμικού και του επιφανειακού φορτίου (Sparks, 1995).

Γενικά, τα παρακάτω κριτήρια είναι χαρακτηριστικά όλων των μοντέλων επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Dzombak and Morel, 1990, Langmuir, 1997):

- Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

- Οι αντιδράσεις της προσρόφησης περιγράφονται από τις Εξισώσεις του νόμου δράσης των μαζών, διορθωμένες για την ηλεκτροστατική επίδραση χρησιμοποιώντας την θεωρία την Ηλεκτρικής Διπλής Στοιβάδας.
- Το επιφανειακό φορτίο και το ηλεκτρικό δυναμικό προκύπτουν από την ίδια την αντίδραση της προσρόφησης (δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων).
- Η επίδραση του επιφανειακού φορτίου στην προσρόφηση μπορεί να ληφθεί υπόψη με την χρήση ενός συντελεστή διόρθωσης στις σταθερές του νόμου της μάζας για τις αντιδράσεις επιφανείας.

Η εφαρμογή των παραπάνω μοντέλων, στις περισσότερες περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί για την μοντελοποίηση της προσρόφησης πάνω σε αμιγή προσροφητικά μέσα, όπως για παράδειγμα προσρόφηση σε γκαιτίτη, ασβεστόλιθο (Zachara et al., 1991), οξείδια του σιδήρου (Dzombak and Morel, 1990) κ.α. με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επιπλέον, η προσρόφηση στις περισσότερες περιπτώσεις έχει εξεταστεί σε ένα συγκεκριμένο μέσο, ενώ λίγες μελέτες έχουν γίνει για συνδυασμό προσροφητικών μέσων. Σαν ένα τέτοιο συνδυασμό θα μπορούσε να εκλάβει κανείς τα φυσικά εδάφη, τα ιζήματα και εν γένει τους φυσικούς γεωλογικούς σχηματισμούς. Για παράδειγμα, στα ιζήματα, συνήθως, δημιουργούνται σύμπλοκα με το οργανικό υλικό, το αργιλικό υλικό, το ασβεστολιθικό, ταυτόχρονα με τα οξείδια του Fe και του Mn. Γίνεται κατανοητό, λοιπόν, ότι η προσομοίωση της προσρόφησης σε φυσικό ιζήμα, είναι μία διαδικασία εξαιρετικά πολυπαραμετρική.

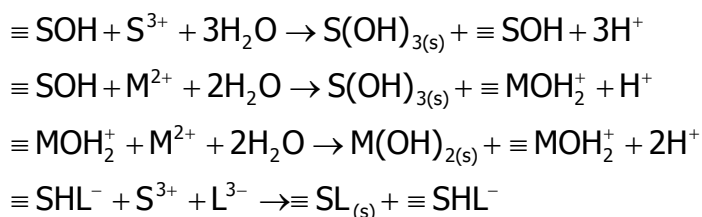
Για τη μοντελοποίηση της προσρόφησης σε φυσικό ιζήμα θα πρέπει καταρχάς να γνωρίζουμε την ορυκτολογική σύσταση του ιζήματος και τις συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών προσροφητών. Στην περίπτωση πολλαπλών προσροφητών, θα πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο κάποιος από αυτούς να παρουσιάζει επικρατούσα τάση προσρόφησης της προσροφούμενης ουσίας. Ακόμα και αν προσδιοριστεί το είδος και η συγκέντρωση των προσροφητών, πολύ μεγάλη σημασία έχει το ποσοστό της επιφάνειάς τους που εκτίθεται στην υδατική φάση, δηλαδή ουσιαστικά οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Σε περίπτωση που ένα είδος θέσεων προσρόφησης αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό των υπαρχόντων θέσεων, πιθανότατα να μπορεί η προσομοίωση της προσρόφησης να γίνει μόνο με αυτό. Επίσης είναι πολύ σημαντικό να είναι γνωστό το αν η προσροφούμενη ουσία βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από

την συγκέντρωση κορεσμού. Σε αυτήν την περίπτωση δεν μπορεί να εξεταστεί η προσρόφησή της, παρά μόνο για τις συγκεντρώσεις κάτω από το σημείο ισορροπίας.

2.7.8.3 Επιφανειακή κατακρήμνιση σε οξείδια μετάλλων:

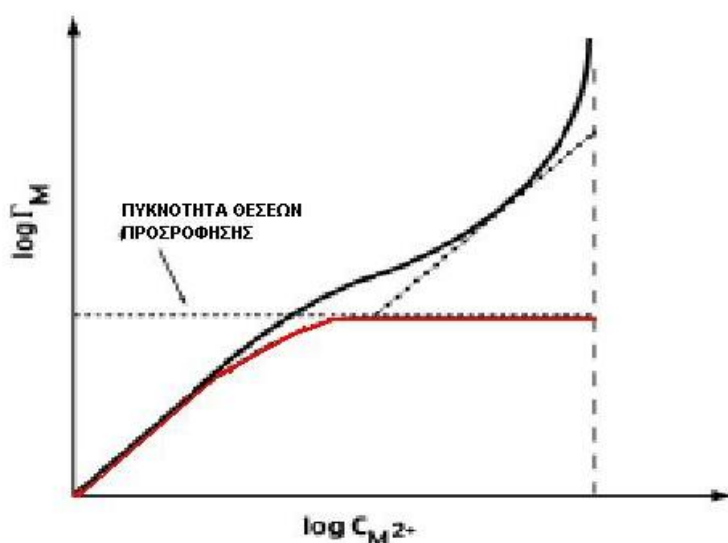
Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανιόντων και μετάλλων, όπου υπάρχει μεγάλη επιφανειακή κάλυψη, υπάρχει περίπτωση τα ιόντα αυτά να κατακρημνιστούν στην επιφάνεια των οξειδίων. Αυτό συμβαίνει με την αντίδραση των ιόντων του διαλύματος με τα ιόντα της επιφανείας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό κατακρημνίσεων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή σαν επιφανειακή κατακρήμνιση. Η επιφανειακή κατακρήμνιση δεν διαχωρίζεται εύκολα από την προσρόφηση. Η μοντελοποίησή της όμως είναι παρόμοια και συνοψίζεται στο μοντέλο της επιφανειακής κατακρήμνισης. Στην περίπτωση των μετάλλων η διαδικασία ακολουθεί τρία στάδια. Πρώτα έχουμε την κατακρήμνιση του οξειδίου στην επιφάνεια, μετά την προσρόφηση του μετάλλου στο στερεό και τέλος την κατακρήμνιση του προσροφημένου μετάλλου στην επιφάνεια (Νικολαΐδης, 2005).

Για την μοντελοποίηση της επιφανειακής κατακρήμνισης χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις (Νικολαΐδης, 2005, Farley et al., 1985, Dzombak and Morel, 1990):



Υπάρχει συνέχεια μεταξύ της επιφανειακής συμπλοκοποίησης (προσρόφησης) και της επιφανειακής κατακρήμνισης. Καθώς το κατιόν συμπλοκοποιείται στην επιφάνεια, δημιουργούνται καινούριες θέσεις συμπλοκοποίησης. Η επιφανειακή κατακρήμνιση μπορεί να γίνει αντιληπτή στα πειραματικά αποτελέσματα, καθώς η μορφή της ισόθερμης καμπύλης αποκλίνει σημαντικά από αυτήν που αντιστοιχεί σε καθαρή προσρόφηση. Συγκεκριμένα, αφού πληρωθούν τα σημεία προσρόφησης και αρχίσει η επιφανειακή κατακρήμνιση, παρατηρείται μία έντονη μείωση της

συγκέντρωσης, η οποία μεταφράζεται σε απότομη αύξηση της προσρόφησης. Στην πραγματικότητα, η φαινομενική αυτή αύξηση «προσρόφησης», αντιστοιχεί σε μείωση της συγκέντρωσης λόγω κατακρήμνισης. Στο Σχήμα 2.24 δίνονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης σε σταθερό pH, ανάλογα με τον μηχανισμό στον οποίο οφείλεται η μείωση της συγκέντρωσης στο διάλυμα. Ο κάθετος άξονας εκφράζει τη συγκέντρωση προσρόφησης, δηλαδή τη συγκέντρωση του προσροφημένου μετάλλου ανά mole προσροφητή ($r_M = \frac{[MOH_2^+] + [M(OH)_2(s)]}{TOTFe}$). Η κόκκινη συνεχής καμπύλη αφορά μόνο τον μηχανισμό της προσρόφησης Langmuir, ενώ η μαύρη συνεχής καμπύλη αναφέρεται στην προσρόφηση σε συνδυασμό με επιφανειακή κατακρήμνιση. Με την αύξηση του λόγου προσροφημένης ουσίας προς προσροφητή αυξάνεται και η συνεισφορά της κατακρήμνισης στην ολική «προσρόφηση». Για μεγάλη τιμή του λόγου αυτού, η επιφανειακή κατακρήμνιση δύναται να είναι ο κύριος μηχανισμός φαινομενικής προσρόφησης (Stumm, 1992).



Σχήμα 2.24. Ισόθερμες προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε οξείδια σιδήρου σε σταθερό pH (Zhu, 2002- τροποποιημένη).

2.7.8.4 Εκχύλιση

Η προσρόφηση είναι μία από τις σημαντικότερες διαδικασίες που επηρεάζουν την ποιότητα του υπόγειου νερού, γι' αυτό και η έρευνα περιστρέφεται γύρω από αυτήν σε τόσο μεγάλο βαθμό. Εξίσου όμως σημαντική είναι και η διαδικασία της εκχύλισης,

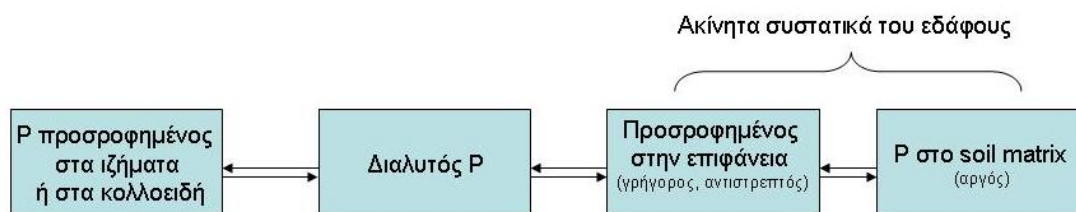
κυρίως για εδάφη και ιζήματα που είναι ήδη ρυπασμένα σε μεγάλο ποσοστό. Για την πρόβλεψη της τύχης και της μεταφοράς των ρύπων και για την ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών απορρύπανσης, απαιτούνται πληροφορίες που έχουν να κάνουν με την εκχύλιση, όπως ο ρυθμός και το ποσοστό εκχύλισης. Για παράδειγμα, αν από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύψει ότι ο ρύπος είναι ισχυρά προσδεδεμένος στο έδαφος/ίζημα και λαμβάνει χώρα ελάχιστη εκχύλιση, ή αν η διαδικασία της εκχύλισης είναι εξαιρετικά αργή, τότε ο κίνδυνος για το υπόγειο ή το επιφανειακό νερό να ρυπανθεί είναι ελάχιστος. Αντιθέτως, αν η εκχύλιση είναι ταχεία ή σε μεγάλο ποσοστό ο ρύπος κρίνεται ιδιαίτερα κινητικός και πιθανόν να δημιουργήσει πρόβλημα ρυπαίνοντας το υπόγειο νερό και το επιφανειακό νερό, από την άλλη πλευρά όμως καθιστά πιο εύκολη την απορρύπανσή του. Έχει παρατηρηθεί ότι η εκχύλιση είναι μια αρκετά πιο δύσκολη διαδικασία από την προσρόφηση, καθώς η προσρόφηση δεν είναι μια πλήρως αντιστρέψιμη αντίδραση. Δηλαδή, δεν μπορεί να εκχυλιστεί όλος ο όγκος το προσροφήματος, αλλά ένα ποσοστό του. Η αναντιστρεψιμότητα αυτή ονομάζεται υστέρηση (Sparks, 1995).

2.7.9 Προσρόφηση του φωσφόρου στο έδαφος

Η διαδικασία προσρόφησης του φωσφόρου θεωρείται περίπλοκη γιατί δύναται να θεωρηθεί ως ο συνδυασμός πολλών διεργασιών, συμπεριλαμβανομένου μιας γρήγορης (σχεδόν στιγμιαίας) αντιστρέψιμης διαδικασίας προσρόφησης και πολλών πιο αργών (χρονικά εξαρτώμενων) διαδικασιών, ορισμένες από τις οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την εναπόθεση του φωσφόρου στο εσωτερικό των σωματιδίων. Αυτή η πιο αργή διαδικασία έχει χαρακτηριστεί στη βιβλιογραφία ως «αργή προσρόφηση», «αργή αντίδραση», «εναπόθεση», «δέσμευση», «κατακρήμνιση» ή «διάχυση στερεής κατάστασης» (McGechan and Lewis, 2002). Η αργή προσρόφηση έχει σαν αποτέλεσμα να δεσμεύεται ο φώσφορος στο πλέγμα (matrix) του χώματος και ένα ποσοστό του να μην είναι πια διαθέσιμο (refractory P). Συνεπώς σε διαδοχικά πειράματα προσρόφησης (που διαρκούν μεγάλο χρονικό διάστημα) και εκχύλισης δεν συμπίπτουν οι καμπύλες και συνεπώς η αργή προσρόφηση κατά ένα ποσοστό της είναι μια μη αντιστρεπτή διεργασία. Η ποσότητα του προσροφημένου υλικού που είναι διαθέσιμο για τη γρήγορη εκχύλιση από την επιφάνεια των θέσεων

προσρόφησης επηρεάζεται από το βαθμό στον οποίο η αργή προσρόφηση έχει προχωρήσει.

Ο φώσφορος που περιέχεται στο έδαφος, μπορεί να θεωρηθεί ότι περιέχεται σε ένα αριθμό «δεξαμενών» (pools), που περιλαμβάνουν διαλυτό ανόργανο φώσφορο, ανόργανο φώσφορο προσροφημένο στις επιφανειακές θέσεις, ανόργανο φώσφορο προσροφημένο ή εναποθετημένο από πολλές αργές, χρονικά εξαρτώμενες διαδικασίες και μεγάλη ποσότητα οργανικού φωσφόρου (συμπεριλαμβανομένου του κατακρημνισθέντος φωσφόρου). Η ποσότητα του φωσφόρου σε κάθε «δεξαμενή» (pool), σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή, εξαρτάται από την πρακτική χρήσης των λιπασμάτων (δηλαδή τον τρόπο με τον οποίο έγινε η χρήση των φωσφορικών λιπασμάτων σε προηγούμενα χρονικά διαστήματα), καθώς και από τον χρόνο που έχει περάσει από την τελευταία εφαρμογή. Ο όρος «διαθέσιμος φώσφορος» (labile P) χρησιμοποιείται συχνά για να αναπαραστήσει τον κινητό φώσφορο, ο οποίος είναι διαθέσιμος (ή στιγμιαία γίνεται διαθέσιμος από αντιδράσεις οι οποίες έχουν γρήγορη κινητική) σαν θρεπτικό για την ανάπτυξη των φυτών. «Διαθέσιμος φώσφορος» θεωρείται ο διαλυτός P καθώς επίσης και ο P που έχει προσροφηθεί στις επιφανειακές θέσεις (sites), αλλά όχι η μορφή του P, που έχει αποθηκευτεί λόγω της αργής προσροφητικής διαδικασίας. Επίσης, η ρυθμιστική ικανότητα χρησιμοποιείται συχνά σαν μία ένδειξη της ποσότητας του P, που είναι προσροφημένη στις επιφανειακές θέσεις και η οποία θα εκχυλιστεί στιγμιαία όταν θα συμβεί αραίωση, αλλά σε αυτήν δε συμπεριλαμβάνεται ο P που έχει προσροφηθεί με την αργή διαδικασία της προσρόφησης (McGeachan and Lewis, 2002). Συνοπτικά οι μορφές του ανόργανου φωσφόρου που συναντιόνται στα εδάφη απεικονίζονται στο Σχήμα 2.25.



Σχήμα 2.25. Απλοποιημένη σχηματική διάταξη των κύριων ανόργανων μορφών του φωσφόρου στο έδαφος.

Όσον αφορά στην προσρόφηση του P σε ασβεστολιθικά εδάφη διακρίνεται το γρήγορο στάδιο της προσρόφησης και το αργό της κατακρήμνισης με τον ταυτόχρονο σχηματισμό ενώσεων CaHPO_4 και $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2$. Επίσης η ένωση CaHPO_4 μετασχηματίζεται με υδρόλυση στην $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2$, η οποία με τη σειρά της δύναται να μετασχηματιστεί σε CaHPO_4 και στην πολύ σταθερή μορφή του υδροξυαπατίτη $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Η επιφανειακή κάλυψη του ασβεστόλιθου, ακόμα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις P δεν ξεπερνά το 5% (Wandruszka R., 2006).

Συγκρίνοντας τα αργιλικά όξινα εδάφη με τα αλκαλικά ασβεστολιθικά όπου και στα δυο φώσφορος έχει συσσωρευθεί είτε λόγω λιπασμάτων είτε λόγω παιδογένεσης³ έχει βρεθεί ότι τα ασβεστολιθικά εδάφη περιέχουν λιγότερο φώσφορο. Στα ασβεστολιθικά επικρατούν ενώσεις Ca-φωσφορικών ενώ στα όξινα Al- ή/και Fe-φωσφορικών. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο διαθέσιμος στα φυτά P είναι πολύ μεγαλύτερος σε όξινα εδάφη παρά σε αλκαλικά ασβεστολιθικής σύστασης (Wandruszka R., 2006).

Παράγοντες που επηρεάζουν την έκταση της προσρόφησης: Ο βαθμός στον οποίο το έδαφος προσροφά το P εξαρτάται από την ορυκτολογική του σύστασή (αργιλικής ή ασβεστολιθικής). Τείνει να είναι υψηλός σε εδάφη με υψηλά ποσοστά λεπτόκοκκων σωματιδίων (επομένως μεγάλη ειδική επιφάνεια), όπως η άργιλος. Η κοπριά (ή το διάλυμα αργίλου) που προστίθενται στο έδαφος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο καθώς και σε κολλοειδή σωματίδια, πάνω στα οποία ο φώσφορος προσροφάται. Τα κολλοειδή αυτά, με το όργανο του εδάφους, παρέχουν επιπρόσθετες θέσεις προσρόφησης. Τα αργιλικά εδάφη που περιέχουν υψηλά ποσοστά οξειδίων του σιδήρου (Fe) ή αργιλίου (Al), έχουν υψηλή ρυθμιστική ικανότητα (buffering capacity). Ένας άλλος σημαντικός περιβαλλοντικός παράγοντας είναι το pH (Borrow, 1984), που έχει πολύ μεγάλη επιρροή στους μηχανισμούς ιοντισμού της προσρόφησης. Αυτό έχει σαν συνέπεια η ισόθερμη προσρόφησης του φωσφόρου στα αλκαλικά ασβεστολιθικά εδάφη να διαφέρει από αυτή των περισσότερων όξινων εδαφών. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία.

Ισόθερμες γρήγορης και αργής προσρόφησης: Για να μοντελοποιηθεί η διαδικασία της γρήγορης προσρόφησης, χρησιμοποιείται κυρίως η ισόθερμη του Langmuir και

³ Διαδικασία δημιουργίας εδαφών

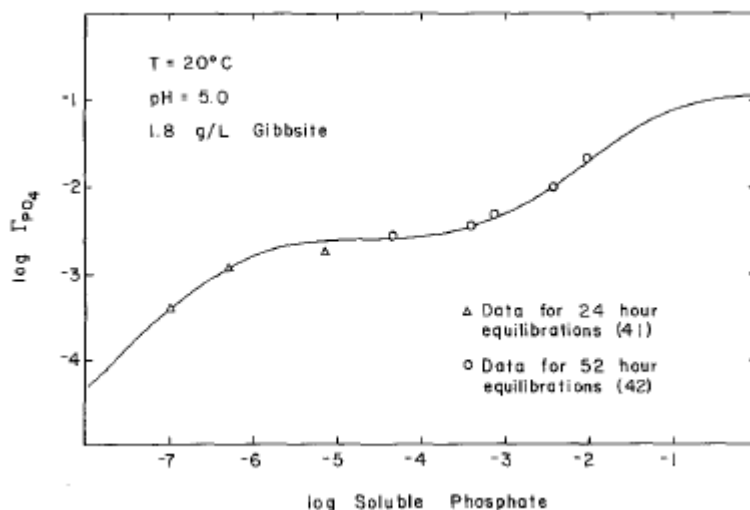
του Freundlich. Και οι δύο ισόθερμες παρουσιάζουν μειονεκτήματα στη χρήση τους και συνήθως ικανοποιούν τα πειραματικά αποτελέσματα μόνο για ένα συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων και για αυτό το λόγο έχουν προταθεί πολλές τροποποιήσεις τους. Για να μοντελοποιηθεί η διαδικασία της αργής προσρόφησης προτάθηκε να προστεθεί ένας χρονικά εξαρτώμενος όρος στις Εξισώσεις των ισόθερμων (McGechan and Lewis, 2002). Ενώ γενικά η προσρόφηση και η κατακρήμνιση του φωσφόρου έχει μοντελοποιηθεί με τα μοντέλα επιφανειακής κατακρήμνισης.

2.7.10 Επιφανειακή κατακρήμνιση φωσφόρου σε οξείδια μετάλλων

Το μοντέλο επιφανειακής κατακρήμνισης μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την προσρόφηση του φωσφόρου σε οξείδια μετάλλων (Farley et al., 1985). Στον Πίνακα 2.6 δίνονται οι αντιδράσεις που περιγράφουν την προσρόφηση των φωσφορικών ανιόντων στα υδροξείδια του αργιλίου. Συγκρίνοντας εργαστηριακά δεδομένα προσρόφησης του φωσφόρου πάνω σε γυψίτη (Σχήμα 2.26) και τα αποτελέσματα του μοντέλου επιφανειακής κατακρήμνισης του φωσφόρου προκύπτει ότι το μοντέλο δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Βέβαια το μοντέλο επιφανειακής κατακρήμνισης δοκιμάστηκε σε πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα προσροφητικό μέσο.

Πίνακας 2.6. Αντιδράσεις επιφανειακής κατακρήμνισης του φωσφόρου σε υδροξείδια του αργιλίου

$\equiv AlOH^0 + PO_4^{3-} + 3H^+ \xrightleftharpoons{K_{ads}} \equiv AlH_2PO_4^0 + H_2O$	Προσρόφησης των PO_4^{3-} (K_{ads})
$\equiv AlOH^0 + Al^{3+} + 3H_2O \xrightleftharpoons{1/K_{spAl}} \equiv Al(OH)_3(s) + 3H^+$	Κατακρήμνισης $\equiv Al(OH)_3(s)$ ($1/K_{spAl}$)
$\equiv AlH_2PO_4^0 + Al^{3+} + PO_4^{3-} \xrightleftharpoons{1/K_{spAlPO_4}} \equiv AlPO_4(s) + \equiv AlH_2PO_4^0$	Κατακρήμνισης $AlPO_4(s)$ ($1/K_{spAlPO_4}$)



Σχήμα 2.26. Ισόθερμη του μοντέλου επιφανειακής κατακρήμνισης για την προσρόφηση του φωσφόρου πάνω σε γυνίτη.

2.7.11 Προσρόφηση σε οργανικό υλικό

Τόσο η κοπριά όσο και τα υπολείμματα των φυτών (litter) και η φυσική οργανική ύλη (χουμικά) έχουν σημαντική επίδραση στην κατακράτηση του P. Η κοπριά των ζώων επηρεάζει την προσρόφηση και κατακρήμνιση του P αλλά και η ίδια περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις. Οι χουμικές ενώσεις δεν θεωρούνται μεγάλες πηγές P, παρόλο που επηρεάζουν τους μηχανισμούς μεταφοράς του (Wandruszka R., 2006). Στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ολικού φωσφόρου σε λίπασμα που προέρχεται από τυροκομείο, πτηνοτροφείο και χοιροτροφείο και τα ποσοστά ανόργανου και οργανικού P.

Πίνακας 2.7. Συγκεντρώσεις φωσφόρου σε λίπασμα από τυροκομείο, πτηνοτροφείο, χοιροτροφείο (έχει ληφθεί από Wandruszka R., 2006).

	Λίπασμα τυροκομείου	Κοπριά πτηνοτροφείου	Κοπριά χοιροτροφείου
Ολικός P (mg/kg)	3,990	28,650	32,950
% IP	63	84	91
% OP	25	14	8
% residual P	12	2	1
%P που εκχυλίζεται λόγω βροχής*	58	21	15

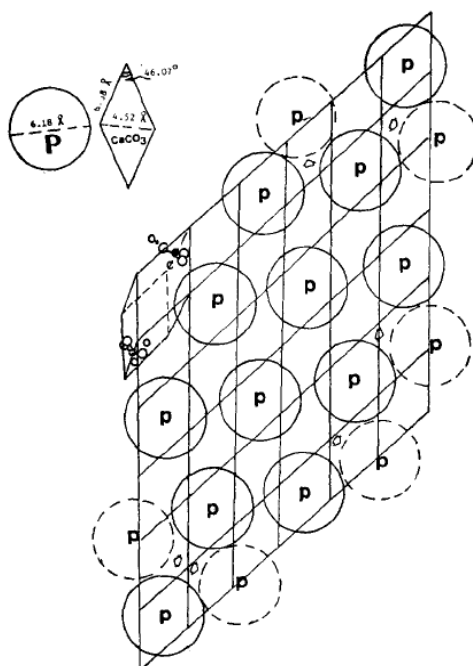
* 5 διαδοχικές βροχοπτώσεις έντασης 70 mm/min και διάρκειας 30 min.

Παρόλο που υπάρχουν ενδείξεις ότι η μεταφορά του ανόργανου P σχετίζεται με τη μεταφορά των οργανικών κολλοειδών (κυρίως σε κοπριά/slurry αλλά επίσης σε αυτά που παράγονται από υπολείμματα φυτών ή από την οργανική ύλη του εδάφους), δεν έχει πλήρως κατανοηθεί ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται η προσρόφηση του P. Ο μηχανισμός ιοντικής προσρόφησης πάνω σε οξείδια των μετάλλων, δεν φαίνεται να έχει εφαρμογή στην οργανική ύλη, εφ'όσον τα ανιόντα των φωσφορικών δεν μπορούν να προσκολληθούν σε οργανικά κολλοειδή, λόγω του ότι έχουν και αυτά αρνητικό φορτίο. Η «γεφύρωση των κατιόντων» (bridging) περιλαμβάνει και άλλα συστατικά και φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο. Από μελέτες της διαδικασίας «γεφύρωσης» στην προσρόφηση των ορθοφωσφορικών σε χουμικά σύμπλοκα σιδήρου, παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση του βαθμού της προσρόφησης του P που συνδεόταν με την ποσότητα του προϋπάρχοντος σιδήρου (Wang and Tzou, 1995).

2.7.12 Προσρόφηση φωσφορικών σε ασβεστολιθικά ιζήματα

Γενικά, η προσρόφηση των φωσφορικών έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές και για πολλά διαφορετικής σύστασης εδάφη. Λίγες βιβλιογραφικές αναφορές υπάρχουν σχετικά με την προσρόφηση των φωσφορικών πάνω σε αμιγή ασβεστολιθικό υλικό και για ασβεστολιθικής προέλευσης φυσικά ιζήματα δεν υπάρχουν καθόλου. Θεωρείται ότι η προσρόφηση των ανιόντων και των κατιόντων πάνω σε ασβεστολιθικά ιζήματα, γίνεται με επιφανειακή ανταλλαγή μεταξύ των ειδών που βρίσκονται στην υδατική φάση και των ιόντων Ca^{2+} και CO_3^{2-} του εδάφους. Σύμφωνα με τους Wang and Tzou (1995), υπάρχει μία μέγιστη τιμή φωσφόρου που μπορεί να προσροφηθεί από τα ασβεστολιθικά ιζήματα και αυτή είναι 26 mgkg^{-1} και βρίσκεται μέσα στο διάστημα μέγιστων τιμών προσρόφησης ($18.2\text{-}72 \text{ mgkg}^{-1}$) που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Η ειδική επιφάνεια του ασβεστολίθου (BET method) υπολογίστηκε ίση με $0.60 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$, ενώ η επιφάνεια που καλύπτεται από φωσφορικά ιόντα είναι ίση με $0.15 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$ (θεωρώντας μια επιφάνεια 30 \AA^2 ανά ιόν φωσφορικών). Αυτό σημαίνει ότι μόνο 25% της επιφάνειας των ασβεστολίθων καλύπτεται από ανιόντα φωσφόρου. Από θεωρητικούς υπολογισμούς προέκυψε ότι η συγκέντρωση των φωσφορικών στην επιφάνεια του ασβεστολίθου θα έπρεπε να είναι 103 mgkg^{-1} ενώ στην πραγματικότητα ήταν 26 mgkg^{-1} . Η αδυναμία κάλυψης όλης της

επιφάνειας, μπορεί να οφείλεται σε απωθητικές δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων φωσφορικών της επιφάνειας. Η διάμετρος των φωσφορικών (θεωρώντας σφαιρικό σχήμα) είναι 6.18 \AA , η οποία είναι μεγαλύτερη της διαγώνιας απόστασης του ασβεστολιθικού κελιού (4.52 \AA) (Σχήμα 2.27). Αυτό το απλό γεωμετρικό μοντέλο διευκρινίζει γιατί μόνο το 1/4 της επιφάνειας του ασβεστολιθικού ιζήματος προσροφάει τα ανιόντα του φωσφόρου (Wang and Tzou, 1995).



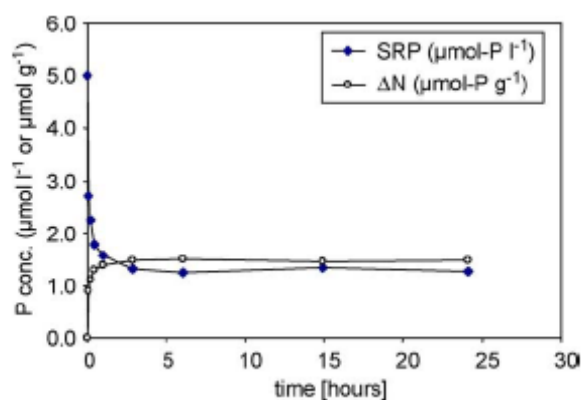
Σχήμα 2.27. Μοντέλο προσροφημένου P πάνω σε ασβεστολιθική επιφάνεια (Wang and Tzou, 1995).

2.7.13 Κινητικά πειράματα προσρόφησης και εκχύλισης DIP σε ιζήματα

Κινητικά πειράματα της προσρόφησης (uptake) και εκχύλισης DIP από τα ιζήματα έδειξαν ότι πρόκειται για πάρα πολύ γρήγορη διεργασία όταν υπάρχει πλήρης ανάμιξη νερού και ιζήματος. Ένα παράδειγμα καμπύλης της κινητικής της ρόφησης DIP από τα ιζήματα φαίνεται στο Σχήμα 2.28. Τυπικά, η μεταφορά DIP ανάμεσα στο ίζημα και στο νερό συμβαίνει σε λιγότερο από μια ώρα (Jarvie H.P. et al., 2005). Πρέπει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός προσρόφησης ή εκχύλισης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των ιζημάτων (ασβεστολιθικά ή όχι), την ορυκτολογική σύσταση

και κυρίως τις συγκεντρώσεις οξειδίων αργιλίου, σιδήρου που προσφέρουν ενεργές θέσεις προσρόφησης, το pH κ.α.

Παλιότερες έρευνες προσρόφησης και εκρόφησης του φωσφόρου οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης δε συμπίπτουν γιατί η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε 2 στάδια (γρήγορη και αργή) και ότι η αργή προσρόφηση δεν είναι μια πλήρως αντιστρεπτή διεργασία. Η αργή προσρόφηση συμβαίνει με διάχυση στο στρώμα του προσροφητή και με ακόλουθη κατακρήμνιση ή εναπόθεση P κάτω από την επιφάνειά του. Η επιφάνεια προσρόφησης αποτελείται κυρίως από οξείδια σιδήρου και αργιλίου σε όξινα εδάφη και ανθρακικό ασβέστιο σε ασβεστολιθικά εδάφη όπου οι διεργασίες της προσρόφησης και της εκχύλισης διαφέρουν αισθητά σε σχέση με τα όξινα εδάφη. Οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich και οι τροποποιήσεις τους έχουν χρησιμοποιηθεί για να περιγράψουν την προσρόφηση του φωσφόρου στα εδάφη και τα ιζήματα, ενώ υπάρχει και ένα κενό στις Εξισώσεις που οφείλεται στην αργή προσρόφηση.



Σχήμα 2.28. Παράδειγμα υπολογισμού του ρυθμού λήψης (ΔN) και εκχύλισης DIP από το ιζήμα από κινητικό πείραμα (Jarvie H.P. et al., 2005).

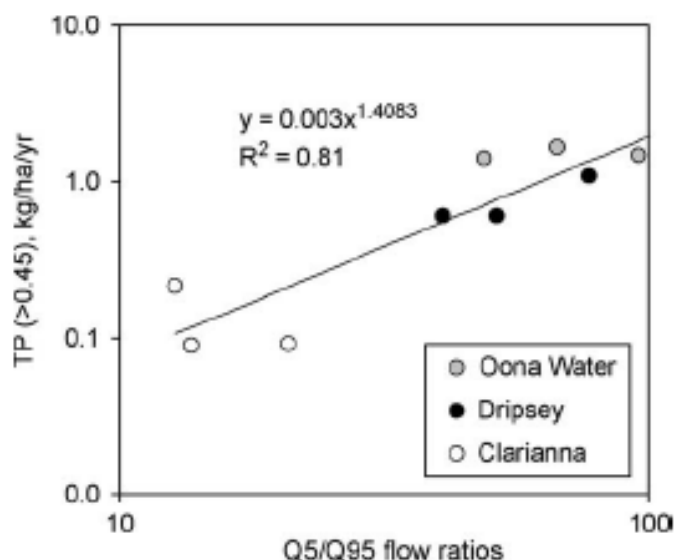
2.7.14 Μεταφορά φωσφόρου με τα ιζήματα και με τα κολλοειδή σωματίδια

Ένα μεγάλο ποσοστό του φωσφόρου μεταφέρεται μέσω των ιζημάτων. Κύρια αιτία δημιουργίας ιζημάτων είναι η διάβρωση και αποσάθρωση των εδαφών που προκαλείται μέσω της βροχής. Η ορμητικότητα (flashiness) (ο χειμαρρώδης

χαρακτήρας) ενός ποτάμιου συστήματος εξαρτάται από την τοπογραφία, τις χρήσεις γης, τη διαπερατότητα των εδαφών, το αποστραγγιστικό σύστημα που σε συνδυασμό δημιουργούν πάρα πολύ γρήγορα μονοπάτια ροής μέσα στη λεκάνη απορροής. Αυτά τα γρήγορα μονοπάτια ροής ευθύνονται για τη μεγάλη διάβρωση ακόμα και σε χαμηλής βλάστησης περιοχές και κυρίως σε περιοχές όπου η διαπερατότητά τους είναι πολύ χαμηλή. Ένας εύκολος τρόπος υπολογισμού του χειμαρώδους χαρακτήρα ενός συστήματος είναι με το λόγο Q5:Q95 (Jordan et al., 2005). Q5 είναι η τιμή της παροχής που αναφέρεται στο 5% και Q95 στο 95%. Στο Σχήμα 2.29 απεικονίζεται ο λόγος Q5:Q95 των υπολεκανών 3 ποταμών σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση σωματιδιακού φώσφορου (Particulate phosphorous, PP) στα τμήματα αυτά των ποταμών. Από το Σχήμα 2.29 είναι εμφανές ότι η επιφανειακή απορροή είναι καθοριστικός παράγοντας μεταφοράς του σωματιδιακού φωσφόρου (PP), δηλαδή μεγάλες τιμές του λόγου αντιστοιχούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις PP. Πρέπει να σημειωθεί ότι με την επιφανειακή απορροή μεταφέρεται φώσφορος που προέρχεται από τη συνδυαστική δράση της διάβρωσης των ιζημάτων και της διεργασίας εκχύλισης του φωσφόρου από τα εδάφη. Αν τα εδάφη παρουσιάζουν μεγάλη δυνατότητα συγκράτησης του φωσφόρου (εκχυλίζεται από αυτά πολύ μικρό ποσοστό φωσφόρου) τότε ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς του φωσφόρου είναι η διάβρωση λόγω επιφανειακής απορροής. Πρέπει να σημειωθεί ότι όταν αυτά τα ιζήματα φθάσουν στο ποτάμι τότε λόγω του ότι η συγκέντρωση διαλυτού φωσφόρου στο νερό είναι συνήθως κατά πολύ μικρότερη από αυτή στο ίζημα αρχίζει η εκχύλιση φωσφόρου από το ίζημα προς τη στήλη του νερού. Επιπλέον μικροβιακές διεργασίες των ιζημάτων μετασχηματίζουν τα οξείδια Al και Fe σε ενώσεις που δε μπορούν πλέον να συγκρατήσουν τον προσροφημένο P. Αλλά και οργανικός P εκχειλίζεται λόγω μικροβιακών διεργασιών και εκρόφησης (McGechan and Lewis, 2002).

Συμβαίνει επιπλέον σημαντική εισροή του P στους υδάτινους αποδέκτες μέσω της κίνησης σωματιδίων εδάφους (κυρίως κολλοειδών σωματιδίων) με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια, πάνω στα οποία είναι προσκολλημένος ο P. Συνεπώς τα κινούμενα κολλοειδή σωματίδια, αντιπροσωπεύουν την τέταρτη φάση του κύκλου, μαζί με το διαλυτό P, τον προσροφημένο P στα στατικά σωματίδια του εδάφους και τον προσροφημένο P στα ιζήματα. Τα κολλοειδή μπορούν να παραχθούν από την αποκόλληση σωματιδίων χώματος από το στατικό εδαφικό σώμα. Η αποκόλληση αυτή συμβαίνει περισσότερο από την επίδραση της βροχόπτωσης στην επιφάνεια του

εδάφους, παρά από την κίνηση του νερού (scouring) στους επιφανειακούς πόρους του εδάφους (Wang and Tzou, 1995).



Σχήμα 2.29. Στατιστικά παροχής όπου χρησιμοποιείται ο λόγος υψηλών μη συνήθεις παροχών Q5 σε σχέση με χαμηλές συνήθεις παροχές Q95 σε διάφορες υπολεκάνες και συσχετίζεται με τη συγκέντρωση σωματιδιακού φωσφόρου (PP) (Jordan et al., 2005).

2.7.15 Εκροή του διαλυτού P από τα εδάφη

Για την εφαρμογή της Οδηγίας Πλαίσιο για το νερό (2000/60/EK) σε επίπεδο λεκάνης απορροής είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των φορτίων (fluxes) του φωσφόρου που προέρχονται από τις διαφορετικές χρήσεις γης και εισέρχονται μέσα στους επιφανειακούς αποδέκτες. Γενικά υπάρχουν στη βιβλιογραφία αναρίθμητες αναφορές και μεθοδολογίες για τον υπολογισμό των φορτίων του P που σχετίζονται με τις χρήσεις γης, το κλίμα, της σημειακές και διάχυτες πηγές ρύπανσης, τη γεωλογία, τις κλίσεις, τις αγροτικές πρακτικές κ.α. σε πάρα πολλές λεκάνες απορροής του κόσμου. Σε γενικές γραμμές οι μεθοδολογίες διαφοροποιούνται κυρίως ως προς την κλίμακα. Άλλες εφαρμόζονται σε εργαστηριακή κλίμακα, άλλα σε σημειακές θέσεις στο πεδίο, άλλες σε κλίμακα κλάδου ποταμού (reach) και τέλος σε κλίμακα λεκάνης απορροής.

Από τότε που ο Dillon και Kirchner (1975) πρότειναν Εξισώσεις για τον υπολογισμό των φορτίων P από διαφορετικές κατηγορίες γεωλογίας και χρήσεων γης έχουν γίνει πολλές προσπάθειες από ερευνητές να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση του κλίματος της γεωλογίας, των χρήσεων γης κ.α. με την εκροή P. Έχουν προταθεί διάφορα εμπειρικά μοντέλα για τον υπολογισμό των φορτίων του P (Πίνακας 2.8). Τα περισσότερα αναφέρονται σε κλίμακα μικρής λεκάνης απορροής (10-100 km²) και περιέχουν κάποια μεταβλητή που σχετίζεται με τις πιέσεις γενικά από τις καλλιεργητικές δραστηριότητες. Πολύ λίγα από τα μοντέλα συμπεριλαμβάνουν παραμέτρους που αναφέρονται απευθείας σε καλλιεργητικές πρακτικές, όπως τη χρήση φυσικών (κοπριές ζώων) ή χημικών λιπασμάτων ή το είδος των καλλιεργειών. Συνεπώς τα μοντέλα αυτά δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την οργάνωση διαχειριστικών σχεδίων μείωσης του P από τη λεκάνη απορροής, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη λήψη πιο γενικών αποφάσεων όπως τη μείωση κάποιων χρήσεων γης και σε λεκάνες που δε διαθέτουν όργανα καταγραφής των ρύπων (ungauged basins). Είναι αυτονόητο ότι η χρήση των εμπειρικών μοντέλων απαιτεί για την περιοχή που εφαρμόζεται βαθμονόμηση και επαλήθευση των παραμέτρων.

Επίσης μια πολύ ενδιαφέρουσα προσέγγιση υπολογισμού των φορτίων του P είναι το export coefficient model (Johnes, 1996). Το μοντέλο αυτό δίνει τη δυνατότητα μετάβασης σε μεγαλύτερη κλίμακα με τον υπολογισμό των φορτίων των θρεπτικών που απορρέουν από διάφορες σημειακές και μη πηγές είτε με πειράματα στο πεδίο, είτε από βιβλιογραφικές πηγές (Andersen et al., 2005).

Πίνακας 2.8. Σύνοψη των εμπειρικών μοντέλων υπολογισμού των ετήσιων φορτίων του P (kg P ha⁻¹) ή της ετήσιας συγκέντρωσης του P σαν συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων σε επίπεδο λεκάνης απορροής (Andersen et al., 2005).

Χώρα Εφαρμογής Μοντέλου	Εμπειρικό μοντέλο
Αν. Τέξας, USA	$T_{TP}=18.121(P)^{0.57}(Comp)^{-1.74}$
Καλιφόρνια, USA	$C_{TP}=12+933.3(HD)$
Φιλανδία	$T_{TP}=0.95+0.014AL$
Κεντρική Πολωνία	$\log(T_{PP})=0.35\log(AL)-1.14$
Νότια Πολωνία	$\log(T_{TP})=3.59\log(AL)-7.55$

Πίνακας 2.8 Σύνοψη των εμπειρικών μοντέλων.... (Συνέχεια)

Σουδία	$T_{TP}=0.12+0.0083AL$
Εσθονία	$T_{TP}=0.12+0.025AL$
Δανία	$\ln(T_{TP})=a+1.09\ln(R)+1.2(AL)-0.268$
Λάτβια	$T_{TP}=1.76+11.85\log(AL+1)$
Νορβηγία	$T_{TP}=-0.45+0.07(S_{AL})+0.001(SS)+0.13(O)$
Ευρωπαϊκές μικρές – λεκάνες απορροής	$n(T_{TP})=-$ $2.96+0.0156(AL)+0.0024(R)+0.0145(CA)$
Ποτάμι Φινλανδία	$C_{TP}=3.49AL+149$

TP - ολικός φώσφορος, PP - σωματιδιακός φώσφορος, P – μέση τιμή λίπανσης της λεκάνης με φώσφορο υπό μορφή λιπασμάτων ή κοπριάς (kg P/ha), Comp – ο λόγος της περιμέτρου της λεκάνης δια την επιφάνεια επί 0.282, HD – ποσοστό επιφάνειας που έχει διαταραχθεί (%), AL – ποσοστό αγροτικής γης (%), R - συντελεστής επιφανειακής απορροής (mm), S_{AL} – μέση συγκέντρωση του εδάφους σε P (mg/100g εδάφους), SS – εκροή αιωρούμενων στερεών (kg/ha), O – ποσοστό οργανικών εδαφών (%).

2.7.16 Μοντελοποίηση της προσρόφησης του P σε αλκαλικά, ασβεστολιθικά εδάφη

Το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model - CCM) έχει χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση της διαδικασίας προσρόφησης του P σε εδάφη (Goldberg and Sposito, 1984, Hinedi et al., 1992, Manning and Goldberg, 1996).

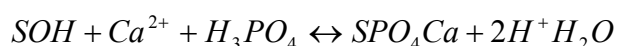
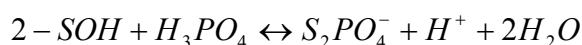
Το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- Θεωρεί ότι η προσρόφηση βασίζεται στο μηχανισμό της ανταλλαγής υποκαταστάτη,
- Θεωρεί ότι όλα τα σύμπλοκα επιφανείας που σχηματίζονται είναι εσωτερικής σφαίρας,
- Θεωρεί ότι η διεπιφάνεια στερεού και υγρού αποτελείται από μία στιβάδα.
- Θεωρεί ότι οι συντελεστές ενεργότητας των διαφόρων ιόντων του διαλύματος σε κατάσταση ισορροπίας, προσδιορίζονται από ένα σταθερό ιοντικό μέσο, τα ιόντα του οποίου δεν σχηματίζουν σύμπλοκα

με τα υπόλοιπα ιόντα που συνυπάρχουν στο διάλυμα (Νικολαΐδης, 2004).

Λόγω του ότι ο φώσφορος προσροφάται σε οξείδια του αργιλίου και σχηματίζει σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, δύναται να μοντελοποιηθεί με το CCM, γιατί αυτό βασίζεται στη θεώρηση της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Τα ιόντα του φωσφόρου αντικαθιστούν τα προσροφημένα μόρια του νερού, των δισανθρακικών ιόντων και των υδροξυλίων στην επιφάνεια του ασβεστολίθου. Το CCM θεωρεί ότι τα ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό (potential determining ions) είναι το H^+ και OH^- , ενώ τα επιπλέον ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό για την προσρόφηση σε ασβεστόλιθο είναι τα ιόντα Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Έχει παρατηρηθεί ότι η προσρόφηση των ανιόντων του φωσφόρου πάνω στην επιφάνεια του ασβεστολίθου στρέφει το Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Zero Point of Charge - ZPC) σε πιο όξινες τιμές.

Οι Hinedi et al. (1992) μοντελοποίησαν την προσρόφηση του P πάνω στο $CaCO_3$ με τη χρήση του μοντέλου CCM. Για χάριν απλοποίησης έλαβαν υπόψη την προσρόφηση μόνο πάνω στο $CaCO_3$, και δεν έλαβαν υπόψη την προσρόφηση στα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου. Οι αντιδράσεις που έλαβαν υπόψη για την προσρόφηση του P πάνω στο $CaCO_3$ είναι



Όπου το SOH συμβολίζει 1 mole υδροξυλίου που έχει συνδεθεί με ένα ιόν Ca^{2+} στο ορυκτό του ανθρακικό ασβεστίου. Οι παραπάνω αντιδράσεις μπορούν να εκφραστούν από τις σταθερές ισορροπίας (intrinsic):

$$K_p^2(\text{int}) = \frac{[S_2PO_4^-][H^+]}{[SOH]^2[H_3PO_4]} \times \exp(-F\Psi / RT) \quad (2.32)$$

$$K_p^1(\text{int}) = \frac{[SPO_4Ca][H^+]^2}{[SOH][Ca][H_3PO_4]} \quad (2.33)$$

Όπου F είναι η σταθερά Faraday, Ψ το επιφανειακό δυναμικό, R η σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Τα [] υποδηλώνουν συγκέντρωση σε mol L^{-1} . Η Εξίσωση ισορροπίας μάζας για το SOH δίνει

$$[SOH]_T = [SOH] + [S_2PO_4^-] + [SPO_4Ca]$$

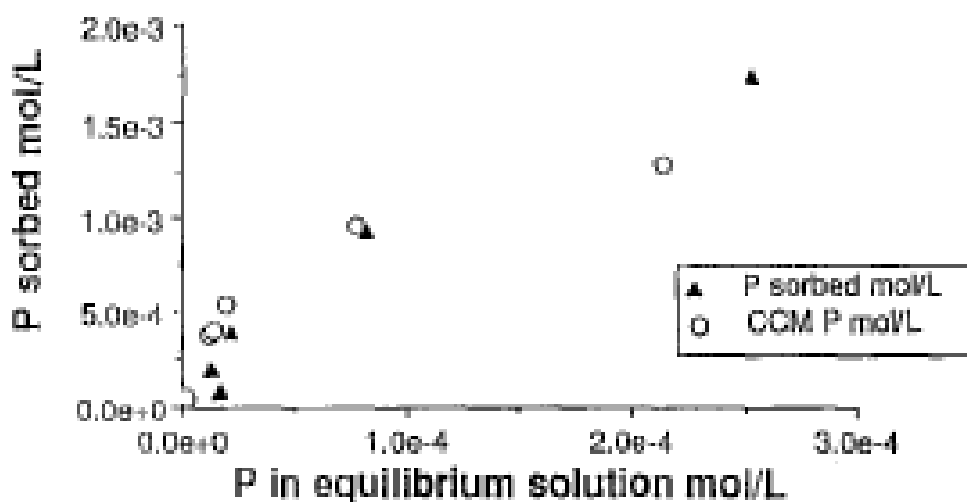
και η Εξίσωση για το επιφανειακό φορτίο σ σε mol L^{-1}

$$\sigma = -[\text{S}_2\text{PO}_4^-],$$

όπου το επιφανειακό φορτίο δίνεται από την Εξίσωση

$$\sigma = \frac{CSa}{F} \Psi \quad (2.34)$$

όπου C είναι η πυκνότητα χωρητικής ικανότητας της επιφάνειας (F m^{-2}), S η ειδική επιφάνεια του προσροφητή ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), a η πυκνότητα του αιωρήματος του ασβεστολίθου (g liter^{-1}) και Ψ το επιφανειακό δυναμικό. Η τιμή της παραμέτρου C δεν προσδιορίζεται πειραματικά αλλά αποτελεί μία παράμετρο βαθμονόμησης του μοντέλου. Με τη χρήση του προγράμματος FITEQL προέκυψε πολύ καλή σύγκλιση εργαστηριακών αποτελεσμάτων και προσομοιώσεων του μοντέλου (Σχήμα 2.30) (Hinedi et al., 1992).



Σχήμα 2.30. Προσρόφηση φωσφόρου πάνω σε ανθρακικό ασβέστιο με τη χρήση του μοντέλου Σταθερής Χωρητικότητας (Hinedi et al., 1992).

3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ –ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

3.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα γεωγραφικά, κλιματικά, γεωμορφολογικά και υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής μελέτης, που είναι η λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθη. Ορίζεται η λεκάνη με βάση τον υδροκρίτη και δίνονται τα κύρια χαρακτηριστικά της (γεωλογία, κλίσεις, χρήσεις γης, ανθρωπογενείς πιέσεις), που παίζουν καθοριστικό ρόλο στον υπολογισμό των περιβαλλοντικών πιέσεων και των φορτίων. Τέλος, λαμβάνει χώρα η τυπολογική ταξινόμηση της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού με βάση το συνδυασμό των τύπων υψομέτρου – κλίσης - γεωλογίας και επιφάνειας της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού.

3.2 Γεωγραφική θέση και διοικητική υπαγωγή

Η λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθη βρίσκεται στο βορειοδυτικό τμήμα της Πελοποννήσου και πιο συγκεκριμένα στο Νομό Αχαΐας, η οποία αποτελείται από τις επαρχίες Πατρών, Αιγιαλείας και Καλαβρύτων και διαιρείται σε 21 Δήμους και 2 Κοινότητες. Πρωτεύουσα του νομού είναι η πόλη της Πάτρας. Η Αχαΐα έχει έκταση 3.271 km², της οποίας ποσοστό 60% αυτής της έκτασης χαρακτηρίζεται ως ορεινό. Ο πληθυσμός του νομού ανέρχεται σε 327.316 κατοίκους, σύμφωνα με την απογραφή του 2001 της Ε.Σ.Υ.Ε. (<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>). Ο Νομός Αχαΐας διοικητικά ανήκει στην Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας μαζί με τους νομούς Αιτωλοακαρνανίας και Ηλείας και συνορεύει ανατολικά με το Νομό Κορινθίας, νότια με το Νομό Αρκαδίας, δυτικά με το Νομό Ηλείας και βρέχεται από τον Πατραϊκό κόλπο και στα βόρεια του έχει τον Κορινθιακό κόλπο (Σχήμα 3.1).

Η πρωτεύουσα του Νομού η Πάτρα, η αρχαία πόλη του μυθικού Πατρέα, είναι το λιμάνι που συνδέει την Ελλάδα με τη Δυτική Ευρώπη και ξεχωρίζει για την αρχιτεκτονική και τη ρυμοτομία της. Η πλούσια ιστορική και πολιτιστική κληρονομιά

της Πάτρας, καθώς και ο γεμάτος ζωντάνια σύγχρονος ρυθμός ζωής της, της δίνουν έναν ξεχωριστό χαρακτήρα.

Τα όρια της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθη σχεδόν ταυτίζονται με τα όρια του Δήμου Ακράτας (Σχήμα 3.2). Σύμφωνα με δημογραφικά στοιχεία του 2001, ο πληθυσμός στην υδρολογική λεκάνη του ποταμού Κράθη ανέρχεται σε 7056 κατοίκους, που αντιστοιχεί σε μια πυκνότητα κατοίκων $47/\text{km}^2$ και συνεπώς η λεκάνη αυτή είναι αραιοκατοικημένη (<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>).

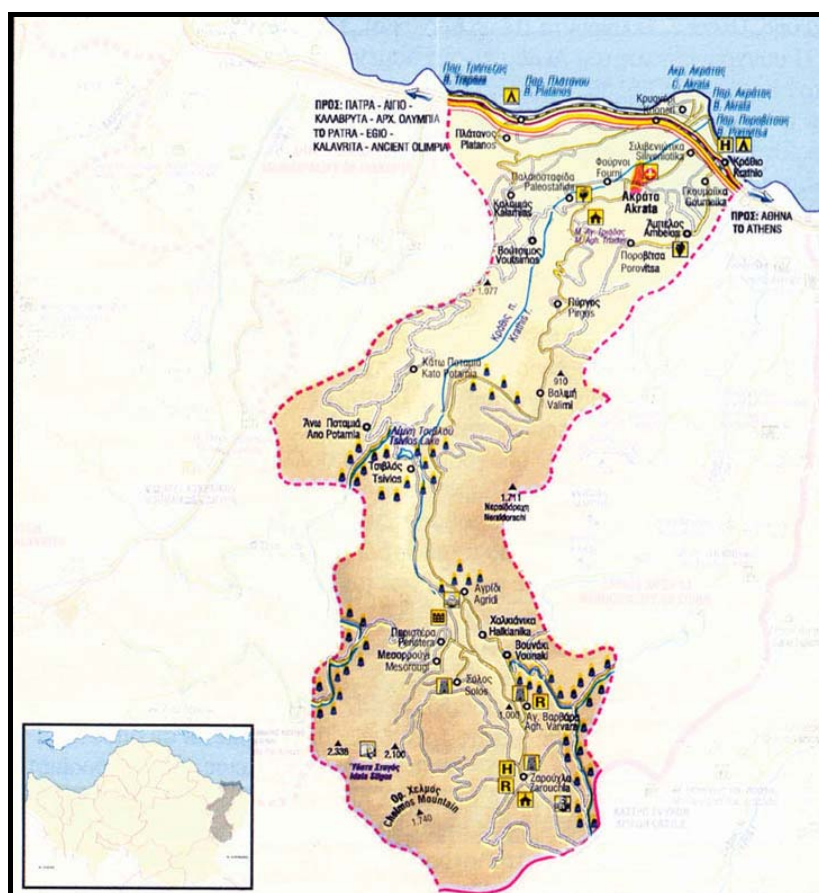


Σχήμα 3.1. Νομός Αχαΐας (<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>).

Ο ποταμός Κράθης πηγάζει από το Όρος Χελμός ή Αροάνια και ρέει από την κοιλάδα των Υδάτων της Στυγός (<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>). Η ονομασία Κράθης (Κράθης-Κράτα-Ακράτα) κατά τον περιηγητή Στράβωνα, προέρχεται από το Κίρνασθαι (αναμειγνύω, ενώνω), γιατί πράγματι είναι ένωση – κράμα δύο κυρίως ποτάμιων βραχιόνων που πηγάζουν από διαφορετικά σημεία της οροσειράς του Χελμού και σμίγουν στα σύνορα Χαλκιανίκων- Περιστεράς. Στον ποταμό Κράθη συμβάλλουν δύο παραπόταμοι: ο ποταμός Ασωπός και ο ποταμός Παραπόταμος (Σχήμα 3.3).

Οι πηγές του Κράθης ποταμού βρίσκονται σε υψόμετρο περίπου 1500 m στο Όρος Χελμός. Το συνολικό υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού Κράθης (κυρίως ποτάμι, παραπόταμοι και χείμαρροι) έχει μήκος 80 km, ενώ οι παραπόταμοι Ασωπός και

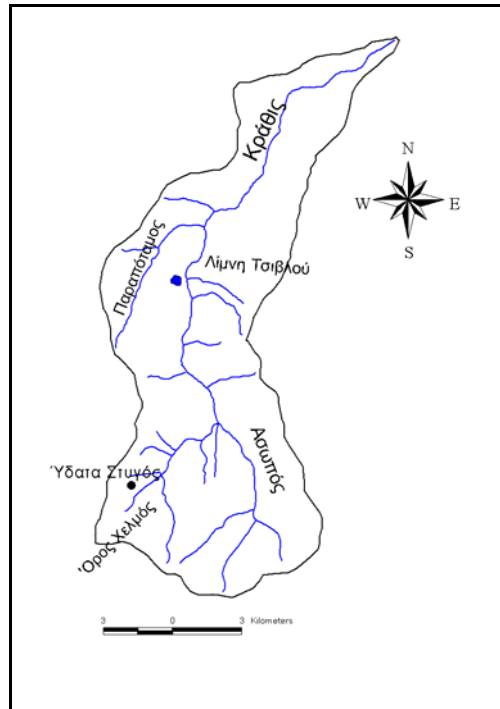
Παραπόταμος έχουν μήκος 10.4 Km και 9 Km αντίστοιχα. Η έκταση της λεκάνης απορροής του ποταμού είναι 149 km² (Σχήμα 3.3). Ο ποταμός Κράθης ακολουθώντας διεύθυνση N-B έως ΝΔ-ΒΑ εκβάλλει στον Κορινθιακό κόλπο, ανατολικά του Διακοφτού, σχηματίζοντας ένα απaráμμιλης ομορφιάς φαράγγι (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.2. Κύριοι δρόμοι και οικισμοί Δήμου Ακράτας
(<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>).

Σημαντική, επίσης, είναι η λίμνη Τσιβλού (Σχήμα 3.5), η οποία βρίσκεται 50m πάνω από τον ποταμό Κράθη (περίπου 720m υψόμετρο) και διοικητικά υπάγεται στην Κοινότητα Πλατάνου. Η επιφάνεια της λίμνης είναι αρκετά μικρή (επιφάνεια μόλις 200 στρέμματα), αλλά έχει μεγάλο βάθος (ως και 83 m). Η λίμνη δημιουργήθηκε το 1913 από μια μεγάλη κατολίσθηση. Ακόμη και σήμερα, τα κλαδιά από τα πανύψηλα πλατάνια του βυθισμένου χωριού προεξέχουν από τα νερά και μαρτυρούν το παρελθόν της. Η λίμνη πήρε το όνομά της από τον οικισμό του Τσιβλού που κατάπιε, αλλά λόγω της καταστροφής που προκάλεσε η επίσημη ονομασία της είναι Μαυρολίμνη. Οι ντόπιοι λένε, πως αν βουτήξει κάποιος (το βάθος της υπολογίζεται

σε 78-83 μέτρα) θα δει τα παλιά σπίτια και την πέτρινη βρύση του οικισμού, που έχει ταφεί για πάντα κάτω από τα όμορφα νερά της. Η λίμνη Τσιβλού δεν επικοινωνεί υδρολογικά με τον ποταμό Κράθη και ουσιαστικά είναι ο αποδέκτης των νερών που συγκεντρώνονται τα νερά από το λιώσιμο του χιονιού στις γύρω πλαγιές του Χελμού, τα οποία συνθέτουν την κοιλάδα της Νώνακρης. Γύρω της τα παραδοσιακά Κλουκινοχώρια δημιουργούν μια εικαστική σύνθεση σπάνιας φυσικής ομορφιάς.



Σχήμα 3.3. Λεκάνη απορροής ποταμού Κράθη.



Σχήμα 3.4. Φαράγγι ποταμού Κράθη (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).



Σχήμα 3.5. Λίμνη Τσιβλού.

3.3 Περιοχές σε καθεστώς προστασίας

Σύμφωνα με το έργο οικοτόπων «NATURA 2000» το όρος Χελμός και τα Ύδατα της Στυγός είναι προστατευόμενες περιοχές (Κωδικός περιοχής GR2320002). Το όρος Χελμός βρίσκεται στη Βόρεια Πελοπόννησο, με υψηλότερη κορυφή, την «Ψηλή Κορφή» που έχει υψόμετρο 2355 m (Σχήμα 3.6) (<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>). Τα κύρια χαρακτηριστικά του φυσικού τοπίου περιλαμβάνουν δάση του μέσο- και υπέρ- Μεσογειακού ορόφου βλάστησης κεφαλληνιακής ελάτης και μαύρης πεύκης, απόκρημνους ασβεστολιθικούς βράχους (Πίνακας 3.1) (N.E.A., 2001). Στο όρο Χελμός συναντάται η λίμνη Μαυρολίμνη παγετωνικής προέλευσης που αποτελεί τη μοναδική αλπική λίμνη της Πελοποννήσου και η εντυπωσιακή χαράδρα της Στύγας (Ύδατα Στυγός), που αποτελείται από τις απόκρημνες ορθοπλαγιές του Χελμού και σχετίζεται με μια μικρή υγρή σπηλιά και το γνωστό καταρράκτη στη βάση της (Σχήμα 3.7). Στον Πίνακα 3.1 περιγράφονται οι τύποι οικοτόπων με τους κωδικούς τους, που απαντώνται στο όρος Χελμός και στα ύδατα της Στυγός. Το καθεστώς προστασίας σε εθνικό και περιφερειακό επίπεδο αφορά το καταφύγιο θηραμάτων.

Οι αρχαίοι Έλληνες πίστευαν πως η πηγή Στύγα συνδεόταν με μία αντίστοιχη υποχθόνια πηγή, που τα νερά κυλούσαν γύρω από τον Τάρταρο, χώρα του Άδη, όπου βασανίζονταν οι κακοί μετά το θάνατό τους. Πλήθος αρχαίων και νέων Ελληνικών παραδόσεων έχουν συνδέσει τα ύδατα της Στυγός με το «Αθάνατο Νερό» (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).



Σχήμα 3.6. Ψηλή κορφή του όρους Χελμός
(<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>)

Πίνακας 3.1. Τύποι οικοτόπων που απαντώνται στο όρος Χελμός και στα ύδατα
Στυγός (Ν.Ε.Α., 2001)

ΟΝΟΜΑ ΤΟΠΟΥ	ΘΕΣΗ ΤΟΠΟΥ	ΕΚΤΑΣΗ ΤΟΠΟΥ (ha)	ΤΥΠΟΙ ΟΙΚΟΤΟΠΩΝ (στην παρένθεση δίνεται ο κωδικός του οικοτόπου σύμφωνα με τη NATURA 2000)
Όρος Χελμός και Ύδατα Στυγός (GR 2320002)	Γ.Μ. 22° 12' Γ.Π. 37° 58'	17653	<p>Ορεινά και Ορο-μεσογειακά χέρσα εδάφη με ακανθώδεις θάμνους (4090)</p> <p>Διαπλάσεις αρκεύθων (Υψηλοί θαμνώνες με <i>Juniperus oxycedrus</i>) (5211)</p> <p>Φρύγανα με αστοιβή (<i>Sarcopoterium spinosum</i>) (5420)</p> <p>Σκληρόφυλλοι θαμνώνες και δάση με <i>Quercus coccifera</i> (πουρνάρι) και <i>Quercus ilex</i> (αριά) που βόσκονται (υποβαθμισμένοι θαμνώνες και δάση) (6310)</p> <p>Ευμεσογειακά ασβεστολιθικά απόκρημνα βράχια της Ελλάδας (8216)</p> <p>Νοτιο-Ελληνικά ορεινά απόκρημνα βράχια (8218)</p> <p>Λιθώνες της Βαλκανικής χερσονήσου (8140)</p> <p>Δάση φυλλοβόλων δρυών (<i>Quercus frainetto</i>)(9280)</p> <p>Δάση αριάς (<i>Quercus ilex</i>) (9340)</p> <p>Δάση μαύρης πεύκης (<i>Pinus nigra ssp. Pallasiana</i>) (9536)</p> <p>Δάση ανατολικής πλατάνου (<i>Platanion orientalis</i>) (92CO)</p> <p>Πευκοδάση με Μεσογειακά είδη πεύκων: <i>Pinus halepensis</i> (9540)</p>



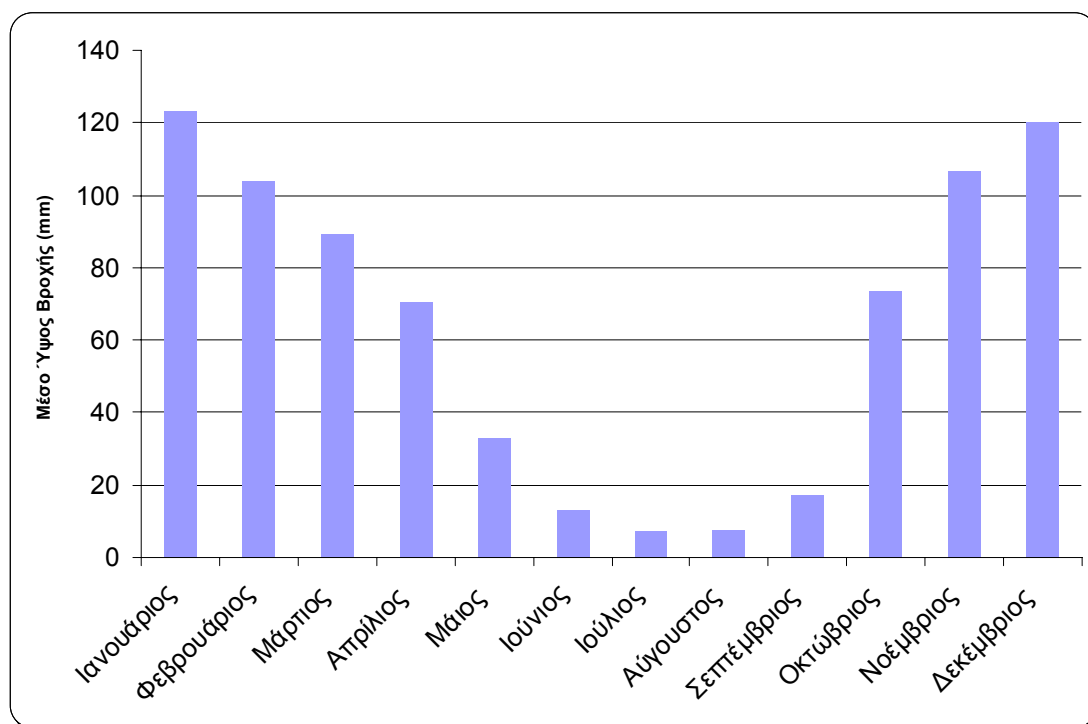
Σχήμα 3.7. Καταρράκτης Υδάτων Στυγός

3.4 Κλιματικά χαρακτηριστικά

Το κλίμα της περιοχής χαρακτηρίζεται ως ηπειρωτικό ξηροθερμικό, το δε μέσο ετήσιο ύψος βροχής κυμαίνεται από 700-900 mm. Πιο συγκεκριμένα, το μέσο ετήσιο ύψος βροχής στην παράκτια ζώνη είναι της τάξης των 600 mm, αυξάνει προς το νότο και φτάνει τα 800-900 mm, ενώ στην ορεινή περιοχή της Ζαρούχλας ξεπερνά τα 1000 mm (Βουδούρης, 1995). Σύμφωνα με τα βροχομετρικά δεδομένα της περιόδου 1963-2004 του σταθμού της Ακράτας του ΥΠΕΧΩΔΕ, υπολογίστηκε ότι η μέση ετήσια βροχόπτωση ανέρχεται σε 766 mm. Στο Σχήμα 3.8 απεικονίζονται τα μέσα μηνιαία ύψη βροχής για το ανώτερο χρονικό διάστημα. Από το Σχήμα αυτό προκύπτει ότι το 90% των μέσων μηνιαίων κατακρημνισμάτων λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος Οκτωβρίου – Απριλίου.

Όσον αφορά στην ποιότητα των βροχοπτώσεων το 70 με 75% της σύστασης της υγρής εναπόθεσης αποτελείται από ιόντα θαλάσσιας προέλευσης (Κουβαράκης, 2002). Όσον αφορά στην ξηρή εναπόθεση, από μελέτη που έγινε για την ανατολική Μεσόγειο, προέκυψε ότι τα θεϊκά ιόντα είναι το κυρίαρχο ανιόν, ενώ τα ιόντα του ασβεστίου και της αμμωνίας είναι τα κυρίαρχα κατιόντα (Κουβαράκης, 2002). Ο λόγος διαλυτού ανόργανου αζώτου προς διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIN:DIP) στην ατμόσφαιρα είναι 260 έως 300. Δηλαδή ο φώσφορος, που εναποτίθεται από την ατμοσφαιρική οδό είναι 300 φορές λιγότερος από το άζωτο. Ο λόγος αυτός θα μπορούσε να δικαιολογήσει το μεγάλο λόγο N:P που παρατηρείται στη θάλασσα της

Μεσογείου. Συμπερασματικά, η ατμοσφαιρική οδός προμηθεύει τη θάλασσα με τις απαιτούμενες ποσότητες σε άζωτο, αλλά όχι με τις απαιτούμενες σε φώσφορο. Η έλλειψη ικανών ποσοτήτων φωσφόρου στην ατμόσφαιρα οδηγεί σε έλλειψη φωσφόρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Μεσογείου. Η έλλειψη αυτή, κάνει το φώσφορο ισχυρό θρεπτικό ρυθμιστή αποδίδοντας του την αιτία της ύπαρξης του ολιγοτροφικού χαρακτήρα της περιοχής (Κουβαράκης, 2002).



Σχήμα 3.8. Μέσο μηνιαίο ύψος βροχής του σταθμού Ακράτας για τη χρονική περίοδο 1963-2004.

Γενικά, το κλίμα της περιοχής κατατάσσεται στα ηπειρωτικά ξηροθερμικά με υγρούς χειμώνες και σχετικά ξηρά καλοκαίρια. Η επικράτηση των υψηλών θερμοκρασιών του καλοκαιριού κατά την τελευταία δεκαετία και η επιμήκυνση της ξηράς περιόδου έχουν αυξήσει τις απαιτήσεις των καλλιεργειών σε αρδευτικό νερό. Επίσης, η σύσταση της βροχής λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων σε φωσφορικά ιόντα (Κουβαράκης, 2002) δεν αποτελεί παράγοντα ενίσχυσης του ευτροφισμού, τόσο του κορινθιακού κόλπου, όσο και της εξεταζόμενης λεκάνης απορροής.

3.5 Γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά

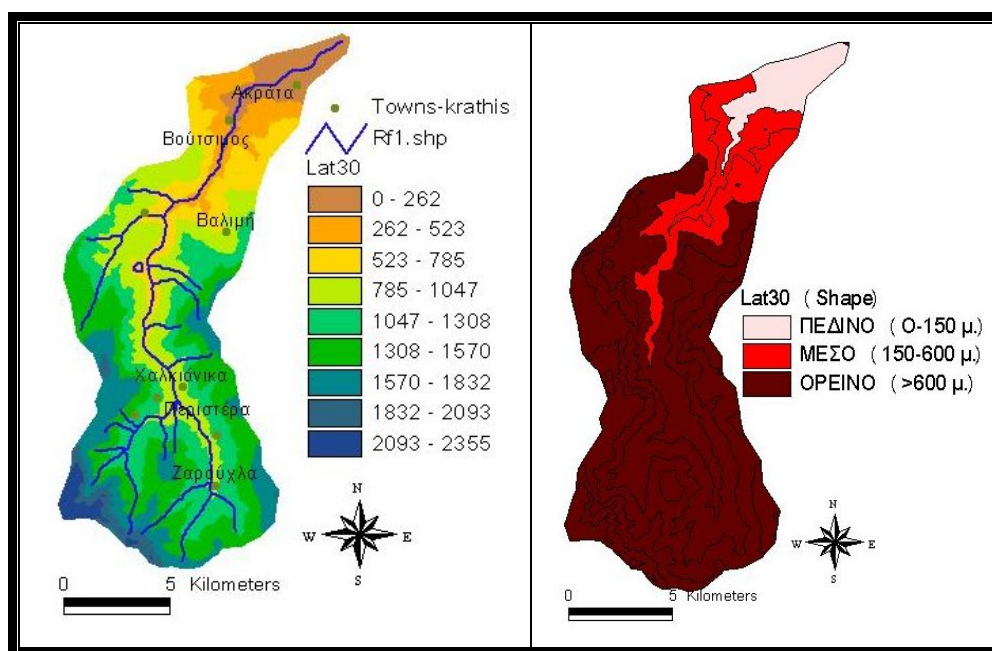
3.5.1 Μορφολογικά χαρακτηριστικά

Το εδαφικό ανάγλυφο της περιοχής μελέτης είναι κατά κύριο λόγο ορεινό στο ανώτερο τμήμα της, με μεγάλες κλίσεις που καλύπτεται από πλούσια δασική βλάστηση και βοσκότοπους (Σχήμα 3.9). Στο νότιο τμήμα της λεκάνης, λίγα χιλιόμετρα πριν τις εκβολές του Κράθης στον Κορινθιακό κόλπο, το υψόμετρο είναι μικρότερο (<600 m) (Σχήμα 3.10) ενώ οι κλίσεις δεν είναι τόσο έντονες επιτρέποντας την ανάπτυξη καλλιεργειών, την οικιστική και τουριστική ανάπτυξη. Το μέσο υψόμετρο της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθης ανέρχεται σε 1112 m και η μέση κλίση αυτής σε 22.4%. Το ποτάμι ρέει μέσα σε ένα βαθύ φαράγγι με πολυάριθμες μικρές πεδιάδες. Το κύριο όρος, το οποίο βρίσκεται μέσα στην περιοχή μελέτης, είναι το όρος Χελμός με υψόμετρο 2347 m. Γενικά, οι ορεινοί σχηματισμοί (>600 m) διαμορφώνονται με απότομες πλαγιές που καταλαμβάνουν 74% της επιφάνειας της λεκάνης και συνορεύουν με μικρότερης έκτασης περιοχές με πιο ήπια κλίση (150-600 m υψόμετρο) που καταλαμβάνουν 19% της επιφάνειας της λεκάνης, καταλήγουν δε σε περιοχές πεδινές με επίπεδο ανάγλυφο (0-150 m) (7% της επιφάνειας), τις οποίες διασχίζουν τα ποτάμια Ασωπός και Κράθης (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.9. Ανώτερο τμήμα της λεκάνης απορροής του Κράθης ποταμού

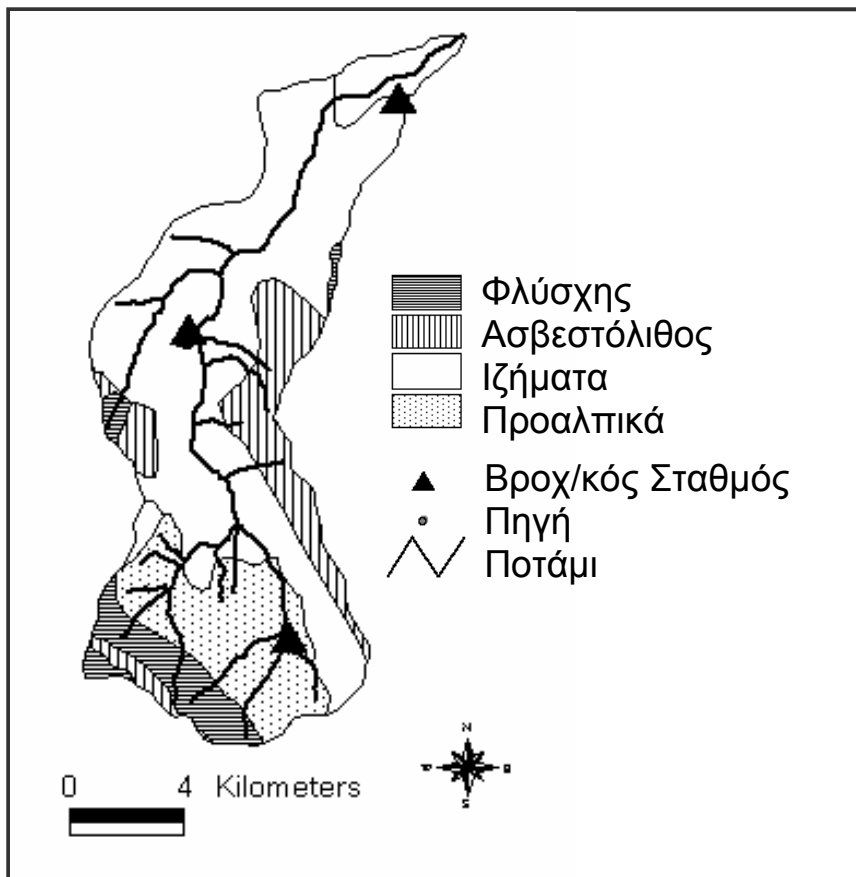
Το σχήμα της λεκάνης απορροής επηρεάζει το χρόνο συγκέντρωσης της απορροής και κατά συνέπεια το μέγεθος της παροχής που καταγράφεται στις εκβολές. Ο δείκτης Cravelius που χαρακτηρίζει το σχήμα της λεκάνης απορροής ισούται με την περίμετρο της λεκάνης προς την περίμετρο κύκλου ίσου εμβαδού με τη λεκάνη και για την εξεταζόμενη περιοχή υπολογίστηκε ίσο με 1.6 (1 ισχύει για κυκλική λεκάνη).



Σχήμα 3.10. Ψηφιακό υψομετρικό ανάγλυφο λεκάνης απορροής Κράθη (αριστερά) και σχήμα ταξινόμησης υψομέτρου λεκάνης απορροής (δεξιά).

3.5.2 Γεωλογική δομή – Τεκτονική - Σεισμικότητα

Η λεκάνη απορροής καλύπτεται από 60% νεογενή και τεταρτογενή ιζήματα, 14% από ασβεστολιθικά πετρώματα, 8% φλύσχη και 18% από προαλπικά πετρώματα (Σχήμα 3.11). Στην ευρύτερη περιοχή κυριαρχούν δύο γεωτεκτονικές ενότητες, της Ωλονού - Πίνδου και της Γαβρόβου – Τρίπολης. Η έντονη διάβρωση των ορεινών όγκων είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία του φαραγγιού του ποταμού Κράθη και το σχηματισμό τυπικών εδαφών, που εμφανίζονται στην περιοχή της Ακράτας και στον Αφορεσμένο κάμπο, δηλαδή στο βόρειο τμήμα της λεκάνης.



Σχήμα 3.11. Γεωλογικό υπόβαθρο της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθης.

Ο κάτω ρους του ποταμού διασχίζει μια σχεδόν οριζόντια περιοχή (μέση κλίση περίπου 25% και στις εκβολές περίπου 7%). Στις εκβολές λόγω της μικρής κλίσης παρατηρείται εναπόθεση μεγάλων συγκεντρώσεων φερτών υλικών κατά την υγρή περίοδο και ιδιαίτερα κατά τα πρώτα ακραία επεισόδια βροχής, όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του Σχήματος 3.12. Το δελταϊκό σύστημα του ποταμού Κράθης λειτουργούσε μέχρι πρόσφατα με συνεχή πρόσχωση (Γεωργίου κ.α, 1997), αλλά η λειτουργία εγκατάστασης παραγωγής τσιμέντου και αδρανών διατάραξε το φυσικό μηχανισμό της πρόσχωσης (Σχήμα 3.13). Τα ιζήματα είναι: αργλική ιλύς με αμμοχάλικα, ογκόλιθοι, λιθάρια και κροκαλοπαγή (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).



Σχήμα 3.12. Ο ποταμός Κράθης το Μάρτιο του 2003 όπου είναι εμφανής (α) η καταστροφική επίδραση της πλημμύρας και (β) η διάβρωση των φερτών υλικών κοντά στις εκβολές του ποταμού.



Σχήμα 3.13. Εγκατάσταση εκμετάλλευσης των δελταϊκών προσχώσεων του Κράθης.

3.6 Υδρολογικά και Υδρογεωλογικά Χαρακτηριστικά

Η δημιουργία του Κορινθιακού κόλπου έλαβε χώρα κατά το Πλειο-Πλειστόκαινο από την έντονη σεισμικότητα της περιοχής. Έχει παρατηρηθεί η ανοδική κίνηση του Βόρειου τμήματος της Πελοποννήσου. Γενικότερα η περιοχή της βόρειας Πελοποννήσου χαρακτηρίζεται από ενεργά ρήγματα διεύθυνσης Α-Δ (Ghisetti and Vezzani, 2004). Η ενότητα Γαβρόβου - Τρίπολης είναι προϊόν ιζηματογένεσης

ανάμεσα στις δύο θαλάσσιες αύλακες, της Ιόνιας και της Πίνδου. Λόγω έντονου τεκτονισμού και ανάπτυξης ρηγμάτων διακόπηκε η ιζηματογένεση και εμφανίστηκαν βωξίτες κατά τόπους, ενώ στη συνέχεια, αποτέθηκε φλύσχης στα ανώτερα στρώματα. Στο κατώτερο - μέσο Ολιγόκαινο, συνέβη έντονος τεκτονισμός της ζώνης της Τρίπολης με αποτέλεσμα την ορογένεση και την ώθηση των σχηματισμών προς τα δυτικά - νοτιοδυτικά. Τότε έλαβε χώρα και η επώθηση του Πινδικού καλύμματος. Σαν αποτέλεσμα του ορογενετικού μηχανισμού και της επώθησης της ζώνης της Πίνδου πάνω στη ζώνη της Τρίπολης στην περιοχή μελέτης η ενότητα Τρίπολης εμφανίζεται σε τεκτονικά παράθυρα (N.E.A., 2001).

Η ενότητα Ωλονού - Πίνδου που είναι επίσης προϊόν ιζηματογένεσης σε μία βαθειά θάλασσα, αποτελείται από ιζήματα, πυριτικά ή ανθρακικά και στρώματα φλύσχη. Οι εναλλαγές και το είδος λιθολογίας των σχηματισμών προσέδωσαν στην ενότητα μεγάλη πλαστικότητα και συνεπώς, ευκολία πτύχωσης. Η ενότητα πτυχώθηκε και αναδύθηκε στο Μέσο Ηώκαινο μέχρι το μέσο Μειόκαινο. Οι τεκτονικές γραμμές με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ αποδίδονται στην Αλπική ορογένεση. Γραμμές με διεύθυνση Α-Δ και ΒΑ-ΝΔ είναι πρόσφατες (N.E.A., 2001).

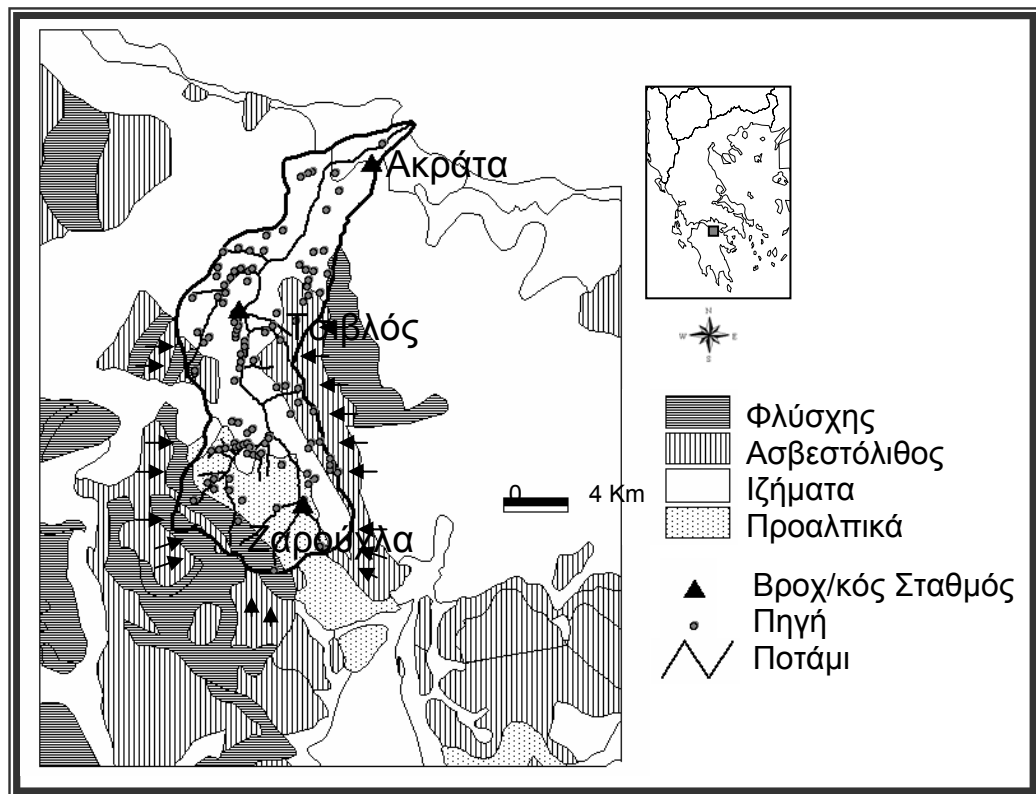
Η ευρύτερη γεωγραφική περιοχή της περιοχής μελέτης χαρακτηρίζεται από πυκνή και ισχυρή σεισμική δραστηριότητα. Πρόσφατος είναι ο σεισμός του Αιγίου, το 1995 όπως και το 1861 (ρήγμα Αιγίου). Στην αρχαιότητα (373 π.Χ.) καταγράφηκε η καταστροφή της Ελίκης εξαιτίας του σεισμού και του επακολουθήσαντος παλιρροϊκού κύματος (κύματα βαρύτητας-τσουνάμι) (N.E.A., 2001).

Ο Κράθης πηγάζει από το Όρος Χελμός με τους δύο κύριους παραποτάμους του, δηλαδή τον Κράθη και τον Ασωπό. Στην περιοχή της Ποταμιάς εμφανίζεται και ένας ακόμα παραπόταμος, που ενώνεται με τον Κράθη και ο οποίος ονομάζεται Παραπόταμος. Πολυάριθμες πηγές (καταμετρημένες 111) βρίσκονται κατά μήκος της τεκτονικής επιφάνειας μεταξύ των ασβεστόλιθων της Πίνδου και της φλύσξης της Τρίπολης, που τροφοδοτούν με νερό τον ποταμό Κράθη. Ο Κράθης είναι ένα τυπικό μικρό ελληνικό ποτάμι-χείμαρρος, το οποίο παρουσιάζει ικανοποιητική ποσότητα νερού κατά τους χειμερινούς μήνες και τα τελευταία 5-6 km πριν τις εκβολές συνήθως ξεραίνονται κατά τους θερινούς μήνες. Συνεπώς, είναι διαλείπουσας ροής.

Στα κατάντη παρουσιάζει έντονη υπόγεια υδροφορία, η οποία χρησιμοποιείται για άρδευση και ύδρευση.

Ο μέσος ετήσιος όγκος των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων που δέχτηκε η υδρογραφική λεκάνη του Κράθι το 2003 ανέρχεται σε 176 εκατομμύρια m^3 , ενώ ο όγκος της μέσης ετήσιας απορροής για το ίδιο έτος ανέρχεται σε 136 εκατομμύρια m^3 νερού. Ο λόγος του όγκου της επιφανειακής απορροής προς τον όγκο των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων (συντελεστής απορροής – runoff coefficient) είναι ίσος με 0.77. Σε ετήσια βάση ο συντελεστής 0.77 είναι μια μεγάλη τιμή, που δεν είναι χαρακτηριστική για ποτάμι ορεινό με καρστικό υπόβαθρο, όπου αναμένονται μεγάλες υδρολογικές απώλειες. Η τιμή αυτή του συντελεστή δικαιολογείται από το γεγονός ότι το ποτάμι τροφοδοτείται πλευρικά από πηγές (κυρίως καρστικές), που με τη σειρά τους τροφοδοτούνται από ασβεστολιθικούς όγκους, οι οποίοι εκτείνονται και εκτός των ορίων της υδρολογικής λεκάνης του Κράθι ποταμού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14.

Οι κύριοι διαπερατοί σχηματισμοί στην περιοχή μελέτης είναι οι ασβεστόλιθοι. Η διαπερατότητά τους οφείλεται στο δευτερογενές πορώδες, το οποίο χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ενός πυκνού δικτύου ρωγμών, διακλάσεων και ασυνεχειών λόγω του έντονου τεκτονισμού της περιοχής. Το νερό των καρστικών όγκων εκφορτίζεται στις πηγές που απαντώνται κατά μήκος της κοίτης του ποταμού με αποτέλεσμα την αύξηση στα κατάντη της αθροιστικής επιφανειακής απορροής του ποταμού Κράθι. Οι πηγές αυτές παρέχουν νερό στον ποταμό Κράθι ακόμα και κατά τους ξηρούς θερινούς μήνες, με αποτέλεσμα κάποια υδρολογικά έτη να μην έχει σημειωθεί διακοπή της ροής του ποταμού. Πολλές από αυτές τις πηγές χρησιμοποιούνται για άρδευση. Κατάντη της λίμνης Τσιβλού, 2 km ανατολικά του οικισμού Άνω Ποταμιάς και νότια του οικισμού Κάτω Ποταμιάς και 15 km ανάντη των εκβολών, λειτουργεί μικρό υδροηλεκτρικό έργο (Σχήμα 3.15) (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).



Σχήμα 3.14. Γεωλογικό υπόβαθρο της λεκάνης απορροής του ποταµού Κράθη στον οποίο διακρίνονται οι 111 πηγές καθώς και οι εκτενείς καρστικοί όγκοι που τροφοδοτούν τις πηγές.



Σχήμα 3.15. Άποψη μικρού υδροηλεκτρικού έργου Τσιβλού (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).

3.6.1 Υδροχημικά χαρακτηριστικά υπόγειου νερού

Η χημική σύσταση του υπόγειου νερού καθορίζεται, τόσο από τη σύσταση των γεωλογικών σχηματισμών με τους οποίους έρχεται σε επαφή, όσο και από την ρύπανση του εδάφους από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η ποιότητα του υπογείου νερού στον άνω ρου του Κράθη αντικατοπτρίζεται στα φυσικοχημικά

χαρακτηριστικά της πηγής «βρύση Γκόλφως». Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η μέση τιμή των μηνιαίων τιμών των φυσικοχημικών αναλύσεων δειγμάτων από τη «βρύση της Γκόλφως» και από τη γεώτρηση του ΤΟΕΒ. που ελήφθησαν κατά το χρονικό διάστημα 4/2003 μέχρι 7/2004 (Amaxidis and Skoulikidis, 2003). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2, το υπόγειο νερό στις παρυφές του Κράθι έχει τυπική καρστική σύσταση $\text{Ca:Mg} \approx 10$ και λόγο Na:Cl ίσο με 0.9. Επίσης έχει πολύ χαμηλές τιμές θρεπτικών αζώτου και φωσφόρου.

Πίνακας 3.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υπογείου νερού – Βρύση Γκόλφως (Amaxidis and Skoulikidis, 2003)

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	Βρύση Γκόλφως	Γεώτρηση ΤΟΕΒ	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	Βρύση Γκόλφως	Γεώτρηση ΤΟΕΒ
pH	7.6	7.6	Cl (mg L^{-1})	4.2	9.1
D.O. (mg L^{-1})	8.34	8.36	$\text{NO}_3\text{-N}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	22	257
Ca (mg L^{-1})	28.75	49.15	$\text{NO}_2\text{-N}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.2	0.3
Mg (mg L^{-1})	2.87	15.94	$\text{NH}_4\text{-N}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6	17
Na (mg L^{-1})	3.6	5.6	DIP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3	6
K (mg L^{-1})	1.2	1.35	TN ($\mu\text{g L}^{-1}$)	118	371
HCO_3 (meq L^{-1})	1.6	3	TP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	15	34
SO_4 (mg L^{-1})	5.8	37.3	DOC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	193	260

Για το χαρακτηρισμό του υπογείου νερού στον κάτω ρου του Κράθι ελήφθη υπόψη η χημική σύσταση της γεώτρησης του τοπικού φορέα Εγγείων Βελτιώσεων (ΤΟΕΒ Ακράτας). Εν αντιθέσει με τις πηγές ανάντη, το υπόγειο νερό στον κάτω ρου του Κράθι παρουσιάζει αυξημένες τιμές θρεπτικών και μείωση του λόγου $\text{Na:Cl} = 0.6$. Για την επιβάρυνση του υπογείου υδροφόρου στρώματος ευθύνεται η έντονη ανάπτυξη αγροτικών δραστηριοτήτων (αγροτικές δραστηριότητες Αφορεσμένου Κάμπου) (Γεωδυναμική, 2002). Το υπόγειο νερό στο κάτω ρου του Κράθι έχει επιβαρυνθεί με άλατα κυρίως λόγω του φαινομένου της υφαλμύρισης του υπογείου υδροφόρου στρώματος. Οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων στις γεωτρήσεις του φρεάτιου υδροφόρου υπολογίστηκαν σε παλιότερες μελέτες μεταξύ 9 και 462 mg/L και μέση τιμή 241 mg/L (Ferentinos et al., 1988).

3.7 Συντελεστές φυσικού και ανθρωπογενούς περιβάλλοντος περιοχής μελέτης

3.7.1 Χλωρίδα

Από την καταγραφή της χλωρίδας στην περιοχή προκύπτει ότι αυτή βρίσκεται σε μια μεταβατική υπομεσογειακή ζώνη στην οποία συνυπάρχουν χαρακτηριστικά είδη της ευμεσογειακής παράκτιας ζώνης βλάστησης όπως η Αριά (*Quercus ilex*-Fagaceae), ο Σχοίνος, η Μυρτιά, η Αφάνα, είδη της υπομεσογειακής ζώνης Βελανιδιά, *Pirus spinosa* και της ορεινής μεσογειακής ζώνης Κεφαλλονίτικη ελάτη, Μαύρη πεύκη (N.E.A., 2001).

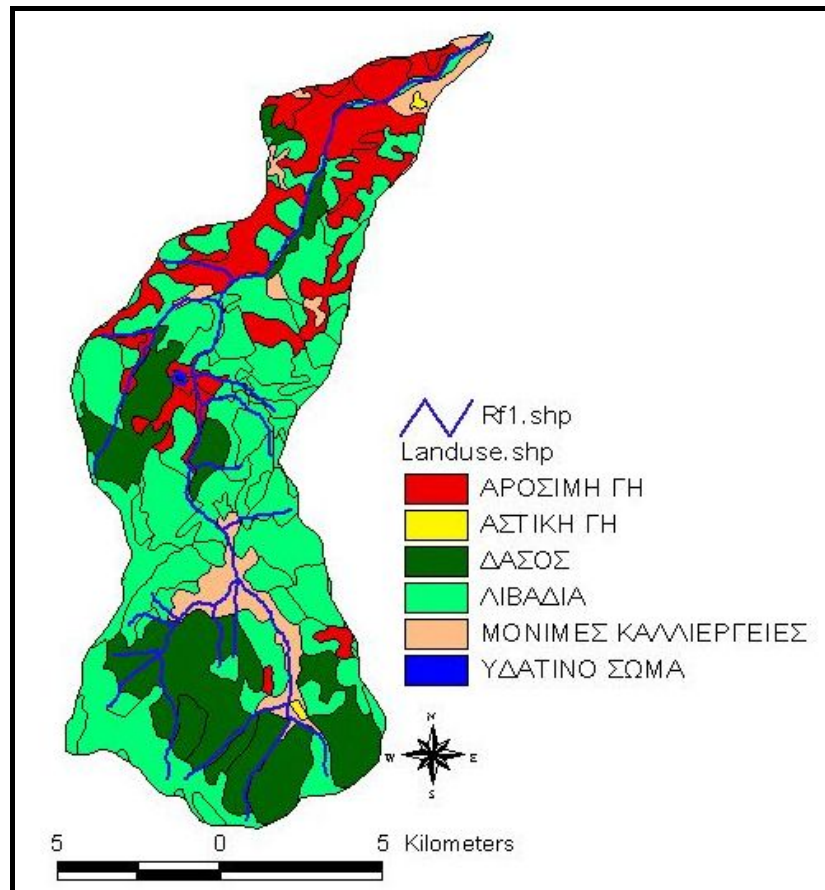
3.7.2 Πανίδα

Στην περιοχή μελέτης (λίμνη Τσιβλού, όρος Χελμός και ύδατα Στυγός) συναντώνται μικρά θηλαστικά όπως ο λαγός, το κουνάβι, ο ασβός, η νυφίτσα, ο σκαντζόχοιρος (N.E.A., 2001). Επίσης, το δάσος αποτελεί καταφύγιο για πουλιά, όπως ο Χρυσαιτός, ο Κοκκινολαίμης, το ψευταηδόνη κ.α. Μεγάλη ποικιλία αμφιβίων και ερπετών συναντώνται στα εδάφη και στο νερό, όπως η σαύρα, η δεντρογαλιά, ο φρύνος, η σαλαμάνδρα, η χελώνα, ο βάτραχος κ.α.

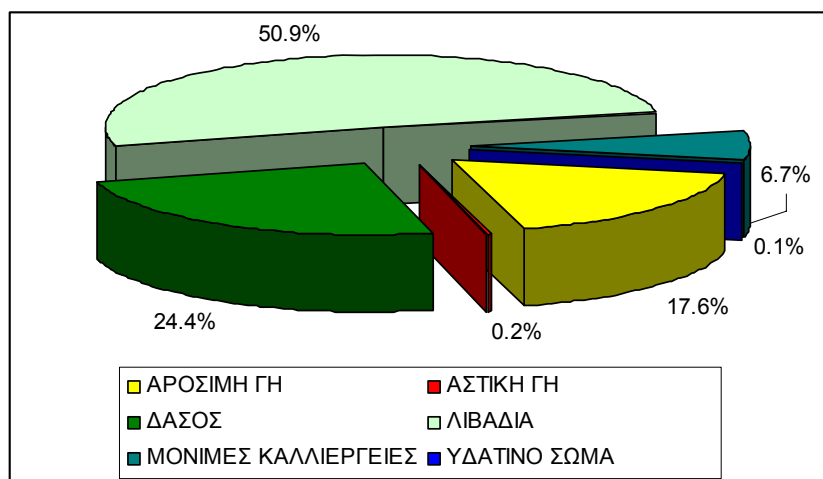
3.7.3 Χρήσεις Γης

Η λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθη αποτελείται κυρίως από αγροτική γη (36.3 km²), δάση (36.5 km²) και λιβάδια (76 km²) (Σχήμα 3.16), ενώ το ποσοστό της αστικής γης (0.3 km²) ως προς τη συνολική έκταση της λεκάνης απορροής είναι μικρό (0.2%) (Tzoraki et al., 2007). Όπως προκύπτει από το Σχήμα 3.17 το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας της λεκάνης καλύπτεται από λιβάδια (50.9%), δηλαδή αγροτεμάχια με χαμηλή θαμνώδη βλάστηση που χρησιμοποιούνται κυρίως ως βοσκότοποι. Τα τελευταία 25 χρόνια δεν έχουν μεταβληθεί οι καλλιέργειες (αρόσιμη γη και δέντρα) σύμφωνα με στοιχεία του Δήμου Ακράτας, ενώ στην παράκτια περιοχή της λεκάνης απορροής παρουσιάζεται έντονη οικιστική και τουριστική ανάπτυξη με μικρούς όμως ρυθμούς αλλαγής χρήσεων γης. Κατά το

παρελθόν, οριοθετήθηκε μια λατομική ζώνη εκτός των ορίων του Χελμού, η οποία ουδέποτε λειτούργησε. Απεναντίας σε διάφορες θέσεις στη λεκάνη απορροής του Κράθης παρατηρούνται μικρά λατομεία, τα οποία λειτουργούν ή λειτούργησαν με άδεια, είτε χωρίς άδεια των αρμοδίων αρχών. Επομένως παράγονται ποσότητες αδρανών υλικών, που ουδέποτε ελέγχονται και βεβαίως δεν λαμβάνει χώρα μετέπειτα αποκατάσταση του τοπίου.



Σχήμα 3.16. Χρήσεις γης της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθης.



Σχήμα 3.17. Κατανομή χρήσεων γης λεκάνης απορροής Κράθης.

3.7.4 Ιστορικό - Πολιτιστικό Περιβάλλον

Από ανασκαφές ήρθε στο φως οικισμός της νεολιθικής εποχής (4^η χιλιετία π.Χ.) κοντά στην Ακράτα. Μυκηναϊκοί οικισμοί (κυρίως νεκροταφεία) έχουν ανακαλυφθεί σε όλη την Αιγιαλεία και την επαρχία Καλαβρύτων. Στην Αιγείρα αποκαλύφθηκε από τη σκαπάνη των αρχαιολόγων μυκηναϊκή Ακρόπολη του 12ου π.Χ. αιώνα, που περιστοιχίζεται από τείχος. Επίσης, κατά τη διάρκεια της αρχαιότητας στο ανατολικό μέρος του όρους Χελμός ζούσε μια σημαντική φυλή (Νονάκρεις), της οποίας το οικιστικό κέντρο βρίσκονταν κοντά στις πηγές της Στυγός. Κοντά στις πηγές βρισκόταν ακόμη ένας ναός στον οποίο λατρευόταν η θεά Άρτεμης (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).

Σύμφωνα με τη μυθολογία η θαλασσονεράιδα Θέτιδα είχε βαπτίσει τον γιο της Αχιλλέα στα ύδατα της Στυγός και τον έκανε αθάνατο, εκτός από τη φτέρνα του, η οποία και έγινε η αιτία για τον θάνατό του στον Τρωικό πόλεμο.

Τα αρχαία νομίσματα είχαν ως εικόνα τον ποταμό Κράθης στο πίσω μέρος τους (Σχήμα 3.18). Τα νομίσματα χρησιμοποιήθηκαν όταν «η Αχαϊκή ένωση» (μια ένωση από τις 12 πλουσιότερες πόλεις αυτής της εποχής στην περιοχή της Αχαΐας) ήταν ισχυρή και είχε επεκταθεί στη νότια Ιταλία (Amaxidis and Skoulikidis, 2003). Στο σύνολό της η περιοχή έχει πολλά διάσπαρτα μνημεία: θέατρα, ναούς και μοναστήρια.

Στα περίχωρα της Ακράτας υπάρχουν τα μετα – Βυζαντινά μοναστήρια της Αγίας Τριάδας και των Αγίων Αποστόλων (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).



Σχήμα 3.18. Αρχαία νομίσματα που απεικονίζουν την νύμφη Πανδοσία και τον ποταμό Κράθη (Amaxidis and Skoulikidis, 2003).

3.7.5 Κοινωνικοοικονομικό Περιβάλλον και Ανθρωπογενείς Πιέσεις στην περιοχή μελέτης

Σύμφωνα με τα δημογραφικά στοιχεία της απογραφής της Ε.Σ.Υ.Ε. του 2001, ο πληθυσμός στην υδρολογική λεκάνη του ποταμού Κράθη ανέρχεται σε 7056 κατοίκους (<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>). Οι δραστηριότητες των κατοίκων είναι κυρίως αγροτικές και κτηνοτροφικές και λιγότερες τουριστικές. Στον πρωτογενή τομέα περιλαμβάνεται η γεωργία, η κτηνοτροφία και η ιχθυοκαλλιέργεια. Στη λεκάνη απορροής οι κυριότερες καλλιέργειες είναι τα αμπέλια (1033 στρέμματα), τα λαχανικά (390 στρέμματα) και τα κτηνοτροφικά δημητριακά: βίκος, κριθάρι και μηδική (599 στρέμματα). Όσον αφορά τις μόνιμες καλλιέργειες κυριότερες είναι οι λεμονιές (42.493 δέντρα), οι ελιές (41.598 δέντρα), οι καρυδιές (10.879 δέντρα) και τέλος οι βερικοκιές (1847 δέντρα) και οι μανταρινιές (2071 δέντρα). Όσον αφορά την κτηνοτροφία ακολουθείται μη σταβλισμένη εκτροφή αιγοπροβάτων (788 πρόβατα, 998 κατσίκες), αλλά και εκτροφή πουλερικών (1299 πτηνά) και εκτροφή κουνελιών (383 κουνέλια) (Ε.Σ.Υ.Ε., 2001).

Στο δευτερογενή τομέα περιλαμβάνονται τρία μικρής δυναμικότητας ελαιουργεία που βρίσκονται στο κατώτερο τμήμα της λεκάνης, στα περίχωρα των οικισμών Καλαμιάς, Ακράτας και Πλατάνου. Επίσης, κοντά στο χωριό Περιστέρα βρίσκεται ένα ιχθυοτροφείο.

Όσον αφορά στον τριτογενή τομέα, τουριστική ανάπτυξη παρατηρείται στην παραλία της Ακράτας όπου έχουν κατασκευαστεί αρκετές παραθεριστικές κατοικίες και μικρά ξενοδοχεία και στη Ζαρούχλα όπου έχει αγροτουριστική υποδομή. Επίσης, μεγάλος αριθμός επισκεπτών το χειμώνα συγκεντρώνεται στο Χιονοδρομικό Κέντρο του όρους Χελμού στη θέση «Βαθειά Λάκκα» σε υψόμετρο 1650-2150 m.

Η λεκάνη απορροής του Κράθι επιβαρύνεται από τη χρήση λιπασμάτων και φυτοπροστατευτικών λόγω της γεωργικής πρακτικής που ακολουθείται. Ένα μεγάλο ποσοστό των λιπασμάτων δεν συγκρατείται από τα φυτά και καταλήγει είτε στον Κράθι ποταμό, είτε στον υπόγειο υδροφόρα. Επίσης, η κτηνοτροφική δραστηριότητα στη λεκάνη επιβαρύνει με σημαντικά ρυπαντικά φορτία το έδαφος και τους υδάτινους αποδέκτες.

Οι οικισμοί που βρίσκονται εντός της λεκάνης δε διαθέτουν αποχετευτικό δίκτυο και δεν λειτουργεί κάποια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αλλά οι κατοικίες εξυπηρετούνται από απορροφητικούς ή σηπτικούς βόθρους. Τα υγρά και τα στερεά απόβλητα της πόλης της Ακράτας καταλήγουν σε μια παράνομη χωματερή (ΧΑΔΑ) σε δασική έκταση, κοντά στο χωριό Βούτσιμο (Σχήμα 3.19). Στη συγκεκριμένη χωματερή τα απορρίμματα καίγονται και δεν υπάρχει πρόβλεψη για τη συλλογή των στραγγισμάτων ή την στεγανοποίηση της περιοχής.



Σχήμα 3.19. Παράνομη χωματερή κοντά στο χωριό Βούτσιμο.

Τα υπόλοιπα χωριά διαθέτουν τα απορρίμματα τους είτε σε ανεξέλεγκτες χωματερές, είτε παράνομα σε πλαγιές, ρέματα, χείμαρρους, ορεινές εκτάσεις, ακτές, δασικές εκτάσεις κ.λπ., δημιουργώντας, όπως είναι φυσικό, σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, τα οικοσυστήματα και κινδύνους για τη δημόσια υγεία.

3.8 Τυπολογική ταξινόμηση της λεκάνης απορροής του Κράθι Ποταμού

Ο βασικός στόχος της 2000/60/ΕΕ Οδηγίας Πλαίσιο για τα Νερά είναι η επίτευξη «**καλής οικολογικής κατάστασης**» σε όλα τα Ευρωπαϊκά επιφανειακά νερά μέχρι το έτος 2015. Ο στόχος αυτός θα πρέπει να υλοποιηθεί σε επίπεδο Λεκάνης Απορροής Ποταμού. Σαν **οικολογική κατάσταση** νοείται η ποιοτική έκφραση της διάρθρωσης και της λειτουργίας **υδάτινων οικοσυστημάτων** που συνδέονται με τα επιφανειακά ύδατα. Η πιστοποίηση της ποιότητας των επιφανειακών νερών θα στηρίζεται σε φυσικοχημικά και σε βιολογικά κριτήρια (Νικολαΐδης κ.α., 2006). Σύμφωνα με την οδηγία πλαίσιο τα επιφανειακά ύδατα (ποταμών, λιμνών) κατατάσσονται σε πέντε κατηγορίες ποιότητας με βάση την οικολογική τους κατάσταση: **α. Υψηλή, β. Καλή, γ. Μέτρια, δ. Ελλιπής, ε. Κακή**

Η ταξινόμηση των επιφανειακών υδάτων στις κατηγορίες αυτές γίνεται με βάση:

- i. Βιολογικά στοιχεία** (Φυτοπλαγκτόν, Μακρόφυτα (φυτοβένθος), Βενθικά ασπόνδυλα, Ψάρια)
- ii. Αβιοτικά στοιχεία** (που υποστηρίζουν τα βιολογικά)
- iii. Υδρομορφολογικά στοιχεία** (Υδρολογικό καθεστώς, Συνέχεια (μόνο στη περίπτωση ποταμών), Μορφολογικές συνθήκες)
- iv. Χημικά και φυσικοχημικά στοιχεία** (θερμοκρασία, οξυγόνωση, συγκεκριμένοι ρύποι)

Λαμβάνοντας υπόψη τις προδιαγραφές της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ και σύμφωνα με σχετικές έρευνες στον Ελλαδικό χώρο, το Ινστιτούτο Εσωτερικών Υδάτων (Ι.Ε.Υ.) έχει καταλήξει σε σύστημα ταξινόμησης (σύστημα Β), που περιλαμβάνει τις

παραμέτρους και τις κατηγορίες που αναφέρονται στον Πίνακα 3.3 (Νικολαΐδης κ.α., 2006).

Τα παρακάτω τυπολογικά χαρακτηριστικά της Λεκάνη Απορροής του Κράθι προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών και με τη μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί από το Ι.Ε.Υ. του ΕΛΚΕΘΕ (Νικολαΐδης κ.α., 2006). Συνεπώς, σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Οδηγίας 2000/60/ΕΕ η λεκάνη απορροής του Κράθι παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά (σημειώνεται ότι ως προς τα υψόμετρα ακολουθήθηκε η κατάταξη κατά Dikau, 1989):

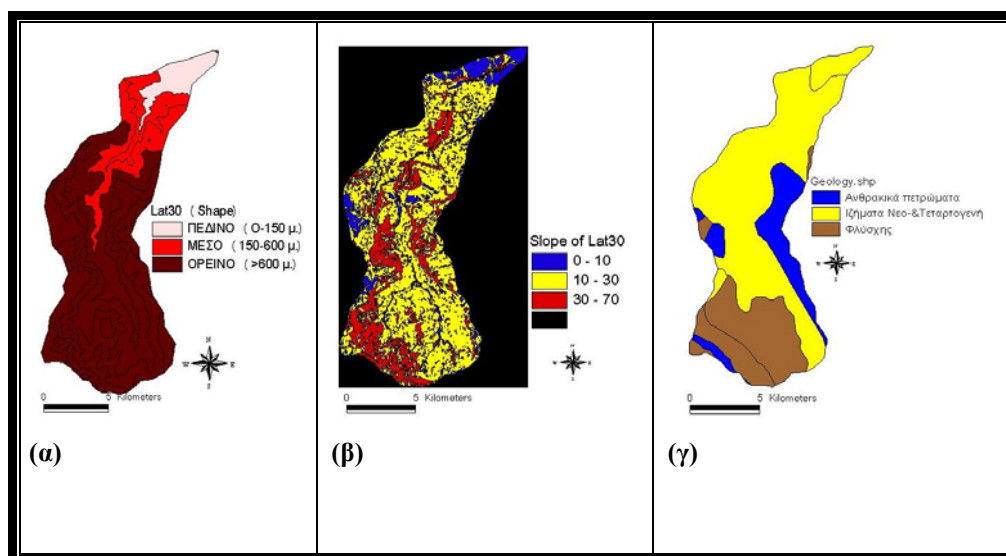
- Έκταση 149 km^2 , οπότε θεωρείται ως λεκάνη απορροής μετρίου μεγέθους ($100 - 1000 \text{ km}^2$).
- Μέσο υψόμετρο 1112 m , οπότε θεωρείται ως λεκάνη απορροής υψηλού υψομέτρου ($> 600 \text{ m}$).
- Από γεωλογικής άποψης, θεωρείται ως λεκάνη απορροής ανθρακικού υποβάθρου, καθώς συνίσταται κυρίως από ανθρακικά πετρώματα (οι ασβεστόλιθοι καταλαμβάνουν 22% της λεκάνης απορροής και τα νεογενή και τεταρτογενή ιζήματα που κυρίως προέρχονται από τη διάβρωση ασβεστολίθων 60%).
- Μέση κλίση (22.4%), οπότε θεωρείται ως λεκάνη απορροής μέσης κλίσης (καθώς κυμαίνεται μεταξύ 15 – 30%).

Με βάση τις παραμέτρους αυτές έγινε η ταξινόμηση της λεκάνης απορροής του Κράθι σε περιοχές διακριτών τύπων α) ως προς το υψόμετρο (Σχήμα 3.20α), β) ως προς την κλίση (Σχήμα 3.20β) και γ) ως προς την γεωλογία (Σχήμα 3.20γ). Συνδυάζοντας τους τύπους υψομέτρου και κλίσης (Πίνακας 3.4) προκύπτουν θεωρητικά 9 συνδυαστικοί τύποι, ενώ στην πράξη οι συνδυαστικοί τύποι υψομέτρου - κλίσης είναι 4 (Πίνακας 3.5). Τέλος, συνδυάζοντας τους τύπους υψομέτρου - κλίσης με τη γεωλογία προκύπτουν στην πράξη 6 διαφορετικού τύποι (Πίνακας 3.5). Στο Σχήμα 3.21 έχουν χαραχθεί και οι υπολεκάνες του ποταμού. Έτσι, καθεμιά υπολεκάνη, κατατάσσεται σε 1 τύπο υψομέτρου - κλίσης - γεωλογίας. Σαν τελευταία παράμετρος εισάγεται η έκταση της λεκάνης απορροής. Οι υπολεκάνες παρουσιάζουν πολύ μικρό μέγεθος ($< 100 \text{ km}^2$). Έτσι σε πρώτη φάση προκύπτουν οι 6 αυτοί ποτάμιοι τύποι (Πίνακας 3.5). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.21 στις εκβολές του

ποταμού αυξάνεται και ο αριθμός της τυπολογίας που έχει δοθεί στην υπολεκάνη, γεγονός που σημαίνει ότι η υπολεκάνη αυτή έχει μεγαλύτερη δυναμική, που μπορεί να προκαλέσει ρύπανση.

Πίνακας 3.3. Παράμετροι και κατηγορίες του συστήματος τυπολογικής ταξινόμησης, σύμφωνα με το σύστημα τυπολογικής ταξινόμησης του Ι.Ε.Υ. (Νικολαΐδης κ.α., 2006)

Παράμετροι	Κατηγορίες	
Υψόμετρο (m)	Πεδινό	0 - 150
	Μέσο	150 - 600
	Υψηλό	> 600
Κλίση (%)	Μικρή	0 -10
	Μέτρια	10 - 30
	Μεγάλη	> 30
Πέτρωμα	ανθρακικό	επικρατών σχηματισμός
	πυριτικό	
	κλαστικό	
Λεκάνη απορροής (km ²)	Μικρή	10 - 100
	Μέτρια	100 - 1.000
	Μεγάλη	1.00 - 10.000
	Πολύ μεγάλη	> 10.000



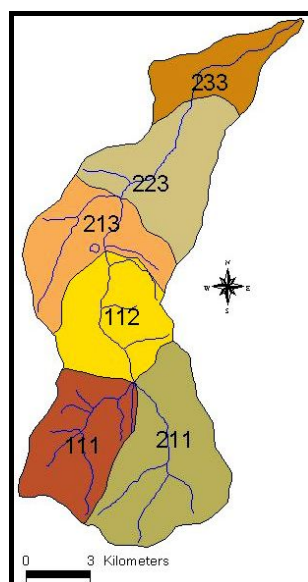
Σχήμα 3.20. α. Τυπολογία Κράθη με βάση το α. υψόμετρο, β. την κλίση και γ. το γεωλογικό υπόβαθρο.

Πίνακας 3.4. Συντελεστές κλίσης, υψομέτρου και γεωλογίας

Κλίση (%)			Υψόμετρο (m)			Γεωλογία		
Κωδ.	Τάξη	Συντελ.	Κωδ.	Τάξη	Συντελ.	Κωδ.	Τάξη	Συντελ.
							Φλύσχεις	-
S11	>30	1	A11	<600	1	Geo1	Σχιστόλιθος	1
S12	10-30	2	al2	150-600	2	Geo2	Ασβεστόλιθος	2
S13	<10	3	A13	>150	3	Geo3	Ιζήματα	3

Πίνακας 3.5. Τυπολογία λεκάνης απορροής Κράθη ποταμού

	κλίση (%) - Υψόμετρο (m)	Τάξη	κλίση (%) - Υψόμετρο (m) - Γεωλογία	Τυπολογία Κράθη
#1	S11- al1	11	sl3- al3- Φλύσχεις - Σχιστόλιθος	111
#2	S12- al1	21	S12- al3- Φλύσχεις - Σχιστόλιθος	211
#3	S11- al1	11	sl3- al3- Ασβεστόλιθος	112
#4	S12- al1	21	S12- al3- Ιζήματα	213
#5	S12- al2	22	S12- al2- Ιζήματα	223
#6	S13- al3	33	S11- al1- Ιζήματα	333



Σχήμα 3.21. Συνδυαστικοί τύποι υψομέτρου-κλίσης-γεωλογίας της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού

Η τυπολογική ταξινόμηση, ενώ δίνει μια ένδειξη της δυναμικής για ρύπανση, δεν είναι αρκετή για το χαρακτηρισμό της λεκάνης με βάση την οικολογική της κατάσταση στις προαναφερθείσες κατηγορίες. Ο Κράθης ανήκει στην οικοπεριοχή 3, σύμφωνα με την ταξινόμηση των Skoulikidis et al. (2004). Άλλες περιοχές της οικοπεριοχής 3 (που ανήκει και ο Κράθης) χαρακτηρίστηκαν, σύμφωνα με τη μελέτη αυτή των Skoulikidis et al. (2004), ότι έχουν οικολογική κατάσταση από μέτρια έως πολύ καλή. Ένας πρόχειρος χαρακτηρισμός της λεκάνης μπορεί να γίνει με βάση την εκτίμηση των βιβλιογραφικών αναφορών (Skoulikidis et al., 2004, Ανδριοπούλου κ.α., 2006) και των χαμηλών συγκεντρώσεων των ρύπων που έχουν προσδιοριστεί στη λεκάνη, ότι ο Κράθης έχει οικολογική κατάσταση καλή έως υψηλή.

Συμπερασματικά, ο χαρακτηρισμός της οικολογικής ποιότητας κάποιου ποταμού στην Ελλάδα με βάση τα ελάχιστα υπάρχοντα στοιχεία, δημοσιεύσεις και μελέτες και τη μικρή εμπειρία είναι πάρα πολύ δύσκολο να επιτευχθεί. Ένα πρόβλημα είναι ότι οι δείκτες λαμβάνουν υπόψη τους ποτάμια συνεχούς ροής και δε λαμβάνουν υπόψη τους ποτάμια διαλείπουσας ροής. Επίσης δεν υπάρχουν καθορισμένες συνθήκες αναφοράς για ποτάμια διαλείπουσας ροής και δεν υπάρχουν διαθέσιμοι πίνακες ταξινόμησης, ώστε με βάση τα μορφολογικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της λεκάνης, την πανίδα, την ιχθυοπανίδα κ.α. να γίνεται μια εύκολη και γρήγορη αξιολόγηση της οικολογικής ποιότητας του ποταμού.

Σημεία βελτίωσης της τυπολογίας:

- Δε πρέπει να θεωρούνται υποβαθμισμένα ποτάμια ή τμήματα ποταμών που έχουν διαχρονικά διαλείπουσα ροή. Η τυπολογία θα έπρεπε να προσαρμοστεί στα ποτάμια, που εμφανίζουν ξηρή φάση.
- Ανάλογα με το ποτάμι, δηλαδή αν πρόκειται για ποτάμι μικρής κλίσης συνεχούς ροής, ή ποτάμι που πηγάζει σε μεγάλο υψόμετρο και αναπτύσσεται σαν απότομο φαράγγι θα πρέπει να ορίζονται και οι δείκτες (βένθος, ψάρια κ.α.) οικολογικής ποιότητας.
- Θα έπρεπε να δημιουργηθεί μια βάση δεδομένων για τη υπάρχουσα οικολογική πληροφορία των ελληνικών ποταμών.
- Να επικρατήσουν απλοί δείκτες όπως ο IBMWP (Munné και Prat, 2004) που δίνουν τη δυνατότητα του εύκολου και γρήγορου χαρακτηρισμού.

4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1 Γενικά

Το κύριο χαρακτηριστικό των ποταμών διαλείπουσας ροής είναι η εναλλαγή υγρών και ξηρών φάσεων. Κατά τη διάρκεια της ξηρής φάσης δημιουργείται έλλειμμα νερού λόγω ξηρασίας-ανυδρίας, μεγάλης εξατμισοδιαπνοής, μεγάλων απαιτήσεων σε άρδευση, καθώς και υπεράντληση του υπογείου νερού ή απώλειες του επιφανειακού νερού λόγω της ταπείνωσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα και κίνηση του επιφανειακού νερού προς τα υπόγεια υδροφόρα στρώματα μέσω αλουβιακών ή καρστικών σχηματισμών. Όμως μετά το πέρας της ξηρής φάσης έρχεται συνήθως βροχή μεγάλης έντασης, που δημιουργεί Χορτόνια επιφανειακή απορροή. Η απορροή αυτού του τύπου έχει σαν αποτέλεσμα την άμεση και γρήγορη απόκριση της λεκάνης με μικρούς χρόνους συγκέντρωσης και χαρακτηρίζεται σαν πρώτη πλημμύρα (first flush). Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω της πρώτης πλημμύρας είναι τεράστιες ποσότητες ιζημάτων, που είχαν αποτεθεί κατά τη διάρκεια της ξηρής φάσης στην κοίτη, ακόμα και αδρανή υλικά και σκουπίδια που είχαν αποτεθεί ανεξέλεγκτα στην κοίτη του ποταμού, να καταλήγουν στη θάλασσα. Βέβαια, διαλείπουσα ροή μπορεί να έχει όχι μόνο όλος ο κύριος κλάδος ενός ποταμού, αλλά και μεμονωμένα τμήματα αυτού στις παρυφές του (με το τέλος της τήξης του χιονιού καθίστανται ξηρά) και στις εκβολές του (κατά την περίοδο ανυδρείας).

Επειδή τα ποτάμια διαλείπουσας ροής αφορούν ένα πολύ μεγάλο ποσοστό της Μεσογείου και της χώρας μας και δεδομένου ότι λόγω των κλιματικών αλλαγών και της επικείμενης ξηρασίας απειλούνται με λειψυδρία πολλές χώρες της υδρογείου και συνεπώς, και μεσογειακές χώρες κρίθηκε απαραίτητη και αναγκαία η μελέτη των περιβαλλοντικών αυτών συστημάτων. Δεν έχει μέχρι σήμερα μελετηθεί και δεν έχει γίνει ακόμα κατανοητό, πώς συμπεριφέρονται οι λεκάνες απορροής ποταμών διαλείπουσας ροής στις αλλαγές της θερμοκρασίας και της υγρασίας (ραγδαίες βροχοπτώσεις και μεγάλες περίοδοι ξηρασίας) και αν το ρυπαντικό φορτίο που

δέχονται (λιπάσματα, απόβλητα, λύματα, σκουπίδια κ.λ.π.) επηρεάζεται από τους παράγοντες αυτούς.

Ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και η μοντελοποίηση των υδρογεωχημικών διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα σε ποτάμια διαλείπουσας ροής. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε ο Κράθης ποταμός γιατί παρουσιάζει όλα τα χαρακτηριστικά ενός ποταμού διαλείπουσας ροής. Το κύριο χαρακτηριστικό του είναι οι μεγάλες κλίσεις (υψηλές κλίσεις μέχρι και 27% ανάντη και σχεδόν επίπεδος 3% κλίση στο βόρειο τμήμα, κατάντη) που δίνουν ένα χειμαρρώδη χαρακτήρα στην υδραυλική του συμπεριφορά. Η διατομή της κοίτης του ποταμού είναι πολύ στενή, λίγα μόλις μέτρα πλάτους, με μεγάλες πέτρες και λιθάρια ανάντη, ενώ πριν την εκβολή του στη θάλασσα το πλάτος φθάνει τα 100 μέτρα πλάτος. Κατά μήκος του κυρίου κλάδου παρατηρείται μεγάλη διαφορά υψομέτρου (Σχήμα 4.1). Το βόρειο τμήμα του ποταμού ξηραίνεται (περιστασιακά) το καλοκαίρι λόγω της συνδυαστικής δράσης της ξηρασίας-ανυδρίας και των αντλήσεων για την κάλυψη των αρδευτικών αναγκών. Επίσης το τμήμα αυτό, κατά τη διάρκεια του χρόνου πλημμυρίζει, εν μέρει, με αποτέλεσμα το πλάτος του να απλώνεται και 10 φορές περισσότερο από το μέσο πλάτος της κοίτης. Το βόρειο αυτό τμήμα του Κράθι έχει όλα τα χαρακτηριστικά ενός ποταμού διαλείπουσας ροής. Η κοίτη έχει μεγάλο πλάτος και πολύ μικρές κλίσεις και η πλημμυρική επιφάνειά της διαρκώς επιμηκύνεται και διαπλάτνεται (μεταβάλλοντας το ποσοστό υγρασίας στην κοίτη), ενώ παρουσιάζει μεγάλη συγκέντρωση ιζημάτων (λόγω της απότομης μεταβολής της κλίσης), τα οποία αποτελούν ουσιαστικά τα προϊόντα της διάβρωσης της first flush. Επίσης, η κοίτη είχε τη μορφή «beading» δηλαδή παρουσιάζει στενέματα και ανοίγματα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 η μελέτη εστιάζεται στο κατώτερο πεδινό τμήμα του ποταμού, όπου πραγματοποιήθηκαν μελέτες πεδίου (διάνοιξη γεωτρήσεων, υδρολογικές μελέτες, μετρήσεις υδραυλικών παραμέτρων) και περαιτέρω μελέτες των ιζημάτων στο εργαστήριο (φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων και πειράματα μελέτης των διεργασιών των θρεπτικών). Λόγω της έλλειψης δεδομένων και για να δημιουργηθεί μια πλήρη εικόνα των εισροών μέσα στο τμήμα ποταμού μελετήθηκε ολόκληρη η λεκάνη απορροής, όσον αφορά στα υδρολογικά, γεωχημικά και από άποψη διάβρωσης και ρύπανσης χαρακτηριστικά της. Στόχος ήταν να προσδιοριστούν οι παράμετροι εκείνες που καθορίζουν το χαρακτήρα της

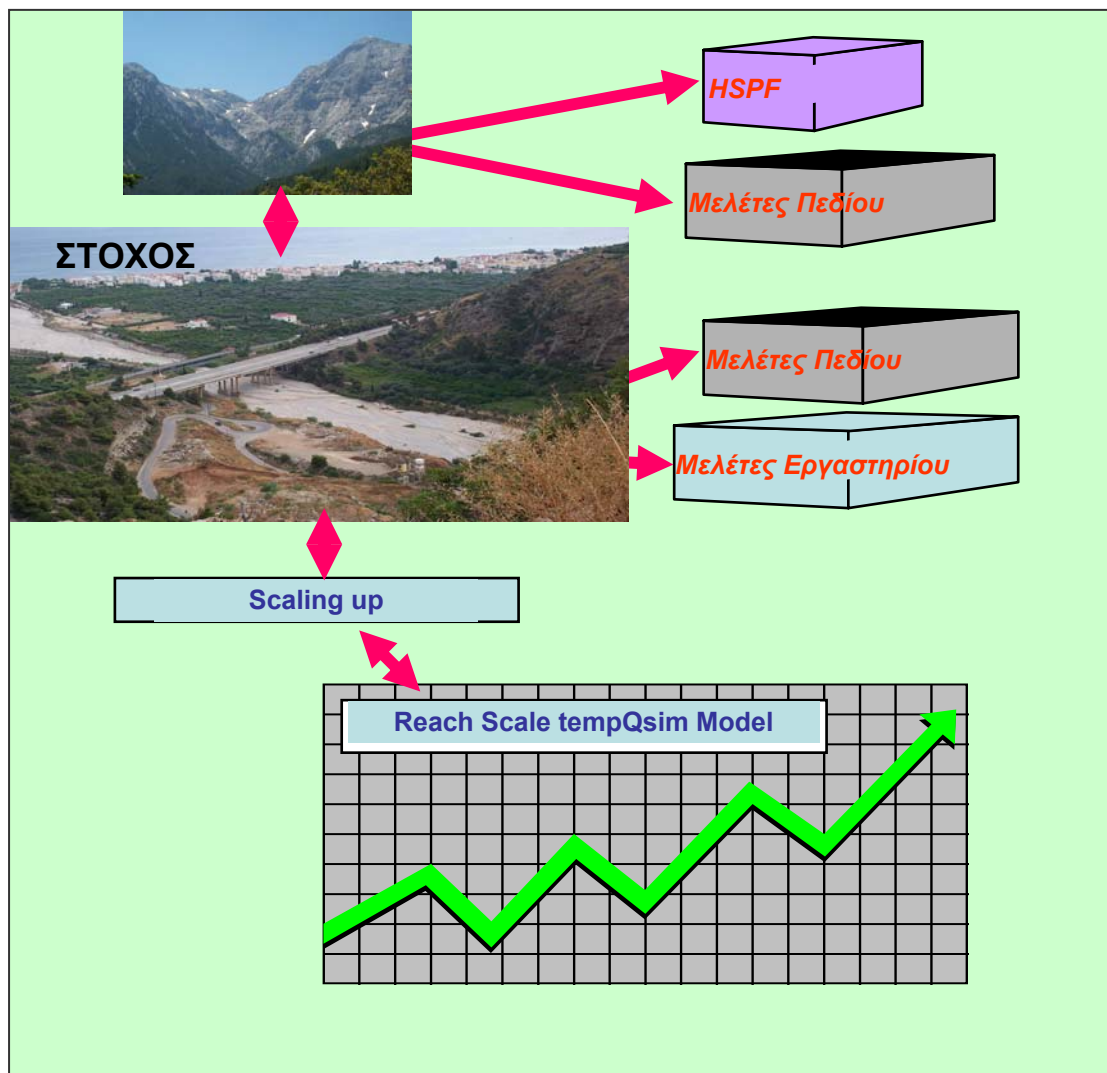
διαλείπουσας ροής του Κράθι ποταμού, όπως η τιμή της επιφανειακής απορροής, οι κλίσεις κ.α.



Σχήμα 4.1. Μεταβολή του υψομέτρου του κύριου κλάδου του Κράθι ποταμού, κινούμενοι κατάντη από τις πηγές στις εκβολές.

Για τη μοντελοποίηση της υδρολογικής και γεωχημικής συμπεριφοράς της λεκάνης απορροής του Κράθι ποταμού χρησιμοποιήθηκε το υδρολογικό μοντέλο HSPF σε συνδυασμό με το καρστικό μοντέλο (που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβής). Το καρστικό μοντέλο υπολογίζει τις εκφορτίσεις των πηγών στη λεκάνη απορροής του ποταμού με ημερήσιο χρονικό βήμα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες στο πεδίο και στο εργαστήριο για να προσδιοριστούν οι παράμετροι του μοντέλου όπως είναι η ταχύτητα διήθησης, το πορώδες, η υγρασία, η μηχανική σύσταση των εδαφών κ.λ.π. Από τη μελέτη των κύκλων του αζώτου και του φωσφόρου, τις εργαστηριακές μελέτες και την κατανόηση της χημείας και της υδρολογίας του ποταμού Κράθι δημιουργήθηκε το Reach Scale TempQsim Model (RSTM). Το RSTM είναι ένα μοντέλο που προσομοιώνει φαινόμενα και διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ποτάμια διαλείπουσας ροής, σε κλίμακα τμήματος ποταμού. Τέλος, έγινε αναγωγή των στοιχείων πεδίου από συγκεκριμένες θέσεις στο πεδίο και των ρυθμών ταχυτήτων που υπολογίστηκαν από εργαστηριακές μελέτες σε κλίμακα τμήματος ποταμού, τα οποία εισήχθησαν στο μοντέλο RSTM, προκειμένου να προσομοιωθούν οι υδρολογικές και γεωχημικές διεργασίες της κοίτης του Κράθι

ποταμού (διεργασίες θρεπτικών, first flush, expansion – contraction) κατά τη διάρκεια των δυο ετών παρακολούθησης της λεκάνης.



Σχήμα 4.2. Γενικό πλάνο μελετών στον ποταμό Κράθη

Αρχικά συγκεντρώθηκαν τα υφιστάμενα στοιχεία στη λεκάνη απορροής του Κράθη. Η αναζήτηση συμπεριλάμβανε παλιότερες μελέτες, διπλωματικές εργασίες, διδακτορικές διατριβές, βιβλιογραφικές αναφορές και μετεωρολογικά και υδρολογικά δεδομένα. Οι βιβλιογραφικές πληροφορίες και αναφορές έδωσαν μια πρώτη εικόνα για την περιοχή μελέτης και τις κατευθυντήριες γραμμές για την περαιτέρω αναζήτηση πληροφοριών. Όρισαν τη γεωλογία και τη γεωμορφολογία και έτσι κατέστη δυνατή η περιγραφή της περιοχής μελέτης, ως προς τα ιστορικά,

δημογραφικά, οικολογικά χαρακτηριστικά της και τις κύριες πιέσεις από άποψη ρύπανσης (σημειακές και διάχυτες πηγές) που δέχεται αυτή.

Όσον αφορά στις μετεωρολογικές πληροφορίες παρατηρήθηκε ότι τα βροχομετρικά δεδομένα, ενώ αναφέρονταν σε πολυάριθμους σταθμούς και σε μεγάλα χρονικά διαστήματα, καθίστατο δύσκολη η χρήση τους, γιατί δεν αντιστοιχούσαν στις ίδιες χρονικές περιόδους. Εκτεταμένη στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στα βροχομετρικά δεδομένα με σκοπό τον έλεγχο της αξιοπιστίας των δεδομένων και την επιλογή των κατάλληλων σταθμών.

Προκειμένου να δημιουργηθεί μια πρώτη εικόνα του υδρολογικού ισοζυγίου της λεκάνης του ποταμού Κράθη και να προσδιοριστεί η ποιότητα των υδάτων αυτού σχεδιάστηκε ένα δίκτυο δειγματοληψίας, που κάλυπτε όλη την έκταση αυτής. Επιλέχθηκαν σταθμοί δειγματοληψίας για να μελετηθούν, τόσο περιοχές με καρστικό υπόβαθρο και πηγές, όσο και περιοχές με διαφορετικές χρήσεις γης, όπως δάση ή καλλιέργειες και διαφορετικές κλίσεις. Επίσης το Ι.Ε.Υ. του ΕΛΚΕΘΕ οργάνωσε ένα δίκτυο δειγματοληψίας σε μηνιαία βάση, για τα έτη 2003-4 (Amaxidis and Skoulikidis, 2007).

Ορίστηκε ένα τμήμα ποταμού κοντά στις εκβολές, το οποίο παρουσίαζε όλα τα χαρακτηριστικά τμήματος ποταμού διαλείπουσας ροής, δηλαδή αλλαγή της κοίτης του ποταμού κατά τη διάρκεια των ξηρών και των υγρών περιόδων του έτους, συσσώρευση ιζημάτων και μεταφορά αυτών με τις πρώτες βροχές. Το πιο σημαντικό ήταν ότι στο τμήμα αυτό του ποταμού λαμβάνουν χώρα βιογεωχημικές διεργασίες στα ιζήματα και δίνεται συνεπώς η δυνατότητα να προσδιοριστούν οι διεργασίες των θρεπτικών ουσιών και να μελετηθούν αυτές εκτεταμένα τόσο στο πεδίο, όσο και στο εργαστήριο από δείγματα που ελήφθησαν από το τμήμα αυτό του ποταμού.

Στο τμήμα μελέτης του ποταμού υπήρχαν υδρομετρικά όργανα, μετεωρολογικά όργανα και αυτόματοι δειγματολήπτες με στόχο την ακριβέστερη και λεπτομερέστερη καταγραφή των εισροών στο τμήμα αυτό και τον προσδιορισμό των βροχομετρικών συνθηκών, που επικρατούσαν. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν επιτόπου μελέτες, όπως προσδιορισμός της διηθητικότητας των ιζημάτων της κοίτης, μελέτη προσδιορισμού του ρυθμού διαπνοής (respiration) των ιζημάτων κ.α. Τέλος,

ελήφθησαν δείγματα για την ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων και τη μελέτη των κύριων διεργασιών των θρεπτικών (ανοργανοποίηση, εκχύλιση, προσρόφηση) στο εργαστήριο.

Για να ολοκληρωθεί ο στόχος που είναι ο προσδιορισμός και η κατανόηση της επίδρασης των κύκλων υγρασίας και ξηρασίας στις διεργασίες των ιζημάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεσοκλίμακας. Εφαρμόστηκαν standardized πειράματα μεσοκόσμου σε ευρωπαϊκά εργαστήρια, όπου μελετήθηκαν διαφορετικές αλλά συμπληρωματικές διεργασίες ιζημάτων από 4 διαφορετικά ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου (Κράθης (Ελλάδα), Tagliamento (Ελβετία-Ιταλία), Mulargia (Σαρδηνία), Pardiella (Πορτογαλλία). Συγκεκριμένα στο Πολυτεχνείο Κρήτης μελετήθηκε η ανοργανοποίηση, η εκχύλιση και η προσρόφηση ιζημάτων, στο EAWAG της Ελβετίας μελετήθηκε η αναπνοή (respiration), στο IRSA-CNR της Ιταλίας η παραγωγή άνθρακα (Bacterial Carbon production). Τα ιζήματα από τα 4 ποτάμια ελήφθησαν την ίδια χρονική περίοδο με κοινά πρωτόκολλα δειγματοληψίας.

Όσον αφορά στο μεγαλύτερο μέρος της λεκάνης απορροής του Κράθης (πλην του κατώτερου τμήματος μελέτης) έγινε προσομοίωση της υδρολογίας, της μεταφοράς ιζημάτων και των θρεπτικών με το υδρολογικό μοντέλο HSPF σε συνδυασμό με το καρστικό μοντέλο. Συνεπώς, προσδιορίστηκαν οι εισροές νερού, ιζημάτων και θρεπτικών στο πεδίο μελέτης. Το καρστικό μοντέλο λαμβάνει υπόψη την ύπαρξη δυο υπόγειων ταμιευτήρων, ενός ανώτερου γρήγορης απόκρισης και ενός κατώτερου αργής απόκρισης.

Με το μοντέλο HSPF προσδιορίστηκαν οι εισροές στο τμήμα μελέτης και με τις χημικές αναλύσεις, τόσο κατά τη διάρκεια γεγονότος βροχής, όσο και κατά την περίοδο χαμηλής ροής και την ανάλυση των κύκλων αζώτου και φωσφόρου καθορίστηκε η σπουδαιότητα των διεργασιών σε επίπεδο τμήματος ποταμού. Από την ανάλυση έγινε κατανοητό ποιες διεργασίες παίζουν σημαντικό ρόλο, ποιες όχι και ποιες χρήζουν περαιτέρω μελέτης στο εργαστήριο. Στη συνέχεια, διεξήχθησαν στο εργαστήριο πειράματα διαλείποντος έργου (batch) (κινητικά και ισορροπίας) για τη μελέτη των κύριων γεωχημικών διεργασιών: ανοργανοποίηση, εκχύλιση και προσρόφηση.

Από τις χημικές αναλύσεις και την επίλυση των εξισώσεων ισοζυγίου για άζωτο και φώσφορο υπολογίστηκαν τα φορτία των θρεπτικών που δημιουργούνται (εισέρχονται ή μετασχηματίζονται) του τμήματος του Κράθι ποταμού και που εμπλουτίζουν τον υπόγειο υδροφόρο και το παρόχθιο περιβάλλον ή καταλήγουν λόγω των ραγδαίων βροχοπτώσεων στη θάλασσα.

Δημιουργήθηκε το μοντέλο Reach Scale tempQsim (RSTM), που περιγράφει τις κύριες υδρολογικές και βιογεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο τμήμα μελέτης ποταμού. Το μοντέλο αυτό λειτουργεί σε κλίμακα τμήματος ποταμού και περιλαμβάνει διεργασίες, όπως διαπλάτυνση - συρρίκνωση της κοίτης, περιοχές της κοίτης upwelling - downwelling και διεργασίες, όπως προσρόφηση, εκρόφηση, ανοργανοποίηση θρεπτικών κ.α. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τη μεταβολή του ρυθμού των διεργασιών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, την κύρια παράμετρο σε περιβάλλοντα διαλείπουσας ροής. Συμπεριλαμβάνει, επίσης, την επίδραση της υγρασίας των ιζημάτων στους ρυθμούς των αντιδράσεων, καθώς κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου τα ιζήματα της κοίτης από υπερκορεσμένα μειώνουν βαθμιαία το ποσοστό υγρασίας μέχρι και 20%.

4.2 Συγκέντρωση και Ανάλυση Υπαρχόντων Διαθέσιμων Δεδομένων Σχετικά με τη Λεκάνη Απορροής του Κράθι

Συγκεντρώθηκαν τα διαθέσιμα δεδομένα, μελέτες και μετεωρολογικές πληροφορίες της λεκάνης απορροής του Κράθι. Από τις βιβλιογραφικές αναφορές δημιουργήθηκε εκτεταμένη περιγραφή της περιοχής, που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 3 και προσδιορίστηκαν οι κύριες πιέσεις στη λεκάνη απορροής, καθώς και οι κύριες αδυναμίες των διαθέσιμων δεδομένων.

Όσον αφορά στις βροχομετρικές πληροφορίες διαπιστώθηκε ότι κοντά στην περιοχή μελέτης λειτουργούν 8 βροχομετρικοί σταθμοί. Δεδομένα βροχόπτωσης, εξάτμισης και θερμοκρασίας των παραπάνω σταθμών είναι διαθέσιμα, αλλά για διαφορετικές χρονικές περιόδους (Πίνακας 4.1). Το πρόβλημα είναι ότι δεν υπάρχει καμία κοινή περίοδος λειτουργίας των σταθμών αυτών και συνεπώς, κατέστη αναγκαία η

συσχέτιση των σταθμών, ώστε να εξαχθεί κάποια σχέση με την οποία θα ήταν δυνατή η εκτίμηση των δεδομένων που έλειπαν.

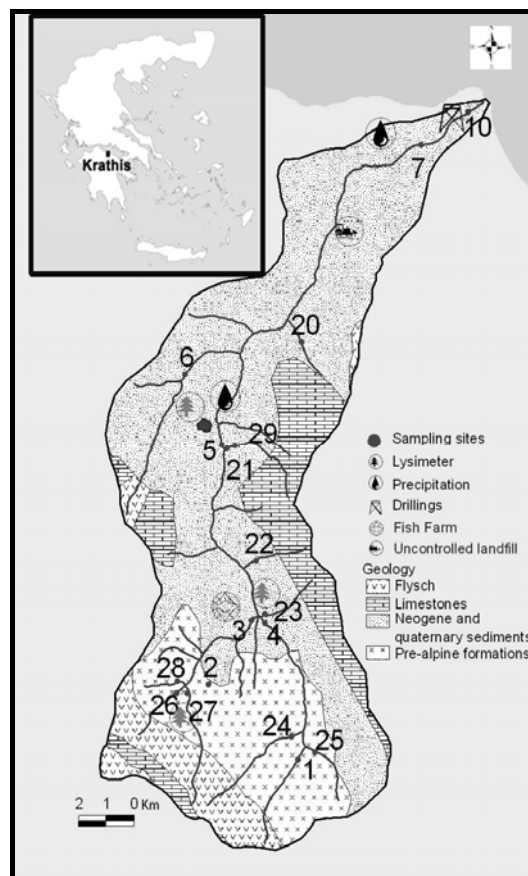
Πίνακας 4.1 Διαθέσιμα Δεδομένα Μετεωρολογικών Σταθμών.

Βροχομετρικός Σταθμός (υψόμετρο, m)	Βροχόπτωση		Εξάτμιση		Θερμοκρασία	
					Ελάχιστη, Μέγιστη	
	Από	Έως	Από	Έως	Από	Έως
Αίγιο (64)	1/3/1978	31/12/2002	21/5/1978	30/6/1997	1/3/1978	30/6/1997
Κάτω Ζαχλωρού (1400)	1/4/1953	31/12/2002				
Καλάβρυτα (707)	1/9/1993	30/9/1994				
Ακράτα (160)	1/12/1963	31/12/2002				
Τσιβλός (800)	1/1/1964	31/12/1974	1/1/1964	31/12/1974	1/1/1965	31/12/1974
Ζαρούχλα (1024)	1/6/1974	31/10/1994				
Κάτω Ταρσός (1300)	1/11/1964	31/8/1997			1/11/1995	31/8/1997
Καλύβια (850)	1/8/1962	30/9/1967				

Από την ανάλυση των Στατιστικών Δελτίων καταγραφής των καλλιεργειών και των ζώων του Υπουργείου Γεωργίας για το Δήμο Ακράτας, για το έτος 2001 προσδιορίστηκαν τα επιφανειακά φορτία από τις διάχυτες πηγές ρύπανσης, δηλαδή τα φορτία από τη χρήση λιπασμάτων για τη λίπανση των καλλιεργειών και τα ρυπαντικά φορτία από τα ζώα. Επίσης, πραγματοποιήθηκε εκτίμηση των σημειακών φορτίων, κυρίως από τα απόβλητα των ελαιουργείων που λειτουργούν εντός της λεκάνης και από την ύπαρξη χώρων ανεξέλεγκτης διάθεσης στερεών και υγρών αποβλήτων και εκτίμηση των φορτίων από την υγρή εναπόθεση και από την ύπαρξη ενός εκτεταμένου δικτύου απορροφητικών βόθρων εντός της λεκάνης.

Για τη βαθμονόμηση του μοντέλου HSPF είναι απαραίτητα δεδομένα παροχής του Κράθι ποταμού σε αρκετές θέσεις κατά μήκος του κυρίου κλάδου και των παραποτάμων, δεδομένα συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών και δεδομένα ποιότητας του νερού του Κράθι ποταμού, της επιφανειακής απορροής και της ποιότητας της βροχής. Τα δεδομένα αυτά ελήφθησαν από το ΕΛΚΕΘΕ, που για το χρονικό διάστημα 2003-4 δημιούργησε ένα δίκτυο σταθμών μηνιαίας παρακολούθησης της λεκάνης και επίσης, εγκατέστησε λυσίμετρα και βροχόμετρα

σε διάφορες θέσεις (Σχήμα 4.3) (Amaxidis and Skoulidakis, 2007). Συγκεκριμένα, το δίκτυο σταθμών του ΕΛΚΕΘΕ περιλάμβανε μια πηγή (Βρύση Γκόλφως), μια γεώτρηση (Γεώτρηση ΤΟΕΒ), δυο λυσίμετρα (στον Τσιβλό και στο ρέμα Γκόλφως), δυο βροχόμετρα (θέση Σεραζανέτια και λίμνη Τσιβλού) και 17 θέσεις στον Κράθη ποταμό, που έλαβε χώρα σε μηνιαία βάση μέτρηση υδρολογικών και φυσικοχημικών παραμέτρων. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι θέσεις δειγματοληψίας, οι παράμετροι παρακολούθησης και το χρονικό διάστημα που έλαβε χώρα η μηνιαία δειγματοληψία εκάστοτε σταθμού (οι δειγματοληψίες και οι αντίστοιχες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν από το Ι.Ε.Υ. του ΕΛΚΕΘΕ).



Σχήμα 4.3. Δίκτυο παρακολούθησης λεκάνης απορροής Κράθη (Amaxidis and Skoulidakis, 2007).

Τα λυσίμετρα εγκαταστάθηκαν σε δάσος (ρέμα Γκόλφως) και σε καλλιέργεια (κοντά στη λίμνη Τσιβλού) με σκοπό να προσδιοριστεί η ποιότητα της επιφανειακής απορροής (Σχήμα 4.4). Λόγω των μεγάλων κλίσεων αναμένεται ότι το νερό της βροχής δίνει επιφανειακή απορροή. Τα λυσίμετρα θα χρησιμοποιηθούν για τη

συλλογή του επιφανειακού νερού και τον περαιτέρω προσδιορισμό στο εργαστήριο της χημικής του σύστασης.

Πίνακας 4.2. Διαθέσιμα δεδομένα από το δίκτυο παρακολούθησης στη λεκάνη απορροής του Κράθης ποταμού (Amaxidis and Skoulikidis, 2007).

a/a	ΘΕΣΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥ-ΘΗΣΗΣ	ΣΧΟΛΙΟ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥ-ΘΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΙΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ
1	Ανάντη Ζαρούχλα	κύριος κλάδος	Q, T, pH, DO, Redox, Αγωγιμότητα, θολερότητα, SiO ₂ , Ca, Mg, Na, K, HCO ₃ , CO ₃ , SO ₄ , Cl, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , TN, TP, DOC, POC, PTN, PTC, PTP, SS, AFDM, Ολική σκληρότητα	4/2003-12/2004
2	Βρύση Γκόλφως	πηγή		
3	Παραπόταμος Κράθης	κύριος κλάδος		
4	Παραπόταμος Ασωπός	κύριος κλάδος		
5	Γέφυρα Τσιβλού	κύριος κλάδος		
6	Παραπόταμος	παραπόταμος		
7	Σεραζανέτια (Reach)	κύριος κλάδος		
10	Γεώτρηση TOEB	γεώτρηση		
14	Κράθης στο Πεστροφοτροφείο	κύριος κλάδος		
20	Βαλίμη	παραπόταμος		
21	Παραπόταμος	παραπόταμος	T, pH, DO, Redox, Αγωγιμότητα, θολερότητα, SiO ₂ , Ca, Mg, Na, K, HCO ₃ , CO ₃ , SO ₄ , Cl, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , TN, TP, Ολική σκληρότητα	5-11/2004
22	Αγρίδι	παραπόταμος		
23	Δασαρχείο	παραπόταμος		
24	Ρέμα	παραπόταμος		
25	Τριλάγκαδο	παραπόταμος		
26	Γαρδίκι	παραπόταμος		
27	Ρέμα Γκόλφως	παραπόταμος		
28	Ύδατα Στυγός	παραπόταμος		
29	Παραπόταμος δρόμου	παραπόταμος		
40	Λυσίμετρο Τσιβλός	λυσίμετρο	Ca, Mg, Na, K, HCO ₃ , CO ₃ , SO ₄ , Cl, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , TN, TP, Ολική σκληρότητα	12/2003-11/2004
43	Λυσίμετρο στο ρέμα Γκόλφως	λυσίμετρο		
50	Βροχή στη Σεραζανέτια (Reach)	βροχόμετρο		1/2004-11/2004



Σχήμα 4.4. Λυσίμετρο που εγκαταστάθηκε σε μόνιμες καλλιέργειες (πορτοκαλιές).

Η προσομοίωση με το μοντέλο HSPF απαιτεί δεδομένα τουλάχιστον σε ημερήσια βάση. Εκτός από βροχή, εξάτμιση και θερμοκρασία απαιτούνται χρονοσειρές, όπως ταχύτητα ανέμου, ηλιακή ακτινοβολία, νεφοκάλυψη, θερμοκρασία σημείου δρόσου κ.α. Οι χρονοσειρές αυτές αναζητήθηκαν σε σταθμούς που βρίσκονταν εντός ή τουλάχιστον πλησίον της λεκάνης απορροής του Κράθι ποταμού, όπως της Ακράτας (σταθμός Ι.Ε.Υ.) και της Αράξου (σταθμός Ε.Μ.Υ.). Στο τμήμα μελέτης του ποταμού λειτούργησαν υδρομετρικός σταθμός, μετεωρολογικός και βροχομετρικός σταθμός και αυτόματος δειγματολήπτης για το χρονικό διάστημα 2003-4. Τα όργανα αυτά εγκαταστάθηκαν από το Ι.Ε.Υ. του ΕΛΚΕΘΕ και τα διαθέσιμα δεδομένα ήταν η μέγιστη και ελάχιστη θερμοκρασία του αέρα, το σημείο δρόσου, η ταχύτητα και η κατεύθυνση του ανέμου, η νεφοκάλυψη και η ηλιακή ακτινοβολία, η στάθμη του νερού, η θερμοκρασία του νερού, η αγωγιμότητα, η θολερότητα, το διαλυμένο οξυγόνο και το pH, για το χρονικό διάστημα 15/7/2003- 30/8/2004 και με συχνότητα μετρήσεων ανά 10 λεπτά. Επίσης, διαθέσιμα ήταν τα δεδομένα από τον αυτόματο δειγματολήπτη νερού (ISCO του Ι.Ε.Υ. του ΕΛΚΕΘΕ), που ελάμβανε δείγματα κατά τη διάρκεια γεγονότων βροχής αλλά και σε περιόδους χαμηλής ροής, με στόχο τη μελέτη της ποιότητας του νερού του ποταμού κατά τη διάρκεια της πρώτης βροχής και της σύγκρισής με την ποιότητα του νερού του ποταμού κατά τη διάρκεια των επόμενων γεγονότων βροχής.

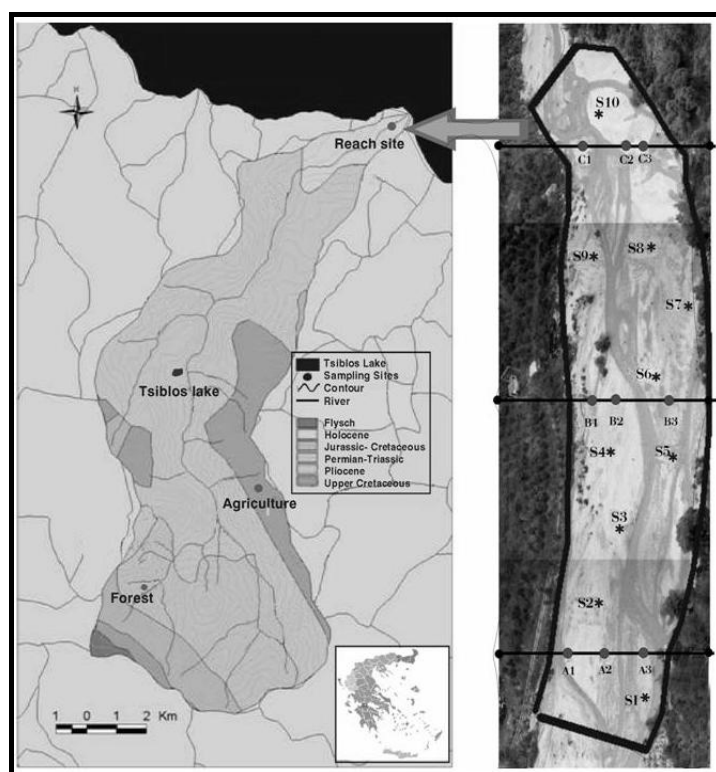
Στο τμήμα μελέτης εγκαταστάθηκε μια βάση (από το ΕΛΚΕΘΕ) για τη λήψη φωτογραφιών, ώστε να είναι δυνατή η αποτύπωση των αλλαγών της κοίτης του ποταμού (διαπλάτυνση – συρρίκνωση) σε συνάρτηση με την αντίστοιχη παροχή που μετράται από τον υδρομετρικό σταθμό ανάντη στο τμήμα μελέτης και τέλος, έγινε τοπογραφική αποτύπωση του τμήματος του ποταμού. Από τον Ιούνιο του 2003 μέχρι και τον Ιούλιο του 2004 ελήφθησαν (από το ΕΛΚΕΘΕ) αεροφωτογραφίες του τμήματος μελέτης του Κράθι ποταμού. Έλαβε χώρα γεωαναφορά των φωτογραφιών και εισαγωγή τους στο GIS 3.3., όπου και υπολογίστηκε το ποσοστό της κοίτης, που είναι υγρό ή ξηρό. Ποσοτικοποιήθηκε τόσο η παροχή του ποταμού, όσο και η υγρή επιφάνεια της κοίτης του υπό μελέτη τμήματος (%) (Amaxidis and Skoulikidis, 2006). Τέλος, εγκαταστάθηκαν σιδερένιοι ράβδοι (Σχήμα 4.5) (από το ΕΛΚΕΘΕ) για να προσδιοριστεί η χωροχρονική συμπεριφορά της οξειδωτικής συμπεριφοράς του νερού του Κράθι ποταμού. Ορίστηκαν στο τμήμα μελέτης 10 ισαπέχουσες διατομές κάθετα στην κίνηση του νερού και τοποθετήθηκαν ράβδοι. Κάθε ράβδος έφθασε μέχρι το βάθος του 1 m.



Σχήμα 4.5. Σιδερένιοι ράβδοι παρακολούθησης της οξείδωσης στο τμήμα μελέτης του Κράθι ποταμού

4.3 Σχεδιασμός δικτύου μετρήσεων στην λεκάνη απορροής του Κράθη ποταμού - Μεθοδολογία

Το Πολυτεχνείο Κρήτης προέβη στο σχεδιασμό, την οργάνωση και την υλοποίηση τριών πολυήμερων δειγματοληψιών στη λεκάνη απορροής του Κράθη ποταμού (Ιούνιος και Νοέμβριος του 2003 και Ιούνιος του 2004). Σκοπός ήταν η συλλογή δειγμάτων και πληροφοριών από ολόκληρη τη λεκάνη απορροής για την κατανόηση της υδρολογίας και των μηχανισμών που καθορίζουν την ποιότητα νερού του ποταμού αυτού. Πραγματοποιήθηκαν μελέτες προσδιορισμού της ταχύτητας διήθησης σε διαφορετικές χρήσεις γης σε όλη τη λεκάνη απορροής, υπολογίστηκαν οι διατομές σε διάφορα τμήματα του ποταμού, οι παρόχθιες κλίσεις και η ταχύτητα του νερού. Ελήφθησαν δείγματα για τη μελέτη των διεργασιών στο εργαστήριο από διαφορετικές χρήσεις γης και πιο συγκεκριμένα, από δασικές (Θέση Forest στο Σχήμα 4.6) και αγροτικές περιοχές (Θέση Agriculture στο Σχήμα 4.6) και από το τμήμα μελέτης (Reach) στις εκβολές του Κράθη ποταμού (Θέσεις S1- S10 στο Σχήμα 4.6).



Σχήμα 4.6. Λεκάνη απορροής και τμήμα μελέτης ποταμού Κράθη

4.3.1 Προσδιορισμός Διηθητικότητας εδαφών και ιζημάτων

Για τον υπολογισμό της ικανότητας διήθησης των εδαφών και των ιζημάτων έγιναν πειράματα στο πεδίο (infiltration tests) και για διαφορετικές χρήσεις γης. Τα πειράματα έλαβαν χώρα το Νοέμβριο του 2003 και τον Ιούνιο του 2004. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε συσκευή του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, η οποία έχει κατασκευαστεί από ανοξείδωτο χάλυβα κι έχει σχήμα κυλινδρικό, διαμέτρου 50 cm (Σχήμα 4.7). Στο εσωτερικό της συσκευής είναι τοποθετημένη «μεζούρα», η οποία χρησιμοποιείται για την καταγραφή της πτώσης στάθμης του νερού με τον χρόνο. Ο κύλινδρος πληρώνεται με νερό και καταγράφεται ο χρόνος (min) που απαιτείται για διαδοχικές μειώσεις της στάθμης κατά 1 cm.

Για τον υπολογισμό της ταχύτητας διήθησης χρησιμοποιήθηκε η εμπειρική εξίσωση Horton (1940):

$$f_p = f_c + (f_0 - f_c)e^{-kt} \quad (4.1)$$

όπου

f : η ικανότητα διήθησης του μοντέλου (cm/min) στο χρόνο t

f_c : η τελική ικανότητα διήθησης (cm/min)

f_0 : η αρχική ικανότητα διήθησης (cm/min)

k : σταθερά που αντιπροσωπεύει το ρυθμό μείωσης της ικανότητας f (recession rate constant) (min^{-1})

t : ο χρόνος διήθησης (min).

Στη συνέχεια, συγκρίθηκαν οι τιμές της ταχύτητας διήθησης, όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις στο πεδίο και όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση Horton για την ελαχιστοποίηση του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (Root Mean Square Error (RMSE)) και τον υπολογισμό της σταθεράς k . Για την εύρεση της ελάχιστης τιμής του RMSE χρησιμοποιήθηκε ο solver του Excel.



Σχήμα 4.7. Διηθητόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσδιορισμού της διηθητικής ικανότητας του ιζήματος.

4.3.2 Προσδιορισμός παροχής με τη μέθοδο του πεδίου ταχυτήτων

Στις θέσεις του Κράθη ποταμού 1 μέχρι 7 του Σχήματος 4.3 μετρήθηκε η ταχύτητα του νερού με τη βοήθεια μηλίσκου και προσδιορίστηκε η διατομή κατά τη διάρκεια της πρώτης πολυήμερης επίσκεψης του Πολυτεχνείου Κρήτης στον Κράθη ποταμό. Προσδιορίστηκε αρχικά η γεωμετρία της υγρής διατομής με το διαχωρισμό της (νοητά) σε N τμήματα πλάτους 50 cm και μετρήθηκε το ύψος των δυο κατακόρυφων πλευρών του κάθε τμήματος. Με τη βοήθεια μηλίσκου, εκτιμήθηκε η σημειακή ταχύτητα του υδατορεύματος για κάθε τμήμα κατακόρυφα, στο 60% του ύψους. Η ταχύτητα σε κάθε σημείο της κατακορύφου προκύπτει ως γραμμική συνάρτηση της συχνότητας περιστροφής της έλικας στο σημείο αυτό. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το εμβαδό, η ταχύτητα και η παροχή για κάθε τμήμα της διατομής και η συνολική παροχή στη θέση της διατομής.

Μετρήσεις ταχύτητας έγιναν με δύο τύπων μηλίσκων. Συγκεκριμένα, για μικρές παροχές χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο FP101 της εταιρείας Global Water και ο μηλίσκος H-S OSS-B1 της εταιρείας Hydrological Services. Ο μηλίσκος FP101 αποτελείται από βραχίονα από ανοξείδωτο αλουμίνιο, ο οποίος περιλαμβάνει «μεζούρα» που αναγράφονται μέτρα, εκατοστά και χιλιοστά. Ο μηλίσκος περιλαμβάνει ψηφιακή κεφαλή που έχει τη δυνατότητα μέτρησης της ταχύτητας σε m/s ή σε ft/s. Το εύρος των τιμών της ταχύτητας που μπορεί να μετρήσει το όργανο

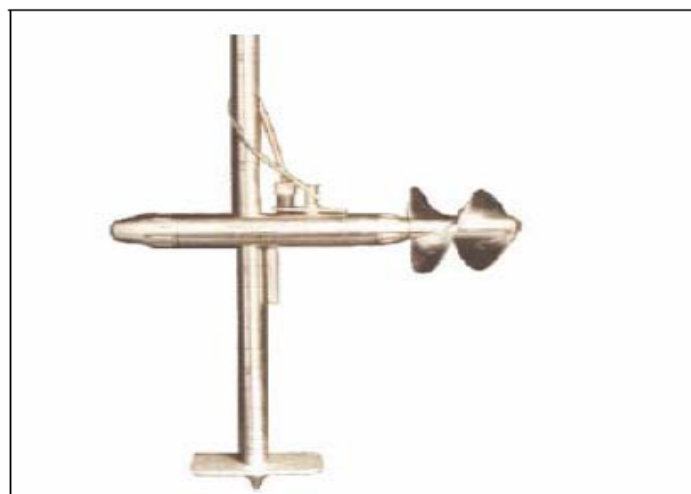
αυτό κυμαίνεται από 0.1 m/s έως 0.5 m/s, ενώ για τη μέση ταχύτητα μπορεί να μετρήσει ελάχιστη τιμή μέχρι και 0.01 m/s. Η προπέλα του μηλίσκου βρίσκεται μέσα σε πλαστική θήκη για προστασία διαμέτρου 2 ιντσών και αποτελείται και η ίδια από πλαστικό. Ο μηλίσκος FP101 χρησιμοποιήθηκε, κυρίως, κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών, όπου η στάθμη των υδάτων του ποταμού ήταν ιδιαίτερα χαμηλή.

Αντίθετα με το μηλίσκο FP101, ο μηλίσκος H-S OSS-B1 χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ταχύτητας σε μεγαλύτερες παροχές. Περιλαμβάνει ανοξείδωτο ατσάλινο βραχίονα στον οποίο αναγράφονται μέτρα και εκατοστά. Το όργανο αποτελείται κυρίως από δύο τμήματα, την προπέλα και τον μετρητή παλμών. Η προπέλα είναι από ανοξείδωτο ατσάλι και είναι διαμέτρου 125 χιλιοστών. Στο Σχήμα 4.8 φαίνεται η διάταξη της προπέλας με τον βραχίονα, ενώ διακρίνονται και τα καλώδια που συνδέουν την προπέλα με τον μετρητή. Οι μετρήσεις των παλμών του οργάνου έγιναν ανά 20 δευτερόλεπτα και ανά 10 για την ακριβέστερη εύρεση των τιμών της ταχύτητας. Η ταχύτητα μετριόταν πάντα σε βάθος 60% κάτω από την επιφάνεια του νερού και υπολογιζόταν από τις Εξισώσεις:

$$\text{για } n < 0.24 \quad u = 0.3744 * n + 0.0230 \quad (4.2)$$

$$\text{για } n > 0.24 \quad u = 0.4786 * n - 0.0017 \quad (4.3)$$

όπου: n οι στροφές ανά δευτερόλεπτο και u η ταχύτητα σε m/s.



Σχήμα 4.8. Ο μηλίσκος H-S OSS-B1.

Από τις μηνιαίες μετρήσεις σε κάθε θέση διατομής της ταχύτητας, της στάθμης και της υγρής διατομής υπολογίστηκε η καμπύλη στάθμης-παροχής (rating curve). Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της καμπύλης αυτής περιγράφεται από την εξίσωση:

$$Q=a \cdot H^b \quad (4.4)$$

Όπου, Q η παροχή (m³/s), H η στάθμη του νερού (m) και a, b σταθερές.

Για τον υπολογισμό των παροχών απαραίτητη ήταν η εκτίμηση των a και b.

4.4 Σχεδιασμός και εγκατάσταση σταθμού και πιεζομέτρων στο τμήμα μελέτης του ποταμού Κράθη (Reach)

Οριοθετήθηκε ένα τμήμα μελέτης του ποταμού Κράθη (Reach) κοντά στις εκβολές (Σχήμα 4.6). Στο τμήμα αυτό, που έχει μήκος 300 m (ορίστηκε το μήκος να ισούται με 5 φορές το πλάτος του τμήματος), δεν εισέρχονται σημειακές πηγές ρύπανσης ή παραπόταμοι. Το τμήμα μελέτης παρουσιάζει όλα τα χαρακτηριστικά τμήματος ποταμού διαλείπουσας ροής: αλλαγή της υγρής κοίτης του ποταμού κατά τη διάρκεια των ξηρών και των υγρών περιόδων του έτους, συσσώρευση ιζημάτων και μεταφορά αυτών με τις πρώτες βροχές, θέσεις «beading» (όπου αποτελούν ένδειξη για αλληλεπίδραση επιφανειακού – υπόγειου νερού). Επίσης στο βένθος λαμβάνουν χώρα σημαντικές βιογεωχημικές διεργασίες, που επηρεάζουν την ποιότητα του νερού.

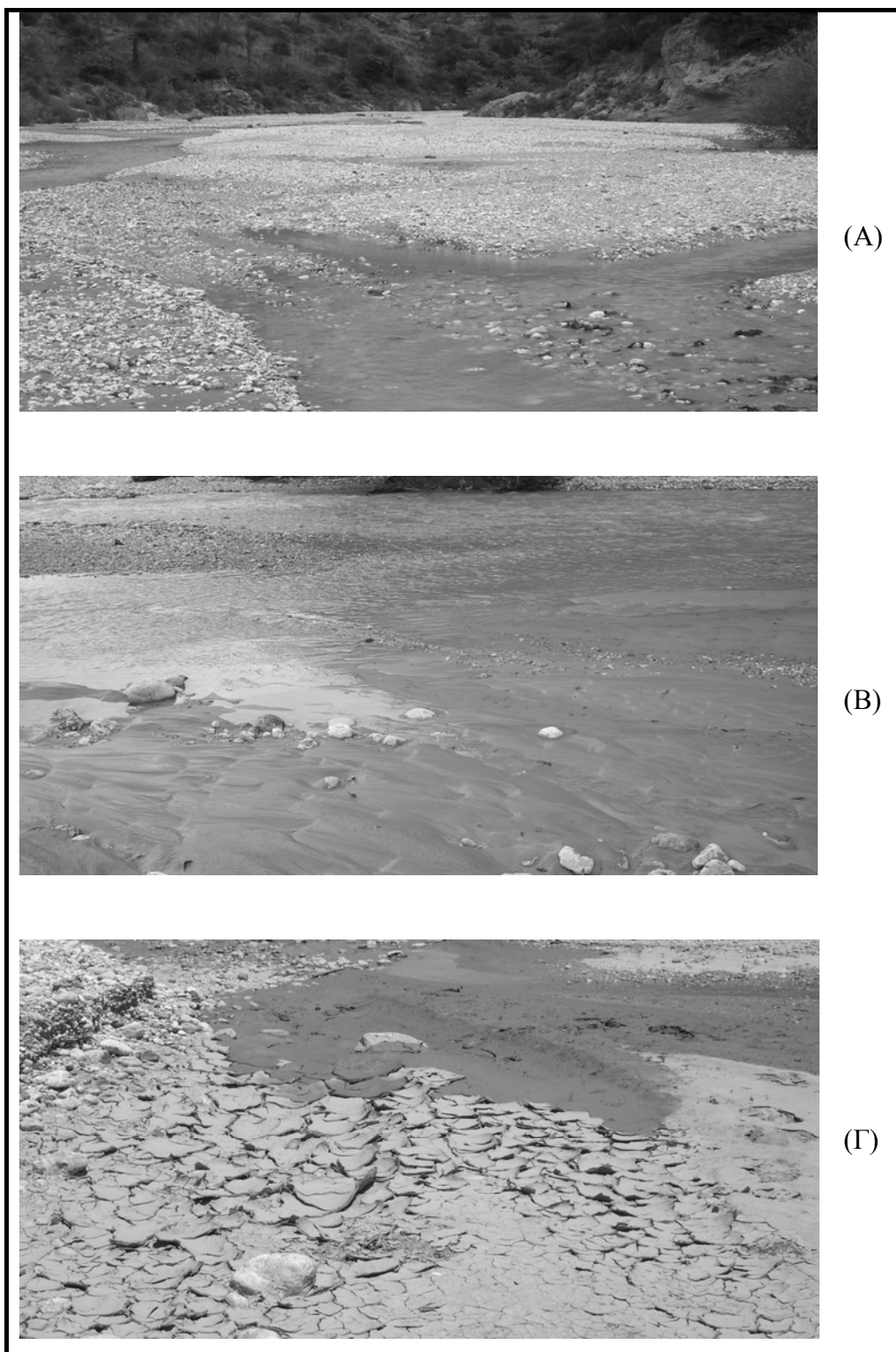
Το Πολυτεχνείο Κρήτης προέβη στο σχεδιασμό, την οργάνωση και την υλοποίηση τριών πολυήμερων δειγματοληψιών στη λεκάνη απορροής του Κράθη ποταμού (Ιούνιος και Νοέμβριος του 2003 και Ιούνιος του 2004) με στόχο την κατανόηση της υδρολογικής συμπεριφοράς και της ποιότητας νερού του Κράθη. Το τμήμα μελέτης ποταμού διαιρέθηκε σε τρεις εγκάρσιους τομείς (Α-Β-Γ), που ανά τομέα πραγματοποιήθηκαν 3 γεωτρήσεις και εγκαταστάθηκαν 3 multi-level πιεζόμετρα (Α1, Α2, Α3, Β1, Β2, Β3, Γ1, Γ2, Γ3), με στόχο την παρακολούθηση των αυξομειώσεων της στάθμης του υπογείου νερού και της κίνησης του νερού από τα επιφανειακά προς τα υπόγεια και αντίθετα. Μόνο η γεώτρηση Α1 έφτασε μέχρι βάθος 5 μέτρων για να διαπιστωθεί η μεταβολή του μεγέθους και του είδους των ιζημάτων με το βάθος και αν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη αλλαγή του γεωλογικού υποβάθρου μέχρι αυτό το βάθος.

Επίσης, ο στόχος των τριών εγκάρσιων τομών ήταν να επαληθευθεί η παρουσία pool και riffles στο τμήμα μελέτης, που σε κάποια σημεία αναβλύζει υπόγειο νερό και σε κάποια άλλα κατεισδύει το νερό του ποταμού προς το υπόγειο νερό. Υπήρχαν ενδείξεις για την παρουσία θέσεων pool και riffles, αλλά έπρεπε να επαληθευθούν και με τη χρήση υδραυλικών μεθόδων. Επίσης, στις γεωτρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν δοκιμές άντλησης και επαναφοράς (slug-out) για τον προσδιορισμό της υδραυλικής αγωγιμότητας. Έγιναν, επίσης, επί τόπου μελέτες προσδιορισμού της ταχύτητας διήθησης των ιζημάτων της κοίτης και μελέτες προσδιορισμού του ρυθμού διαπνοής των ιζημάτων κ.α.

Παρατηρήθηκε ότι κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου δημιουργούνται θέσεις όπου καθιζάνει λεπτόκοκκο ίζημα (Σχήμα 4.9). Στην πρώτη φωτογραφία διαφαίνεται η μορφολογία της πλημμυρικής κοίτης που συρρικνώνεται και στη δεύτερη περιοχές όπου υπάρχει μόνο στάσιμο νερό όπου δημιουργούνται τα λεπτόκοκκα ιζήματα και τέλος, στην τρίτη φωτογραφία φαίνεται ότι εξατμίζεται το νερό ή διηθείται και τα ιζήματα ξηραίνονται. Το ίζημα αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερη βιολογική δραστηριότητα. Ελήφθησαν επιφανειακά δείγματα (θέσεις S1-S10 – Σχήμα 4.6) και τα ερωτήματα που έγινε προσπάθεια στο εργαστήριο να απαντηθούν ήταν:

- Τι ιδιαίτερα χαρακτηριστικά έχουν αυτά τα ιζήματα;
- Ποιες διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε αυτά;
- Πόσο σημαντικά είναι σαν πηγή θρεπτικών στη ρύπανση του υπόγειου υδροφορέα και του παράκτιου περιβάλλοντος;

Τα ιζήματα που ελήφθησαν από τις θέσεις S1-S10 (Σχήμα 4.6) αναλύθηκαν ως προς τα φυσικοχημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους και πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσδιορισμού των κύριων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε αυτά στο εργαστήριο (εκχύλιση, ανοργανοποίηση, προσρόφηση). Στο εργαστήριο, επίσης, προσδιορίστηκαν η πυκνότητα των ιζημάτων, το πορώδες, η υγρασία, η κοκκομετρική κατανομή, το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ειδική επιφάνεια, η ορυκτολογική και χημική σύνθεση, η οργανική ύλη, ο ολικός άνθρακας, ολικό άζωτο και ολικός φώσφορος.



Σχήμα 4.9. Καθίζηση λεπτόκοκκου ιζήματος κατά τη διάρκεια συρρίκνωσης της κοίτης.

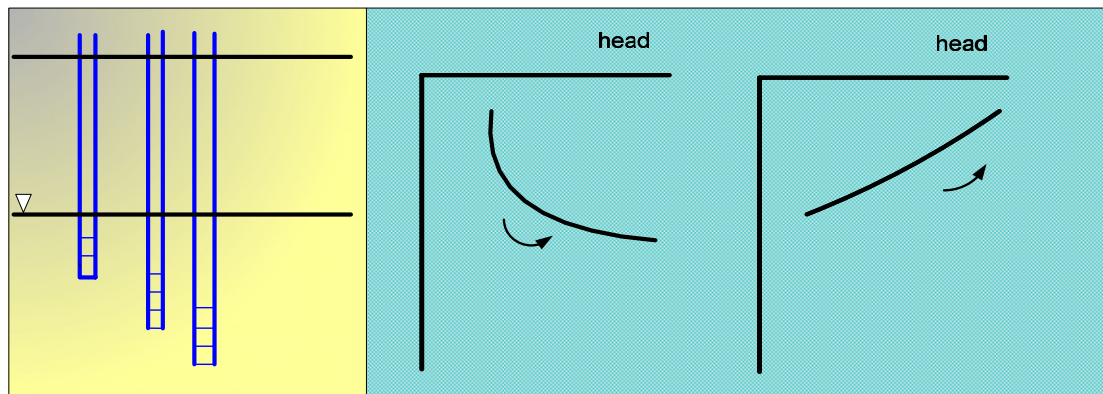
4.4.1 Διάνοιξη γεωτρήσεων και εγκατάσταση πιεζομέτρων (multi level piezometers)

Για τη μελέτη των υδραυλικών παραμέτρων του υπόγειου υδροφορέα και τον καθορισμό των upwelling-downwelling περιοχών έλαβε χώρα η διάνοιξη γεωτρήσεων με ένα περιστρεφόμενο γεωτρύπανο διαμέτρου 12 cm αποτελούμενο από χαλύβδινους σωλήνες συνδεδεμένους σταδιακά (Σχήμα 4.10). Κατά τη διάρκεια των γεωτρήσεων ελήφθησαν δείγματα και γίνονταν επιτόπου ο χαρακτηρισμός του γεωλογικού υποβάθρου. Μετά το πέρας των γεωτρήσεων τοποθετήθηκαν 3 πιεζόμετρα σε κάθε γεώτρηση σε 3 διαφορετικά βάθη (Σχήμα 4.11). Τα πιεζομετρικά ύψη σε κάθε δίκτυο πιεζομέτρων μπορούν να δείξουν, αν το υπόγειο νερό τροφοδοτεί το ποτάμι ή τροφοδοτείται από το ποτάμι. Για παράδειγμα στο Σχήμα 4.11 φαίνεται ένα δίκτυο 3 πιεζομέτρων σε μια γεώτρηση και τα δυο πιθανά πιεζομετρικά προφίλ. Το πρώτο προφίλ δείχνει ότι το πρώτο πιεζόμετρο έχει μεγαλύτερο ύψος από ότι το τελευταίο, που σημαίνει ότι το νερό κινείται καθοδικά. Στο δεύτερο προφίλ συμβαίνει το αντίθετο. Γνωρίζοντας την κατεύθυνση του υπογείου νερού κάτω από την κοίτη του ποταμού (στην υποροϊκή ζώνη) είναι δυνατό να προβλέψουμε ή να ερμηνεύσουμε την κίνηση των χημικών ουσιών και την αλληλεπίδραση επιφανειακού – υπογείου νερού.



Σχήμα 4.10. Διάνοιξη γεωτρήσεων με τη χρήση γεωτρύπανου και τοποθέτηση πιεζομετρικών σωλήνων

Οι μετρήσεις στάθμης στα πηγάδια και τις γεωτρήσεις παρακολούθησης έγιναν με το σταθμήμετρο (Model 101 Water Level meter της εταιρείας Solinst). Το σταθμήμετρο περιλαμβάνει ταινία μήκους 250 m και πλάτους 6 mm από πλαστικό πολυαιθυλένιο με μπαταρία 9 V. Ο αισθητήρας βρίσκεται μέσα σε ανοξείδωτη ατσάλινη θήκη για την προστασία του από τυχόν ατυχήματα μήκους 190 mm και πλάτους 12.7 mm. Στη «μεζούρα» αναγράφονται τα μέτρα και τα εκατοστά, ενώ είναι σημειωμένα και τα χιλιοστά. Στο Σχήμα 4.12 απεικονίζεται το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις.



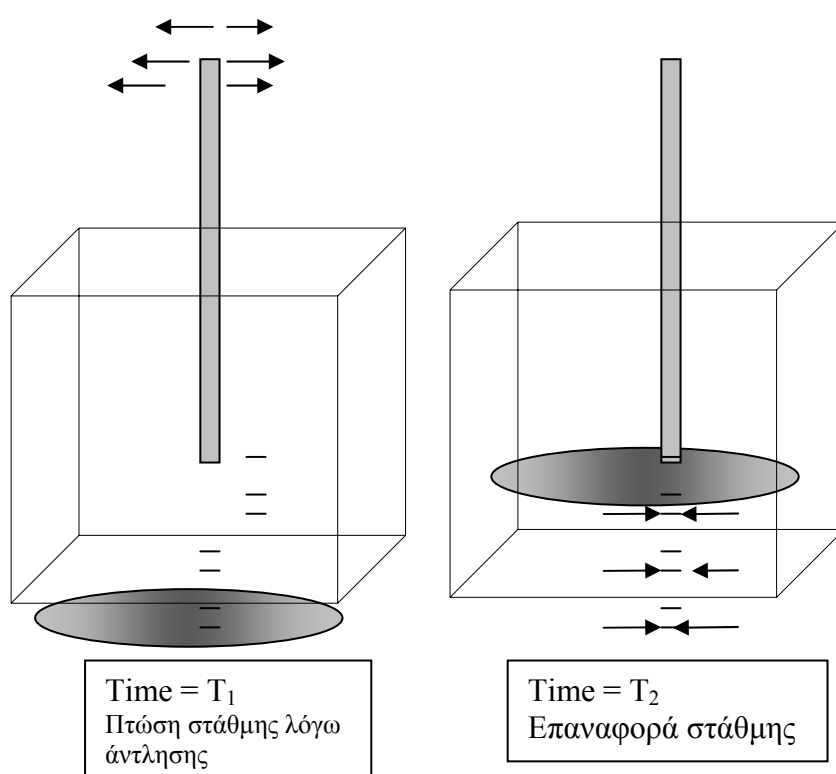
Σχήμα 4.11. Μετρήσεις υδραυλικού ύψους στα πιεζόμετρα.



Σχήμα 4.12. Σταθμήμετρο Model 101 της εταιρείας Solinst.

4.4.2 Δοκιμή Επαναφοράς Στάθμης Γεώτρησης (slug out test)

Η δοκιμή επαναφοράς της στάθμης της γεώτρησης (slug out test) διενεργείται για τον προσδιορισμό της υδραυλικής αγωγιμότητας του υπόγειου υδροφόρου. Αρχικά αντλείται νερό από τη γεώτρηση και δημιουργείται μια πτώση στάθμης 1-1.5 m με μια περισταλτική αντλία (Σχήμα 4.13). Στη συνέχεια, καταγράφεται η ανύψωση της στάθμης της γεώτρησης σε σχέση με το χρόνο έως ότου φτάσει σε κατάσταση ηρεμίας. Το πιεζομετρικό ύψος (head) σε κάθε χρονική στιγμή υπολογίζεται αφαιρώντας από τη στάθμη ηρεμίας τη στάθμη που μετράται τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Τα δεδομένα παριστάνονται σαν φυσικοί λογάριθμοι (\ln) του ύψους σε συνάρτηση με το χρόνο. Η ευθεία γραμμή της καμπύλης επαναφοράς μπορεί να υπολογιστεί σε υπολογιστικό φύλλο του Excel. Η υδραυλική αγωγιμότητα υπολογίζεται με τη χρήση εξίσωσης που εξαρτάται από τη γεωμετρία της γεώτρησης. Για παράδειγμα, το μοντέλο πλήρους έλλειψης που έχει προταθεί από τον Hvorslev (1951), μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση όπου ο υδροφόρος ορίζοντας είναι πολύ ψηλά.



Σχήμα 4.13. Setup δοκιμής επαναφοράς στάθμης γεώτρησης (Nikolaidis and Hellerich, 1999)

4.4.3 Προσδιορισμός διαπνοής ιζημάτων in-situ

Η διαπνοή των ιζημάτων του ποταμού προσδιορίστηκε σαν αλλαγή στην συγκέντρωση του οξυγόνου σε βαθμονομημένους ογκομετρικούς κυλίνδρους από πλεξιγκλάς (5.2 cm διάμετρο και 32 cm μήκος) (Σχήμα 4.14) σφραγισμένους με ειδικούς πλαστικούς σφιγκτήρες. Σε καθένα από τους τρεις εγκάρσιους τομείς στο τμήμα μελέτης έγινε δειγματοληψία ιζημάτων από βάθος 0-20 cm, που κοσκινίστηκαν για να απομακρυνθούν τυχόν substrata > 8mm. Στη συνέχεια, κάθε κύλινδρος πληρώθηκε κατά το μισό με ιζημα και συμπληρώθηκε με νερό του ποταμού. Ο κύλινδρος τοποθετήθηκε μέσα σε ιζήματα σε εμφανή θέση για επώαση περίπου 4 ώρες. Η συγκέντρωση του οξυγόνου και η θερμοκρασία μετρήθηκαν με ένα φορητό ηλεκτρόδιο οξυγόνου πριν και μετά την επώαση (Orion 081010 D.O. meter). Με βάση την κατανάλωση οξυγόνου στον κύλινδρο (r , g O₂m⁻³h⁻¹), η αναπνοή ανά kg ιζήματος R (g O₂kg⁻¹h⁻¹) υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$R=r*V_w/G_w, \quad (4.5)$$

όπου

V_w είναι ο όγκος του νερού στον κύλινδρο (m³) και

G_w είναι το βάρος του ιζήματος στον κύλινδρο (kg).

Ο ρυθμός αναπνοής υπολογίστηκε κατόπιν για θερμοκρασία αναφοράς τους 15°C με τη χρήση της εξίσωσης Arrhenius:

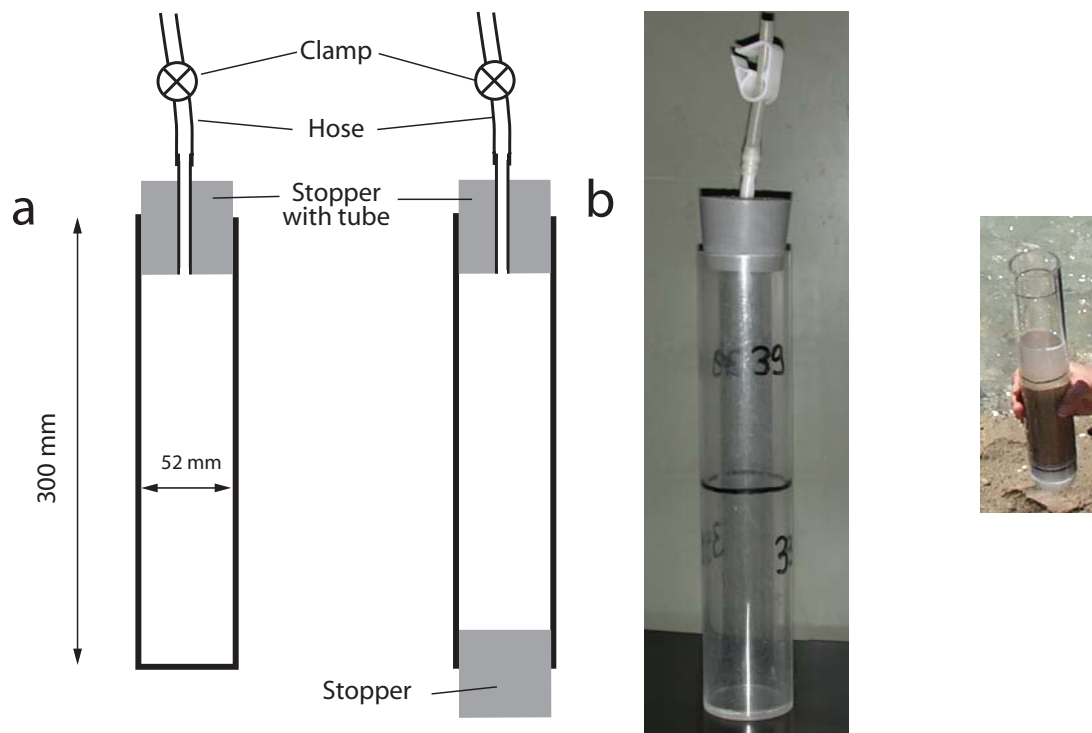
$$R(15^\circ\text{C})=R(T)1.072^{(T-15)} \quad (4.6)$$

όπου

$R(15^\circ\text{C})$ είναι ο ρυθμός αναπνοής (g O₂kg⁻¹h⁻¹) στους 15°C και

T είναι η θερμοκρασία του κυλίνδρου (°C) στο τέλος της επώασης.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσδιορισμού της αναπνοής στο τμήμα μελέτης και στα ιζήματα παραποτάμων δασικών και αγροτικών εκτάσεων τον Ιούνιο του 2004.



(α) Σχηματικό διάγραμμα του κυλίνδρου

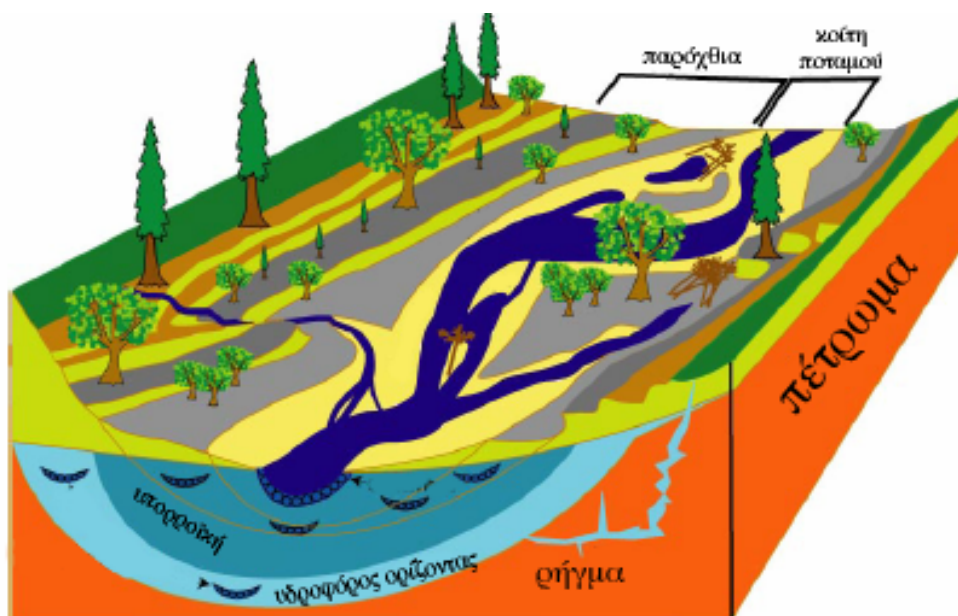
(β) Φωτογραφία του κυλίνδρου που χρησιμοποιήθηκε.

Σχήμα 4.14. Κύλινδρος υπολογισμού αναπνοής των ιζημάτων.

4.4.4 Προσδιορισμός της επιφάνειας της κοίτης που διαπλάτνεται και που συρρικνώνεται

Τα ποτάμια και οι πλημμυρικές τους επιφάνειες αποτελούν τα πιο πολύπλοκα οικοσυστήματα (Σχήμα 4.15). Η μόνιμη ροή και οι πλημμύρες ευθύνονται για τη δημιουργία και την επικράτηση βιοκοινωνιών, ενώ ο ρυθμός με τον οποίο εμφανίζονται οι πλημμύρες ορίζουν και το βαθμό αλληλεξάρτησης των διαφορετικών ενδιαιτημάτων. Οι πλημμύρες και οι ξηρασίες αποτελούν δυο ακραία φαινόμενα της δίαιτας ενός ποταμού. Ανάμεσα σε αυτά τα ακραία φαινόμενα η πλημμυρική επιφάνεια ενός ποταμού εμφανίζει διαπλάτυνση ή συρρίκνωση και συνεπώς, άλλοτε αποτελεί χερσαίο και άλλοτε υγρό περιβάλλον. Στην Ευρώπη τα περισσότερα ποτάμια έχουν ισχυρά αλλοιωθεί από ανθρώπινες παρεμβάσεις, με δραματικές συνέπειες για τις βιοκοινότητες τους. Για να μπορούμε να διαχειριστούμε επιτυχώς τις πλημμυρικές επιφάνειες των ποταμών απαιτείται να γίνει κατανοητό, πως η χωρική και χρονική ετερογένεια (επιμήκυνση – διαπλάτυνση της κοίτης) επηρεάζει τις

διεργασίες του οικοσυστήματος. Ο Κράθης ποταμός δίνει τη δυνατότητα μελέτης των διεργασιών αυτών σε φυσικές συνθήκες, καθόσον είναι ένα ποτάμι που δεν έχει αλλοιωθεί μορφολογικά και υδρολογικά.



Σχήμα 4.15. Απεικόνιση της πλημμυρικής κοίτης ενός ποταμού (riverine floodplain) (Langhans S.D., 2007)

Το μέγεθος, η συχνότητα, η διάρκεια και το πότε λαμβάνει χώρα επιμήκυνση και η διαπλάτυνση της κοίτης είναι μεταβλητές, που επηρεάζουν καθοριστικά το μέγεθος, τη χωρική διάταξη και την διασύνδεση των υδρόβιων και χερσαίων ενδιαιτημάτων ενός πλημμυρικού οικοσυστήματος (Ward et al., 2002). Αυτές οι δυναμικές διεργασίες διαμορφώνουν τις βιοκοινωνίες και τις λειτουργίες του οικοσυστήματος των πλημμυρικών περιοχών (Langhans and Tockner, 2006). Πληροφορίες για την κατά μήκος δυναμική της επιμήκυνσης και διαπλάτυνσης γενικώς δεν υπάρχουν, παρότι που οι πληροφορίες αυτές είναι σημαντικές για την κατανόηση της επίδρασης των αλλαγών των παροχών του ποταμού στις βιογεωχημικές διεργασίες και στις αντιδράσεις των θρεπτικών, κυρίως στα ποτάμια διαλείπουσας ροής (Jakobson et al., 2000, Dahm et al., 2003).

Σε δυο βασικά ερωτήματα πρέπει να δοθεί απάντηση από τις μελέτες στο πεδίο και την επεξεργασία των δεδομένων, δηλαδή: (α) ποιο είναι το ποσοστό της ανταλλαγής επιφανειακού – υπογείου νερού κατά μήκος της κοίτης στο τμήμα μελέτης ποταμού

και (β) ποιο είναι το μέγεθος (χωρική έκταση), διάρκεια (αριθμός ημερών), συχνότητα (αριθμός κύκλων ξηρασίας- πλημμύρας) και ο χρόνος (εποχή) της διαπλάτυνσης - συρρίκνωσης της κοίτης. Για να απαντηθούν αυτά τα ερωτήματα έγινε χρήση των αεροφωτογραφιών της κοίτης (μηνιαίου χρονικού βήματος), των μετρήσεων των πιεζομέτρων και του αυτόματου καταγραφέα της στάθμης ανάντη στο τμήμα ποταμού και επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διηθητικότητας και επαναφοράς στάθμης της γεώτρησης. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε ένα απλοποιημένο μοντέλο που συσχετίζει την παροχή του ποταμού με το ποσοστό της πλημμυρικής επιφάνειας που είναι ξηρό ή υγρό και το οποίο δύναται να προβλέπει την επιμήκυνση - διαπλάτυνση της κοίτης του ποταμού. Περαιτέρω γίνεται υπολογισμός των φορτίων των θρεπτικών που δημιουργούνται και των πιθανών οικολογικών τους επιπτώσεων.

4.5 Μοντελοποίηση υδρολογίας ποταμού διαλείπουσας ροής με το μοντέλο HSPF

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση οι υδατικοί πόροι επιβάλλεται να ενταχθούν σε διαχειριστικά σχέδια σύμφωνα με τις προδιαγραφές την οδηγία πλαίσιο για το νερό (WFD-2000/60/EC). Τα ποτάμια διαλείπουσας ροής αποτελούν σημαντική πρόκληση για την αειφόρο διαχείριση των υδατικών πόρων. Το πρωταρχικό πρόβλημα έγκειται στο ότι στην πλειονότητα των ποταμών διαλείπουσας ροής δεν υπάρχουν δεδομένα ικανά να περιγράψουν τις υδρολογικές και βιογεωχημικές συνθήκες, που επικρατούν στα περιβάλλοντα αυτά. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι μέχρι και σήμερα τα ποτάμια διαλείπουσας ροής αποτελούν συστήματα όπου απλά δεν παρακολουθούνται (un-gauged basins) (Tzoraki et al., 2006). Ένα επιπλέον πρόβλημα είναι η μαθηματική μοντελοποίηση αυτών των υδατικών συστημάτων. Η γεωμορφολογία των ποταμών διαλείπουσας ροής της Μεσογείου δε δύναται να ενταχθεί στις παραδοσιακές γεωλογικές συνθήκες, σύμφωνα με τις οποίες έχουν αναπτυχθεί και κωδικοποιηθεί τα υδρολογικά μοντέλα. Για παράδειγμα, ένας μεγάλος αριθμός ποταμών διαλείπουσας ροής τροφοδοτείται από λεκάνες απορροής που έχουν καρστικό γεωλογικό υπόβαθρο. Οι καρστικοί υπόγειοι υδροφορείς εκφορτίζονται σε πηγές, που με τη σειρά τους τροφοδοτούν τα ποτάμια διαλείπουσας ροής με βασική απορροή. Συνεπώς, η καρστική βασική απορροή αποτελεί ένα σημαντικό τμήμα της

υδρολογίας των ποταμών διαλείπουσας ροής (White, 2002) και θα έπρεπε να συμπεριλαμβάνεται στα υδρολογικά μοντέλα. Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να δοκιμαστεί ένα πολύ καλό και ευρέως διαδεδομένο μοντέλο λεκάνης απορροής το HSPF για τη μοντελοποίηση του ποταμού Κράθη. Προβλήματα και αδυναμίες στη χρήση του μοντέλου θα καταγραφούν και θα προταθούν λύσεις για την ικανοποιητική μοντελοποίηση ενός ποταμού διαλείπουσας ροής.

4.6 Σχεδιασμός Πειραμάτων - Μεθοδολογία

Με βάση τον κύκλο του αζώτου και του φωσφόρου η ανάλυση της ποιότητας του νερού του Κράθη ποταμού έδειξε ότι η ανοργανοποίηση, η εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα και η προσρόφηση θρεπτικών στα ιζήματα είναι οι πιο σημαντικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στο πεδίο και που χρήζουν περαιτέρω μελέτης στο εργαστήριο. Πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο για να υπολογιστεί η ταχύτητα και η συγκέντρωση ισορροπίας (capacity) αυτών των διεργασιών. Από τα πειράματα ισορροπίας της ανοργανοποίησης ήταν δυνατό να προσδιοριστεί κατά πόσο το οργανικό άζωτο των ιζημάτων μπορεί να μετασχηματιστεί σε αμμωνιακό άζωτο κάτω από διαφορετικές συνθήκες υγρασίας. Σκοπός ήταν να προσδιοριστεί το δυναμικό ανοργανοποίησης των ιζημάτων, τόσο κατά την ξηρή όσο και κατά την υγρή φάση και με συσχέτιση με τους ρυθμούς ανοργανοποίησης από τη βιβλιογραφία, να υπολογιστεί το flux του οργανικού αζώτου σε αμμωνία.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκχύλισης των θρεπτικών και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση ισορροπίας, αλλά και ο ρυθμός εκχύλισης των ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου κάτω από διαφορετικές θερμοκρασίες (20 και 40°C). Στόχος ήταν να μελετηθεί η επίδραση των μεταβολών της θερμοκρασίας στη διεργασία της εκχύλισης, γιατί κατά τους θερινούς μήνες η θερμοκρασία των ιζημάτων ξεπερνά τους 40°C, ενώ συνήθως κυμαίνεται στους 20°C.

Επίσης, διεξήχθησαν πειράματα προσρόφησης του φωσφόρου στα ιζήματα του Κράθη για να μελετηθεί η αλληλεπίδραση του φωσφόρου με το λεπτόκοκκο ίζημα. Στόχος των πειραμάτων προσρόφησης ήταν να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα των λεπτόκοκκων ιζημάτων του Κράθη σε διάφορες θερμοκρασίες και σε

διαφορετικά pH. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν ήταν οι 10°C, 20°C (δηλαδή η μέση θερμοκρασία του εδάφους) και 40°C. Τα pH στα οποία διεξάχθηκαν τα πειράματα ήταν 6.5, 7.5 και 8.5 το φυσικό pH του εδάφους. Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν δύο ειδών, κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας. Στα κινητικά πειράματα, το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στο χρονικό διάστημα που χρειάζεται για να φτάσει η προσρόφηση σε κατάσταση ισορροπίας. Γι' αυτό το λόγο οι μετρήσεις των δειγμάτων γίνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ στα πειράματα ισορροπίας το ζητούμενο ήταν το ποσοστό της προσρόφησης για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις φωσφορικών.

Λόγω του ότι δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία τιμές αναφοράς ή έστω ενδεικτικές τιμές του ρυθμού και των συγκεντρώσεων ισορροπίας των διεργασιών προσρόφησης, εκχύλισης και ανοργανοποίησης σε ιζήματα που να προέρχονται από τον ελληνικό χώρο, επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν επιπλέον δείγματα όχι μόνο από το τμήμα μελέτης, αλλά από το δάσος και τις καλλιέργειες με σκοπό να είναι εφικτή μια σύγκριση στα αποτελέσματα.

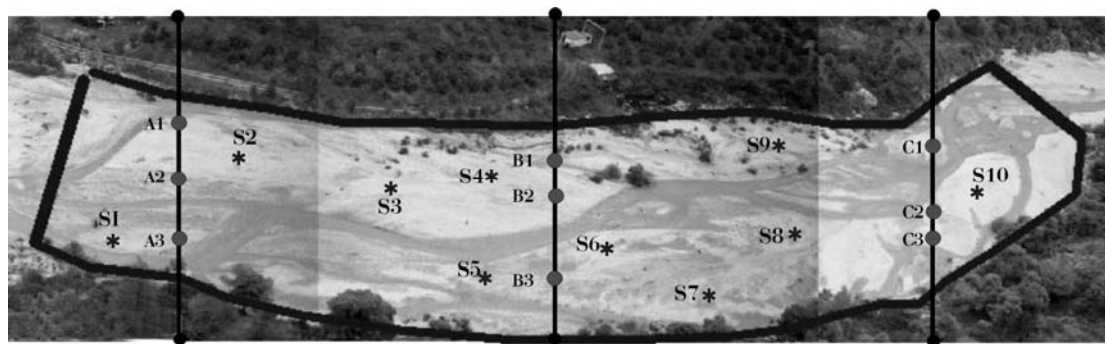
Συνοπτικά έγιναν τα εξής πειράματα:

- Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ιζημάτων.
- Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου.
- Πείραμα ισορροπίας εκχύλισης διαλείποντος έργου.
- Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου.
- Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης φωσφορικών διαλείποντος έργου.
- Πείραμα ισορροπίας ανοργανοποίησης διαλείποντος έργου.

4.6.1 Δειγματοληψία – Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός των ιζημάτων

Κατά τη διάρκεια της πρώτης πολυήμερης επίσκεψης στον ποταμό Κράθη, τον Ιούνιο του 2003 όπου διανοίχθηκαν οι γεωτρήσεις ελήφθησαν δείγματα από όλες τις γεωτρήσεις (A_{1,2,3}, B_{1,2,3} και C_{1,2,3}) (Σχήμα 4.16) με στόχο των περαιτέρω ορυκτολογικό και φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Σκοπός ήταν να προσδιοριστεί το προφίλ των γεωτρήσεων με το βάθος των ιδιοτήτων της κοίτης του ποταμού. Μελετήθηκαν επιλεκτικά κάποια δείγματα από ορισμένα βάθη (Πίνακας 4.3) των γεωτρήσεων. Συγκεκριμένα, αναλύθηκαν τα δείγματα από τις γεωτρήσεις

$A_1(n=12)$, $B_2(n=5)$ και $C_1(n=5)$ ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (πορώδες, υγρασία, πυκνότητα, pH (Standard Methods, 1992)), κοκκομετρική σύσταση (Method ISO 11277:1998 + Corr. 1:2002 (without destruction of carbonates) και ειδική επιφάνεια (BET method για $n=1$, από τη γεώτρηση A_1).



Σχήμα 4.16. Πεδίο μελέτης στον Κράθη ποταμό

Ελήφθησαν επιφανειακά δείγματα ιζημάτων από διαφορετικές θέσεις στο πεδίο μελέτης και συγκεκριμένα, από τους 10 εγκάρσιους τομείς, στους οποίους χωρίστηκε (επιφανειακά ιζήματα $S_{1,...,10}$, Σχήμα 4.16). Επίσης, από την τρίτη σε σειρά πολυήμερη επίσκεψη στο πεδίο, τον Ιούνιο του 2004, συλλέχθηκαν δείγματα και εκτός του τμήματος μελέτης. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν εδαφικά δείγματα από το δάσος (κοντά στο Ύδατα της Στυγός), από αγροτική καλλιέργεια (στα Χαλκιάνικα) και επίσης, ελήφθησαν ιζήματα από παραπόταμο ανάντη της λεκάνης (κοντά στα ύδατα Στυγός) και από παραπόταμο στο μέσο της λεκάνης. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (πορώδες, υγρασία, πυκνότητα, pH), κοκκομετρική σύσταση, ειδική επιφάνεια (BET method για $n=3$ για ανάλυση S3, S5, S7), ορυκτολογική σύσταση (XRD, XRF), οργανική ύλη (σαν Ash Free Dry Mass), οργανικός άνθρακας (OC), ολικός άνθρακας (TC) και ολικό άζωτο (TN) (CHN analyser), ολικός φώσφορος (TP) και οργανικός φώσφορος (OP) ((Standard Methods, 1992). Στα δείγματα αυτά εξετάστηκαν οι διεργασίες της ανοργανοποίησης και της εκχύλισης.

Για να ολοκληρωθεί ο στόχος, που είναι ο προσδιορισμός και η κατανόηση της επίδρασης των κύκλων υγρασίας και ξηρασίας (wetting and drying) στις διεργασίες των ιζημάτων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεσοκλίμακας. Εφαρμόστηκαν standardized πειράματα μεσοκόσμου σε 4 διαφορετικά εργαστήρια της Ευρώπης,

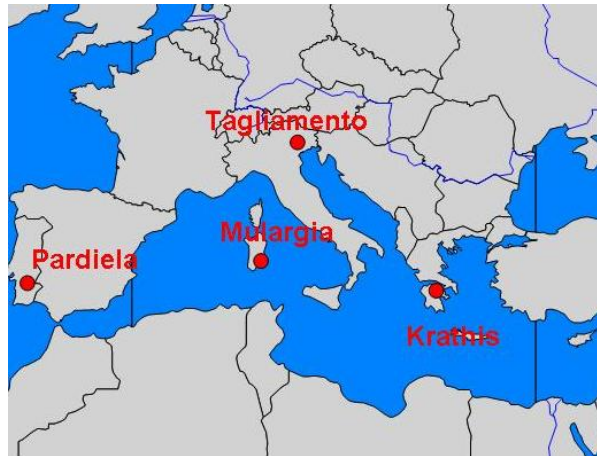
όπου μελετήθηκαν διαφορετικές αλλά συμπληρωματικές διεργασίες ιζημάτων από 4 διαφορετικά ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου: (Σχήμα 4.17) Κράθης-Krathis (Ελλάδα), Ταλιαμέντο-Tagliamento (Ελβετία-Ιταλία), Μουλάργκια-Mulargia (Σαρδηνία), Παρντιέλα-Pardiella (Πορτογαλλία). Συγκεκριμένα στο Πολυτεχνείο Κρήτης μελετήθηκε η ανοργανοποίηση, η εκχύλιση και η προσρόφιση ιζημάτων, στο ΕΑΥΑΓ της Ελβετίας μελετήθηκε η αναπνοή (respiration), η οργανική ύλη και η κοκκομετρική κατανομή, στο ΙΡSΑ-CNR της Ιταλίας η παραγωγή άνθρακα (Bacterial Carbon production), η μέγιστη ικανότητα συγκράτησης νερού (maximum water holding capacity (WHC)) ως η ικανότητα των ιζημάτων να συγκρατούν το νερό.

Πίνακας 4.3. Βάθη γεωτρήσεων (m) όπου αναλύθηκαν δείγματα

Γεωτρήσεις	A ₁	B ₂	C ₁
δείγματα από βάθη όπου έγινε η ανάλυση	0.00-0.50	0.0-0.20	0.0-0.20
	0.80-0.90	0.30-0.50	0.20-0.40
	0.90-1.20	0.50-0.70	1.00-1.10
	1.20-1.60	1.10-1.20	1.30-1.60
	1.60-1.90	1.90-2.00	1.80-2.00
	1.90-2.20		
	2.20-2.70		
	2.70-3.30		
	3.30-3.70		
	3.70-4.30		
	4.30-4.70		
	4.70-5.00		

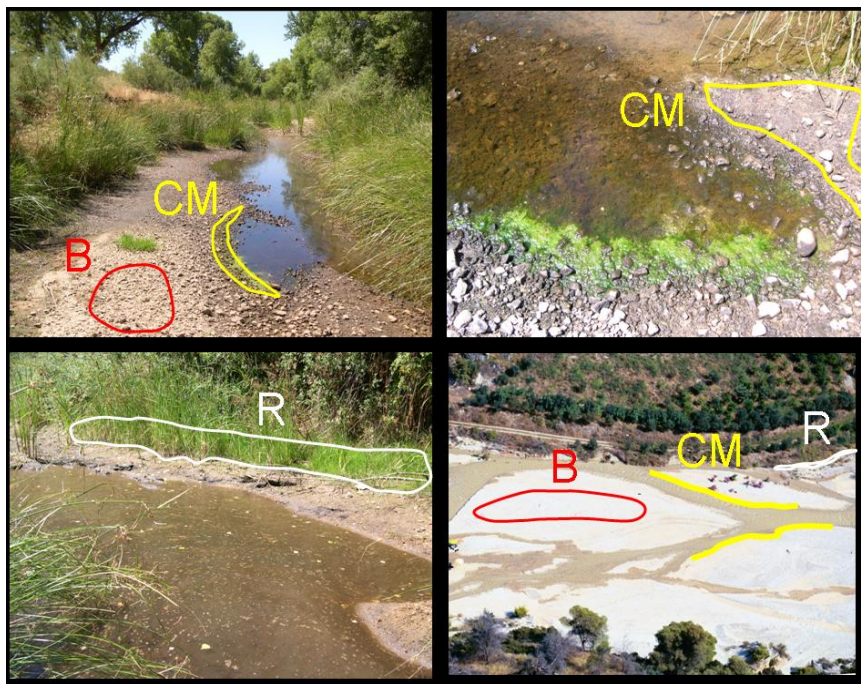
Τα ιζήματα από τα 4 ποτάμια ελήφθησαν την ίδια χρονική περίοδο με κοινά πρωτόκολλα δειγματοληψίας. Στο τέλος του Μαΐου του 2004 ελήφθησαν υγρά ιζήματα από τα 4 ποτάμια από το ανώτερο στρώμα των ιζημάτων (0.5-5.0 cm βάθος) από 3 διαφορετικούς οικότοπους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18, τα σημεία από τα οποία ελήφθησαν δείγματα είναι τα εξής:

- Από το ποτάμι (Main Channel, CM).
- Από άμμο ή αμμοχάλικο (B).
- Από τη όχθη (Riparian, R).



Σχήμα 4.17. Θέσεις των 4 υπό μελέτη ποταμών διαλείπουσας ροής

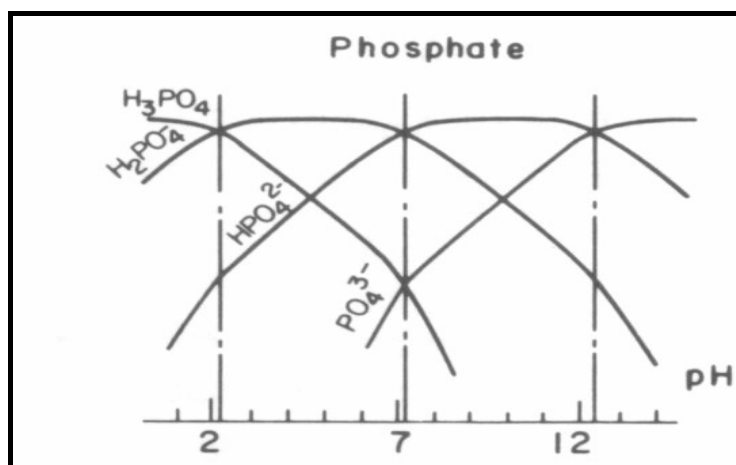
Από κάθε οικοτόπο ελήφθησαν 5 διαφορετικά δείγματα, τα οποία αναμίχθηκαν και ομογενοποιήθηκαν και στη συνέχεια, απομακρύνθηκε με κοσκίνηση το τμήμα που είχε διάμετρο κόκκων $>2\text{mm}$. Το τμήμα $<2\text{mm}$ αποθηκεύτηκε σε πλαστικές σακούλες και παρέμεινε στη συντήρηση (4°C) μέχρι την έναρξη των πειραμάτων, που περίπου άρχισαν 10 ημέρες μετά τη δειγματοληψία. Πριν από την διεξαγωγή κάθε πειράματος αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος ξηράθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες τουλάχιστον.



Σχήμα 4.18. Οι διαφορετικοί οικοτόποι όπου έγινε δειγματοληψία.

4.6.2 Τιτλοδότηση δειγμάτων

Ο όρος τιτλοδότηση υποδηλώνει τον υπολογισμό του όγκου ενός αντιδρώντος διαλύματος, το οποίο θα είναι στοιχειομετρικά ισοδύναμο με ένα γνωστό όγκο κάποιου άλλου διαλύματος. Δηλαδή, υπολογίζεται ο όγκος ενός τιτλοδότη που απαιτείται για να έχουμε ισοδύναμες ποσότητες οξέως και βάσεως μέσα στο διάλυμα. Το pH του διαλύματος όταν έχουμε ισοδύναμες ποσότητες ονομάζεται «ισοδύναμο σημείο» και στο σημείο αυτό ισχύει $\text{pH}=\text{p}k_A$ (Νικολαΐδης, 2005). Στα ιζήματα του Κράθθι πραγματοποιείται τιτλοδότηση με οξύ ή βάση για την εύρεση των σταθερών k_A . Από την γραφική παράσταση της μεταβολής του pH με την προσθήκη οξέος ή βάσεως, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, εξάγεται η τιμή του k_A , από την οποία μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την ύπαρξη οργανικών και οξειδίων των μετάλλων στο ίζημα. Δημιουργείται το διάγραμμα pC-pH όπου συσχετίζει το pH με τις διαφορετικές ενώσεις των φωσφορικών που επικρατούν σε κάθε εύρος του pH. Συνεπώς, οι σταθερές αυτές είναι απαραίτητες για την μοντελοποίηση της προσρόφησης και της εκχύλισης των φωσφορικών στα ιζήματα, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα Γ «Προσρόφηση». Συγκεκριμένα, τα φωσφορικά έχουν σταθερά οξύτητας (acidity constant) κοντά στο 7. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 4.19, όπου το διάγραμμα αυτό προέκυψε με τη χρήση των σταθερών οξύτητας για ιοντική ισχύ 10^{-3} . Για την τιτλοδότηση των ιζημάτων του Κράθθι χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών τιτλοδοτήσεις. Στην πρώτη μειώθηκε το pH του διαλύματος με τη χρήση HCl συγκεντρώσεως 1.2 M, ενώ στη δεύτερη αυξήθηκε με τη χρήση βάσης NaOH συγκεντρώσεως 1.0 N.



Σχήμα 4.19. Διάγραμμα pC(φωσφορικών)-pH (Morel & Hering, 1993).

4.6.3 Δυναμικό οξειδοαναγωγής των ιζημάτων

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής των ιζημάτων εκτιμήθηκε με την πραγματοποίηση ενός σύντομου πειράματος διαλείποντος έργου. Έτσι, σε ένα ποτήρι ζέσεως των 500 ml προστέθηκαν 25 gr ιζήματος και 250 ml υπερκαθαρού νερού. Το αιώρημα αναδευόταν συνεχώς με μηχανικό αναδευτήρα, υπό σταθερή ροή N_2 , ώστε να απομακρυνθεί το O_2 . Το σύστημα απομονώθηκε από το περιβάλλον με τη χρήση παραφίλμ και γινόταν συνεχής παρακολούθηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου μέσα στο διάλυμα με τη χρήση ηλεκτροδίου (Orion 081010 D.O. meter), για την επιβεβαίωση ότι είχε απομακρυνθεί το O_2 . Σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν καταγραφή της τιμής του Eh, του pH και του οξυγόνου (Orion, 9107 pH meter and ORP meter, Orion 081010 D.O. meter).

4.6.4 Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου

Σκοπός του κινητικού πειράματος εκχύλισης ήταν να προσδιοριστεί ο ρυθμός εκχύλισης των ανόργανων μορφών αζώτου και φωσφόρου των ιζημάτων του Κράθης σε συνθήκες θερμοκρασίας $20^{\circ}C$ και στο φυσικό pH του ποταμού, που είναι 8. Σημειώνεται ότι το πείραμα έγινε σε τριπλέτες για κάθε δείγμα ιζήματος, ώστε να υπολογιστεί η τυπική απόκλιση και να υπάρχει μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων και πραγματοποιήθηκε ο απαραίτητος έλεγχος αξιοπιστίας (Quality Control- Quality Assurance, QA-QC⁴), σύμφωνα με τα κριτήρια της EPA.

Το πείραμα διενεργήθηκε σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml. Χρησιμοποιήθηκαν 10 g ιζήματος (< 2 mm κλάσμα) και προστέθηκε 100 ml συνθετικό νερό ως διάλυμα εκχύλισης. Το διάλυμα εκχύλισης είχε χημική σύσταση παρόμοια με αυτή του φυσικού νερού του Κράθης (χωρίς παρουσία ενώσεων θρεπτικών): NaCl 0.20 mM, $CaSO_4$ 0.41 mM, και $K(HCO_3)$ 2.8 mM. Το pH του διαλύματος ήταν 8 και η ιοντική

⁴ Περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα Β.

ισχύ 4.7 mM. Τα πλαστικά φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα (shaking table) σε επωαστικό θάλαμο, όπου η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 20°C. Στο συγκεκριμένο πείραμα, ως χρονική στιγμή $t=0$ ελήφθη η στιγμή όπου άρχισε η ανάδευση των φιαλιδίων (200 στροφές ανά λεπτό). Από τη στιγμή αυτή ελήφθησαν δείγματα σε τριπλέτες στις 1, 2, 5, 7, 24 και 30 ώρες. Τα δείγματα εξήχθησαν από την ανάδευση και παρέμειναν σε συνθήκες δωματίου 15 λεπτά να ηρεμήσουν και κατόπιν ελήφθη με σύριγγα η υπερκείμενη υδατική φάση, που διηθήθηκε μέσω 0.45 μm Nylon φίλτρο. Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλήθηκε με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της Hack για ολικό φώσφορο (TP) (PhosVer3 with Acid Persulfate Digestion, 8190), διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP) (PhosVer3 Method, 8048), ολικό άζωτο (TN) (TNT Persulfate Digestion Method, 10071), $\text{NO}_3\text{-N}$ (Cadmium Reduction Method, 8039), $\text{NO}_2\text{-N}$ (Diazotization {Chromotropic Acid} Method, 8507), και $\text{NH}_4\text{-N}$ (Salicylate Method, 10023).

4.6.5 Πείραμα εκχύλισης ισορροπίας διαλείποντος έργου

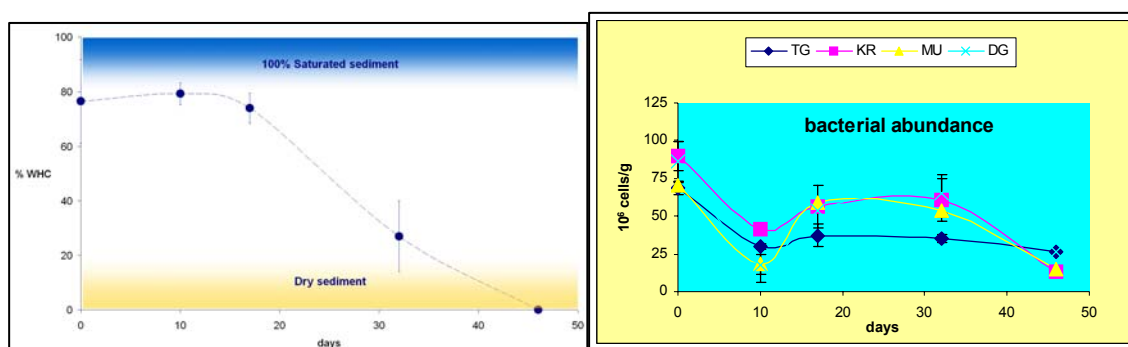
Ο σκοπός αυτού του πειράματος ήταν να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση των θρεπτικών (ανόργανων μορφών αζώτου και φωσφόρου) από τα ιζήματα. Το πείραμα διεξήχθη με τη χρήση του ίδιου λόγου στερεού - υγρού (1:10) και την ίδια σύνθεση συνθετικού νερού, όπως στα κινητικά πειράματα εκχύλισης που περιγράφηκαν στην Ενότητα 4.6.4. Τα πειράματα ισορροπίας διενεργήθηκαν σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες, 20°C και 40°C. Κάθε πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε σε τριπλέτες για να είναι εφικτή η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και να διατηρήται ο έλεγχος αξιοπιστίας των πειραματικών αποτελεσμάτων (QA-QC). Το pH του διαλύματος ήταν 8 και η ιοντική ισχύ 4.7 mM.

Τα πλαστικά φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα (shaking table) σε επωαστικό θάλαμο για 4 ημέρες, όπου η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 20°C για την πρώτη σειρά πειραμάτων και 40°C για τη δεύτερη. Με το πέρας των 4 ημερών τα φιαλίδια εξήχθησαν από την ανάδευση και παρέμειναν σε συνθήκες δωματίου 15 λεπτά να ηρεμήσουν και κατόπιν ελήφθη με σύριγγα η υπερκείμενη υδατική φάση, που διηθηθηκε μέσω 0.45 μm Nylon φίλτρο. Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύθηκε με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της Hack για ολικό φώσφορο (TP) (PhosVer3 with Acid Persulfate Digestion, 8190), διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP) (PhosVer3 Method, 8048), ολικό άζωτο (TN) (TNT Persulfate Digestion Method, 10071), NO₃-N (Cadmium Reduction Method, 8039), NO₂-N (Diazotization {Chromotropic Acid} Method, 8507), και NH₄-N (Salicylate Method, 10023).

4.6.6 Πείραμα προσδιορισμού της ικανότητας ανοργανοποίησης διαλείποντος έργου

Η ικανότητα ανοργανοποίησης (μετατροπή με μικροβιακές δραστηριότητες των οργανικών μορφών του αζώτου και φωσφόρου σε ανόργανες) των ιζημάτων του ποταμού Κράθι κατά τη διάρκεια τόσο της υγρής όσο και της ξηρής περιόδου εκτιμήθηκε με την πραγματοποίηση πειραμάτων ανοργανοποίησης σε δείγματα ιζημάτων από το τμήμα μελέτης, καθώς και από παραποτάμους που διέρχονται μέσα από αγροτικές καλλιέργειες και δασικές εκτάσεις και σε εδάφη. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές πειραμάτων διαλείποντος έργου σε συνθήκες θερμοκρασίας 40°C. Στις δυο σειρές το ποσοστό υγρασίας των δειγμάτων των ιζημάτων ήταν 20 και 40%, που αντιπροσώπευε την ξηρή περίοδο. Στην τρίτη και τέταρτη σειρά πειραμάτων το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας των δειγμάτων των ιζημάτων ήταν 100% και υπερκορεσμένο (>100%), που αντιπροσώπευε την υγρή περίοδο.

Παρατηρήθηκε από πειράματα προσδιορισμού της συγκέντρωσης των βακτηρίων σε ιζήματα, που το περιεχόμενό τους σε υγρασία μειωνόταν σταδιακά με παραμονή τους στους 20°C, ότι αυτά ανθίστανται στη μείωση της υγρασίας. Χρειάστηκε η παρέλευση τουλάχιστον 35 ημερών για να μειωθεί το ποσοστό υγρασίας τους στο 20% (Σχήμα 4.20α). Ακόμα και με 20% περιεχόμενο ποσοστό σε υγρασία παρατηρούνται μικρότεροι πληθυσμοί μεν, αλλά σημαντικοί για τη διατήρηση των διεργασιών στα βακτήρια (Σχήμα 4.20β) (Puddu A., et al., 2005). Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να μελετηθεί η διεργασία της ανοργανοποίησης μέχρι και το μικρό ποσοστό υγρασίας 40%.



Σχήμα 4.20. (α) Μείωση του ποσοστού υγρασίας των ιζημάτων στους 20°C (β) Πληθυσμός βακτηρίων σε σχέση με τις ημέρες ξηρασίας (Puddu A. et al., 2005).

Όσον αφορά στην πειραματική διαδικασία της ανοργανοποίησης, τα ιζήματα ομογενοποιήθηκαν, εκτέθηκαν σε συνθήκες δωματίου να γίνουν ξηρά για 24 ώρες (air dried) και κοσκινίστηκαν, ώστε να απομακρυνθεί το κλάσμα (>2-mm). Χρησιμοποιήθηκαν 5 g ιζήματος (< 2 mm κλάσμα) και προστέθηκε ο απαραίτητος όγκος διαλύματος 2 M KCl (99.5% καθαρότητας) για να επιτευχθεί το επιθυμητό περιεχόμενο σε υγρασία. Το ποσοστό (%) της υγρασίας των ιζημάτων κυμάνθηκε ως εξής: α. υπερκορεσμένα (25 ml διαλύματος συγκέντρωσης 2M KCl), b. 100% κορεσμού του πορώδους, c. 80% κορεσμού, και d. 40% κορεσμού. Σημειώνεται ότι κάθε πειραματική διαδικασία έγινε σε τριπλέτες, ώστε να δυνατός ο υπολογισμός της τυπικής απόκλισης για να υπάρχει μεγαλύτερη αξιοπιστία στα αποτελέσματα και πραγματοποιήθηκε ο απαραίτητος έλεγχος αξιοπιστίας, σύμφωνα με τα κριτήρια της EPA. Προετοιμάστηκαν, επίσης, τυφλά διαλύματα με την εισαγωγή στα πλαστικά φιαλίδια 25 ml του διαλύματος 2 M KCl και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στα φιαλίδια που προστέθηκε ιζημα. Τα πλαστικά φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε

μαγνητικό αναδευτήρα (shaking table) σε επωαστικό θάλαμο, όπου η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 40°C. Μετά το πέρας 7 ημερών τα φιαλίδια εξήχθησαν από την ανάδευση και με την προσθήκη διαλύματος 2 M KCl ο όγκος τους πληρώθηκε μέχρι τα 100 ml. Στη συνέχεια, ελήφθη με σύριγγα η υπερκείμενη υδατική φάση, που διηθήθηκε μέσω 0.45 μm Nylon φίλτρο. Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύθηκε με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της Hack διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP) (PhosVer3 Method, 8048) και $\text{NH}_4\text{-N}$ (Salicylate Method, 10023). Η ποσότητα του φωσφορικού φωσφόρου και του αμμωνιακού αζώτου πριν από την επώαση προσδιορίστηκε σε χωριστά τριπλότυπα δειγμάτων και το N που μετασχηματίστηκε σε ανόργανο υπολογίστηκε ως διαφορά μεταξύ των επωασμένων και μη-επωασμένων δειγμάτων.

4.6.7 Κινητικό πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα

Κινητικά πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν για να προσδιοριστεί η κινητική των φωσφορικών στα ιζήματα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Τα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν σε τρεις θερμοκρασίες και μόνο σε μία τιμή του pH (6.5). Για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα των πειραμάτων, δημιουργήθηκαν τριπλότυπα. Σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml τοποθετήθηκε αρχικά, ποσότητα χρώματος 5 gr και προστέθηκε διάλυμα NaNO_3 0.1M μέχρι να φθάσει στον επιθυμητό όγκο των 100 ml. Η χρήση υδατικού διαλύματος NaNO_3 συγκέντρωσης 0.1M έγινε για να επιτευχθεί η επιθυμητή ιοντική ισχύς. Στη συνέχεια, προστέθηκε ικανή ποσότητα HCl συγκέντρωσης 1.2M, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή του pH (6.5) και τοποθετήθηκαν στον μαγνητικό αναδευτήρα. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα ελεγχόταν η τιμή του pH προκειμένου να διαπιστωθεί ότι έχει φτάσει στην κατάλληλη τιμή. Όταν διαπιστώθηκε ότι έχει επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή του pH, τότε στα δείγματα αυτά τοποθετήθηκε η κατάλληλη συγκέντρωση φωσφορικού φωσφόρου από το πρότυπο διάλυμα (η συγκέντρωση του πρότυπου πυκνού διαλύματος φωσφορικού φωσφόρου ήταν 1000 mg/L P). Η αρχική συγκέντρωση φωσφορικού φωσφόρου στα φιαλίδια ήταν 1.0 mg/L P. Μετά την προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας φωσφορικού φωσφόρου, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα στις 200 στροφές ανά λεπτό. Σημειώνεται ότι επειδή η προσρόφηση

γινόταν σε συγκεκριμένη τιμή pH, έπρεπε ανά τακτά χρονικά διάστημα να λαμβάνεται η τιμή αυτού και να προσαρμόζεται στην επιθυμητή, εάν κρινόταν απαραίτητο. Η επιθυμητή τιμή του pH επιτεύχθηκε με τη χρήση, είτε διαλύματος οξέος HCl συγκέντρωσης 1.2 M, είτε βάσης NaOH συγκέντρωσης 1.0 N.

Στα κινητικά πειράματα το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην προσροφητική ικανότητα του εδάφους, όπως αυτή εμφανίζεται σε σύγκριση με το χρόνο. Γι' αυτό το λόγο θεωρήθηκε αναγκαίο να λαμβάνονται δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, και να μετράται η ποσότητα του φωσφόρου που έχει παραμείνει στο διάλυμα και δεν έχει δηλαδή προσροφηθεί. Στο συγκεκριμένο πείραμα, ως χρονική στιγμή $t=0$ λαμβάνεται η στιγμή όπου προστέθηκε ο φώσφορος (αρχική συγκέντρωση των φιαλιδίων ήταν 1.0 mg/L P). Κατά τη στιγμή αυτή ελήφθησαν δείγματα σε τριπλότυπα στις 1, 2, 3 και 4 ημέρες. Τα δείγματα εξήχθησαν από την ανάδευση και παρέμειναν σε συνθήκες δωματίου 15 λεπτά να ηρεμήσουν και κατόπιν ελήφθη με σύριγγα η υπερκείμενη υδατική φάση, που διηθήθηκε μέσω 0.45 μm Nylon φίλτρο. Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύθηκε με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της Hack για διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP) (PhosVer3 Method, 8048).

4.6.8 Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα

Στα πειράματα ισορροπίας το ζητούμενο είναι να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα του εδάφους. Συνεπώς, η πειραματική διαδικασία στηρίζεται στις συγκεντρώσεις των φωσφορικών, που έχουν απομείνει στο διάλυμα μετά από ένα καθορισμένο χρονικό όριο. Το χρονικό αυτό όριο είχε υπολογιστεί ήδη από τα κινητικά πειράματα. Τα πειράματα ισορροπίας διεξήχθησαν σε δύο θερμοκρασίες (20 και 40°C) και σε τρία διαφορετικά pH (6.5, 7.5 και 8.5). Για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκαν τριπλέτες δειγμάτων.

Η διαδικασία των πειραμάτων αυτών είναι παρόμοια με αυτή των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης. Δηλαδή, τοποθετήθηκαν στα φιαλίδια 5 gr χώματος, 100 ml διαλύματος NaNO_3 0.1M και η απαραίτητη ποσότητα διαλύματος οξέος HCl συγκέντρωσης 1.2 M, είτε βάσης NaOH συγκέντρωσης 1.0 N προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή του pH. Τα δείγματα αναδεύτηκαν στις 200 στροφές ανά λεπτό και ανά τακτά χρονικά διαστήματα ελήφθη η τιμή του pH. Όταν αυτό προσέγγισε την τιμή, που θα ελάμβανε χώρα το πείραμα (με απόκλιση ± 0.2), τότε προστέθηκαν στα φιαλίδια καθορισμένες συγκεντρώσεις φωσφορικού φωσφόρου από το πρότυπο διάλυμα. Οι αρχικές συγκεντρώσεις $\text{PO}_4\text{-P}$ που χρησιμοποιήθηκαν κυμάνθηκαν από 0.1 - 5.0 mg L^{-1} (0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0, 3.0, 5.0 mg L^{-1} $\text{PO}_4\text{-P}$). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα για τέσσερις ημέρες (το χρονικό διάστημα ανάδευσης προήλθε από τα κινητικά πειράματα που είχαν προηγηθεί) και μετά το πέρας των 4 ημερών τα δείγματα εξήχθησαν από την ανάδευση και παρέμειναν σε συνθήκες δωματίου 15 λεπτά να ηρεμήσουν και κατόπιν ελήφθη με σύριγγα η υπερκείμενη υδατική φάση, που διηθήθηκε με τη χρήση 0.45 μm Nylon φίλτρου. Το διηθημένο υπερκείμενο υγρό αναλύθηκε με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου της Hack για διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP) (PhosVer3 Method, 8048).

Μετά τη μέτρηση αυτή είναι πλέον πολύ εύκολο να υπολογιστεί η ποσότητα του φωσφορικού φωσφόρου που προσροφήθηκε από το έδαφος, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$q = \frac{C_0 - C_T}{m} \quad (4.7)$$

Όπου

C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση των φωσφορικών που προστέθηκαν στο διάλυμα,

C_T είναι η συγκέντρωση που παραμένει στο διάλυμα και

m είναι η μάζα του χώματος που προστέθηκε στα αντιδραστήρια, δηλαδή 5 gr.

4.7 Σύνθεση πειραμάτων και μοντελοποίηση διεργασιών σε κλίμακα τμήματος ποταμού

Από την ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της ποιότητας του νερού του Κράθι ποταμού τόσο σε περίοδο χαμηλής ροής, όσο και σε περίοδο πλημμύρας θα προσδιορίστηκαν οι πιο σημαντικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο πειράματα κινητικής και ισορροπίας και προσδιορίστηκαν οι ρυθμοί των συντελεστών των αντιδράσεων αυτών και οι συγκεντρώσεις ισορροπίας. Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων και των μετρήσεων στο πεδίο χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση και τον προσδιορισμό της επίδρασης των διεργασιών στην ποιότητα του νερού του ποταμού, στο υπόγειο νερό και στην παράκτια ζώνη. Τέλος, για τον έλεγχο του όγκου των ιζημάτων εφαρμόστηκαν ισοζύγια μάζας.

Από τη μελέτη των κύκλων του αζώτου και του φωσφόρου, τις εργαστηριακές μελέτες και την κατανόηση της χημείας και της υδρολογίας του ποταμού Κράθι προσδιορίστηκαν οι κύριες παράμετροι (διεργασίες, υδρολογικά χαρακτηριστικά) που επιβάλλεται να υπάρχουν σε μοντέλα ποταμού διαλείπουσας ροής. Διερευνήθηκαν τα υπάρχοντα μοντέλα σε σχέση με τη δυνατότητά τους να προσομοιώνουν τις διεργασίες αυτές και αναπτύχθηκε ένας κώδικας προσομοίωσης υδρολογίας, ιζημάτων και θρεπτικών ποταμού διαλείπουσας ροής. Συγκεκριμένα στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκε το Reach ScaleTempQsim Model (RSTM), το οποίο είναι ένα μοντέλο, που σε κλίμακα τμήματος ποταμού δύναται να περιγράψει φαινόμενα και διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα σε ποτάμια διαλείπουσας ροής. Στο RSTM εισήχθησαν πληροφορίες από σημειακές θέσεις στο πεδίο και από τις εργαστηριακές αναλύσεις και πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του ποταμού Κράθι για το υδρολογικό έτος 2003-4.

5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΚΛΙΜΑΚΑ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ

5.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά αναφορά, ανάλυση και επεξεργασία των διαθέσιμων ιστορικών υδρομετεωρολογικών δεδομένων. Υπάρχουν χρονοσειρές μετεωρολογικής και υδρολογικής πληροφορίας και απώτερος στόχος είναι να χρησιμοποιηθούν για τη βαθμονόμηση και επαλήθευση του υδρολογικού μοντέλου HSPF. Αρχικά έγινε επεξεργασία των βροχομετρικών παρατηρήσεων των σταθμών, που βρίσκονται εντός ή εγγύς της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού (υπολογισμός μηνιαίου, ετήσιου ύψους βροχής), έλεγχος της ομοιογένειας των παρατηρήσεων των βροχομετρικών σταθμών (με τη μέθοδο της διπλής αθροιστικής καμπύλης) και συμπλήρωση ελλειπουσών βροχομετρικών παρατηρήσεων (με τη μέθοδο του αριθμητικού μέσου) και διόρθωση ως προς το υψόμετρο. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν το μέσο ύψος βροχής στη λεκάνη απορροής (μέθοδος Thiessen) και τα βάρη των βασικών σταθμών και έγινε ένας αρχικός υπολογισμός του συντελεστή επιφανειακής απορροής της λεκάνης. Επιλέχτηκε ο πιο αντιπροσωπευτικός σταθμός, με τη μεγαλύτερη συνεπή χρονοσειρά βροχομετρικών παρατηρήσεων για να προσδιοριστεί η μέση πιθανότητα εμφάνισης μεγίστων βροχοπτώσεων, ο παράγοντας συχνότητας, η κατανομή πιθανότητας ακραίων τιμών μεγίστου τύπου I (κατανομή Gumbel) και η λογαριθμική κατανομή Pearson τύπου III. Από την ανάλυση κρίθηκε κατά πόσο τα υδρολογικά έτη, που θα χρησιμοποιήθηκαν κατόπιν από το υδρολογικό μοντέλο HSPF συμπεριελάμβαναν συνήθη γεγονότα βροχής ή γεγονότα που συμβαίνουν σπάνια π.χ. κάθε 100 χρόνια.

Πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση του HSPF με τη χρήση των ιστορικών χρονοσειρών 1965-66 και διαπιστώθηκαν προβλήματα και αδυναμίες, τόσο του ίδιου του μοντέλου, όσο και των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν. Κατόπιν έγινε υπολογισμός των σημειακών (ελαιουργεία, χώροι ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων) και διάχυτων φορτίων ρύπανσης (από καλλιέργειες, κτηνοτροφία, βροχή και βόθρους κατοικιών) που εισέρχονται στη λεκάνη απορροής με βάση

στατιστικά στοιχεία του Δήμου Ακράτας, αλλά και με τη χρήση παραμέτρων από τη βιβλιογραφία και δεδομένων από προγενέστερες μελέτες και αναλύσεις.

Επιπλέον παρακολουθήθηκε η μεταβολή της παροχής του ποταμού από τις πηγές προς τις εκβολές κατά τις διάφορες χρονικές περιόδους του έτους, υπολογίστηκαν οι καμπύλες στάθμης – παροχής (Rating Curve) και ο συντελεστής Manning (n) για τις επιλεγμένες θέσεις προσδιορισμού της ταχύτητας και της υγρής διατομής. Δημιουργήθηκε ο πίνακας FTABLE ανά υπολεκάνη που χαρακτηρίζει τη διατομή και την παροχή ανά υδατόρευμα και εισήχθησαν στο HSPF. Έγινε η επεξεργασία και ο προσδιορισμός των υδρολογικών απωλειών ανά χρήση γης (Μοντέλο διήθησης Horton) και έγινε ανάλυση της βροχομετρικής και μετεωρολογικής πληροφορίας των νέων σταθμών που λειτούργησαν κατά τη διετία 2003-4 και υπολογίστηκε η εξάτμιση, εκτιμήθηκε η απορροής, συμπληρώθηκαν ελλιπή δεδομένα και υπολογίστηκε το υδατικό ισοζύγιο.

Υπολογίστηκε ο χρόνος συγκέντρωσης της λεκάνης, η τάξη των ρευμάτων (μέθοδος Strahler) με τα αντίστοιχα συνολικά μήκη ανά τάξη, καθώς και το μήκος του υδατορεύματος που είναι ξηρό κατά τους θερινούς μήνες. Επίσης υπολογίστηκε η πυκνότητα του υδρογραφικού δικτύου και συμπληρώθηκαν οι χάρτες χωρικής πληροφορίας ως προς τις πηγές που εκφορτίζονται στη λεκάνη απορροής του Κράθι.

Στη συνέχεια, έγινε ανάλυση των δεδομένων ποιότητας του νερού του ποταμού Κράθι κατά τη διετία 2003-4 και προσδιορίστηκε η μεταβολή των συγκεντρώσεων των ανόργανων ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου κατά μήκος της λεκάνης απορροής από τις πηγές μέχρι τις εκβολές κατάντη στη θάλασσα και τέλος, έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων υπό χαμηλή ροή και κατά τη διάρκεια πλημμύρας.

Για την προσομοίωση της υδρολογίας και της γεωχημείας του Κράθι ποταμού αρχικά χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα BASINS 3.0, που γίνεται διαίρεση της λεκάνης σε υπολεκάνες. Απαραίτητοι θεματικοί γεωγραφικοί χάρτες GIS για το μοντέλο HSPF ήταν ο υδροκρίτης της λεκάνης, οι υπολεκάνες, το υδρογραφικό δίκτυο, οι χρήσεις γης και το ψηφιακό μοντέλο εδάφους σε μορφή που καθορίζεται από τα εγχειρίδια χρήσης του μοντέλου. Με τη βοήθεια του υπομοντέλου WDM εισήχθησαν οι μετεωρολογικές χρονοσειρές. Μέσω του Basins ενεργοποιήθηκε το HSPF και

ακολουθήθηκε η διαδικασία της βαθμονόμησης των παραμέτρων του μοντέλου ως προς την υδρολογία, τη μεταφορά φερτών και την ποιότητα του νερού. Λόγω του ότι ένα μεγάλο μέρος της λεκάνης απορροής αποτελείται από καρστικά πετρώματα δημιουργήθηκε και βαθμονομήθηκε το καρστικό μοντέλο. Μέσω του καρστικού μοντέλου υπολογίστηκε η βασική καρστική απορροή που προέρχεται από την εκφόρτιση των πηγών που βρίσκονται εντός της λεκάνης απορροής του Κράθη ποταμού, αλλά που τροφοδοτούνται και συνδέονται με γεωλογικούς σχηματισμούς που εκτείνονται ακόμα και εκτός των ορίων της λεκάνης. Η καρστική βασική απορροή εισήχθη στο μοντέλο HSPF. Έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των παραμέτρων που μετρήθηκαν στο πεδίο (παροχή, ίζημα, χημικές παράμετροι) με τη χρήση στατιστικών μεθόδων (μέθοδος της ρίζας του μέσου τετραγώνου του λάθους, έλεγχος Kolmogorov-Smirnov, μέθοδος αθροιστικής καμπύλης) και υπολογίστηκαν τα ετήσια ισοζύγια νερού, ιζημάτων και θρεπτικών.

5.2 Ανάλυση των ιστορικών υδρομετεωρολογικών στοιχείων

Η ανάλυση των ιστορικών υδρομετεωρολογικών δεδομένων είχε στόχο να εκτιμηθούν και να συμπληρωθούν οι χρονοσειρές που είναι απαραίτητες για την προσομοίωση της υδρολογίας με το υδρολογικό μοντέλο HSPF. Το μοντέλο HSPF χρησιμοποιεί σαν βασική χρονοσειρά τη βροχόπτωση σε ημερήσιο τουλάχιστον χρονικό βήμα και επιπλέον απαιτεί χρονοσειρές μετεωρολογικών παραμέτρων, όπως η ταχύτητα ανέμου, η εξάτμιση, η νεφοκάλυψη, η θερμοκρασία αέρα μέση, μέγιστη, ελάχιστη και το σημείο δρόσου. Επιπλέον, για την σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου απαιτείται η ύπαρξη χρονοσειράς παροχών του ποταμού.

Κοντά στην περιοχή μελέτης υπάρχουν μόνο επτά σταθμοί (Ακράτα, Κάτω Ζαχλωρού, Καλάβρυτα, Τσιβλός, Ζαρούχλα, Κάτω Ταρσός και Καλύβια) που καλύπτουν εντελώς την λεκάνη απορροής και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω στον υπολογισμό του μέσου ύψους βροχής των υπολεκανών του Κράθη ποταμού. Δεδομένα βροχόπτωσης, εξάτμισης και θερμοκρασίας των παραπάνω σταθμών είναι διαθέσιμα, αλλά για διαφορετικές χρονικές περιόδους (Πίνακας 5.1). Απαιτείται η χρήση τουλάχιστον τριών σταθμών εντός της λεκάνης απορροής για τον ικανοποιητικό υπολογισμό του μέσου ύψους βροχής και την συμπλήρωση των κενών

των χρονοσειρών της βροχομετρικής πληροφορίας. Αυτοί οι σταθμοί ενδείκνυται να είναι: (α) της Ακράτας -κοντά στις εκβολές, αντιπροσωπευτική των πεδινών περιοχών του Κράθι, (β) του Τσιβλού -στη μέση περίπου της λεκάνης απορροής, και (γ) της Ζαρούχλας -αντιπροσωπευτική των ορεινών τμημάτων της λεκάνης. Ένα βασικό μειονέκτημα της λειτουργίας των 7 σταθμών είναι ότι δε λειτουργούσαν όλοι ταυτόχρονα την ίδια χρονική περίοδο. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό πραγματοποιήθηκαν συσχετίσεις ομοιογένειας μεταξύ των σταθμών, ώστε να εξαχθούν οι σχέσεις που επιτρέπουν τη συμπλήρωση των χρονοσειρών. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.1 κατά τη χρονική περίοδο 1965-1966 λειτούργησαν 5 τουλάχιστον βροχομετρικοί σταθμοί και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα ημερήσιας παροχής για την περίοδο αυτή (από τον μικρό υδροηλεκτρικό σταθμό που λειτουργεί κοντά στη λίμνη Τσιβλού) κρίθηκε ότι η πλέον κατάλληλη περίοδος για την προσομοίωση με το HSPF της υδρολογίας του Κράθι είναι η διετία αυτή.

Πίνακας 5.1. Διαθέσιμα Δεδομένα Μετεωρολογικών Σταθμών

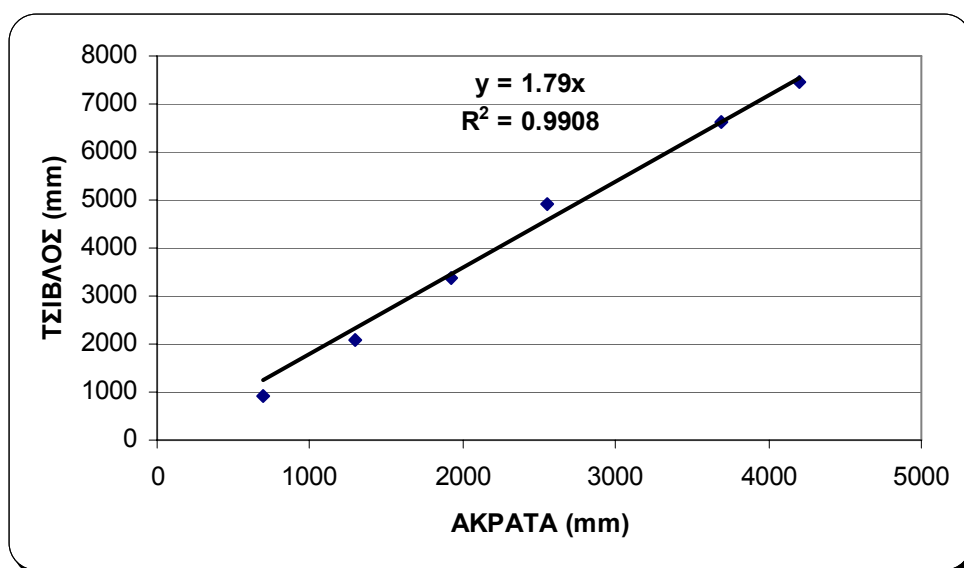
Βροχομετρικός Σταθμός (υψόμετρο, m)	Βροχόπτωση		Εξάτμιση		Θερμοκρασία	
					Ελάχιστη, μέγιστη	
	Από	Εως	Από	Εως	Από	Εως
Αίγιο (64)	1/3/1978	31/12/2002	21/5/1978	30/6/1997	1/3/1978	30/6/1997
Κάτω Ζαχλωρού (1400)	1/4/1953	31/12/2002				
Καλάβρυτα (707)	1/9/1993	30/9/1994				
Ακράτα (160)	1/12/1963	31/12/2002				
Τσιβλός (800)	1/1/1964	31/12/1974	1/1/1964	31/12/1974	1/1/1965	31/12/1974
Ζαρούχλα (1024)	1/6/1974	31/10/1994				
Κάτω Ταρσός (1300)	1/11/1964	31/8/1997			1/11/1995	31/8/1997
Καλύβια (850)	1/8/1962	30/9/1967				

Για να ελεγχθεί η ομογένεια των χρονοσειρών μεταξύ των σταθμών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διπλής αθροιστικής καμπύλης. Κατά την τεχνική αυτή τα αθροιστικά ετήσια ύψη βροχής του εξεταζόμενου σταθμού συγκρίνονται με τις αντίστοιχες αθροιστικές τιμές της ετήσιας βροχόπτωσης των γειτονικών σταθμών. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διπλής αθροιστικής καμπύλης για τον παρακάτω

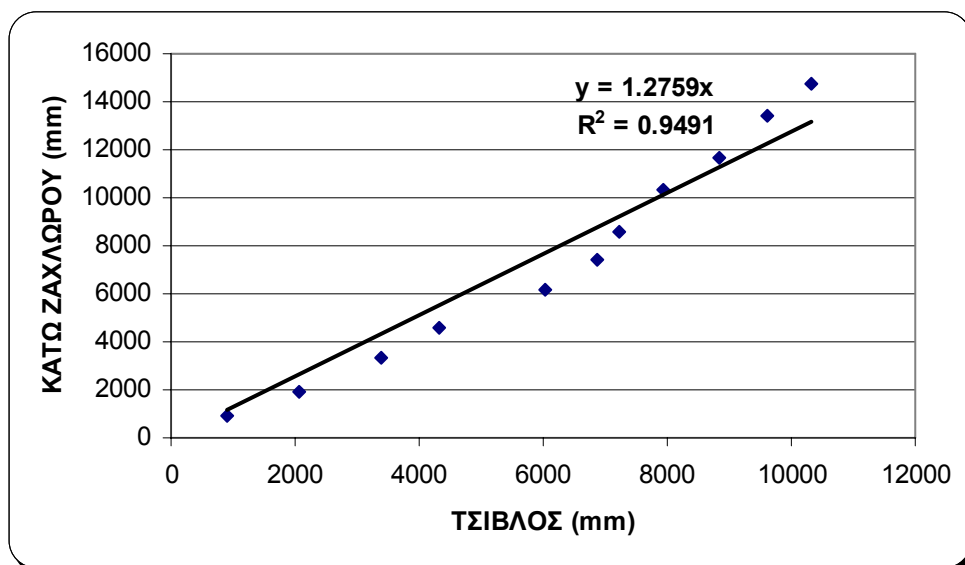
συνδυασμό σταθμών και χρονικών περιόδων και υπολογίστηκαν οι κλίσεις συσχέτισης

- Τσιβλός – Ακράτα (1964-69) (κλίση ευθείας 1.79) (Σχήμα 5.1)
- Τσιβλός – Κάτω Ζαχλωρού (1964-1974) (κλίση ευθείας 1.27) (Σχήμα 5.2)
- Ζαρούχλα – Ακράτα (1985-1993) (κλίση ευθείας 1.73) (Σχήμα 5.3)
- Ζαρούχλα – Κάτω Ταρσός (1975-1993) (κλίση ευθείας 7.59) (Σχήμα 5.4).

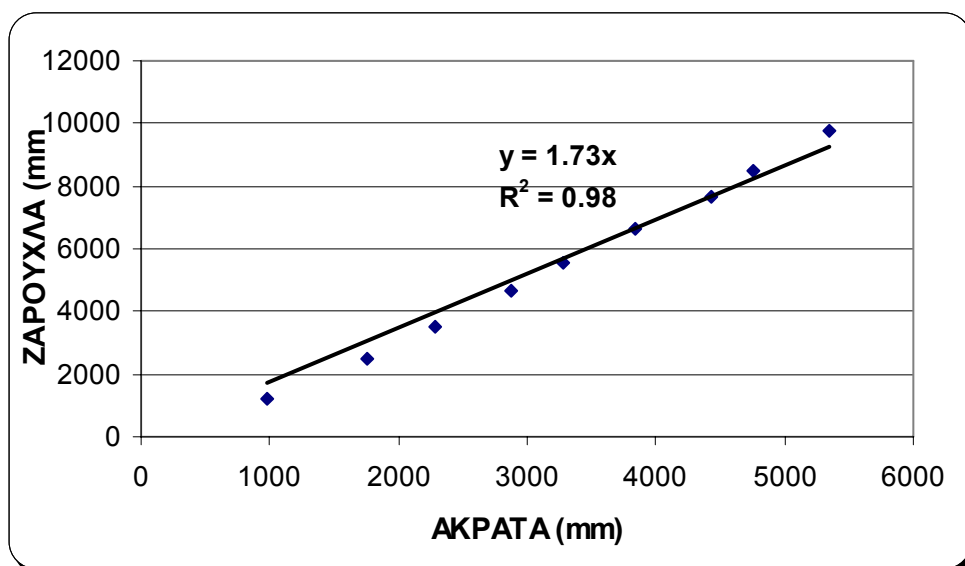
Από τα Σχήματα 5.1 μέχρι 5.4 είναι εμφανές ότι δε λαμβάνει χώρα αλλαγή στην κλίση των εξεταζόμενων σταθμών. Η διπλή αθροιστική καμπύλη ετήσιων βροχοπτώσεων και στις 4 περιπτώσεις προσεγγίζεται με ευθεία, το R^2 της οποίας πλησιάζει τη μονάδα. Οπότε συμπεραίνεται ότι υπάρχει ομογένεια των παρατηρήσεων των σταθμών και οι συσχετίσεις τους δύναται να χρησιμοποιηθούν για τη συμπλήρωση των κενών στα δεδομένα των χρονοσειρών της ημερήσιας βροχόπτωσης.



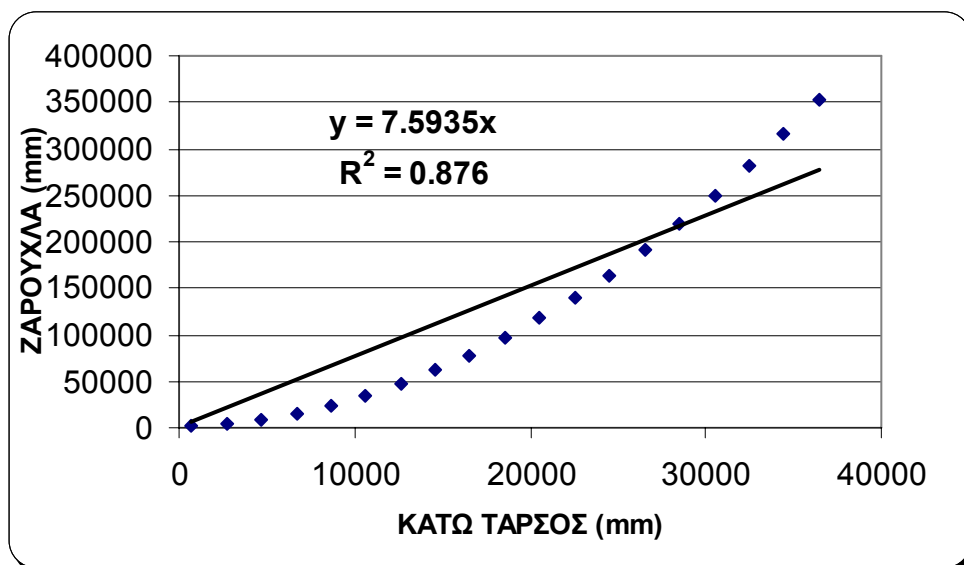
Σχήμα 5.1. Διπλή αθροιστική καμπύλη ελέγχου ομογένειας των σταθμών Ακράτας και Τσιβλού (περίοδος 1964-1969).



Σχήμα 5.2. Διπλή αθροιστική καμπύλη ελέγχου ομογένειας των σταθμών Τσιβλού – Κάτω Ζαχλωρού (περίοδος 1964-1974).

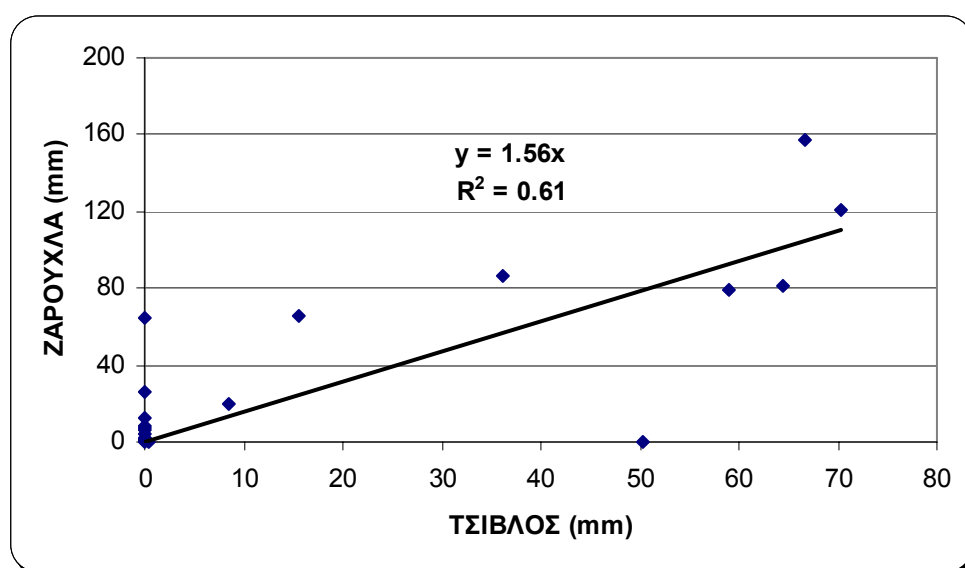


Σχήμα 5.3. Διπλή αθροιστική καμπύλη ελέγχου ομογένειας των σταθμών Ακράτας – Ζαρούχλα (περίοδος 1985-1993).



Σχήμα 5.4. Διπλή αθροιστική καμπύλη ελέγχου ομογένειας των σταθμών Κάτω Ταρσός – Ζαρούχλα (περίοδος 1975-1993).


Τέλος, εξετάστηκε η δυνατότητα συσχετισμού των παρατηρήσεων των βροχομετρικών σταθμών της Ζαρούχλας και του Τσιβλού στη βάση ανάλυσης επεισοδίων βροχής. Επιλέχτηκε η περίοδος του Ιουνίου μέχρι τον Δεκέμβριο του 1974, δεδομένου ότι ήταν η μόνη περίοδος με διαθέσιμα στοιχεία βροχόπτωσης και από τους δύο σταθμούς. Τα δεδομένα των 23 επεισοδίων βροχής, που συνέβησαν το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα δεν έδειξαν καλή συσχέτιση ($R^2 = 0.64 \ll 1$) (Σχήμα 5.5).



Σχήμα 5.5. Γραμμική συσχέτιση επεισοδίων βροχής μεταξύ των σταθμών Τσιβλού - Ζαρούχλας (Ιούνιος-Δεκέμβριος 1974).

Μετά τον παραπάνω έλεγχο ομογένειας των σταθμών, υπολογίστηκε η επιφανειακή μέση βροχόπτωση για κάθε υπολεκάνη με τη μέθοδο Thiessen, με βάση τους σταθμούς: Ακράτα, Κάτω Ζαχλωρού, Τσιβλός, Κάτω Ταρσός και Καλύβια (για τα έτη 1965-1966). Τα αποτελέσματα από τη μέθοδο Thiessen παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2. Υπολογισμός μέσου ύψους βροχής των 7 υπολεκανών του Κράθι ποταμού με τη μέθοδο Thiessen.

ΥΠΟΛΕΚΑΝΕΣ	ΒΑΡΗ THIESSEN ΥΨΟΥΣ ΒΡΟΧΗΣ	
1	$0.558 \cdot P_{\text{ΤΣΙΒΛΟΥ}} + 0.431 \cdot P_{\text{ΚΑΛΥΒΙΑ}} + 0.011 \cdot P_{\text{ΚΑΤΩ-ΤΑΡΣΟΣ}}$	
2	$0.129 \cdot P_{\text{ΤΣΙΒΛΟΥ}} + 0.316 \cdot P_{\text{ΚΑΛΥΒΙΑ}} + 0.555 \cdot P_{\text{ΚΑΤΩ-ΤΑΡΣΟΣ}}$	
3	$P_{\text{ΤΣΙΒΛΟΥ}}$	
4	$P_{\text{ΤΣΙΒΛΟΥ}}$	
5	$0.998 \cdot P_{\text{ΤΣΙΒΛΟΥ}} + 0.002 \cdot P_{\text{ΚΑΤΩ-ΖΑΧΛΩΡΟΥ}}$	
6	$0.309 \cdot P_{\text{ΑΚΡΑΤΑΣ}} + 0.691 \cdot P_{\text{ΤΣΙΒΛΟΥ}}$	
7	$P_{\text{ΑΚΡΑΤΑΣ}}$	

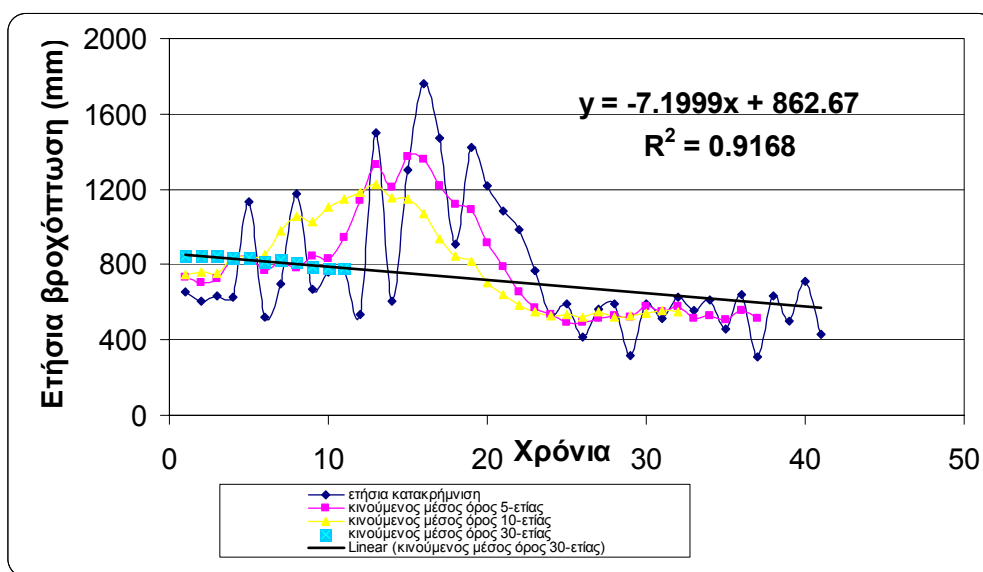
Χρησιμοποιώντας τα βάρη των πολυγώνων Thiessen, υπολογίστηκε το μέσο ύψος βροχής για κάθε υπολεκάνη για τα έτη 1965-66. Στη συνέχεια διαιρώντας την παροχή που μετρήθηκε το ίδιο χρονικό διάστημα στον υδρομετρικό σταθμό του Τσιβλού (124.7 Mm³) με το άθροισμα της βροχόπτωσης από τις τρεις υπολεκάνες (195.2 Mm³) υπολογίστηκε ο συντελεστής επιφανειακής απορροής ίσος με 0.64, τιμή υπερεκτιμημένη αν λάβει κανείς υπόψη του ότι πρόκειται για μια περιοχή όπου το υπόβαθρο είναι καρστικό και λαμβάνουν χώρα μεγάλες υδρολογικές απώλειες προς τον υπόγειο υδροφόρα μέσω ενός πολύπλοκου συστήματος ρωγμών και διακλάσεων. Το υδρογράφημα στον σταθμό του Τσιβλού δεν ανταποκρίνεται σε όλα τα γεγονότα βροχόπτωσης και η απόκριση ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με την

εποχή (λόγω της τήξης του χιονιού, του καρστικού υποβάθρου και των εκφορτίσεων των πηγών).

5.3 Ανάλυση Συχνότητας Βροχομετρικών Δεδομένων της Λεκάνης Απορροής του Κράθι

Όπως προέκυψε από την ανάλυση ομοιογένειας των βροχομετρικών σταθμών ο σταθμός του ΥΠΕΧΩΔΕ στην Ακράτα (υψόμετρο 160 m) αποτελεί ένα σταθμό βάση, που λειτουργεί αδιάκοπα έως σήμερα. Για το σταθμό αυτό έγινε ανάλυση συχνότητας ακραίων μέγιστων τιμών υετού 24ώρου διάρκειας. Σημειώνεται ότι ο σταθμός αυτός είναι ο μοναδικός στη λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι για τον οποίο υπήρχε διαθέσιμη χρονοσειρά βροχομετρικών δεδομένων μακράς χρονικής περιόδου (1/1/1964 έως 31/12/2004 – 14976 τιμές), αλλά πρωτίστως δεδομένων που είναι πιο σύγχρονα, γιατί υπάρχουν και άλλοι σταθμοί όπως του Τσιβλού (1963-1975) και της Ζαρούχλας (1974-1994) με στοιχεία που καλύπτουν μια μεγάλη χρονική περίοδο, αλλά η καταγραφή των δεδομένων σταμάτησε πριν από αρκετά χρόνια. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 5.3 η ετήσια βροχόπτωση του σταθμού της Ακράτας κυμαίνεται από 313 -1763.5 mm, για περίοδο 41 ετών και το μέσο ετήσιο ύψος βροχής είναι 765 mm, τιμή σχεδόν τυπική για πεδινές κοντά στη θάλασσα περιοχές της νότιας Ελλάδας. Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζεται, τόσο η ετήσια βροχόπτωση, όσο και οι κινούμενοι μέσοι όροι 5-ετίας, 10-ετίας, 30-ετίας. Από το Σχήμα 5.6 είναι εμφανές ότι τα τελευταία 20 χρόνια η ετήσια βροχόπτωση στην Ακράτα έχει μειωθεί αισθητά και δεν υπερβαίνει τα 700 mm.

Αρχικά, επιλέχθηκαν οι τιμές που θα αποτελέσουν το δείγμα ώστε να πραγματοποιηθεί η ανάλυση συχνότητας προκειμένου για μέγιστα. Έτσι θεωρήθηκε τιμή αναφοράς η ελάχιστη εκ των μεγίστων βροχοπτώσεων 24ώρου ανά έτος, η οποία όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7 είναι ίση με 19.2 mm. Στο Σχήμα 5.8 απεικονίζεται η αθροιστική πιθανότητα του μέγιστου ύψους υετού 24ώρου σε ημερήσια βάση (1/9/1964 έως 31/8/2004).

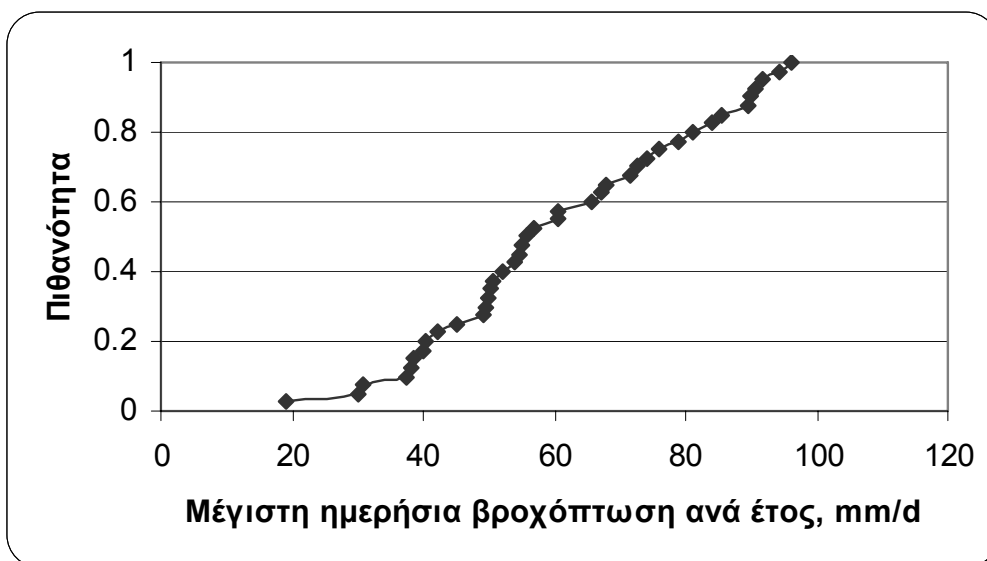


Σχήμα 5.6. Ετήσια βροχόπτωση και κινούμενοι μέσοι όροι βροχομετρικού σταθμού Ακράτας για τα έτη 1974-2004.

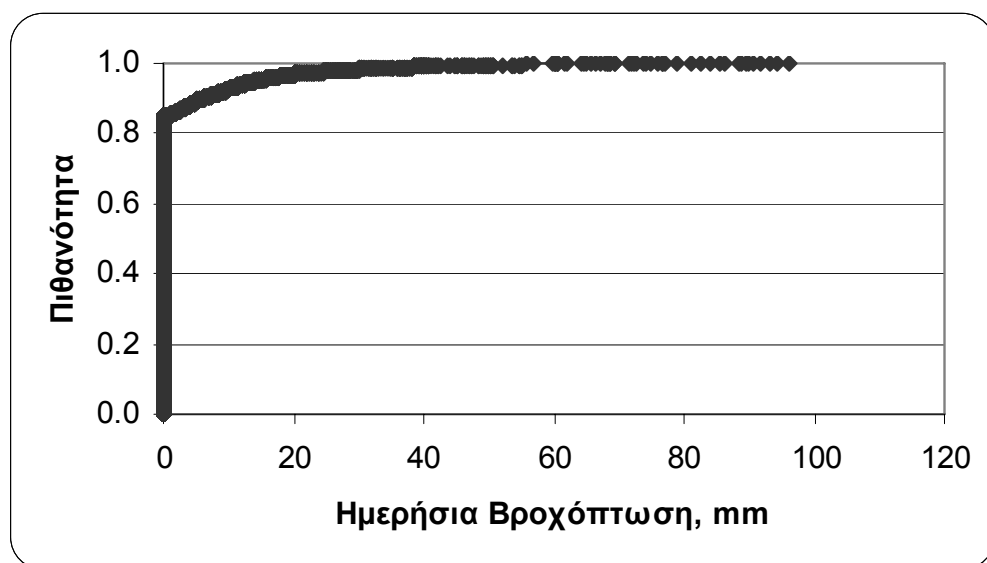
Πίνακας 5.3. Στατιστικά στοιχεία των βροχοπτώσεων στον Κράθη.

Έτη	41
Μέση ετήσια βροχόπτωση (mm)	765.50
Τυπική απόκλιση (mm)	348.09
Ελάχιστη ετήσια βροχόπτωση (mm)	313.30
Μέγιστη ετήσια βροχόπτωση (mm)	1763.50
Τάση (από moving average 30 έτη)	-7.199
Ποσοστό (μείωσης) %	-38.56
Μείωση από τον μέσο όρο (mm)	-295.16

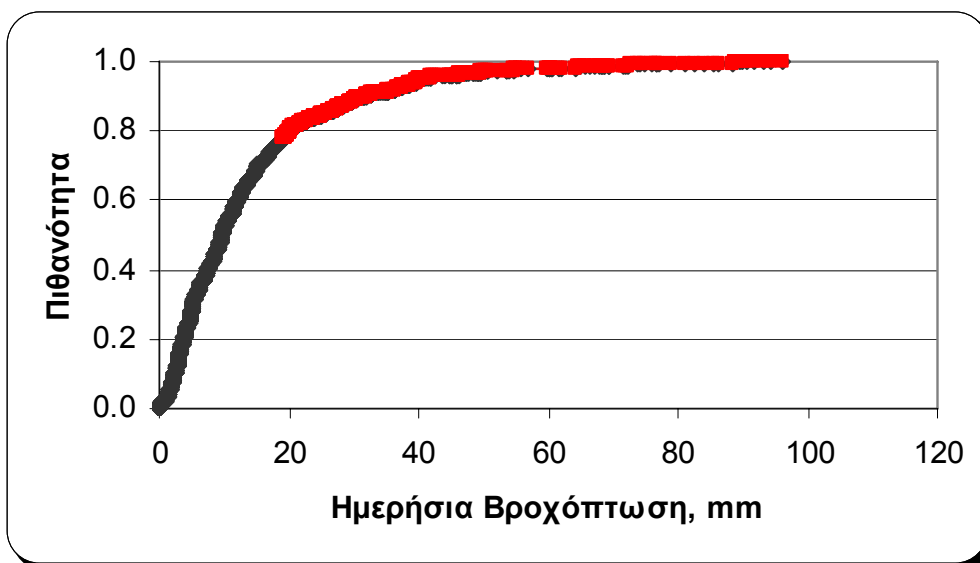
Διαπιστώνεται ότι υπάρχουν και αρκετές μηδενικές τιμές, που αντιπροσωπεύουν τους καλοκαιρινούς μήνες (12404 ημέρες χωρίς γεγονός βροχής). Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να εξαιρεθούν οι τιμές αυτές (πλέον 2206 τιμές-γεγονότα βροχής) ώστε να φανεί το ποσοστό των ακραίων βροχοπτώσεων επί των πραγματικών μέγιστων (Σχήμα 5.9). Με την κόκκινη γραμμή φαίνονται οι ακραίες βροχοπτώσεις που υπερβαίνουν την τιμή αναφοράς 19.2 mm (488 τιμές).



Σχήμα 5.7. Συνάρτηση κατανομής της αθροιστικής πιθανότητας των μεγίστων βροχοπτώσεων 24ώρου διάρκειας για το βροχομετρικό σταθμό της Ακράτας, για την περίοδο 1964-2004.

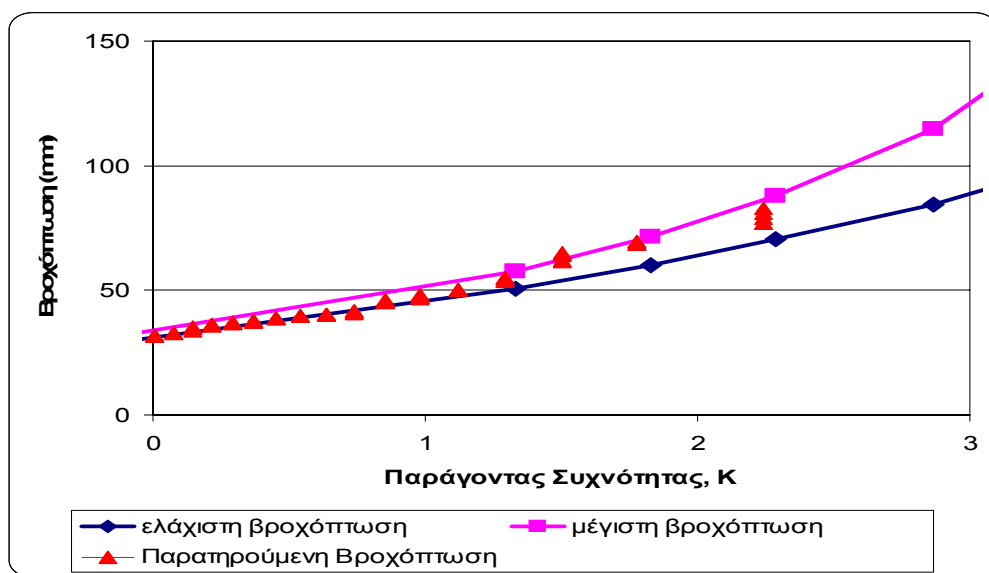


Σχήμα 5.8. Συνάρτηση κατανομής της αθροιστικής πιθανότητα των βροχοπτώσεων 24ώρου διάρκειας για το βροχομετρικό σταθμό της Ακράτας, για την περίοδο 1964-2004.



Σχήμα 5.9. Συνάρτηση κατανομής της αθροιστικής πιθανότητα των μη μηδενικών βροχοπτώσεων 24ώρου διάρκειας για το βροχομετρικό σταθμό της Ακράτας, για την περίοδο 1964-2004.

Για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, όπου η τιμή της ανηγμένης μεταβλητής της κανονικής κατανομής είναι $K_y = 1.960$ (για $A=0.95/2=0.475$) υπολογίστηκε η ελάχιστη και η μέγιστη πιθανή βροχόπτωση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10 σε σχέση με τον παράγοντα συχνότητας K .

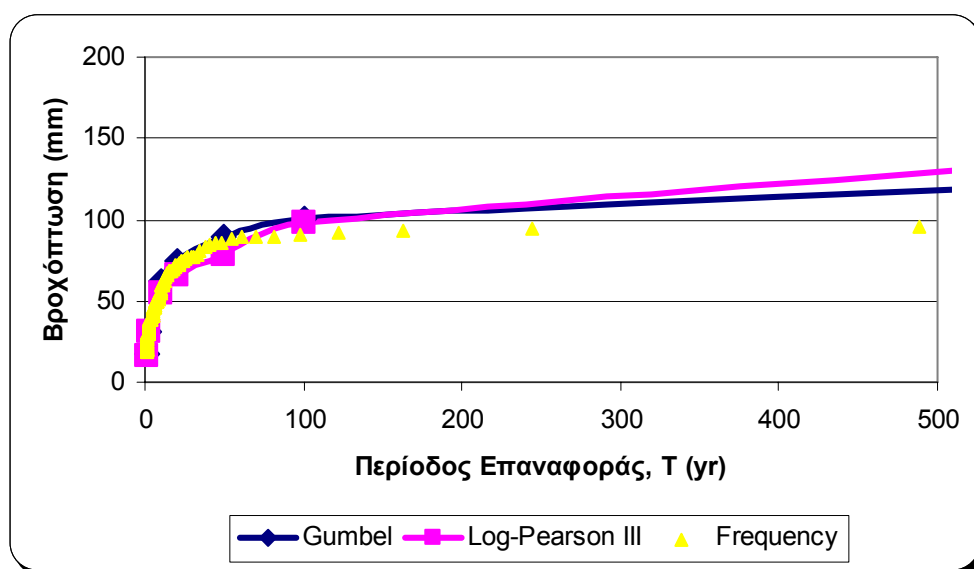


Σχήμα 5.10. Ελάχιστη και Μέγιστη πιθανή βροχόπτωση σε σχέση με τον παράγοντα συχνότητας K για τα υπό μελέτη υδρολογικά έτη 1964-2004.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση συχνότητας τόσο με τη χρήση της κατανομής Log Pearson III, όσο και με την κατανομή ακραίων τιμών τύπου I

(Gumbel) για σύγκριση και επιβεβαίωση.

Στο Σχήμα 5.11 παρατηρείται ότι η κατανομή Log Pearson III έχει καλύτερη προσαρμογή σε σχέση με την Gumbel. Συγκρίνοντας όμως την πιθανότητα βροχόπτωσης με τις επιλεγείσες θεωρητικές συναρτήσεις κατανομής Gumbel και Log Pearson III παρατηρείται απόκλιση στις μεγάλες τιμές της περιόδου επαναφοράς. Όσον αφορά τη βροχόπτωση των ετών 2003-4, που έγινε η προσομοίωση με το μοντέλο HSPF, παρατηρήθηκαν 3 ραγδαία γεγονότα βροχής της τάξης των 50-60 mm όπου σύμφωνα με τον Πίνακα 5.4 συνήθως εμφανίζονται ανά 10 χρόνια. Ενώ για την ιστορική προσομοίωση των ετών 1965-66 παρατηρήθηκαν 2 γεγονότα βροχής 75-87 mm, που σύμφωνα με τον Πίνακα 5.4 συνήθως εμφανίζονται ανά 50 χρόνια.



Σχήμα 5.11. Ανάλυση συχνότητας ακραίων μεγίστων ημερήσιων βροχομετρικών δεδομένων της λεκάνης του Κράθι ποταμού με τη χρήση των κατανομών Log Pearson III και Gumbel.

Πίνακας 5.4. Το μέγιστο ύψος νετού στο σταθμό της Ακράτας για διάφορες περιόδους επαναφοράς, όπως προέκυψε από τις μεθόδους Log Pearson III και Gumbel.

Πιθανότητα εμφάνισης, P% (Περίοδος Επαναφοράς, T)	Log Pearson III Ύψος Υετού (mm)	Gumbel Ύψος Υετού (mm)
P80 (T=1.25 έτη)	25	18
P50 (T=2 έτη)	31	32
P10 (T=10 έτη)	54	62
P5 (T=20 έτη)	66	74
P2 (T=50 έτη)	79	89
P1 (T=100 έτη)	98	101

Τέλος, συγκρίνοντας το μέγιστο ύψος βροχοπτώσεων του βροχομετρικού σταθμού της Ακράτας με άλλες περιοχές της Ελλάδας (Πίνακας 5.5), που βρίσκονται νοτιότερα, όπως του σταθμού του Βρονταμά (νομός Λακωνίας) και του σταθμού της Σούδας (νομός Χανίων) διαπιστώνεται ότι αυξάνει η πιθανότητα για ραγδαίες και πιο έντονες βροχοπτώσεις κινούμενοι από βορά προς νότο.

Πίνακας 5.5. Το μέγιστο ύψος νετού στο σταθμό της Ακράτας, του Βρονταμά και της Σούδας για διάφορες περιόδους επαναφοράς, όπως προέκυψε από τις μεθόδους Log Pearson III

T	Ακράτα	Βρονταμάς	Σούδα
(έτη)	(mm)	(mm)	(mm)
<i>1.25</i>	25	26.8	27.2
<i>2</i>	31	33.7	39.0
<i>10</i>	54	59.9	79.3
<i>20</i>	66	74.5	100.8
<i>50</i>	79	98.4	134.6
<i>100</i>	98	120.7	165.4

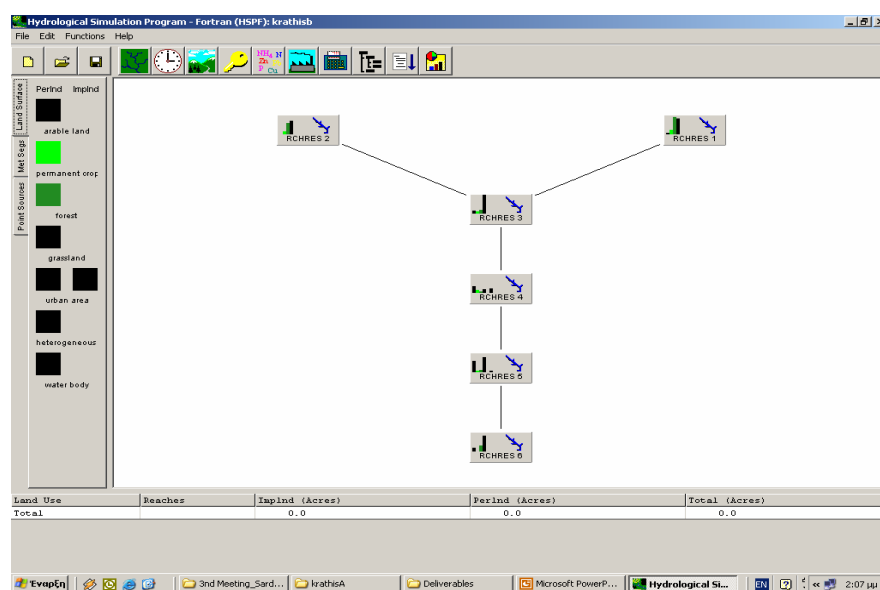
5.4 Προσομοίωση της υδρολογίας με το μοντέλο HSPF για το χρονικό διάστημα 1965-66

Για την προσομοίωση της υδρολογίας του Κράθη ποταμού αρχικά χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο BASINS 3.0, όπου διαιρέθηκε η λεκάνη σε επιμέρους υπολεκάνες. Απαραίτητες γεωγραφικές πληροφορίες GIS για το μοντέλο HSPF είναι ο υδροκρίτης, οι υπολεκάνες, το υδρογραφικό δίκτυο, οι χρήσεις γης και το ψηφιακό μοντέλο εδάφους σε μορφή που καθορίζεται από τα εγχειρίδια χρήσης του μοντέλου. Με τη βοήθεια του υπομοντέλου WDM εισήχθησαν οι μετεωρολογικές χρονοσειρές. Μέσω του Basins ενεργοποιήθηκε το HSPF και ακολουθήθηκε η διαδικασία της βαθμονόμησης των παραμέτρων του μοντέλου. Για την προσομοίωση της υδρολογίας με το μοντέλο HSPF διαιρέθηκε η λεκάνη σε έξι υπολεκάνες (Πίνακας 5.6) με βάση τις σημειακές πηγές, την ύπαρξη μικρού υδροηλεκτρικού έργου κατάντη της λίμνης Τσιβλού, το υδρογραφικό δίκτυο (συμβολή παραποτάμων), τις κλίσεις και τις χρήσεις γης. Η συμβολή των υπολεκανών 1 και 2 αποτελεί την αρχή της υπολεκάνης 3. Στον υδρομετρικό σταθμό του Τσιβλού τελειώνει η υπολεκάνη 3 και αρχίζει η υπολεκάνη 4. Ακολουθούν διαδοχικά οι υπολεκάνες 5 (περιλαμβάνει το ΧΑΔΑ) και η 6 που εκβάλλει στη θάλασσα. Η υπολεκάνη 1 είναι 4^{ης} τάξης, ενώ η 2 είναι 3^{ης} τάξης. Στο τέλος της υπολεκάνης 3 λειτουργεί ένα μικρό υδροηλεκτρικό εργοστάσιο, που εκτρέπει το νερό και όπως είναι φυσικό επηρεάζει την υδρολογία της λεκάνης. Η υπολεκάνη 5 έχει μικρότερες κλίσεις, ενώ η 6 έχει πολύ μικρή κλίση.

Επειδή χρησιμοποιήθηκαν οι ημερήσιες τιμές παροχών του υδρομετρικού σταθμού που βρίσκεται στο φράγμα του Τσιβλού, επιλέχθηκε να γίνει η βαθμονόμηση του μοντέλου για τη χρονική περίοδο 1965-66 μέχρι το θέση αυτή, δηλαδή μόνο για τις 3 ορεινές υπολεκάνες, που καλύπτουν περίπου τη μισή επιφάνεια της λεκάνης απορροής (56% της επιφάνειας). Στο Σχήμα 5.12 απεικονίζεται το interface που χρησιμοποιεί το μοντέλο HSPF.

Πίνακας 5.6. Υπολεκάνες που διαιρέθηκε η λεκάνη απορροής του Κράθι ποταμού στο περιβάλλον BASIN

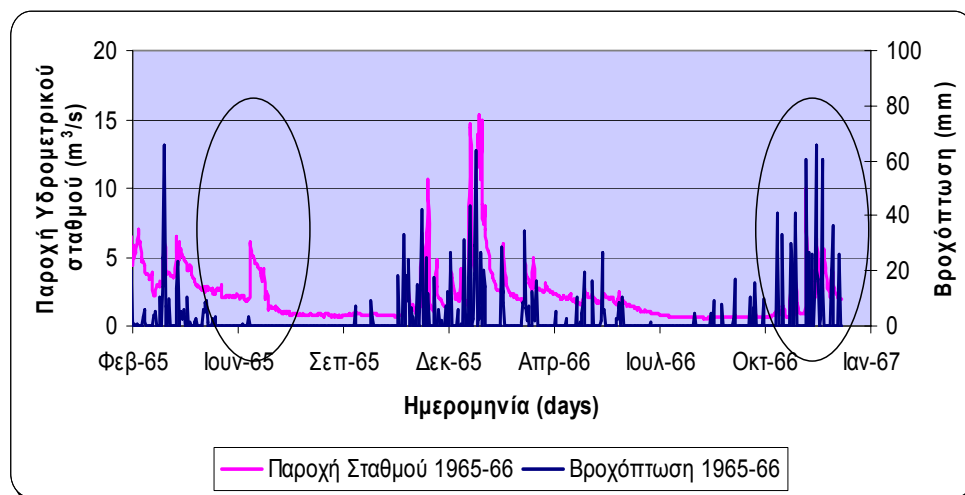
α/α	Επιφάνεια (km ²)	Χαρακτηρισμός υπολεκάνης
1	24.32	Παρυφές λεκάνης μέχρι τη συμβολή με τον παραπόταμο
2	35.45	Παρυφές λεκάνης μέχρι τη συμβολή με τον παραπόταμο
3	23.91	Ανάτη της λίμνης Τσιβλού
4	9.94	Κατάντη της λίμνης Τσιβλού
5	13.2	Υπολεκάνη παραπόταμου
6	26.59	Υπολεκάνη στο δήμο Ακράτας
Σύνολο	149	



Σχήμα 5.12. Διάρθρωση της λεκάνης σε 6 υπολεκάνες και προσομοίωση με το μοντέλο HSPF

Για την περίοδο 1965-66 χρησιμοποιήθηκαν τα μετεωρολογικά δεδομένα του σταθμού της Ελληνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας (Ε.Μ.Υ.) στον Άραξο. Δυστυχώς ο Άραξος βρίσκεται εκτός λεκάνης απορροής, αλλά αποτελεί το μοναδικό εγγύτερο σταθμό με δεδομένα για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Καθώς η προσομοίωση αφορά περίπου τη μισή λεκάνη απορροής (υπολεκάνες 1, 2 και 3, μέχρι το φράγμα του Τσιβλού) η βροχύπτωση για τις τρεις υπολεκάνες υπολογίστηκε με τη μέθοδο Thiessen (Πίνακας 5.2), χρησιμοποιήθηκε η θερμοκρασία από το σταθμό του Τσιβλού, ενώ η εξάτμιση υπολογίστηκε με τη μέθοδο Penman με την εισαγωγή των κατάλληλων δεδομένων (ημερήσια βροχύπτωση, σχετική ηλιοφάνεια, σχετική

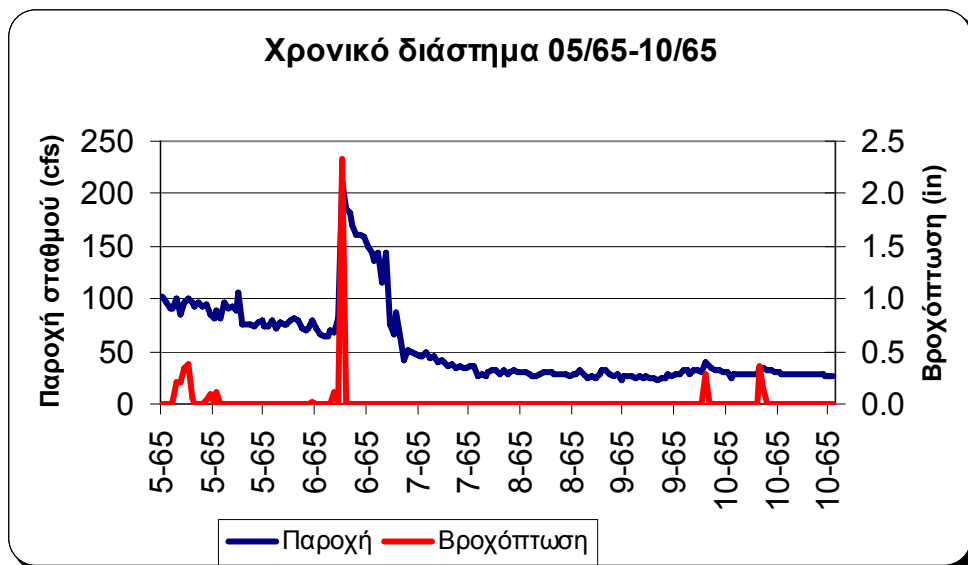
υγρασία, θερμοκρασία κ.α) στο πρόγραμμα WDM. Η βαθμονόμηση του μοντέλου HSPF ήταν πολύ δύσκολη, κυρίως γιατί οι διαθέσιμες χρονοσειρές παροχής και βροχόπτωσης για τα έτη 1965-66 δεν παρουσιάζουν συνάφεια. Δηλαδή η ποιότητα των δεδομένων της βροχόπτωσης και της παροχής της χρονικής περιόδου 1965-66 είναι κακή, γιατί καταγραφήκαν γεγονότα βροχής χωρίς ταυτόχρονη αύξηση της παροχής και το αντίθετο (Σχήμα 5.13).



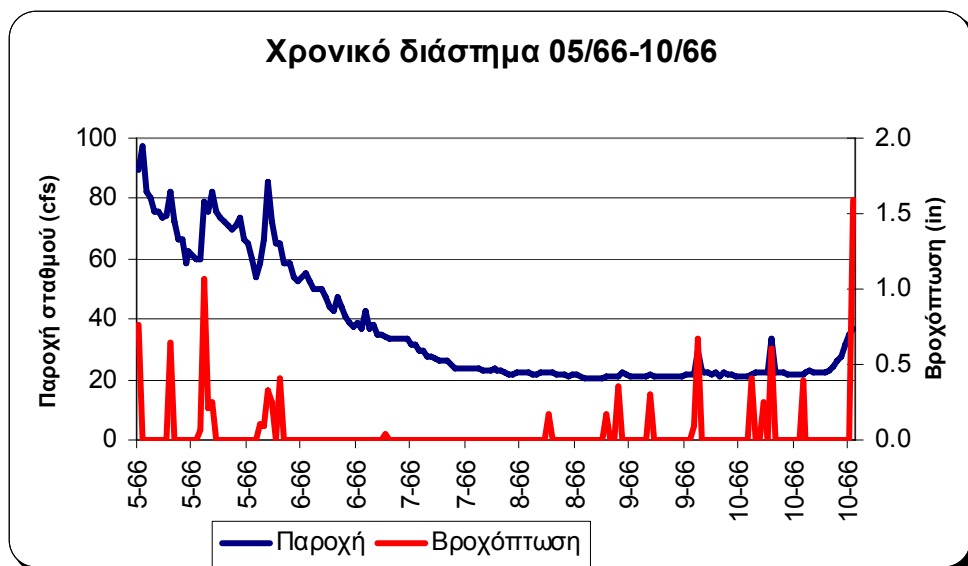
Σχήμα 5.13. Σύγκριση βροχόπτωσης και παροχής από το σταθμό στο υδροηλεκτρικό εργοστάσιο πλησίον λίμνης Τσιβλού για τα έτη 1965-66.

Βαθμονομήθηκαν οι παράμετροι του HSPF και συγκεκριμένα: (α) η φαινόμενη αποθήκευση κατώτερης ζώνης (Lower Zone Nominal soil moisture Storage- LZSN) (cm) (που σχετίζεται τόσο με τη βροχόπτωση όσο και με τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά και είναι ίση με 1/8 της ετήσιας μέσης βροχόπτωσης), (β) η φαινόμενη αποθήκευση ανώτερης ζώνης (nominal Upper Zone soil Moisture Storage - UZSN) που σχετίζεται με τη μορφολογία του αναγλύφου, την τοπογραφία και ισούται με 0.06 του LZSN για μεγάλες κλίσεις, περιορισμένη βλάστηση και χαμηλή επιφανειακή αποθήκευση στις μικροκοιλότητες του εδάφους, (γ) ο ρυθμός διήθησης (cm/hr) (INFLT) που είναι η παράμετρος που ρυθμίζει την κατανομή του νερού της βροχής –μετά την κάλυψη των αναγκών της συγκράτησης από τη βλάστηση, στην επιφάνεια, υποεπιφανειακά και στα διάφορα τμήματα αποθήκευσης και παίρνει τιμές από 0.13 μέχρι 0.25 cm/hr και (δ) η παράμετρος KVARV (συντελεστής στέρεισης βασικής ροής) που καθιστά τη ροή του υπόγειου νερού προς το ποτάμι μη-γραμμική και παίρνει τιμές από 0 μέχρι και 7.5/cm.

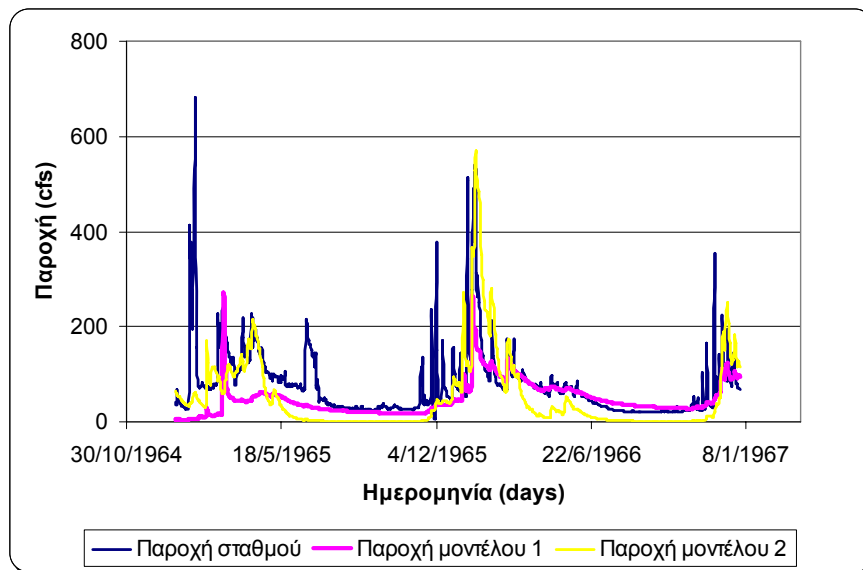
Παρατηρώντας την παροχή του ποταμού κατά την περίοδο χαμηλής ροής, δηλαδή το διάστημα από το Μάιο μέχρι τον Οκτώβριο του 1965 (Σχήμα 5.14) και το αντίστοιχο διάστημα του έτους 1966 (Σχήμα 5.15) διαπιστώνεται ότι το ποτάμι διατηρεί χαμηλή ροή κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Κατά τη διαδικασία βαθμονόμησης του μοντέλου διαπιστώθηκε ότι οι κύριες υδρολογικοί παράμετροι που δίνουν καλή μοντελοποίηση των υδρογραφημάτων των βροχοπτώσεων δεν μπορούν να επιτύχουν καλή εκτίμηση της βασικής ροής με αποτέλεσμα το ποτάμι κατά το καλοκαίρι να παρουσιάζει μηδενική ροή (Σχήμα 5.16, Παροχή μοντέλου 2). Το σύστημα στην περίπτωση αυτή είναι flushy. Αντίθετα βαθμονομώντας τις κύριες υδρολογικές παραμέτρους του μοντέλου κατέστη εφικτή η προσομοίωση της βασικής απορροής, αλλά όχι και των υδρογραφημάτων (Σχήμα 5.16, Παροχή μοντέλου 1). Στον Πίνακα 5.7 δίνονται οι τιμές βαθμονόμησης των υδρολογικών παραμέτρων για (α) την περίπτωση όπου το σύστημα είναι flushy και υπολογίζεται η βασική απορροή και (β) την περίπτωση όπου το σύστημα υπολογίζει ικανοποιητικά τις κορυφές των υδρογραφημάτων, αλλά δε δίνει βασική απορροή. Για να προσομοιωθεί το υδρογράφημα του ποταμού, όταν βρέχει, έπρεπε η διηθητική ικανότητα να μειωθεί πάρα πολύ (δηλαδή να μειωθούν οι υδρολογικές απώλειες) και να αυξηθεί σημαντικά το KVARV (δηλαδή να αυξηθεί η βασική ροή από τον υπόγειο υδροφόρο) (Πίνακας 5.7). Συνεπώς οι υδρολογικές παράμετροι λαμβάνουν τιμές με αποτέλεσμα η παροχή που δίνει το μοντέλο να μην προσεγγίζει τις πραγματικές παροχές του ποταμού, είτε κατά την περίοδο των βροχοπτώσεων, είτε κατά την περίοδο χαμηλής ροής. Αυτό αποτέλεσε τη βασική ένδειξη ότι για να δώσει το μοντέλο ικανοποιητικά αποτελέσματα στη λεκάνη απορροής επιβάλλεται να προστεθεί η καρστική απορροή από τις πηγές. Οι μονάδες στα Σχήματα 5.14 έως και 5.17 δεν είναι S.I. (International System of Units) γιατί το μοντέλο HSPF χρησιμοποιεί τις English Units.



Σχήμα 5.14. Παροχή σταθμού κατά τη θερινή περίοδο του 1965 και σύγκριση με τη βροχόπτωση.



Σχήμα 5.15. Παροχή σταθμού κατά τη θερινή περίοδο του 1966 και σύγκριση με τη βροχόπτωση.



Σχήμα 5.16. Σύγκριση παροχής σταθμού για το έτη 1965-66 με τα αποτελέσματα βαθμονόμησης του μοντέλου HSPF.

Πίνακας 5.7. Σύγκριση κύριων υδρολογικών παραμέτρων βαθμονόμησης του HSPF όπου στην Α περίπτωση προσομοιώνεται ικανοποιητικά η βασική απορροή και στη Β περίπτωση τα υδρογραφήματα.

	LZSN	UZSN	INFILT	KVARY
	(mm)	(mm)	(cm/hr)	(1/cm)
A. Προσομοίωση όπου βαθμονομείται η βασική απορροή	127	13	2.6	0.10
B. Προσομοίωση όπου βαθμονομούνται τα υδρογραφήματα και το μοντέλο αδυνατεί να δώσει βασική απορροή	203	18	1.5	0.35

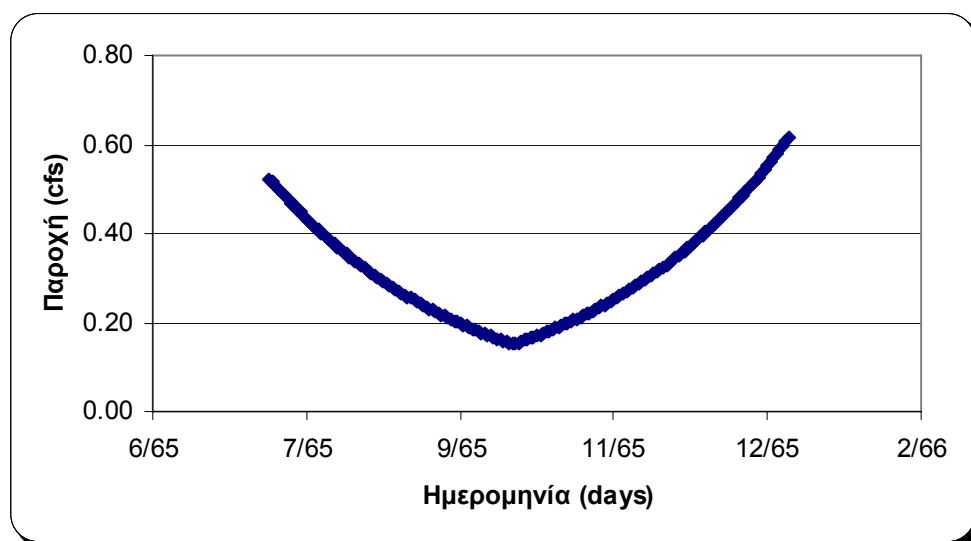
Για να προκύψει η ιστορική προσομοίωση, ήταν απαραίτητο να προστεθεί στο μοντέλο μια μεταβαλλόμενη με το χρόνο βασική απορροή, η οποία αντιπροσωπεύει την εκφόρτιση των καρστικών πηγών. Αρχικά, προστέθηκε μια σταθερή τιμή για τη βασική απορροή. Με το που προστέθηκε μια σταθερή τιμή καρστικής βασικής απορροής και πάλι η προσομοίωση για την υγρή περίοδο δεν ήταν ικανοποιητική, κι έτσι αποφασίστηκε για τον υπολογισμό της βασικής απορροής να χρησιμοποιηθεί ένα απλό στοχαστικό μοντέλο εκθετικής μορφής ae^{bt} . Το Σχήμα 5.17 απεικονίζεται η προσομοίωση της βασικής απορροής που προκύπτει από το ακόλουθο στοχαστικό μοντέλο. Η εξίσωση για την ξηρή περίοδο είναι:

$$L = 0.5317 * e^{(-0.0157 * t)} \quad (5.1)$$

Και για την υγρή περίοδο είναι:

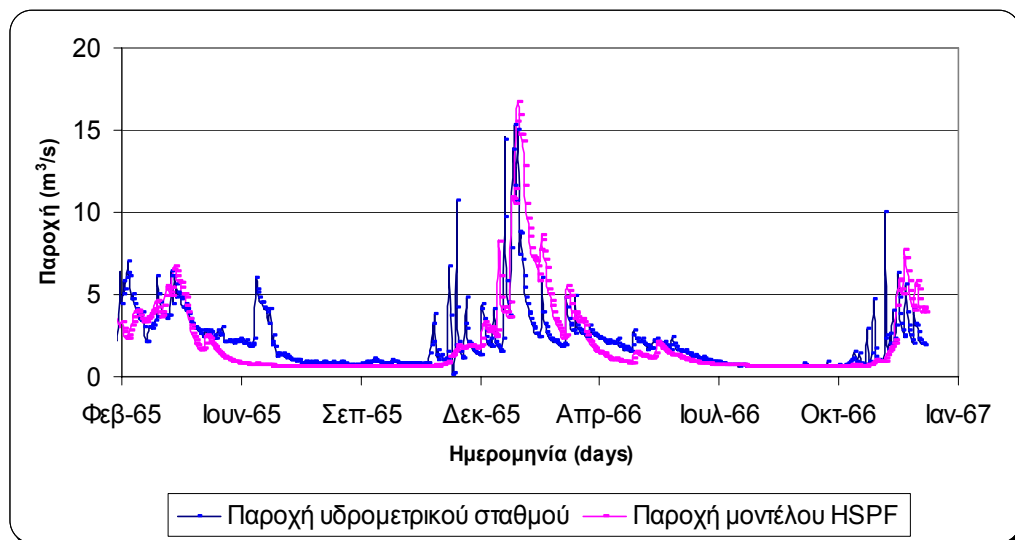
$$L = 0.15 * e^{(0.0157 * t)} \quad (5.2)$$

όπου t είναι ο χρόνος σε days, ο εκθετικός συντελεστής υστέρησης $\beta=0.0157$ σε d^{-1} , οι σταθερές 0.5317 και 0.15 είναι σε ft και επίσης L είναι η στάθμη του νερού σε ft. Ο εκθετικός συντελεστής υστέρησης και οι σταθερές βαθμονομήθηκαν το έτος 1965 και επαληθεύθηκαν το έτος 1966. Χρησιμοποιήθηκαν English Units γιατί το HSPF χρησιμοποιεί αυτό το σύστημα μονάδων.



Σχήμα 5.17. Καρστική βασική απορροή ποταμού Κράθη για την προσομοίωση των ιστορικών δεδομένων.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δεδομένα πεδίου δεν είναι αξιόπιστα, δε μπορεί να απαντηθεί με βεβαιότητα ότι η προσθήκη της καρστικής βασικής απορροής αντιπροσωπεύει την υδρολογική πραγματικότητα της λεκάνης ή είναι ένα πρόβλημα που προήλθε από τα δεδομένα πεδίου. Αυτό το ζήτημα θα εξεταστεί αργότερα όταν χρησιμοποιηθούν πλέον πρόσφατα δεδομένα για την υδρολογική προσομοίωση. Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης του μοντέλου HSPF για την περίοδο 1965-66.



Σχήμα 5.18. Αποτελέσματα της βαθμονόμησης του μοντέλου HSPF για την περίοδο 1965-66.

Οι κύριες τιμές των υδρολογικών παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του μοντέλου HSPF για το χρονικό διάστημα 1965-66 είναι $LZSN = 5$ mm, $UZSN = 0.8$ mm, $INFILT = 0.48$ cm hr⁻¹ και $KVARY = 0.71$ cm⁻¹. Από την σύγκριση της προσομοίωσης της υδρολογίας με τα στοιχεία του πεδίου, προκύπτει ότι ενώ η μέση τιμή της παροχής του μοντέλου είναι παρόμοια με του πεδίου, η τυπική απόκλιση των τιμών και του πεδίου και του μοντέλου είναι μεγάλη. Υπήρξαν χρονικά διαστήματα όπου παρατηρήθηκε αύξηση της παροχής χωρίς ταυτόχρονη αύξηση της βροχόπτωσης ή αντίστροφα (Σχήμα 5.13). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, οι τιμές της παροχής από το μοντέλο να υπολείπονται αυτών του πεδίου και η διαφορά τους κάποιες ημέρες να είναι πολύ μεγάλη (Σχήμα 5.18). Τα στατιστικά δεδομένα από την προσομοίωση με το HSPF παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.8 και 5.9. Η μέση τιμή των παρατηρήσεων της παροχής που μετρήθηκε στο πεδίο ήταν 2.2 m³/s με τυπική απόκλιση 2.1 m³/s, ενώ η μέση τιμή της παροχής που έδωσε το μοντέλο HSPF ήταν 2.0 m³/s με τυπική απόκλιση 2.3 m³/s, οπότε το μοντέλο δίνει μικρότερες τιμές παροχής από αυτές που υπολογίζονται στο πεδίο.

Στο Σχήμα 5.19 απεικονίζεται στον y άξονα η διαφορά των τιμών της παροχής του μοντέλου και του σταθμού για τα έτη 1965-66 και στον x άξονα η ημερομηνία. Θετικές τιμές σημαίνουν ότι η παροχή του μοντέλου είναι μεγαλύτερη από αυτή που υπολογίζεται στο σταθμό και αρνητικές τιμές ότι η παροχή του μοντέλου είναι μικρότερη της παροχής του σταθμού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.19 ενώ κατά τους

καλοκαιρινούς μήνες η διαφορά ήταν σχεδόν μηδενική κατά την περίοδο των βροχοπτώσεων η διαφορά ήταν πολύ μεγάλη και ως επί το πλείστον το μοντέλο υπολόγιζε μικρότερες τιμές παροχής. Η γραμμική συσχέτιση των παροχών του σταθμού και του μοντέλου (Σχήμα 5.20) δεν είναι καλή και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι $0.356 < 0.8$. Τέλος η κατάταξη των παροχών του μοντέλου και του σταθμού κατά φθίνουσα σειρά (Σχήμα 5.21) δείχνει ότι δεν υπάρχει ταύτιση των δύο χρονοσειρών.

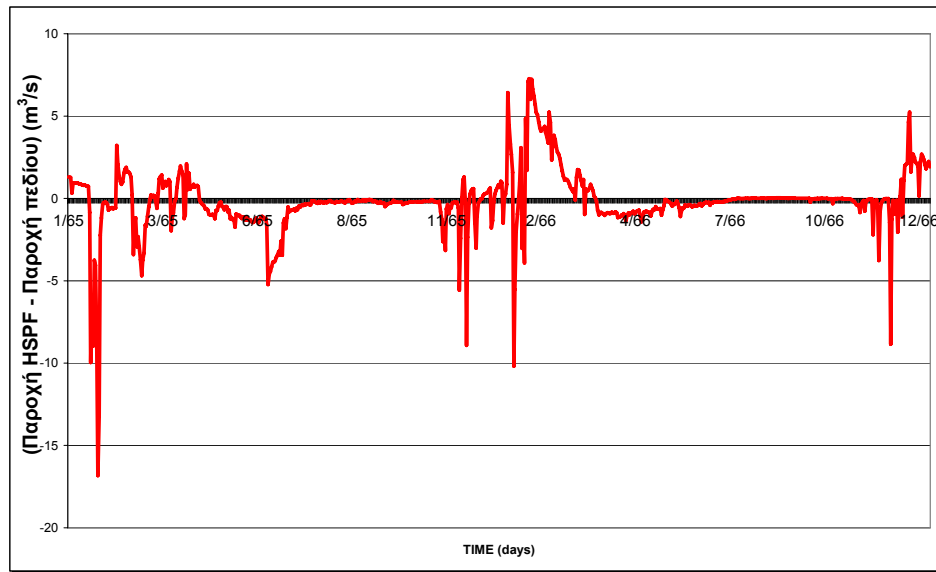
Πίνακας 5.8. Στατιστικά δεδομένα για την προσομοίωση με το HSPF για την περίοδο 1965-66.

	Για όλη την περίοδο 1965-66	
	Πεδίο	Μοντέλο
Πλήθος παρατηρήσεων (d)	730	730
Μέση (m^3/s)	2.2	2.0
Ελάχιστη(m^3/s)	0.1	0.6
Μέγιστη(m^3/s)	19.2	16.7
Τυπική απόκλιση (m^3/s)	2.1	2.3

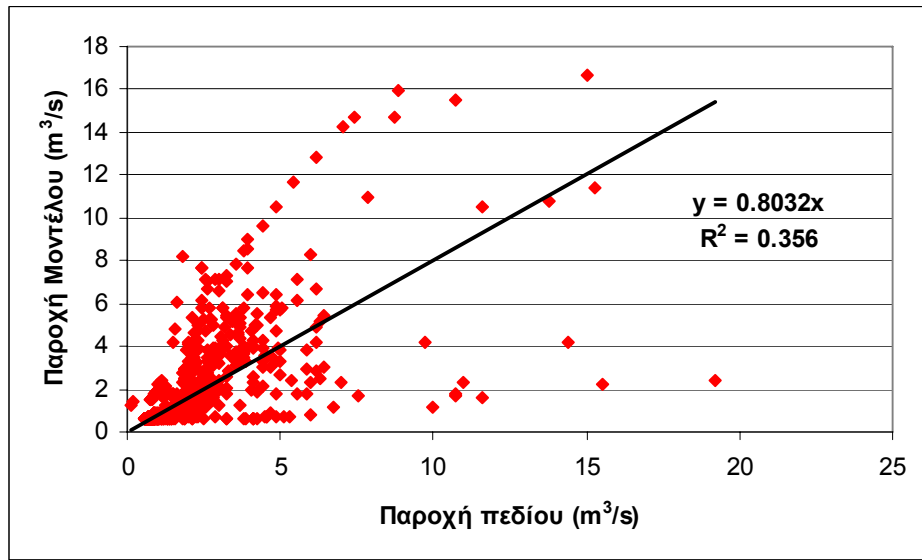
Πίνακας 5.9. Δοκιμή Kolmogorov-Smirnoff για τις κατανομές πεδίου και μοντέλου για την περίοδο 1965-66.

Μέγιστη διαφορά στις κατανομές αθροιστικής πιθανότητας	0.232
SSQ	2711
Συσχέτιση	0.62
Nash Sutcliffe ικανότητα	0.16

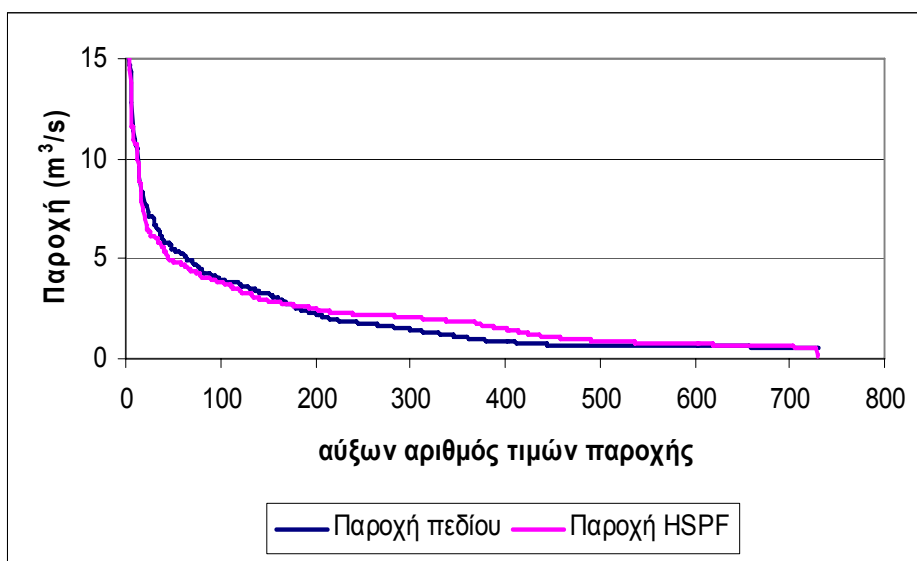
Η δοκιμή Kolmogorov-Smirnov συγκρίνει τις (αθροιστικές) κατανομές των δεδομένων πεδίου και μοντέλου. Η μέγιστη διαφορά υπολογίστηκε ίση με $0.232 m^3/s$. Ο συντελεστής συσχετισμού εκτιμήθηκε σε 0.62. Η ικανότητα Nash - Sutcliffe είναι ένα μέτρο της ποιότητας του μοντέλου όσον αφορά τη διακύμανση των δεδομένων. Η τιμή 1 σημαίνει ότι η αντιπροσώπευση είναι πολύ καλή, ενώ αρνητικές τιμές δείχνουν ότι η πρόβλεψη του μοντέλου είναι χειρότερη από αυτήν που θα χρησιμοποιούσε απλώς το μέσο όρο των παροχών. Στην προσομοίωση αυτή το μοντέλο υπολογίστηκε η ικανότητα Nash – Sutcliffe ίση με 0.16 πολύ μικρότερη από το 1.



Σχήμα 5.19. Διαφορά παροχής μοντέλου και παροχής του σταθμού.



Σχήμα 5.20. Γραμμική συσχέτιση παροχής μοντέλου και παροχής του σταθμού.



Σχήμα 5.21. Παροχή μοντέλου και παροχή του σταθμού κατά φθίνουσα σειρά (Rank series).

Συνολικά, η ιστορική προσομοίωση του ανώτερου τμήματος της λεκάνης δεν είναι ικανοποιητική, γιατί:

- Τα μετεωρολογικά δεδομένα ήταν από το σταθμό του Άραξου, δηλαδή εκτός της λεκάνης.
- Οι μέγιστες βροχοπτώσεις (2 γεγονότα) των ετών 1965-6 λαμβάνουν χώρα κάθε 50 χρόνια σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση.
- Δεν υπήρχε συνέπεια ανάμεσα στις βροχόπτώσεις και στις παροχές και γενικά, τα δεδομένα δε μπορούν να χαρακτηριστούν σαν αξιόπιστα.
- Για να βαθμονομηθεί το μοντέλο κάποιες υδρολογικές παράμετροι έλαβαν τιμές που ικανοποιούσαν τη καρστική βασική απορροή αλλά δεν μπορούσαν να δώσουν την αιχμή του υδρογραφήματος και αντίστροφα. Γι'αυτό προστέθηκε η καρστική βασική απορροή.
- Τα δυο έτη ήταν πολύ μικρό χρονικό διάστημα για τη βαθμονόμηση και δεν υπήρχαν δεδομένα για την επαλήθευση της βαθμονόμησης.

Λόγω των παραπάνω διαπιστώσεων, αποφασίστηκε ότι η προσομοίωση με το μοντέλο HSPF θα έπρεπε να γίνει με πιο αξιόπιστα και πιο πρόσφατα δεδομένα.

Συμπερασματικά, από την προσομοίωση με το μοντέλο HSPF, των ιστορικών δεδομένων, διαπιστώθηκε ότι αυτό το μοντέλο έχει αρκετά πλεονεκτήματα για τη χρήση του σε λεκάνη ποταμού διαλείπουσας ροής, γιατί:

- Λαμβάνει υπόψη λεπτομερή, φυσικής βάσης υδρολογικό κύκλο.
- Δύναται να προσομοιώσει ποτάμια , λίμνες, ταμιευτήρες.
- Λαμβάνει υπόψη την άρδευση.
- Έχει ικανοποιητική παραμετροποίηση της μεταφοράς των ιζημάτων.
- Περιλαμβάνει εκτεταμένους και λεπτομερείς κύκλους C, N και P.
- Δύναται να προσομοιώσει την ποιότητα του νερού και άλλες χημικές παραμέτρους, συντηρητικές ή μη.

Συγχρόνως όμως, παρατηρήθηκαν αδυναμίες και ελλείψεις στη χρήση του μοντέλου, όπως:

- Είναι ένα σύνθετο μοντέλο και απαιτεί μεγάλο αριθμό δεδομένων και παραμέτρων.
- Θεωρεί ότι σε κάθε υπολεκάνη η εισροή νερού στο ποτάμι γίνεται μόνο στην αρχή του κλάδου του ποταμού και η εκροή στο τέλος, ενδιάμεσα δε λαμβάνει υπόψη του εισροές.
- Απαιτεί ενιαίες (Lumped) παραμέτρους ανά χρήση γης και ανά υπολεκάνη.
- Δε δύναται να προσομοιώσει καρστική βασική απορροή και τις εισροές, που προέρχονται από πηγές.
- Δεν προσομοιώνει αλλαγές της κοίτης (επιμήκυνση-διαπλάτυνση).
- Δεν προσομοιώνει τις επιδράσεις της πρώτης πλημμύρας.
- Δεν λαμβάνει υπόψη τις θέσεις ανάβλυσης και κατείσδυσης του νερού.
- Δε λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση του νερού των πόρων του ιζήματος με το ίζημα, π.χ. δεν λαμβάνει υπόψη την εκχύλιση θρεπτικών από το ίζημα προς το νερό των πόρων του ιζήματος.
- Το χρονικό βήμα που έχει είναι ωριαίο και δεν μπορεί να μοντελοποιήσει διεργασίες, που γίνονται σε μικρότερη χρονική κλίμακα.

5.5 Υπολογισμός των φορτίων των θρεπτικών στη λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι.

Σε ετήσια βάση η λεκάνη απορροής του Κράθι λαμβάνει 369.2 tn N και 122.8 tn P. Τα φορτία αυτά του N και P προέρχονται από σημειακές (ελαιουργεία, χώροι

ανεξέλεγκτοι διάθεσης απορριμμάτων) και διάχυτες πηγές ρύπανσης (από καλλιέργειες, κτηνοτροφία, υγρή κατακρήμνιση, υγρά απόβλητα κατοικιών) και υπολογίστηκαν με βάση στατιστικά στοιχεία του Υπουργείου Γεωργικής Ανάπτυξης και Τροφίμων για το Δήμο Ακράτας, αλλά και με τη χρήση παραμέτρων από τη βιβλιογραφία και με βασικό γνώμονα τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε από προγενέστερες μελέτες σε ποτάμια (Σκουλικίδης κ.α. 2002, Νικολαΐδης κ.α. 2003). Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζεται το ποσοστό των θρεπτικών ετησίως που προέρχεται από τις σημειακές και διάχυτες πηγές ρύπανσης. Όσον αφορά στα φορτία του N, η μέγιστη εισροή προέρχεται από τη βροχή και ακολουθεί η κτηνοτροφία, ενώ όσον αφορά στα φορτία του P τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται για τη λίπανση των καλλιεργειών αποτελούν ουσιαστικά την κύρια πηγή ρύπανσης της λεκάνης. Σε γενικές γραμμές, τα φορτία N και P σε σχέση με το εμβαδόν την λεκάνης, που είναι 149 km², δεν μπορούν να χαρακτηρίσουν τη λεκάνη ως ιδιαίτερα επιβαρυνμένη, αλλά εξακολουθεί να είναι μια λεκάνη με pristine συνθήκες. Στη συνέχεια, περιγράφεται ο υπολογισμός των φορτίων N και P από τις σημειακές και μη πηγές ρύπανσης.

Πίνακας 5.10. Ποσοστό συμμετοχής των σημειακών και μη σημειακών πηγών θρεπτικών στη λεκάνη απορροής του Κράθης (Tzoraki and Nikolaidis, 2007).

Πηγές θρεπτικών	Φορτία N (%)	Φορτία P (%)
Γεωργία	43	88
Κτηνοτροφία	4	2
Ατμοσφαιρικά φορτία	50	7
Σημειακές πηγές	3	3

5.5.1 Εκτίμηση των φορτίων των θρεπτικών από τη γεωργία

Οι κυριότερες καλλιέργειες είναι τα αμπέλια (1033x10³ Km²), η καλλιέργεια λαχανικών (390x10³ Km²), τα κτηνοτροφικά δημητριακά, βίκος (276x10³ Km²) και κριθάρι (129x10³ Km²), καθώς και η μηδική (194x10³ Km²). Όσον αφορά τις δεντρώδεις καλλιέργειες κυριότερες είναι οι λεμονιές με 42,493 δέντρα, οι ελιές με 41,598 δέντρα, οι καρδιές με 10,879 δέντρα και τέλος, οι βερικοκιές με 1,847 δέντρα και οι μανταρινιές με 2,071 δέντρα, σύμφωνα με τα Στατιστικά Δελτία του Υπουργείου Γεωργίας για το Δήμο Ακράτας του έτους 2001. Για τον υπολογισμό των φορτίων των θρεπτικών χρησιμοποιήθηκαν οι οδηγίες λίπανσης που δίνονται στους

αγρότες (Nikolaidis et al., 2004). Ο Πίνακας 5.11 παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα φορτία αζώτου και φωσφόρου, που οφείλονται στην γεωργία ανά διαφορετική χρήση γης. Με τη χρήση του GIS 3.3 υπολογίστηκαν τα φορτία που αντιστοιχούν σε κάθε υπολεκάνη ανάλογα με το ποσοστό της επιφάνειας που καλύπτουν. Όπως υπολογίστηκε, συνολικά στη λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθη καταλήγουν 1068 mg-N/ m²-yr και 730 mg-P/ m²-yr.

Πίνακας 5.11. Φορτία αζώτου και φωσφόρου προερχόμενα από τη λίπανση των καλλιεργειών ανά διαφορετική χρήση γης.

Χρήση γης	tnN/year	tnP/year
Μόνιμες καλλιέργειες	138.1	88.0
Μικτή καλλιέργεια	1.4	1.5
Αρόσιμες καλλιέργειες	19.7	19.5
ΣΥΝΟΛΟ (tn/yr)	159.2	109.0

5.5.2 Εκτίμηση των φορτίων των θρεπτικών από την κτηνοτροφία

Τα περισσότερα ζώα στη λεκάνη απορροής του Κράθη είναι ελεύθερης βοσκής (αιγοπρόβατα) και αρκετά είναι οικόσιτα. Χρησιμοποιώντας το μέσο σωματικό βάρος των ζώων και τα χαρακτηριστικά των ζωικών αποβλήτων (Σκουλικίδης κ.α., 2002) υπολογίστηκαν τα φορτία αζώτου και φωσφόρου που οφείλονται στην κτηνοτροφική δραστηριότητα. Συνολικά, υπάρχουν 3493 ζώα στην λεκάνη απορροής με ετήσια συνολική φόρτιση 13.8 tn αζώτου και 2.2 tn φωσφόρου (Tzoraki and Nikolaidis, 2007).

5.5.3 Εκτίμηση των φορτίων από την υγρή εναπόθεση

Για τη λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθη δεν υπάρχουν δεδομένα για τα φορτία της υγρής εναπόθεσης. Για την εκτίμησή τους χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα υγρής εναπόθεσης από τον μετεωρολογικό σταθμό στο Λεσίνη (Πίνακας 5.12) (Σκουλικίδης κ.α., 2002). Προκειμένου να υπολογιστούν τα φορτία της υγρής εναπόθεσης για το έτος 2003 λήφθηκαν υπόψη τα δεδομένα βροχόπτωσης για το πρώτο εξάμηνο του

2003 από το μετεωρολογικό σταθμό της Ακράτας του ΥΠΕΧΩΔΕ και για το δεύτερο εξάμηνο από το μετεωρολογικό σταθμό του ΕΛΚΕΘΕ. Η ολική φόρτιση από την εναπόθεση υπολογίστηκε σε 184 tn yr⁻¹ N και 8.3 tn yr⁻¹ P (Tzoraki and Nikolaidis, 2007).

Πίνακας 5.12. Μέση συγκέντρωση φορτίων υγρής εναπόθεσης (Σκουλικίδης κ.α., 2002).

Θρεπτικά	Συγκέντρωση υγρής εναπόθεσης (mg L ⁻¹)
Οργανικό N	1.31
NH ₄	0.4
NO _x	0.36
PO ₄	0.04
Ολικός P	0.05

5.5.4 Φορτία από σημειακές πηγές ρύπανσης

Τα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων συγκαταλέγονται στα πολύ τοξικά από άποψη ρυπαντικού φορτίου. Από κάθε τόνο ελαιοκάρπου ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου παράγεται 0.5 tn υγρών αποβλήτων, αν είναι κλασσικό και 0.8-1.1 tn αν είναι φυγοκεντρικό. Ο κατσίγαρος έχει υψηλές τιμές COD περίπου 220 g/L (ανάλογα με το είδος του ελαιοκάρπου και της επεξεργασίας) και η οργανική του ύλη αποτελείται κυρίως από πολυσακχαρίδια, σάκχαρα, πολυφαινόλες, πρωτεΐνες, οργανικά οξέα και λάδι. Έχει μεγάλη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών μέχρι και 190 g/L, και παρουσιάζει ιδιαίτερα αντιμικροβιακές ιδιότητες, που οφείλονται στα φαινορικά του συστατικά: φλαβονοειδή, πολυφαινόλες που η συγκέντρωσή τους φτάνει μέχρι και 10 g/L (Mantzavinos and Kalogerakis, 2005). Ένας συνηθισμένος τρόπος διαχείρισης των αποβλήτων είναι η απόρριψή τους σε ρέματα και χείμαρρους χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. Στη λεκάνη απορροής του Κράθι λειτουργούν συνολικά τρία ελαιοτριβεία στα Δημοτικά διαμερίσματα Καλαμιάς, Ακράτας και Πλατάνου που δημιουργούν συνολικά 1.7 και 1.3 tn yr⁻¹ φορτία αζώτου και φωσφόρου αντίστοιχα (Tzoraki and Nikolaidis, 2007).

Στο Δήμο Ακράτας δεν υπάρχει βιολογικός καθαρισμός και οι οικισμοί που βρίσκονται στα όρια της λεκάνης απορροής δε διαθέτουν δίκτυο αποχέτευσης. Τα

υγρά απόβλητα των κατοικιών καταλήγουν σε απορροφητικούς βόθρους. Υπολογίστηκαν τα ρυπαντικά φορτία αζώτου και φωσφόρου που οφείλονται στα αστικά υγρά απόβλητα βάσει συγκεντρώσεων από τη διεθνή βιβλιογραφία (Metcalf and Eddy, 1991) με την παραδοχή ότι στην περιοχή μελέτης έχουμε αστικό λύμα μέσης ισχύος και ότι η παραγωγή αποβλήτων ανά κάτοικο ανά ημέρα ανέρχεται σε 250 L ή ανά κάτοικο το έτος 90 m³. Εντός των ορίων της λεκάνης απορροής κατοικούν συνολικά 2911 κάτοικοι και υπολογίστηκε ότι επιβαρύνουν τη λεκάνη με 10.5 tn N και 2 tn P το χρόνο.

Έχουν εξαιρεθεί οι κάτοικοι της πόλης της Ακράτας, γιατί τα υγρά και τα στερεά απόβλητα της πόλης της Ακράτας καταλήγουν σε μια παράνομη χωματερή (ΧΑΔΑ) σε δασική έκταση, κοντά στο χωριό Βούτσιμο. Στη συγκεκριμένη χωματερή τα απορρίμματα καίγονται και δεν υπάρχει πρόβλεψη για τη συλλογή των στραγγισμάτων ή την στεγανοποίηση της περιοχής. Η έκταση της περιοχής αυτής της χωματερής εκτιμάται στο ένα στρέμμα, αλλά δυστυχώς παρότι η χωματερή αυτή αποτελεί βασική πηγή ρύπανσης στην περιοχή δεν υπάρχουν καθόλου στοιχεία για τις συγκεντρώσεις των θρεπτικών στα στραγγίσματα που επιβαρύνουν κυρίως τον υπόγειο υδροφόρο.

5.6 Δοκιμές και αναλύσεις σε κλίμακα λεκάνης απορροής

Η προσομοίωση των ιστορικών δεδομένων της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθη έδειξε ότι υπάρχουν δύο ξεχωριστές υδρολογικές διαδικασίες. Η πρώτη διαδικασία είναι η βασική απορροή (baseflow) που παρέχεται από το καρστικό σύστημα και η δεύτερη είναι η επιφανειακή απορροή (excess runoff) που οφείλεται στα εδάφη χαμηλής διηθητικής ικανότητας και μεγάλων κλίσεων. Το καρστικό σύστημα εκφορτίζεται σε 111 πηγές εντός της λεκάνης και λειτουργεί ανεξάρτητα από το επιφανειακό σύστημα. Για την επαλήθευση του εννοιολογικού μοντέλου (conceptual model) πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και μετρήσεις στο πεδίο για να ολοκληρωθεί η εικόνα του υδρολογικού κύκλου της υπολεκάνης. Επίσης, έγινε ανάλυση των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων από τις μηνιαίες δειγματοληψίες

για να δημιουργηθεί ένα εννοιολογικό μοντέλο λειτουργίας των φυσικοχημικών μηχανισμών και της τύχης των ρύπων στη λεκάνη.

5.6.1 Εκτίμηση παροχής του ποταμού Κράθι με τη χρήση υδρομετρικών δεδομένων

Η μέση ταχύτητα του νερού στην υπολεκάνη 1 υπολογίστηκε από τις μηνιαίες υδρομετρήσεις, στο διάστημα 2003-4, στον Παραπόταμο Κράθι, στην υπολεκάνη 2 από τις μηνιαίες υδρομετρήσεις στον παραπόταμο Ασωπό, στην υπολεκάνη 3 και 4 από τις υδρομετρήσεις στη γέφυρα Τσιβλού, στην υπολεκάνη 5 από τις υδρομετρήσεις στον Παραπόταμο και τέλος, στην υπολεκάνη 6 από τις υδρομετρήσεις στα Σεραζανέτια. Τα στάδια που ακολουθήθηκαν για την εκτίμηση της παροχής ήταν

- **Κατάρτιση της καμπύλης στάθμης - παροχής στη συγκεκριμένη διατομή του ποταμού.** Τα ζεύγη παροχής και στάθμης που προέκυψαν από τις μηνιαίες υδρομετρήσεις σε κάθε σταθμό σχεδιάστηκαν και σχημάτισαν την καμπύλη στάθμης-παροχής στη θέση αυτή. Η γενική μορφή της καμπύλης είναι:

$$Q = a \cdot H^b \quad (5.3)$$

Όπου,

Q η παροχή (m^3/s), H η στάθμη του νερού (m) και a, b σταθερές.

Στη συνέχεια βαθμονομήθηκαν οι σταθερές a, b με την ελαχιστοποίηση του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMSE) με τη χρήση του Solver στο Excel ανάμεσα στις τιμές παροχής του πεδίου και αυτές που προέκυψαν από τη σχέση στάθμης-παροχής.

- **Επέκταση της καμπύλης στάθμης παροχής.** Λόγω του ότι δεν υπήρχαν μηνιαίες υδρομετρήσεις στην περιοχή των υψηλών τιμών της στάθμης και παροχής κατά τη διάρκεια σημαντικών πλημμυρικών επεισοδίων (οι υδρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με καλές καιρικές συνθήκες και συνεπώς όχι όταν έβρεχε) ήταν απαραίτητη η επέκταση της καμπύλης στάθμης - παροχής. Η επέκταση έγινε με βάση την εξίσωση Manning:

$$Q = AR^{\frac{2}{3}} \frac{\sqrt{S}}{n} \quad (5.4)$$

Όπου

Q η παροχή (m^3/s), A το εμβαδόν της διατομής (m^2), R η υδραυλική ακτίνα, S η κλίση τριβών και n ο συντελεστής τραχύτητας κατά Manning.

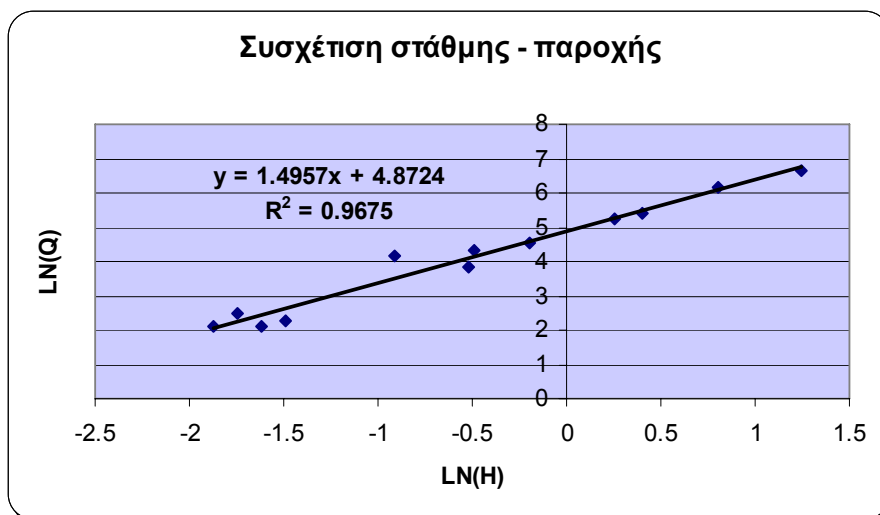
Ο συντελεστής Manning n υπολογίστηκε με γραμμική παλινδρόμηση ανάμεσα στην παροχή Q (που έχει υπολογιστεί στο πεδίο) και στον όρο

$AR^{\frac{2}{3}}\sqrt{S}$ (που ουσιαστικά εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διατομής).

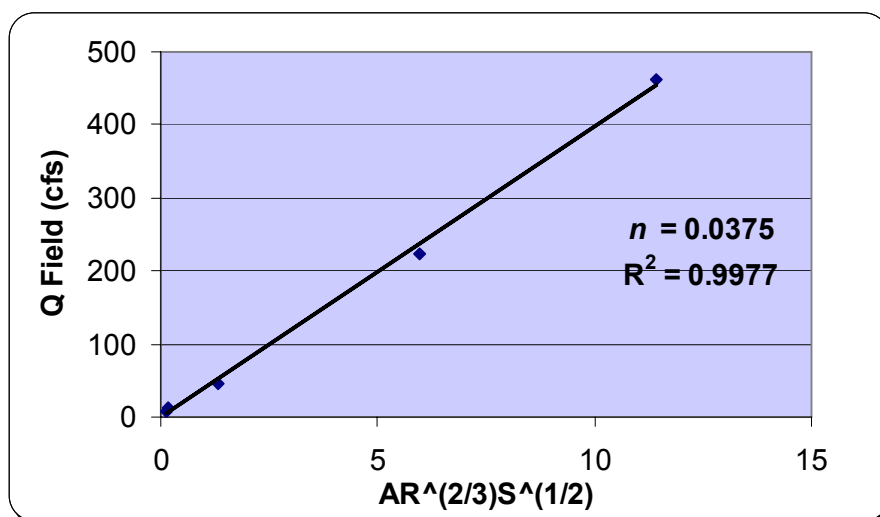
Στον Πίνακα 5.13 παρουσιάζονται οι τιμές των σταθερών a και b της εξίσωσης στάθμης-παροχής και ο συντελεστής n του Manning για κάθε υπολεκάνη του Κράθης ποταμού. Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζεται η συσχέτιση παροχής και στάθμης ενδεικτικά για το σταθμό στη θέση Σεραζανέτια και στο Σχήμα 5.23 η γραμμική συσχέτιση απ'όπου προκύπτει η σταθερά του Manning n για τον ίδιο σταθμό. Οι τιμές του n (0.067-0.087) που υπολογίστηκαν για το άνω τμήμα της λεκάνης είναι τυπικές για ποτάμι, που κυλάει σε ορεινό ανάγλυφο και έχει μεγάλες πέτρες στην κοίτη και που δεν έχει αναπτυχθεί βλάστηση μέσα στην κοίτη. Επίσης οι τιμές του n (0.037-0.051) για τις 2 κατάντη υπολεκάνες (5 και 6) είναι χαρακτηριστικές για φυσικό ποτάμι με χαλίκι και πέτρες στην κοίτη και με εμφάνιση κάποιων θέσεων τελμάτων (McCuen, 1998).

Πίνακας 5.13. Σταθερές της εξίσωσης στάθμης - παροχής και σταθερά του Manning n ανά υπολεκάνη.

Υπολεκάνη	Σταθερά a (ft^2)	Σταθερά b	Σταθερά Manning n
#1 Παραπόταμος Κράθης	76.6	1.7	0.078
#2 Ασωπός	90.8	1.63	0.067
#3 γέφυρα Τσιβλού	314.6	2.48	0.087
#4 γέφυρα Τσιβλού	314.6	2.48	0.087
#5 Παραπόταμος	72.1	1.7	0.051
#6 Σεραζανέτια	139.2	1.38	0.037



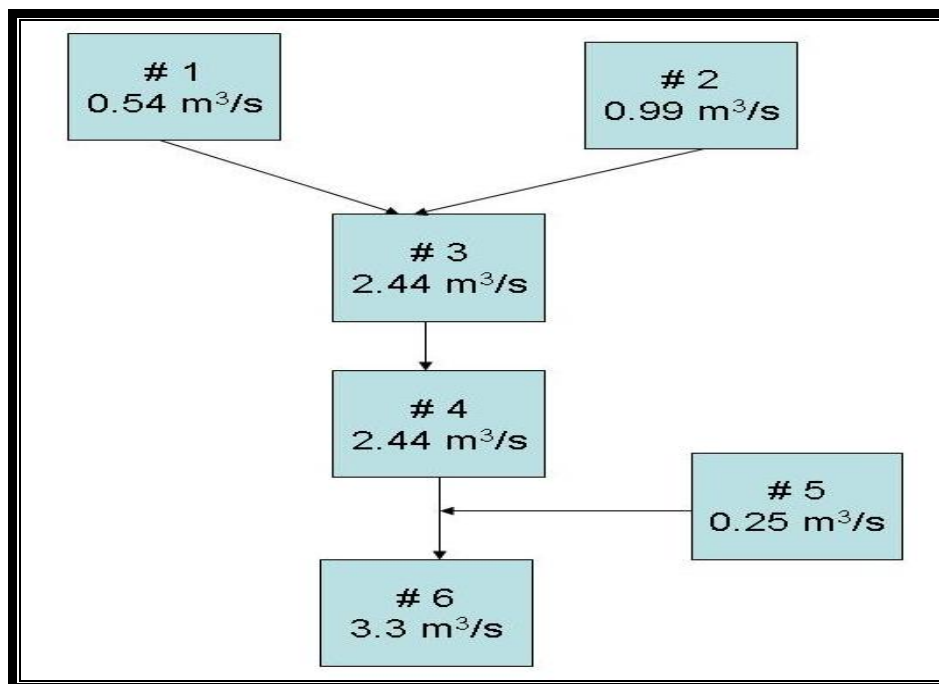
Σχήμα 5.22. Γραμμική συσχέτιση λογαρίθμων στάθμης - παροχής για τον προσδιορισμό των συντελεστών της εξίσωσης Manning.



Σχήμα 5.23. Γραμμική συσχέτιση παροχής Q και του όρου $AR^{2/3}\sqrt{S}$ για τον προσδιορισμό της σταθεράς του Manning n.

Στο Σχήμα 5.24 απεικονίζεται η μέση τιμή των μηνιαίων τιμών της παροχής για τους κύριους κλάδους του ποταμού Κράθη και για τα έτη 2003-4. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.24 η παροχή του ποταμού Κράθη αυξάνεται κατάντη. Λόγω του ότι οι τιμές της παροχής είναι μηνιαίες (δηλαδή μια στιγμιαία μέτρηση ανά μήνα) τίθεται το ερώτημα, αν και κατά πόσο αυτές οι τιμές και η μέση μηνιαία τιμή που προκύπτει από αυτές εμπεριέχουν σφάλμα. Στην περίπτωση της υπολεκάνης 6 (σταθμός Σεραζανέτια) από τα διαθέσιμα δεδομένα στάθμης, χρονικού βήματος 10 min, για το χρονικό διάστημα 15/7/2003 - 28/10/2004, υπολογίστηκε ότι η μέση παροχή ήταν 3.3

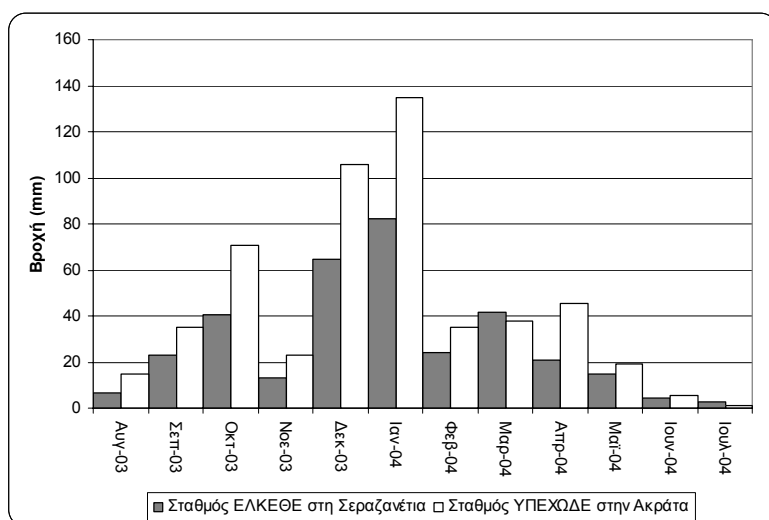
m³/s μεγαλύτερη μεν, αλλά ίδιας τάξης μεγέθους δε και στατιστικά όμοια, με τη μέση παροχή 2.75 (±2.97) m³/s, που προέκυψε από τις μηνιαίες υδρομετρήσεις.



Σχήμα 5.24. Μέση τιμή παροχής των ετών 2003-4 των κύριων κλάδων του ποταμού Κράθι.

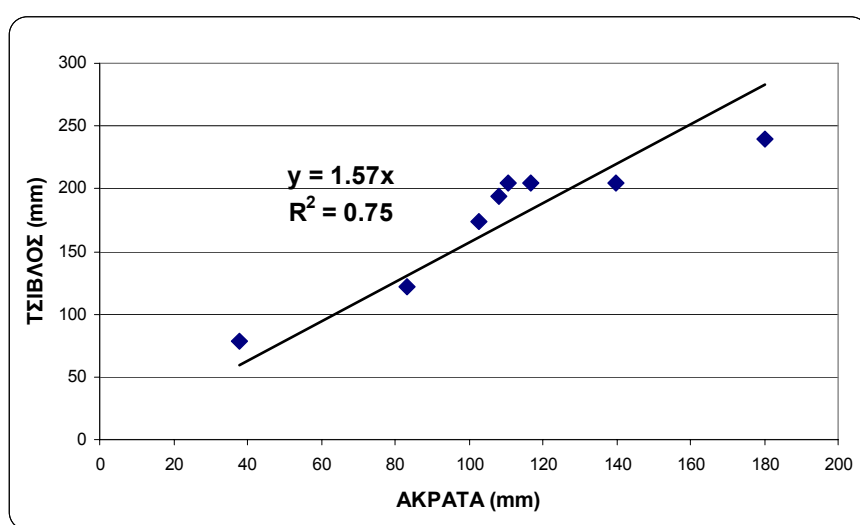
5.6.2 Εκτίμηση του ύψους βροχής στη λεκάνη απορροής του Κράθι με τους νέους βροχομετρικούς σταθμούς

Ο σταθμός του ΕΛΚΕΘΕ στα Σεραζανέτια λόγω του ότι κατέγραφε τη βροχόπτωση μέσα στο τμήμα μελέτης (Reach) και λόγω των μεγάλων κλίσεων και της βλάστησης στη θέση αυτή δεν είναι αντιπροσωπευτικός του πεδινού τμήματος της λεκάνης παρά μόνο του υπό μελέτη τμήματος του ποταμού. Συγκρίνοντας τη βροχόπτωση από το σταθμό του ΥΠΕΧΩΔΕ στην Ακράτα σε σχέση με αυτήν στα Σεραζανέτια παρατηρείται μεγάλη απόκλιση και συγκεκριμένα, για ένα έτος λειτουργίας ο σταθμός του ΥΠΕΧΩΔΕ κατέγραψε 528 mm, ενώ ο σταθμός στα Σεραζανέτια μόλις 338 mm βροχής (Σχήμα 5.25).



Σχήμα 5.25. Μηνιαία βροχοπτώση για ένα υδρολογικό έτος των βροχομετρικών σταθμών στην Ακράτα και στα Σεραζανέτια.

Όσων αφορά τον τρίτο σταθμό στη θέση Τσιβλού, δυστυχώς τα δεδομένα που κατέγραψε δεν κάλυψαν καν ένα ολόκληρο υδρολογικό έτος (Μάρτιος-Οκτώβριος 2004) και χρησιμοποιήθηκαν μόνο για την επαλήθευση της εξίσωσης συσχέτισης ανάμεσα σε Ακράτα και Τσιβλό (Σχήμα 5.26), που είχε δημιουργηθεί από παλιότερα στοιχεία (Σχήμα 5.1). Ο συντελεστής προσδιορισμού υπολογίστηκε ίσος με 1.57 ($R^2=0.75$) μικρότερος από αυτόν που προήλθε από την συσχέτιση ετήσιων βροχοπτώσεων 1.79 ($R^2=0.99$), αλλά λόγω του ότι αναφέρεται σε μικρό αριθμό μηνιαίων μετρήσεων δε λαμβάνεται υπόψη.



Σχήμα 5.26. Διπλή αθροιστική καμπύλη μηνιαίων βροχοπτώσεων Τσιβλού – Ακράτας για το χρονικό διάστημα Μαρτίου – Οκτωβρίου 2004.

5.6.3 Εξατμισοδιαπνοή κατά Thornthwaite και Coutagne

Για τον υπολογισμό της μηνιαίας εξατμίσης στη λεκάνη απορροής του Κράθι ποταμού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Thornthwaite, που βασίζεται στη μηνιαία θερμοκρασία και έχει τη μορφή:

$$E_p = 16 \left(\frac{10t_i}{J} \right)^a \frac{\mu N}{360} \quad (5.5)$$

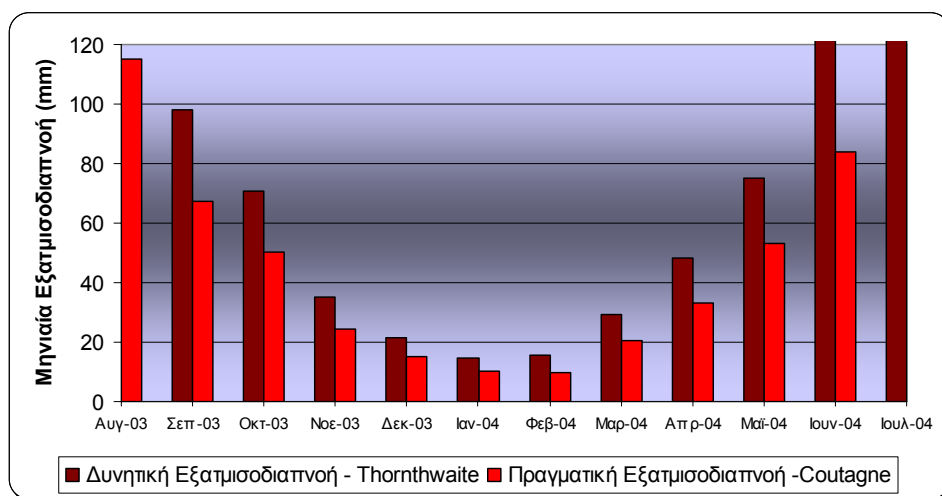
Όπου E_p είναι η δυνητική εξατμισοδιαπνοή σε mm/μήνα, t_i η μέση μηνιαία θερμοκρασία σε °C, μ ο αριθμός ημερών, N η μέση αστρονομική διάρκεια της ημέρας, J ο ετήσιος δείκτης θερμοκρασίας και a μια εμπειρική παράμετρος που εξαρτάται από το δείκτη J ($a=0.016J+0.5$).

Για τον υπολογισμό της πραγματικής εξατμισοδιαπνοής χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Coutagne και υπολογίστηκε σύμφωνα με την εμπειρική σχέση:

$$E = P \left(1 - \frac{P}{I} \right) \quad (5.6)$$

όπου E η εξατμίση σε mm, P η ετήσια κατακρήμνιση σε mm, I είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας (Μιμίκου κ.α., 2003).

Στο σχήμα 5.27 απεικονίζονται οι μηνιαίες τιμές της δυνητικής και πραγματικής εξατμισοδιαπνοής. Η ετήσια δυνητική εξατμισοδιαπνοή υπολογίστηκε ίση με 849 mm για το υδρολογικό έτος 2003-2004 και 591 mm η πραγματική ετήσια.



Σχήμα 5.27. Δυνητική και πραγματική μηνιαία εξατμισοδιαπνοή.

5.6.4 Εκτίμηση επιφανειακής απορροής με τα δεδομένα της περιόδου 2003-4.

Η μέση επιφανειακή βροχόπτωση της λεκάνης του Κράθι ποταμού υπολογίστηκε στα 1180 mm για το 2003. Η ετήσια μέση επιφανειακή απορροή ήταν $13,532 \text{ m}^3 \text{ hr}^{-1}$ για το 2003. Διαιρώντας την επιφανειακή απορροή με την επιφάνεια της λεκάνης (149 Km^2) και την κατάλληλη μετατροπή μονάδων ισοδυναμεί με απορροή ύψους 910 mm yr^{-1} . Ο λόγος επιφανειακής απορροής προς τη βροχόπτωση δίνει το συντελεστή επιφανειακής απορροής που στην περίπτωση αυτή ισούται με 0.77. Η τιμή αυτή σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αντιστοιχεί σε αστικές περιοχές, οδοστρώματα ή στέγες σπιτιών (Μιμίκου κ.α., 2003) και είναι πολύ μεγάλη για μια μικρή ορεινή λεκάνη, ιδιαίτερα για την Ελλάδα που λόγω κλίματος οι απώλειες λόγω εξατμισοδιαπνοής είναι πολύ μεγάλες και οι υδρολογικές απώλειες λόγω καρστικού υποβάθρου είναι επίσης, πολύ σημαντικές. Το καρστικό υπόβαθρο στη συνέχεια τροφοδοτεί τις πηγές εντός της λεκάνης και για αυτό το λόγο ο συντελεστής επιφανειακής απορροής έχει τόσο μεγάλη τιμή. Απαιτείται η δημιουργία ενός νέου πλαισίου, μιας νέας μεθοδολογίας για την μοντελοποίηση αυτού του υδρολογικού συστήματος.

5.6.5 Χρόνος συγκέντρωσης της λεκάνης

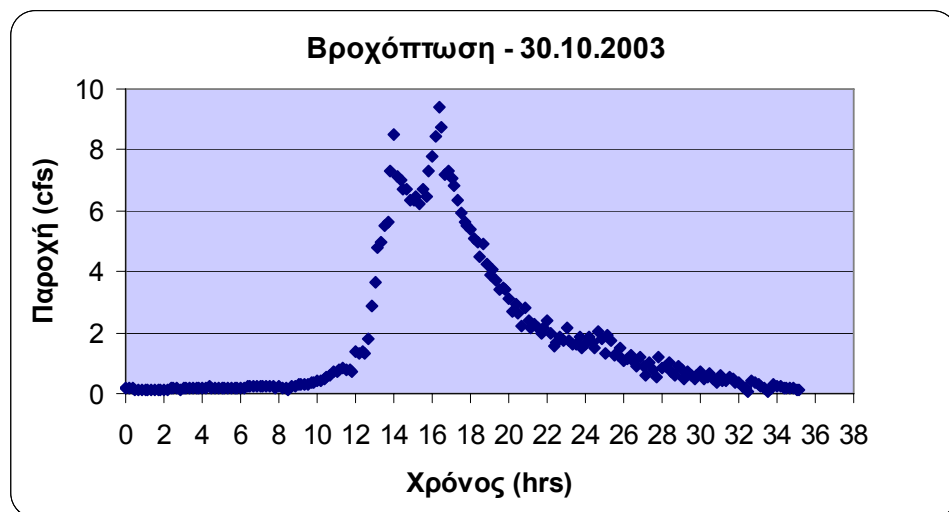
Ως χρόνος συγκέντρωσης ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το νερό που συμβάλλει στην άμεση απορροή, από το υδραυλικά πιο απομακρυσμένο σημείο της λεκάνης στη διατομή εξόδου. Ο χρόνος συγκέντρωσης της λεκάνης του Κράθι υπολογίστηκε στα 70 min (Σχήμα 5.28) και 5 hrs (Σχήμα 5.29) από την ανάλυση υδρογραφήματος της πρώτης και της δεύτερης βροχόπτωσης του 2003.

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν οι εμπειρικές σχέσεις του Kirpich και του Giandotti και η εξίσωση SCS (Μιμίκου κ.α. 2003) για τον υπολογισμό του χρόνου συγκέντρωσης της λεκάνης. Συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψη την ταχύτητα του νερού και την κλίση κάθε κλάδου (Πίνακας 5.14) προέκυψε ότι ο χρόνος διαδρομής είναι 3.6 hr, ενώ ο χρόνος συγκέντρωσης από την εφαρμογή της εμπειρικής σχέσης του Kirpich 5.2 hr, του Giandotti 6.6 hr και από την εξίσωση SCS 5 hr. Οι εμπειρικές σχέσεις και το

υδρογράφημα της βροχόπτωσης που έλαβε χώρα στις 30/10/2003 έδωσαν παρεμφερείς τιμές χρόνου συγκέντρωσης, αλλά σε γενικές γραμμές πολύ μεγαλύτερους από τους χρόνο που υπολογίστηκε από το υδρογράφημα της πρώτης βροχής. Προφανώς, η πρώτη βροχή δεν έπεσε ομοιόμορφα σε όλη τη λεκάνη.



Σχήμα 5.28. Υδρογράφημα πρώτου γεγονότος βροχής του υδρολογικού έτους 2003-4.



Σχήμα 5.29. Υδρογράφημα δεύτερου γεγονότος βροχής του υδρολογικού έτους 2003-4.

Πίνακας 5.14. Χρόνος συγκέντρωσης του ποταμού Κράθη.

Υπο/νη	Μήκος Κλάδου	Ταχύτητα Νερού ⁵	Μέση Κλίση Κλάδου ΔΗ/Λ	Χρόνος διαδρομής	t _c - Kirpich	t _c - Giandotti	t _c -SCS
	(km)	(km/h)	(%)	(hr)	(hr)	(hr)	(hr)
#1	8	10.0	14	0.8	0.7	0.5	0.7
#2	8.5	9.5	11	0.9	0.8	0.7	0.8
#3	6.7	11.4	3	0.6	1.2	1.4	1.1
#4	2.6	10.9	6	0.2	0.4	1.2	0.4
#5	6.1	12.4	6	0.5	0.8	1.2	0.8
#6	7	12.4	3	0.6	1.2	1.5	1.2
Σύνολο	38.9			3.6	5.2	6.6	5.0

5.6.6 Βαθμονόμηση υδατορευμάτων ποταμού Κράθη κατά Strahler και εκτίμηση πυκνότητας υδρογραφικού δικτύου.

Το υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού Κράθη αποτελείται από 890 ρεύματα, που έχουν συνολικό μήκος 353 km. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.15, ακολουθώντας την ταξινόμηση των ρευμάτων κατά Strahler, προκύπτει ότι ο Κράθης είναι ένα ποτάμι 5^{ης} τάξης και το ποσοστό του που δεν εμφανίζει επιφανειακή ροή κατά τους καλοκαιρινούς είναι 80%, ενώ μόλις 20% των ρευμάτων του έχουν μόνιμη ροή. Δεν εμφανίζουν ροή κυρίως τα ρεύματα 1^{ης} και 2^{ης} τάξης.

Πίνακας 5.15. Ταξινόμηση του υδρογραφικού δικτύου της λεκάνης του ποταμού Κράθη κατά Strahler και ποσοστό των ρευμάτων που είναι ξηρά ή έχουν μόνιμη ροή.

Τάξη ποταμού	Αριθμός ρευμάτων	Μήκος (km)	Αριθμός ρευμάτων χωρίς επιφανειακή ροή	Μήκος ρευμάτων χωρίς επιφανειακή ροή (km)	Ποσοστό (%) του μήκους χωρίς επιφανειακή ροή
1	573	193	548	179	93
2	281	76	266	68	89
3	29	40	5	33	83
4	6	17	3	1	4
5	1	28	1	3	11
Σύνολο	890	353	825	283	80

⁵ Τιμές ταχύτητας μηνός Απριλίου 2003, που ελήφθησαν από το ΕΛΚΕΘΕ.

Η πυκνότητα του υδρογραφικού δικτύου του Κράθι (353km/149km²) υπολογίστηκε ίση 2.37 km⁻¹ και θεωρείται ως μια λεκάνη με μέτριο έως καλό συντελεστή υδρογραφικού δικτύου και καλή αποστράγγιση.

5.6.7 Δυναμική των θρεπτικών του Ν και Ρ στον Κράθι ποταμό.

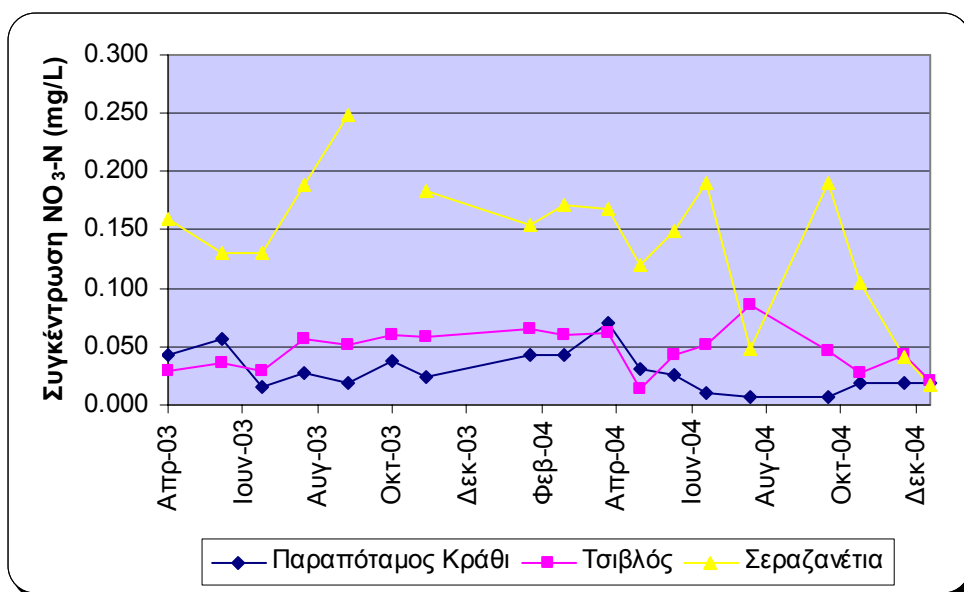
Η συγκέντρωση των ανιόντων και των κατιόντων του Κράθι είναι τυπική για νερό που πηγάζει από καρστικό περιβάλλον (Ca:Mg =2.9) και που έχει άμεση επίδραση από αέριες θαλάσσιες μάζες (sea salt aerosol), γιατί ο λόγος Na:Cl= 0.7. Οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές των ευρωπαϊκών ποταμών (Skoulikidis, 2003). Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών αυξάνονται από τις παρυφές του ποταμού κινούμενοι προς τις εκβολές. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 5.30 οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στο σταθμό «Παραπόταμο Κράθι», που βρίσκεται στις παρυφές είναι πολύ χαμηλές, αυξάνονται λίγο προς τη λίμνη Τσιβλού, λόγω κυρίως των καλλιεργειών και αυξάνονται περισσότερο στο σταθμό στα Σεραζανέτια κοντά στις εκβολές.

Τα θρεπτικά στον Κράθι ποταμό βρίσκονται κυρίως στην διαλυτή φάση (259 μg/L)⁶ από ότι στη σωματιδιακή (108 μg/L)⁷, ενώ ο λόγος διαλυτό/σωματιδιακό μειώνεται κινούμενοι κατάντη στο ποτάμι λόγω του εμπλουτισμού του σε φερτά υλικά (Σχήματα 5.31 και 5.32). Τα φερτά υλικά προέρχονται κυρίως από τη διάβρωση των εδαφών, που οφείλεται στις μεγάλες κλίσεις και στην αραιή βλάστηση, αλλά, κυρίως, στις ανθρώπινες παρεμβάσεις, όπως η διάνοιξη δρόμων.

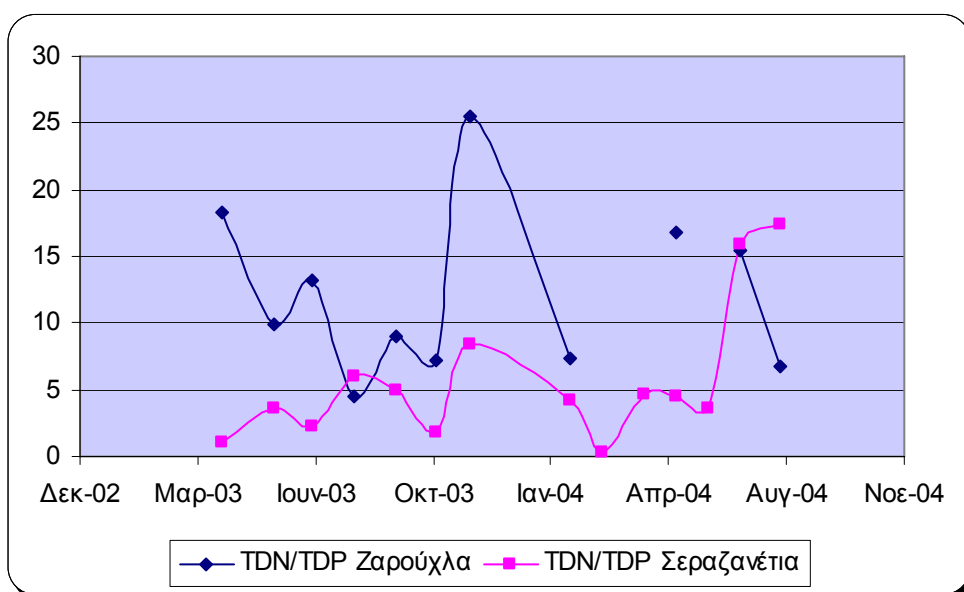
Η συγκέντρωση του οργανικού αζώτου και φωσφόρου υπερβαίνει αυτή της ανόργανης μορφής κυρίως στο πάνω τμήμα της λεκάνης, όπου τα οργανικά προέρχονται από το δάσος και από τις καλλιέργειες, ενώ μειώνεται κατάντη. Ο λόγος DOC/POC είναι 2.8. Τόσο μικρές τιμές του λόγου είναι χαρακτηριστικές για ποτάμια που πηγάζουν από μεγάλα υψόμετρα. Επίσης, τα ποσοστά νιτρικών και φωσφορικών στα αιωρούμενα στερεά είναι αυξημένα ανάντη παρά στους κατάντη κλάδους του ποταμού (Amaxidis et al., 2005).

⁶ μέση συγκέντρωση TDN στο σταθμό στη Σεραζανέτια, 4/2003-12/2004 - n=18 μηνιαίες τιμές

⁷ μέση συγκέντρωση TPN στο σταθμό στη Σεραζανέτια, 4/2003-12/2004 - n=18 μηνιαίες τιμές



Σχήμα 5.30. Συγκεντρώσεις νιτρικού-αζώτου στους σταθμούς του Παραπόταμου Κράθι, στον Τσιβλό και στα Σεραζανέτια για το έτος 2003-4.

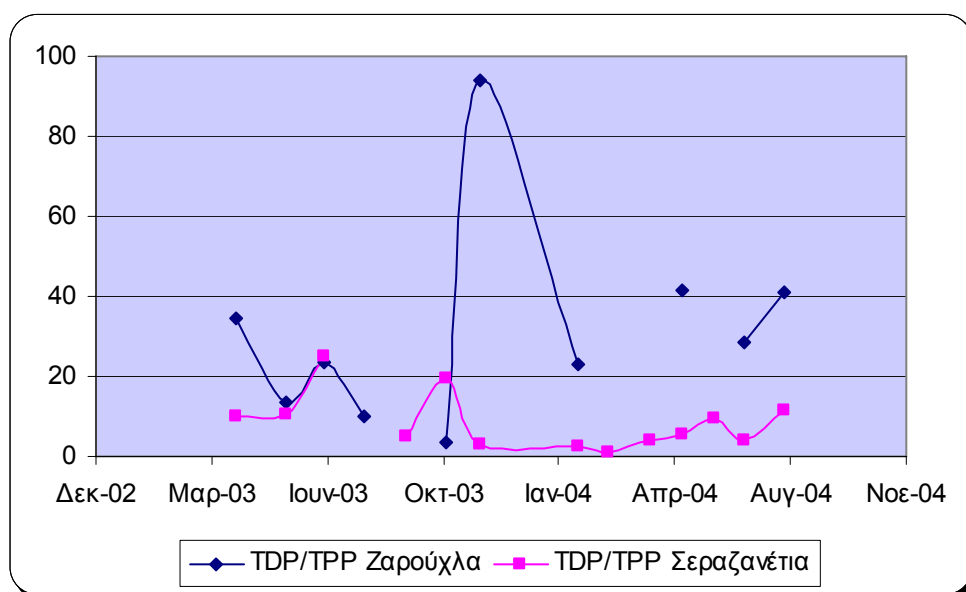


Σχήμα 5.31. Λόγος διαλυτού προς σωματιδιακού αζώτου για τους σταθμούς Ζαρούχλας και Σεραζανέτιας

Η χρήση των μηνιαίων τιμών συγκεντρώσεων θρεπτικών επιφέρει ένα συστηματικό σφάλμα στον υπολογισμό των παροχών μάζας (fluxes), γιατί αυτές ουσιαστικά αντιπροσωπεύουν μια στιγμιαία μέτρηση. Για το λόγο αυτό έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων στο νερό του ποταμού από δείγματα που ελήφθησαν από 2 γεγονότα βροχής του 2003 με τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν σε δείγματα που

ελήφθησαν υπό χαμηλή ροή. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.16 μόνο οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια πλημμύρας διαφέρουν από αυτές σε χαμηλή ροή.

Ο συντελεστής κατανομής (apparent partitioning coefficient) ανάμεσα στη σωματιδιακή και στη διαλυτή φάση του P υπολογίστηκε ίσος με 584 και του N 1689 ml g^{-1} , αποδεικνύοντας μεγάλο ποσοστό μεταφοράς φερτού υλικού. Η εκροή ολικού αζώτου από την λεκάνη υπολογίστηκε ίση με $0.22 \text{ g m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ και του ολικού φωσφόρου $0.02 \text{ g m}^{-2}\text{yr}^{-1}$. Τα επίπεδα εκροής των θρεπτικών από τη λεκάνη απορροής του Κράθης βρίσκονται πολύ πιο χαμηλά από τα επίπεδα εκροής άλλων ποταμών (Skoulikidis et al., 2006).



Σχήμα 5.32. Λόγος διαλυτού προς σωματιδιακού φωσφόρου για τους σταθμούς Ζαρούχλας και Σεραζανέτιας

Πίνακας 5.16. Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων του N και P στη χαμηλή ροή του Κράθι και των συγκεντρώσεων σε δυο γεγονότα βροχής (στην παρένθεση παρατίθεται η τιμή της τυπικής απόκλισης) (Tzoraki et al., 2006).

Παράμετρος (Μονάδα)	Μέση τιμή 4/2003-12/2004 (n=18 μηνιαίες τιμές)	Βροχόπτωση 25/10/03 (n=12)	Βροχόπτωση 31/10/03 (n=11)
NO ₃ -N (μg L ⁻¹)	138 (59)	70.0 (9)	80.0 (21)
NO ₂ -N (μg L ⁻¹)	1 (0.4)	1.0 (0.2)	2 (3.5)
NH ₄ -N (μg L ⁻¹)	10 (7)	55 (10)	29 (40)
DIP (μg L ⁻¹)	6 (17)	5 (2)	2 (2)
TN (μg L ⁻¹)	259 (114)	347 (86)	261 (36)
TP (μg L ⁻¹)	28 (24)	19 (8)	29 (18)
PTN (μg L ⁻¹)	108 (124)	1100 (302)	3003 (2060)
PTP (μg L ⁻¹)	4 (4)	46 (10)	102 (61)
PTC (mg L ⁻¹)	18 (35)	102.2 (38.9)	339.7 (205.9)
TSS (mg L ⁻¹)	248 (456)	1 179 (291)	4359 (2816)

5.7 Προσομοίωση της υδρολογίας, των θρεπτικών και της στερεομεταφοράς του Κράθι ποταμού

Ο κύριος στόχος είναι η ανάπτυξη της μεθοδολογίας για την προσομοίωση του υδρολογικού και βιογεωχημικού καθεστώτος του ποταμού Κράθι, ένα τυπικό ποτάμι διαλείπουσας ροής της Μεσογείου. Από τις μελέτες στο πεδίο, την ανάλυση των δεδομένων και την κατανόηση των υδρολογικών μηχανισμών της λεκάνης προέκυψε ότι το είναι δυνατή η προσομοίωση του συστήματος από τη συνδυαστική χρήση δυο μοντέλων: του καρστικού που αναπτύχθηκε σε αυτή τη μελέτη και ενός συμβατικού μοντέλου λεκάνης απορροής (the Hydrological Simulation Program – Fortran HSPF).

Εξετάζοντας τη γεωλογία της λεκάνης διαπιστώθηκε ότι παρότι οι καρστικοί σχηματισμοί καλύπτουν μόνο το 22% της επιφάνειας, συναντιούνται επίσης σε μεγαλύτερη έκταση σε βαθύτερα γεωλογικά στρώματα. Λόγω του καρστικού

υποβάθρου και των φυσικών φραγμάτων, που δημιουργούν τα νεογενή ιζήματα (λόγω των τεκτονικών επαφών) δημιουργήθηκαν 111 πηγές που τροφοδοτούν τη λεκάνη με καρστική βασική απορροή καθ'ολη σχεδόν τη διάρκεια του έτους. Οι καρστικοί σχηματισμοί διακρίνονται σε δυο κατηγορίες που καθορίζουν και τις υδραυλικές τους ιδιότητες: στον ασβεστόλιθο της ζώνης της Πίνδου και στο βαθύτερο στρώμα της Τρίπολης που τροφοδοτεί τις πηγές (Tsoflias, 1976). Η ζώνη της Πίνδου χαρακτηρίζεται από ένα έντονο δίκτυο ρωγμών και διακλάσεων και συνεπώς παρουσιάζει μεγάλη διαπερατότητα, εν αντιθέσει με τη ζώνη της Τρίπολης που εμφανίζει πιο δομημένη κρυσταλλική δομή (μικρότερο πορώδες) και αργή απόκριση.

Η υδρολογική απόκριση της λεκάνης του Κράθι δύναται να προσομοιωθεί συνεργηστικά από δυο διαφορετικά μοντέλα. Το πρώτο μοντέλο είναι το καρστικό, που υπολογίζει την καρστική βασική απορροή και το δεύτερο είναι το HSPF που υπολογίζει την επιφανειακή απορροή, που προέρχεται από τα μικρού πάχους, μεγάλων κλίσεων και πολύ μικρής διηθητικής ικανότητας εδάφη. Η καρστική βασική απορροή προέρχεται από τις πηγές και είναι ανεξάρτητη από το επιφανειακό σύστημα, λόγω του ότι η επιφάνεια του καρστ εκτείνεται και εκτός του υποβάθρου της λεκάνης .

Η μοντελοποίηση του Κράθι ποταμού έγινε σε δυο φάσεις:

- (α) Αναπτύχθηκε ένα καρστικό μοντέλο για την προσομοίωση της συνολικής παροχής που προέρχεται από όλες τις πηγές. Η καρστική βασική απορροή κατανεμήθηκε στις υπολεκάνες ανάλογα με τα γεωλογικά τους χαρακτηριστικά.
- (β) Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο λεκάνης απορροής HSPF για την προσομοίωση του δεύτερου υδρολογικού μονοπατιού (διεργασίες βροχής-επιφανειακής απορροής) που λειτουργεί στη λεκάνη απορροής.

5.7.1 Περιγραφή Καρστικού Μοντέλου

Στο παρελθόν η μοντελοποίηση καρστικών υδροφορέων εστιάστηκε στην προσομοίωση της ροής στα ρήγματα, τα οποία εθεωρούντο ως αγωγοί μεταφοράς της ροής και όχι ως συνεισφορά της εκφορτίσης των πηγών στην παροχή των ποταμών (Jaquet et al., 2004, Manda et al., 2006). Πρόσφατα, οι Stamati et. al. (2006)

μελέτησαν την λειτουργία των καρστικών πηγών του Στύλου στην Κρήτη, η ύπαρξη των οποίων οφείλεται σε τεκτονική επαφή και πρότειναν ένα ‘δύο ταμιευτήρων’ τύπου Maillet μοντέλο. Το μοντέλο αυτό θεωρεί ότι οι δυο ταμιευτήρες αντιπροσωπεύουν τους δυο ασβεστολιθικούς σχηματισμούς που υπάρχουν στην περιοχή: α. τον ανώτερο έντονα καρστικοποιημένο που παρουσιάζει γρήγορη εκφόρτιση (λειτουργεί σαν πιστόνι) και β. τον κατώτερο λιγότερο καρστικοποιημένο-αργής εκφόρτισης ταμιευτήρα. Το μοντέλο αυτό μπόρεσε να μοντελοποιήσει ικανοποιητικά την απορροή των πηγών κατά τη θερινή περίοδο. Ο Aquilina et al., (2006) χαρακτήρισαν επίσης την απόκριση καρστικού συστήματος σε γεγονότα βροχής σαν piston type.

Γενικά, στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολυάριθμες μελέτες που υπολογίζουν το συντελεστή στείρευσης μιας πηγής και προσδιορίζουν το υδρογράφημα εκφόρτισης αυτής κατά την περίοδο της ξηρασίας. Η βασική εξίσωση που χρησιμοποιείται είναι η εκθετική εξίσωση που προτάθηκε από το Maillet (1905) και κάνουν επέκταση της εφαρμογής με το να αναλύουν το υδρογράφημα εκφόρτισης σε ένα συνδυασμό εκθετικών συνιστωσών. Δεν έχουν αναπτυχθεί εξισώσεις, όπου να δίνουν την εκφόρτιση των πηγών καθ’όλο το υδρολογικό έτος και επιπλέον δεν υπάρχει κάποιο μοντέλο όπου να μπορεί να υπολογίζει τη συμμετοχή της καρστικής βασικής απορροής σε κλίμακα λεκάνης απορροής ποταμού. Σημειώνεται ότι η καρστική απορροή αποτελεί το συνεργιστικό αποτέλεσμα όλων των πηγών που εκφορτίζονται μέσα στη λεκάνη και που συνήθως είναι αδύνατη η παρακολούθηση και καταγραφή των παροχών τους. Κατά την ξηρή περίοδο η παροχή του ποταμού Κράθης είναι το συνεργιστικό αποτέλεσμα της παροχής των πηγών αυτών, ενώ κατά την υγρή περίοδο το ποτάμι τροφοδοτείται κατά ένα μέρος από τις πηγές και κατά ένα άλλο μέρος από την βροχή και την επιφανειακή και την υπο-επιφανειακή απορροή.

Ο σκοπός ήταν να χρησιμοποιηθεί το ιδεατό μοντέλο των «δύο ταμιευτήρων», αλλά και να επεκταθεί, ώστε να μπορεί να προσομοιώσει την εκφόρτιση καρστικών πηγών, καθ’ όλη τη διάρκεια του έτους (Tzoraki et. al., 2006). Στη συνέχεια το καρστικό μοντέλο σε συνδυασμό με ένα υδρολογικό μοντέλο λεκάνης απορροής χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της υδρολογίας της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθης.

Σύμφωνα με τη γεωλογία της λεκάνης απορροής του Κράθης, το καρστικό υπόβαθρο μπορεί να περιγραφεί από το ακόλουθο ιδεατό μοντέλο. Στη λεκάνη απορροής του Κράθης ποταμού εκφορτίζονται «δυο ταμιευτήρες». Ο ανώτερος ταμιευτήρας του έντονα καρστικοποιημένου καρστ, που παρουσιάζει γρήγορη εκφόρτιση και ο κατώτερος ταμιευτήρας που παρουσιάζει μικρότερης τάξης μεγέθους ρήγματα και διακλάσεις και που εμφανίζει αργή εκφόρτιση. Η γρήγορη ή αργή εκφόρτιση ερμηνεύεται με την ικανότητα του καρστικού συστήματος να ελευθερώνει νερό. Η γρήγορη εκφόρτιση αντιπροσωπεύει καλά ανεπτυγμένο κάρστ (μεγάλες ρωγμές και αγωγούς), ενώ η αργή αντιπροσωπεύει μικρές ρωγμές και το πρωτογενές πορώδες των πετρωμάτων. Οι 111 πηγές που βρίσκονται διάσπαρτες μέσα στη λεκάνη δίνουν την εκφόρτιση του αργού και του γρήγορου καρστ, που αναπτύσσεται και εκτός των ορίων της λεκάνης απορροής του ποταμού στο όρος Χελμός.

Η εκφόρτιση των πηγών δύναται να προσομοιωθεί με ένα στοχαστικό μοντέλο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια ως εργαλείο πρόβλεψης των ελάχιστων, χαμηλών παροχών του ποταμού. Αναπτύχθηκαν δυο εξισώσεις υδατικών ισοζυγίων που αντιπροσωπεύουν τον ανώτερο και τον κατώτερο ταμιευτήρα. Η μεταβολή του όγκου του νερού στον ανώτερο (V_1) και στον κατώτερο (V_2) ταμιευτήρα συναρτήσει του χρόνου ισούται με την διαφορά της ημερήσια εκροής νερού (Q_1 , Q_2) από τον ταμιευτήρα από την ημερήσια εισροή νερού ($Q_{in,1}$, $Q_{in,2}$) σε αυτόν. Η μεταβολή του όγκου σε συνάρτηση με το χρόνο για τον ανώτερο-γρήγορο (1) ταμιευτήρα δίνεται από την Εξίσωση 5.7, ενώ η μεταβολή του όγκου για τον κατώτερο-αργό ταμιευτήρα (2) δίνεται από την Εξίσωση 5.8.

$$\frac{dV_1}{dt} = Q_{in,1} - Q_1 \quad (5.7)$$

$$\frac{dV_2}{dt} = Q_{in,2} - Q_2 \quad (5.8)$$

Η εισροή νερού στον ανώτερο ταμιευτήρα αντιπροσωπεύει την άμεση βροχόπτωση στο καρστ ή την τήξη του χιονιού. Η εισροή στο καρστ υπολογίζεται μέσω του υδατικού ισοζυγίου μάζας του διαμερίσματος του χιονιού.

$$\frac{dV_s}{dt} = (P_s - M_s) * \varepsilon * A_{karst} \quad (5.9)$$

Όπου,

V_s είναι ο ισοδύναμος όγκος νερού του διαμερίσματος του χιονιού, P_s είναι η ημερήσια βροχόπτωση που πέφτει ως χιόνι (όταν η θερμοκρασία του αέρα είναι μικρότερη από μια κρίσιμη τιμή) σε m/d, M_s είναι ο ημερήσιος ρυθμός τήξης του χιονιού σε m/d, ε είναι ένας διορθωτικός παράγοντας που λαμβάνει υπόψη τις υδατικές απώλειες από το χιόνι και A_{karst} είναι η επιφάνεια του καρστ σε m^2 .

Ο ημερήσιος ρυθμός τήξης του χιονιού υπολογίζεται με τη χρήση εμπειρικών εξισώσεων που έχουν αναπτυχθεί από το U.S. Army Corps of Engineers (1956) και έχουν εφαρμοστεί σε μοντέλα λεκανών απορροής (Nikolaidis et al., 1988). Η Εξίσωση 5.10 περιγράφει την τήξη του χιονιού υπό ξηρό καιρό, χωρίς βροχή και η Εξίσωση 5.11 περιγράφει την τήξη του χιονιού, όταν βρέχει.

$$M_s = k * (1.8 * T_a)^{n+1} / 1000 \quad (5.10)$$

$$M_s = \gamma * ((0.007 * P_w + 0.074) * T_a * 1.8 + 0.05) * 0.254 / 1000 \quad (5.11)$$

Όπου,

n είναι ένας συντελεστής που συνήθως παίρνει την τιμή 0.25 (αδιάστατος), P_w είναι η ημερήσια υγρή κατακρήμνιση σε m/d, T_a είναι η μέση ημερήσια θερμοκρασία του αέρα σε $^{\circ}C$, k συντελεστής με διαστάσεις ($md^{-1}C^{-1}$) και γ είναι αδιάστατος συντελεστής που προσαρμόζουν τις εξισώσεις στις τοπικές συνθήκες.

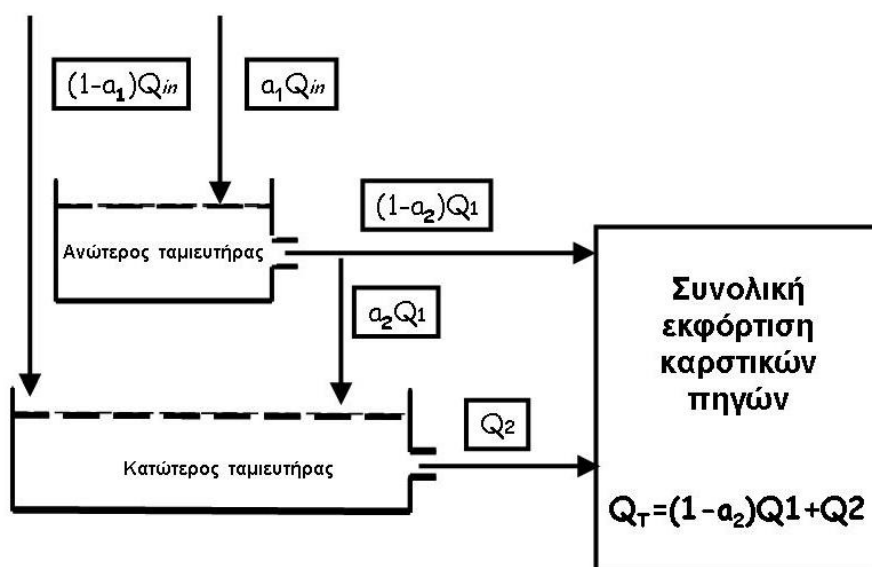
Οι Εξισώσεις 5.10 και 5.11 χρησιμοποιούνται λόγω της απλότητάς τους και επειδή επιτρέπουν τον υπολογισμό της τήξης του χιονιού από τη θερμοκρασία του αέρα και μόνο. Το διαμέρισμα του χιονιού αποκλείεται/απομονώνεται, όταν το ισοδύναμο βάθος του νερού γίνεται μικρότερο ή ίσο με 10^{-4} m για να αποφευχθούν αριθμητικά προβλήματα κατά την ολοκλήρωση. Η Εξίσωση 5.7 επιλύεται με τη μέθοδο του Euler για ημερήσιο χρονικό βήμα. Ο ρυθμός τήξης του χιονιού διορθώνεται, ώστε να αποφεύγονται αρνητικές τιμές στον όγκο του χιονιού. Έπειτα, οι ημερήσιες εισροές νερού στον ανώτερο και στον κατώτερο ταμιευτήρα του καρστ μπορούν να υπολογιστούν με τις Εξισώσεις 5.12 και 5.13, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$Q_{in,1} = (1 - \alpha_1) * (P_w + M_s) * \varepsilon * A_{karst} \quad (5.12)$$

$$Q_{in,2} = \alpha_1 * (P_w + M_s) * \varepsilon * A_{karst} + \alpha_2 * Q_1 \quad (5.13)$$

Όπου, a_1 είναι ποσοστό του νερού από την βροχή και την τήξη του χιονιού που εισέρχεται στον ανώτερο και $(1 - a_1)$ στον κατώτερο ταμιευτήρα και a_2 είναι το ποσοστό της παροχής που από τον ανώτερο ταμιευτήρα εισέρχεται στον κατώτερο (Σχήμα 5.33).

Εισροή από βροχή και τήξη χιονιού



Σχήμα 5.33. Σχηματική διάταξη του καρστικού μοντέλου των δυο ταμιευτήρων.

Η Εξίσωση 5.7 μπορεί να γραφεί μετά την εκτέλεση των πράξεων:

$$Q_1 = Q_{1,0} e^{-k_u t} + Q_{in,1} (1 - e^{-k_u t}) \quad (5.14)$$

Παρομοίως για τον δεύτερο ταμιευτήρα μπορεί να γραφεί,

$$Q_2 = Q_{2,0} e^{-k_l t} + Q_{in,2} (1 - e^{-k_l t}) \quad (5.15)$$

Όπου k_u και k_l είναι οι συντελεστές στείρευσης ($1/d$) για τον ανώτερο και τον κατώτερο ταμιευτήρα αντίστοιχα.

Έτσι, η συνολική καρστική εκφόρτιση είναι το άθροισμα των δύο εκφορτίσεων (γρήγορη και αργή), των δύο ταμιευτήρων:

$$Q_{karstic} = (1 - a_2) Q_1 + Q_2 \quad (5.16)$$

Το παραπάνω καρστικό μοντέλο έχει συνολικά 8 συντελεστές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βαθμονόμηση του μοντέλου (Πίνακας 5.17). Δύο συντελεστές, k_u και k_l , που αντιστοιχούν στους συντελεστές στείρευσης των πηγών.

Το αντίστροφο αυτών των συντελεστών αντιπροσωπεύει τον υδραυλικό χρόνο παραμονής του εκφορτιζόμενου νερού για κάθε ταμιευτήρα. Επίσης, τρεις συντελεστές που σχετίζονται με την τήξη του χιονιού (n , k και γ). Δυο συντελεστές α_1 και α_2 , που σχετίζονται με την γεωλογία και την υδραυλική του καρστ. Τέλος, το γινόμενο $\varepsilon^* A_{\text{karst}}$ που αποτελεί την ισοδύναμη επιφάνεια του καρστ σε m^2 .

Οι συντελεστές στείρευσης μπορούν να εκτιμηθούν από την βαθμονόμηση των Εξισώσεων 5.14 και 5.15, βάσει των παροχών κατά την διάρκεια της ξηρής περιόδου. Οι τρεις συντελεστές που σχετίζονται με την τήξη του χιονιού ελέγχουν την κλίση του υδρογραφήματος κατά την διάρκεια της περιόδου τήξης του χιονιού, ενώ το γινόμενο $\varepsilon^* A_{\text{karst}}$ ρυθμίζει τις κορυφές του υδρογραφήματος. Η επιφάνεια του καρστ που συνεισφέρει στις εκφορτίσεις των πηγών δεν είναι γνωστή. Παρόλα αυτά, αν υποθέσουμε ότι οι υδατικές απώλειες από το χιόνι είναι 10-20% του συνολικού υδάτινου όγκου του χιονιού, τότε η επιφάνεια του καρστ θα είναι 10-20% μεγαλύτερη από την ισοδύναμη επιφάνεια που προκύπτει από το γινόμενο $\varepsilon^* A_{\text{karst}}$, ύστερα από την βαθμονόμηση του μοντέλου.

Πίνακας 5.17. Παράμετροι βαθμονόμησης των καρστικού μοντέλου και ενδεικτικές τιμές

Παράμετρος	Ενδεικτική τιμή	Επεξήγηση
T_s	3	Ελάχιστη θερμοκρασία όπου αρχίζει η τήξη του χιονιού ($^{\circ}\text{C}$)
k_u	0.08	Συντελεστής στείρευσης για τον ανώτερο ταμιευτήρα (1/d)
k_l	0.03	Συντελεστής στείρευσης των πηγών για τον κατώτερο ταμιευτήρα (1/d)
n	0.25	Εκθέτης στην εξίσωση τήξης του χιονιού όταν δεν υπάρχει βροχή
k	1.0	Συντελεστής στην εξίσωση τήξης του χιονιού όταν δεν υπάρχει βροχή ($\text{m/d}^{\circ}\text{C}$)
γ	1.0	Συντελεστής στην εξίσωση τήξης του χιονιού όταν υπάρχει βροχή (-)
α_1	0.6	Ποσοστό του νερού από την βροχή και την τήξη του χιονιού που εισέρχεται στον ανώτερο ταμιευτήρα
α_2	0.4	Ποσοστό του νερού του ανώτερου ταμιευτήρα που εισέρχεται στον κατώτερο
$\varepsilon^* A_{\text{karst}}$	-	Κανονικοποιημένη επιφάνεια του καρστ, m^2

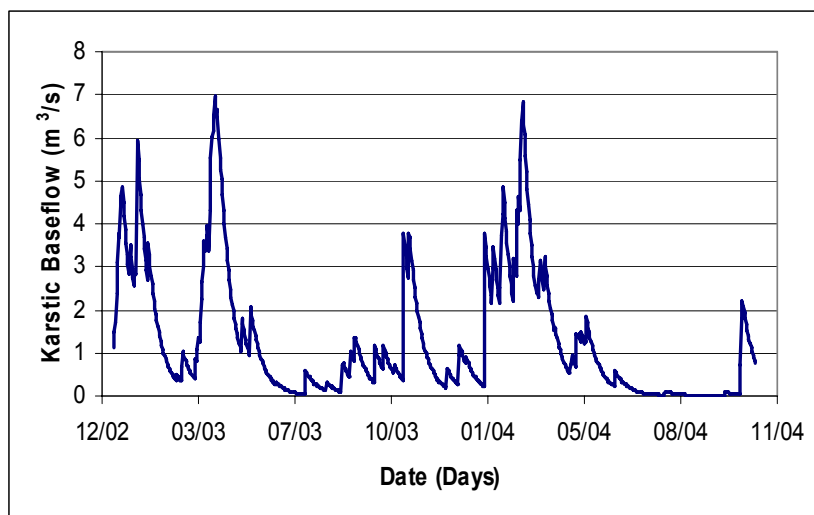
5.7.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης με το καρστικό μοντέλο

Η παροχή του Κράθι την ξηρή περίοδο και συγκεκριμένα το διάστημα από 29/7/2003 μέχρι 29/10/2003 χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση και το διάστημα από 8/4/2004 μέχρι και 21/6/2004 χρησιμοποιήθηκε για την επαλήθευση των συντελεστών στείρευσης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε η βροχόπτωση της υπολεκάνης 1 στις παρυφές του ποταμού που υπολογίστηκε με τη μέθοδο Thiessen και η θερμοκρασία από την υπολεκάνη 3 του Τσιβλού που υπολογίστηκε με τη χρήση θερμοβαθμίδας από τη θερμοκρασία του σταθμού στην Ακράτα. Οι παράμετροι βαθμονόμησης του μοντέλου προέκυψαν από την ελαχιστοποίηση της ρίζας του μέσου όρου των τετραγώνων του λάθους (Root Mean Square Error-RMSE) μεταξύ των παροχών του πεδίου και του μοντέλου. Ο συντελεστής στείρευσης (k_u) για τον άνω ταμιευτήρα υπολογίστηκε ίσος με 0.08 d^{-1} και για τον κάτω ταμιευτήρα (k_l) 0.03 d^{-1} . Το αντίστροφο του συντελεστή στείρευσης αναπαριστά το χρόνο παραμονής του νερού στον ταμιευτήρα. Για τον ανώτερο ταμιευτήρα ο υδραυλικός χρόνος παραμονής υπολογίστηκε στις 13 ημέρες, ενώ για τον κατώτερο 33 ημέρες. Επιπλέον, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής δύναται να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της αντοχής του καρστ στην ξηρασία. Δηλαδή η παροχή των πηγών θα μειωθεί κατά 95% της μέγιστης παροχής τους στην αρχή της ξηρής περιόδου μετά τη διέλευση χρόνου ίσου με 3 φορές τον υδραυλικό χρόνο παραμονής στον κατώτερο ταμιευτήρα. Το παραπάνω υποδηλώνει ότι οι πηγές του Κράθι σε περίπτωση ξηρασίας θα στερέψουν (95% μείωση της αρχικής παροχής) μετά από 99 d ή περίπου σε 3.3 μήνες (αν δεν υπάρχουν επιπλέον απολήψεις).

Η κρίσιμη τιμή της θερμοκρασίας, πάνω από την οποία θεωρείται ότι αρχίζει η τήξη του χιονιού είναι οι 3°C (Nikolaidis et al. 1988). Το επόμενο βήμα ήταν η βαθμονόμηση των συντελεστών της συνάρτησης τήξης του χιονιού, n , k και γ . Οι συντελεστές αυτοί καθορίζουν την κλίση του υδρογραφήματος κατά τη διάρκεια της περιόδου τήξης του χιονιού. Από τη βαθμονόμηση προέκυψαν οι ακόλουθες τιμές: $n=0.15$, $k=1.2$, $\gamma=1$. Η μέση ετήσια εκφόρτιση των πηγών του Κράθι είναι $39 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. Η κανονικοποιημένη επιφάνεια του καρστ, $\varepsilon \cdot A_{\text{karst}}$, που συνεισφέρει στις πηγές του Κράθι υπολογίστηκε ίση με 42.7 Km^2 . Αν υποθέσουμε υδρολογικές απώλειες της τάξεως του 10 με 20% του ισοδύναμου όγκου του χιονιού σε νερό, τότε η

πραγματική επιφάνεια συνεισφοράς του καρστ είναι 10-25% υψηλότερη από την κανονικοποιημένη επιφάνεια του καρστ, δηλαδή περίπου 47-53 Km². Στο Σχήμα 5.35 απεικονίζεται το υδρογράφημα εκφόρτισης του καρστικού συστήματος όπως υπολογίστηκε από το καρστικό μοντέλο. Η αρχική τιμή της παροχής που χρησιμοποιήθηκε είναι 146,880 m³/d.

Το ποσοστό συμμετοχής του ανώτερου ταμιευτήρα υπολογίστηκε ίσο με 70 % και του κατώτερου ίσο 30 % επί του συνόλου της καρστικής βασικής απορροής. Η ανάλυση του καρστικού συστήματος των πηγών του Κράθι αναδεικνύει την ευαισθησία του συστήματος την περίοδο ξηρασίας. Αν και οι ετήσιες εκφορτίσεις των πηγών είναι υψηλές, το δυναμικό απόληψης νερού στην καλοκαιρινή περίοδο είναι περιορισμένο.



Σχήμα 5.34. Προσομοίωση των εκφορτίσεων των πηγών του Κράθι με τη χρήση του καρστικού μοντέλου.

5.7.3 Προσομοίωση Υδρολογίας με το υδρολογικό μοντέλο HSPF

Η υδρολογική και γεωχημική μοντελοποίηση του Κράθι ποταμού πραγματοποιήθηκε για τα έτη 2003 – 2004, με τη χρήση δεδομένων που συλλέχθηκαν από το ΕΛΚΕΘΕ (Tzoraki et al., 2006). Για το χρονικό διάστημα 2003-4 λειτουργούσε μόνο ο βροχομετρικός σταθμός της Ακράτας, ενώ η βροχόπτωση για τους σταθμούς του Τσιβλού και της Ζαρούχλας υπολογίστηκε με τη χρήση των συντελεστών συσχέτισης από την ανάλυση ομογένειας των σταθμών (Σχήματα 5.1 και 5.2) (1.79 για τον Τσιβλό και 1.73 για τη Ζαρούχλα). Το μέσο ύψος βροχής ανά υπολεκάνη

υπολογίστηκε με τη μέθοδο Thiessen για τους 3 σταθμούς. Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα χιονιού από το μετεωρολογικό σταθμό στο Δροσάτο (υψόμετρο περίπου 800 m), από το χρονικό διάστημα Φεβ.-Μαρ./2003 και Ιαν.-Μαρ./2004 για τη βαθμονόμηση της χιονόπτωσης και της τήξης του χιονιού στο μοντέλο. Τα υπόλοιπα μετεωρολογικά δεδομένα (ταχύτητα ανέμου, νεφοκάλυψη, ηλιακή ακτινοβολία, θερμοκρασία, σχετική υγρασία) προήλθαν από τον μετεωρολογικό σταθμό του ΕΛΚΕΘΕ στα Σεραζανέτια. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε υπολεκάνη διορθώθηκε ως προς το μέσο υψόμετρο της υπολεκάνης με τη χρήση θερμοβαθμίδας με ημερήσιο βήμα. Η θερμοβαθμίδα αυτή προέκυψε από τη συσχέτιση της ημερήσιας θερμοκρασίας του σταθμού στον Άραξο (υψόμετρο 12 m) και του σταθμού στα Καλάβρυτα (υψόμετρο 708 m). Επίσης για επαλήθευση χρησιμοποιήθηκε η ξηρή κατακόρυφη αδιαβατική θερμοβαθμίδα 9.76 C/km και η κατακόρυφη θερμοβαθμίδα σημείου δρόσου 1.8 C/km αλλά προέκυψαν για τις ορεινές περιοχές πάρα πολύ χαμηλές τιμές θερμοκρασίας, ιδιαίτερα για το χειμώνα που δεν είχαν φυσική σημασία. Οι συντελεστές των εξισώσεων της καμπύλης στάθμης – παροχής για κάθε υπολεκάνη, οι συντελεστές του Manning, ο χρόνος συγκέντρωσης της λεκάνης, η διηθητική ικανότητα των εδαφών που αναλύθηκαν διεξοδικά παραπάνω αποτέλεσαν παραμέτρους εισόδου στο μοντέλο ή παραμέτρους για τη βαθμονόμηση του μοντέλου.

Κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης μεταβλήθηκαν οι τιμές των παραμέτρων (αναλυτική περιγραφή των παραμέτρων βαθμονόμησης παρατίθεται στο Παράρτημα Α) ώστε η ετήσια απορροή από την λεκάνη να μην έχει απόκλιση μεγαλύτερη του 10% από τις μετρήσεις πεδίου και η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγωνικού σφάλματος των μηνιαίων παροχών (παροχή πεδίου – παροχή μοντέλου) να ελαχιστοποιηθεί. Η βαθμονόμηση του Κράθι έδωσε τις παρακάτω τιμές για τις βασικές παραμέτρους που ελέγχουν το ισοζύγιο νερού σε ετήσια βάση: LZSN = 0.14 m, UZSN = 3.3 mm, INFILT = 0.76 cm hr⁻¹, και για την παράμετρο που ελέγχει την εποχιακή μεταβολή της παροχής του ποταμού KVARV = 1.18 cm⁻¹. Οι τιμές αυτές των παραμέτρων είναι σχετικά λίγο μεγαλύτερες από αυτές που προτείνονται στα εγχειρίδια χρήσης του HSPF (Πίνακας 5.18).

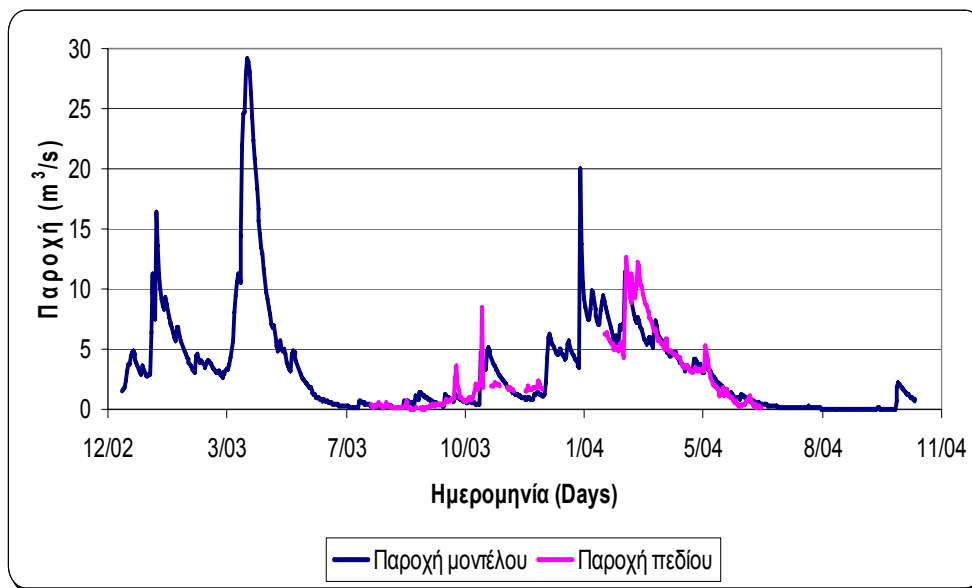
Από τις δοκιμές προσδιορισμού της διηθητικότητας σε δασική έκταση προέκυψε ταχύτητα διήθησης ίση με 5 cm hr⁻¹ που είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την

τιμή της ταχύτητας διήθησης που βαθμονομήθηκε. Η ταχύτητα διήθησης κυμαινόταν ανά χρήση γης από 0.5 cm hr^{-1} μέχρι και 21 cm hr^{-1} . Οι υψηλές τιμές ήταν κοντά στο δέλτα του ποταμού όπου υπάρχουν μεγάλες υδρολογικές απώλειες. Από τη βαθμονόμηση βγήκε το συμπέρασμα ότι ένα ποτάμι διαλείπουσας ροής, όπως ο Κράθης, με μεγάλες κλίσεις δε δύναται να περιγραφεί από τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για τα μικρής κλίσης ποτάμια της Αμερικής και της Ευρώπης.

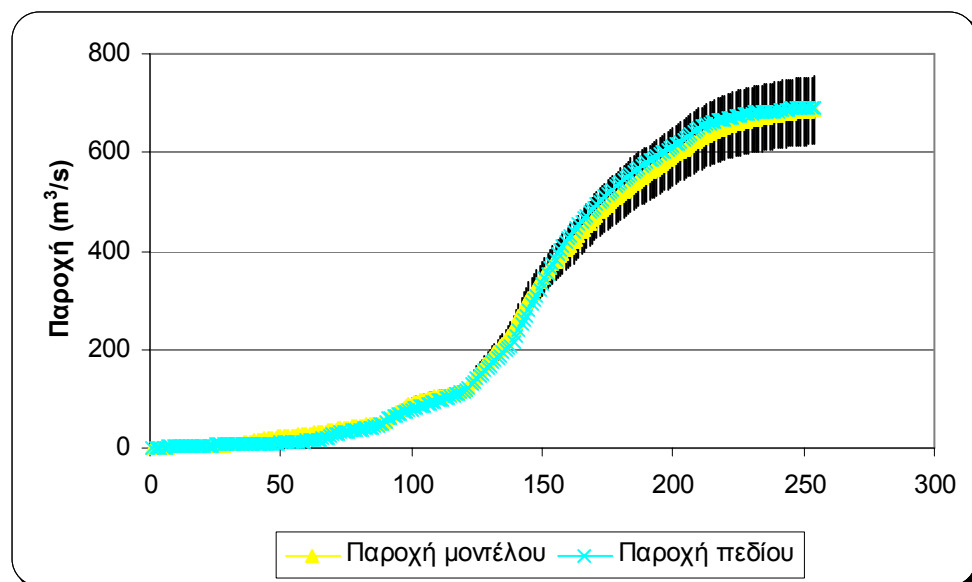
Πίνακας 5.18. Παράμετροι για την υδρολογική προσομοίωση του Κράθης ποταμού

	LZSN (m)	UZSN (mm)	INFILT (cm/hr)	KVARY (1/cm)
	Πάχος κατώτερης ζώνης	Πάχος ανώτερης ζώνης	Ταχύτητα διήθησης	Σταθερά μείωσης
HSPF Οδηγίες	0.07	4.3	0.13-0.25	0.0-1.18
Κράθης	0.14	3.3	0.76	1.18

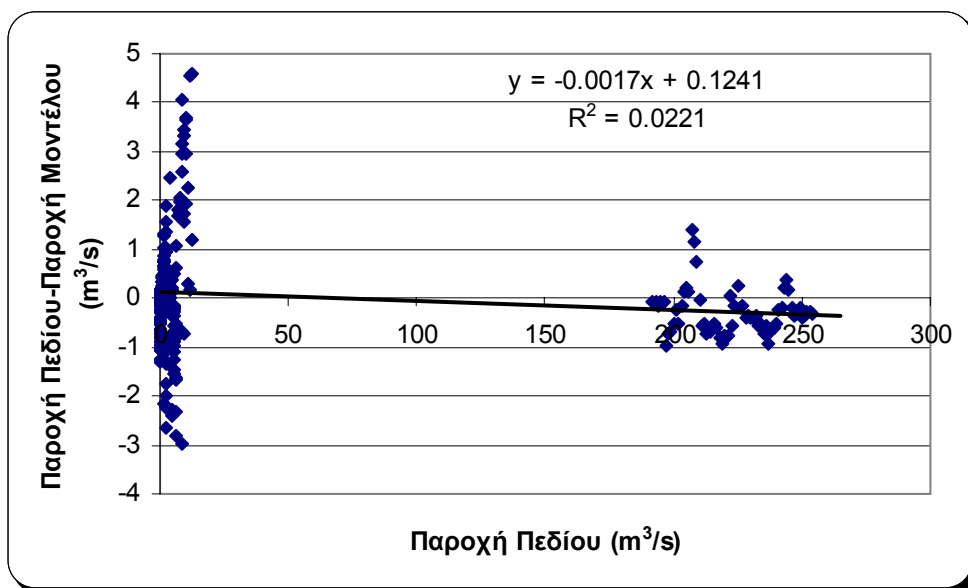
Το Σχήμα 5.36 απεικονίζει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της υδρολογίας με το μοντέλο HSPF και της παροχής που μετρήθηκε στα Σεραζανέτια στην έξοδο της λεκάνης. Η τιμή RMSE ανάμεσα στις τιμές παροχής του μοντέλου και του πεδίου ήταν $1.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Η μέση τιμή της παροχής του μοντέλου ήταν $3.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($\pm 4.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), ενώ αυτή του πεδίου ήταν $2.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($\pm 2.9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Το μοντέλο είχε ένα σφάλμα σύγκλισης (closure error) μόνο 4% και ικανοποιούσε την κατανομή χ^2 και t-test. Η γραμμική συσχέτιση των τιμών του πεδίου και του μοντέλου έδωσε θετική κλίση (κλίση 1.01 και $R^2=0.85$). Η ικανότητα Nash Sutcliffe υπολογίστηκε ίση με 0.86. Η ικανότητα εμφάνισε απόκλιση, γιατί τα γεγονότα βροχής παρουσίαζαν μεγάλη διακύμανση ως προς το χρόνο, τη μέγιστη παροχή, κ.α. Η δοκιμή Kolmogorov-Smirnov που συγκρίνει την αθροιστική κατανομή των 2 χρονοσειρών έδωσε μεγάλη απόκλιση για τις υψηλές τιμές των παροχών. Οι παροχές του μοντέλου βρίσκονταν μέσα στο διάστημα $\pm 10 \%$ των παρατηρούμενων παροχών (Σχήμα 5.37), που είναι ένα σύνηθες σφάλμα μέτρησης κυρίως για δεδομένα παροχής τόσο χειμαρρώδους χαρακτήρα συστημάτων. Η συσχέτιση των διαφορών πεδίου-μοντέλου με την παροχή πεδίου (Σχήμα 5.38) και η γραμμική συσχέτιση παροχών πεδίου και μοντέλου (Σχήμα 5.39) έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα.



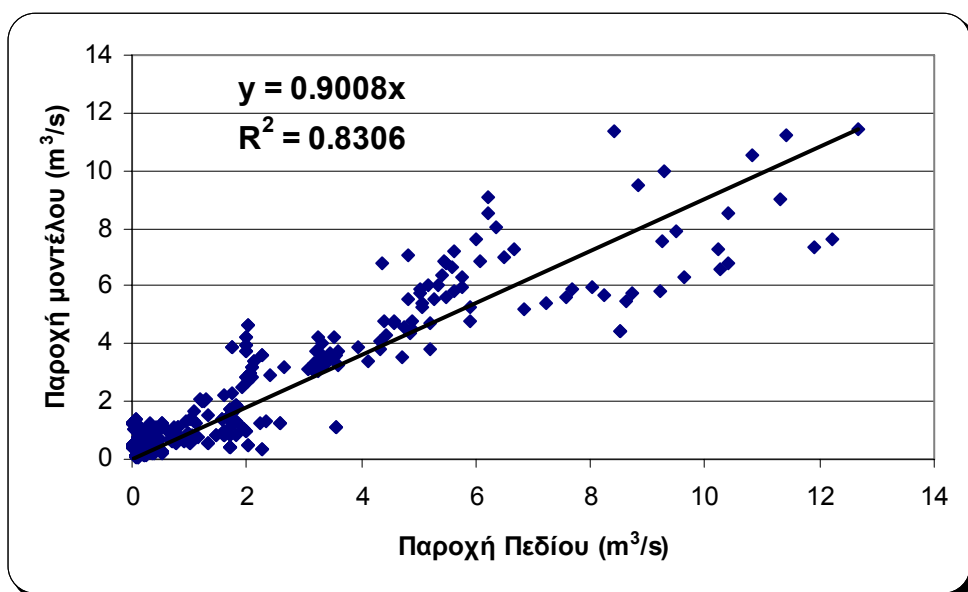
Σχήμα 5.35. Προσομοίωση υδρολογίας με το μοντέλο HSPF



Σχήμα 5.36. Αθροιστική κατανομή των παροχών του μοντέλου και του πεδίου με 10% σφάλμα στην παροχή του μοντέλου.

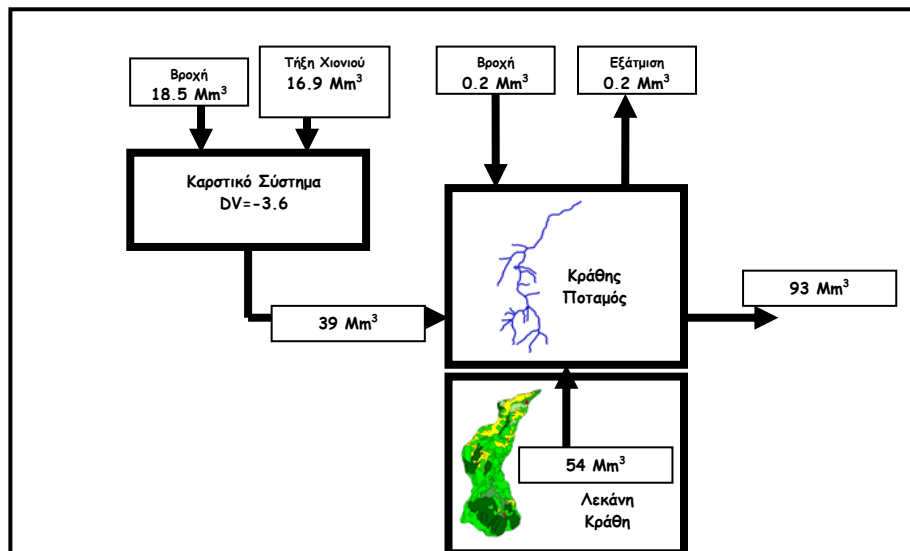


Σχήμα 5.37. Σύγκριση διαφορών παροχών πεδίου και μοντέλου (residuals) προς την παροχή του πεδίου.



Σχήμα 5.38. Γραμμική συσχέτιση παροχής μοντέλου και πεδίου.

Στο Σχήμα 5.39 απεικονίζεται το υδρολογικό ισοζύγιο σύμφωνα με τα 2 υδρολογικά μοντέλα, που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της λεκάνης απορροής του Κράθης ποταμού. Η ετήσια εκροή υπολογίστηκε για το 2003 ότι είναι $93 \text{ Mm}^3 \text{ y}^{-1}$, εκ των οποίων τα $39 \text{ Mm}^3 \text{ y}^{-1}$ (42 %) προέρχονται από το καρστ και τα $54 \text{ Mm}^3 \text{ y}^{-1}$ (58 %) από τη λεκάνη. Ο ενεργός όγκος του καρστ είναι τουλάχιστον 3 φορές μεγαλύτερος από την ετήσια εκροή του δηλαδή, 117 Mm^3 .



Σχήμα 5.39. Ετήσιο υδρολογικό ισοζύγιο του Κράθης (σε Mm³).

5.7.4 Προσομοίωση μεταφοράς ιζημάτων με το υδρολογικό μοντέλο HSPF

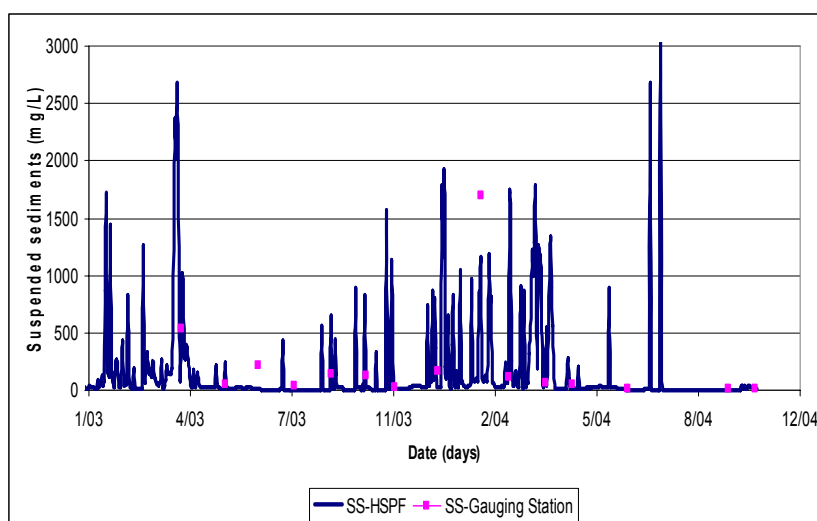
Με το HSPF προσομοιώθηκε η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (Suspended Solids-SS) και η μεταφορά τους. Στο Σχήμα 5.41 γίνεται η σύγκριση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις SS που υπολόγισε το μοντέλο και σε αυτές που μετρήθηκαν στο πεδίο. Το RMSE υπολογίστηκε ίσο με 217.7 mg l^{-1} στην έξοδο του Κράθης, ενώ η μέση συγκέντρωση SS ήταν 150.8 mg l^{-1} . Η σχετικά υψηλή τιμή του RMSE οφείλεται στο γεγονός, ότι οι τιμές του πεδίου αντιστοιχούν σε μέρες, όπου δεν έβρεχε. Κατά τη διάρκεια βροχής η συγκέντρωση των SS δύναται να υπερβεί τα $10,000 \text{ mg l}^{-1}$. Για παράδειγμα κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης στις 25/10/2003 η μέγιστη συγκέντρωση SS στην έξοδο ήταν $1,442.1 \text{ mg l}^{-1}$ και η μέση $1,179.1 \text{ mg l}^{-1}$, ενώ στις 31/10/2003 η μέγιστη συγκέντρωση SS ήταν $8,930 \text{ mg l}^{-1}$ και η μέση $4,360 \text{ mg l}^{-1}$. Το RMSE για τα SS στις υπολεκάνες κυμάνθηκε από 35.2 μέχρι 542 mg l^{-1} . Οι υψηλές τιμές SS κατά τη διάρκεια γεγονότων βροχής κάνουν κατανοητό κατά πρώτον, ότι το ποτάμι έχει μεγάλη δυναμική στερεομεταφοράς και κατά δεύτερον, ότι για μια ικανοποιητική προσομοίωση των ιζημάτων είναι απαραίτητη η ανάλυση δειγμάτων κατά τη διάρκεια βροχής.

Η διάβρωση υπολογίστηκε από το HSPF για το έτος 2003 ίση με 43,545 tonnes. Από την εφαρμογή της Παγκόσμιας Εξίσωσης Εδαφικής Απώλειας (Universal Soil Loss Equation, USLE) υπολογίστηκε ότι η απώλεια εδάφους στη λεκάνη απορροής του

Κράθη λόγω διάβρωσης ανέρχεται σε 49,701 tonnes (χρησιμοποιώντας το μέσο ύψος βροχής της πενταετίας 1987-1991) ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή που υπολογίστηκε από το HSPF.

Η εναπόθεση ιζημάτων στον κάτω ρου υπολογίστηκε από το HSPF για το έτος 2003 ίση με 3,185 tonnes. Σε μελέτη των Amaxidis et al. (2006) υπολογίστηκε ότι ο ρυθμός καθίζησης των αιωρούμενων στερεών (net deposition rate) με τη χρήση μηνιαίων αεροφωτογραφιών του τμήματος μελέτης και μετρώντας τις αλλαγές στην τοπογραφία της κοίτης. Χρησιμοποιώντας την ταχύτητα και θεωρώντας ότι η μέση πυκνότητα των ιζημάτων είναι 2 kg m^{-3} , υπολογίστηκε ότι $2,500 \text{ t yr}^{-1}$ αποτίθενται σε μια επιφάνεια ίση με $16,314 \text{ m}^2$. Η εναπόθεση ιζημάτων που υπολογίστηκε από το HSPF είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή που μετρήθηκε στο πεδίο.

Οι πιο ευαίσθητες παράμετροι για το ιζήμα ήταν: KSER (συντελεστής στην εξίσωση ξεπλύματος του ιζήματος (washoff)), JSER (εκθέτης στην εξίσωση ξεπλύματος του ιζήματος), TAUCD (κρίσιμη διατμητική τάση για καθίζηση), TAUCS (κρίσιμη διατμητική τάση για επανααιώρηση).



Σχήμα 5.40. Προσομοίωση μεταφοράς ιζημάτων με το HSPF.

5.7.5 Προσομοίωση Χημείας με το υδρολογικό μοντέλο HSPF

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 5.5 σε ετήσια βάση η λεκάνη δέχεται 369.2 tn N και 122.8 tn P. Τα φορτία αυτά προστέθηκαν στο μοντέλο HSPF ανά χρήση γης ανά υπολεκάνη με τη μορφή μηνιαίων fluxes. Για τον έλεγχο της ποιότητας του νερού χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα από 6 σταθμούς μηνιαίας δειγματοληψίας του ΕΛΚΕΘΕ (Απρίλιο 2003 μέχρι Οκτώβριο 2004), που βρίσκονταν πάνω στους κυρίους κλάδους του Κράθι. Η ποιότητα του καρστικού νερού βαθμονομήθηκε με τη χρήση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πηγών της Γκόλφως (που πηγάζει από το Χελμό) και του σταθμού της Ζαρούχλας. Η μέση τιμή από τους σταθμούς πολλαπλασιάστηκε με την ημερήσια παροχή που υπολογίστηκε από το καρστικό μοντέλο ώστε να υπολογιστεί η ημερήσια πυκνότητα ροής των θρεπτικών από το καρστ στη λεκάνη. Η πυκνότητα ροής των θρεπτικών κατανεμήθηκε στις υπολεκάνες σύμφωνα με συντελεστές, που προέκυψαν ανάλογα με το ποσοστό της επιφάνειας κάθε υπολεκάνης που καλύπτεται από ασβεστολίθους (Πίνακας 5.19).

Πίνακας 5.19. Συντελεστές καταμερισμού της καρστικής βασικής απορροής στις υπολεκάνες του Κράθι.

Αρ. Υπολ/νης	Επιφάνεια (km ²)	Επιφάνεια Ασβεστολίθων (km ²)	% ποσοστό ασβ/κών στην λεκάνη	(a): % ποσοστό ασβ/κών στην λεκάνη/% συνολικό ποσοστό ασβεστολιθικών
1	24.14	1.99	1.34	0.10
2	35.71	4.61	3.09	0.22
3	23.83	6.49	4.35	0.31
4	23.08	3.76	2.52	0.18
5	26.95	3.88	2.60	0.19
6	15.44	0.00	0.00	0.00
	149.14	20.72	13.89	

Στα Διαγράμματα Σχήματα 5.42 μέχρι 5.45 παρουσιάζεται η μοντελοποίηση των νιτρικών, νιτρωδών, της αμμωνίας και του φωσφόρου σε σύγκριση με τα δεδομένα του πεδίου. Το μοντέλο είναι ικανό να προσομοιώσει την εποχιακή διακύμανση των

συγκεντρώσεων του N και P. Για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε η ελαχιστοποίηση του RMSE ανάμεσα στις τιμές του μοντέλου και του πεδίου. Γενικά η μοντελοποίηση έδωσε πολύ μικρές τιμές του RMSE. Συγκεκριμένα το RMSE για το νιτρικό-N κυμάνθηκε από 18 μέχρι 135 $\mu\text{g l}^{-1}$ στις διάφορες υπολεκάνες, για το αμμωνιακό-N από 7 μέχρι 14 $\mu\text{g l}^{-1}$, για νιτρώδες-N από 0.6 μέχρι 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ και για το φωσφορικό-P από 4 μέχρι 48 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Η εκροή ολικού αζώτου από τη λεκάνη υπολογίστηκε σε $0.27 \text{ g m}^{-2}\text{y}^{-1}$ και του ολικού φωσφόρου $0.01 \text{ g m}^{-2}\text{y}^{-1}$. Υψηλότερες τιμές εκροής του N υπολογίστηκαν για τις υπολεκάνες 4 και 5 ($0.24 \text{ g m}^{-2}\text{y}^{-1}$) λόγω της εντατικής αγροτικής δραστηριότητας και στην υπολεκάνη 6 ($0.8 \text{ g m}^{-2}\text{y}^{-1}$) λόγω των απορροφητικών βόθρων που εξυπηρετούν αρκετές κατοικίες, σε σχέση με την υπολεκάνη 2 ($0.03 \text{ g m}^{-2}\text{y}^{-1}$) όπου η κύρια χρήση γης είναι το δάσος. Η εκροή του φωσφόρου είναι πάρα πολύ μικρή και οφείλεται στην ισχυρή του προσρόφηση πάνω στα εδάφη και στα ιζήματα.

Η συγκέντρωση νιτρικού-N στο πρώτο (0.07 mg l^{-1}) και στο δεύτερο γεγονός βροχής (0.08 mg l^{-1}) του 2003 ήταν πολύ μικρότερη από την μέση τιμή των μηνιαίων μετρήσεων (0.14 mg l^{-1}), γεγονός που υποδηλώνει ότι συμβαίνει αραίωση. Η συγκέντρωση του νιτρώδους-N στα γεγονότα βροχής ήταν παρόμοια με αυτή της μέσης τιμής των μηνιαίων μετρήσεων (0.001 mg l^{-1}). Τέλος, υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού-N και φωσφορικού-P μετρήθηκαν στα γεγονότα βροχής ($0.054 \text{ mg-N l}^{-1}$ και $0.005 \text{ mg-P l}^{-1}$) σε σύγκριση με την μέση μηνιαία τιμή τους (0.01 mg l^{-1} και $0.003 \text{ mg-P l}^{-1}$), που ερμηνεύεται με τον εμπλουτισμό με ανοργανοποιημένο οργανικό υλικό κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης του νερού του Κράθι λόγω κυρίως διάβρωσης.

Το HSPF προσομοίωσε ικανοποιητικά τις ανόργανες ενώσεις του αζώτου και του φωσφόρου στη λεκάνη του Κράθι. Τα fluxes του μοντέλου ήταν στην ίδια τάξη μεγέθους με αυτά του πεδίου. Όσον αφορά τα fluxes του αζώτου μόλις 11% από τα φορτία που εισήλθαν στη λεκάνη μεταφέρθηκαν στη θάλασσα και μόνο 1% από τα φορτία του φωσφόρου (Σχήμα 5.45). Η λεκάνη έδειξε να έχει μεγάλη ικανότητα συγκράτησης του φωσφόρου λόγω κυρίως της μεγάλης ικανότητας των ιζημάτων να προσροφούν φώσφορο (Tzoraki et al., 2006).

Λόγω του ότι τα φορτία των θρεπτικών στη λεκάνη (από σημειακές και διάχυτες πηγές ρύπανσης) έχουν υπολογιστεί από στατιστικά στοιχεία (π.χ. τις προτεινόμενες αναλογίες χρήσεις των λιπασμάτων ανά επιφάνεια καλλιέργειας) πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας για να διαπιστωθεί η απόκλισή τους από αυτές τις τιμές. Για το λόγο αυτό τα μηνιαία φορτία αζώτου και φωσφόρου ανά χρήση γης και ανά υπολεκάνη μεταβλήθηκαν $\pm 10\%$ (Εξισώσεις 5-23 και 5-24).

Για $X+10\%$ υπολογίζεται η ευαισθησία:

$$S^+ = \frac{\frac{\Delta(RMSE)}{RMSE_X}}{\frac{\Delta X}{X}} = \frac{\frac{\Delta(RMSE)}{RMSE}}{\frac{0.1 \cdot X}{X}} = \frac{\Delta(RMSE)}{RMSE \cdot 0.1} \quad (5.17)$$

Για $X-10\%$ υπολογίζεται η ευαισθησία:

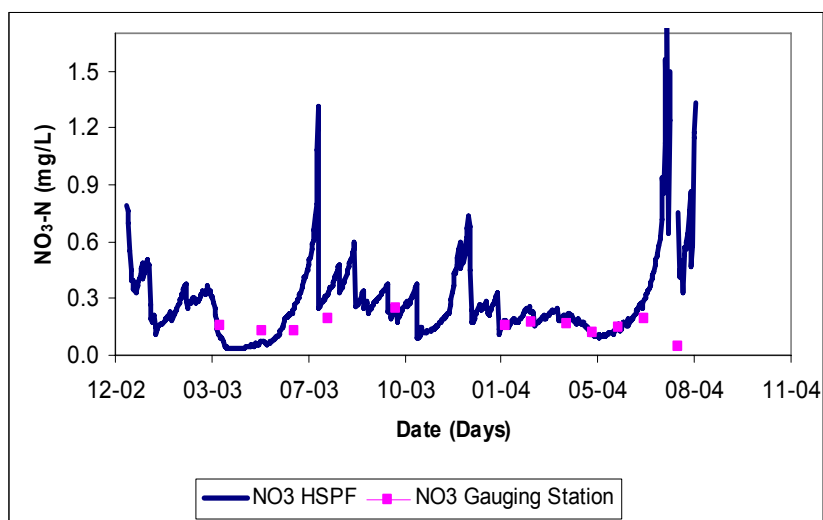
$$S^- = \frac{\frac{\Delta(RMSE)}{RMSE_X}}{\frac{\Delta X}{X}} = \frac{\frac{\Delta(RMSE)}{RMSE}}{\frac{0.1 \cdot X}{X}} = \frac{\Delta(RMSE)}{RMSE \cdot 0.1} \quad (5.18)$$

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας στα νιτρικά, την αμμωνία και τα νιτρώδη παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.20. Την πιο υψηλή ευαισθησία είχαν τα νιτρώδη, και κατόπιν η αμμωνία και τα νιτρικά, ενώ στα φωσφορικά παρατηρήθηκε σχεδόν μηδενική ευαισθησία.

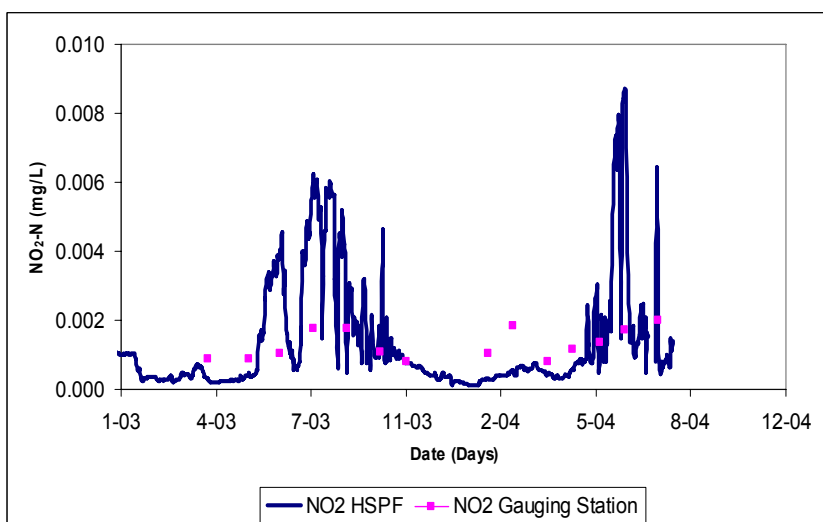
Πίνακας 5.20. Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας από τη μεταβολή των μηνιαίων φορτίων των θρεπτικών κατά $\pm 10\%$.

Υπολ/νες	S+10% (NO3-N)	S-10% (NO3-N)	S+10% (NH4-N)	S-10% (NH4-N)	S+10% (NO2-N)	S-10% (NO2-N)
1	-0.11	-0.27	-0.39	-0.24	-80.06	-80.06
2	-0.34	-0.11	3.94	3.93	-7.09	-7.09
3	-1.59	1.42	0.19	0.41	-1.83	-1.83
4	-1.25	1.07	0.56	0.27	-5.89	-5.89
6	-1.16	1.05	0.30	0.38	0.98	0.98

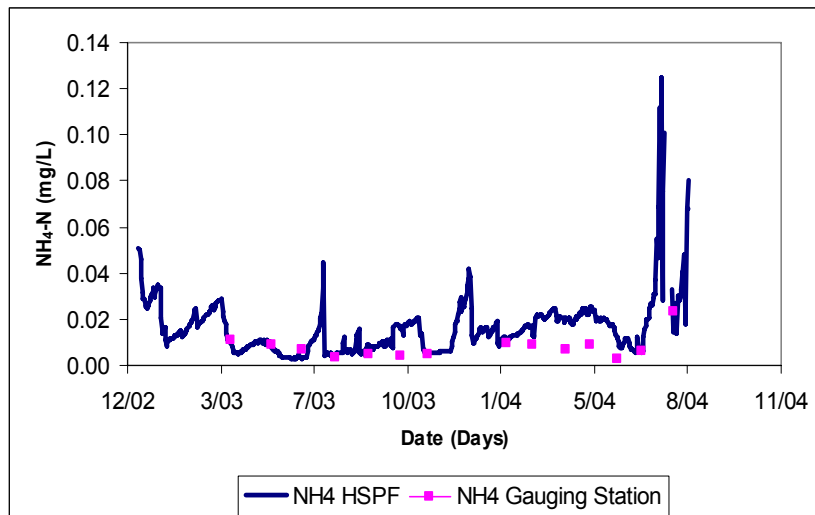
Οι πιο ευαίσθητες παράμετροι του μοντέλου ήταν για τα νιτρικά MON-ACCUM (monthly accumulation-μηνιαία συσσώρευση), MONSQOLIM (monthly storage-μηνιαία αποθήκευση), IOQC (υπο-επιφανειακή συγκέντρωση), KTNO320 (συντελεστής ρυθμού απονιτροποίησης στο ποτάμι), KTAM20 (συντελεστής ρυθμού νιτροποίησης στο ποτάμι) και για το φώσφορο POTFW (potency factor).



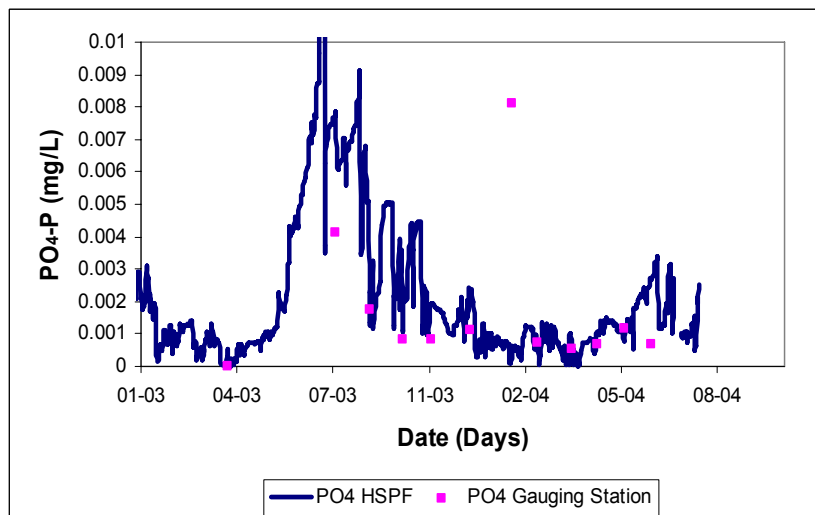
Σχήμα 5.41. Σύγκριση προσομοίωσης $\text{NO}_3\text{-N}$ από το μοντέλο HSPF με τις τιμές του πεδίου.



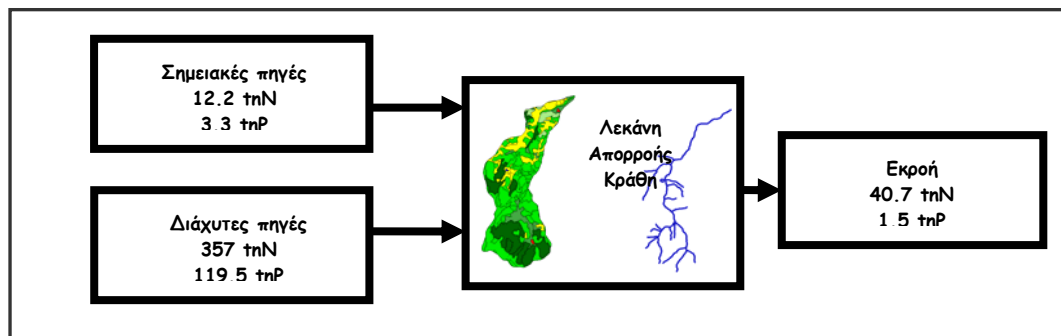
Σχήμα 5.42. Σύγκριση προσομοίωσης $\text{NO}_2\text{-N}$ από το μοντέλο HSPF με τις τιμές του πεδίου.



Σχήμα 5.43. Σύγκριση προσομοίωσης $\text{NH}_4\text{-N}$ από το μοντέλο HSPF με τις τιμές του πεδίου.



Σχήμα 5.44. Σύγκριση προσομοίωσης $\text{PO}_4\text{-P}$ από το μοντέλο HSPF με τις τιμές του πεδίου.



Σχήμα 5.45. Ισοζύγιο μάζας αζώτου και φωσφόρου.

5.7.6 Συμπεράσματα από τη χρήση των δυο υδρολογικών μοντέλων

Λεκάνες απορροής με το χειμαρώδη χαρακτήρα του Κράθι, όπου ο συντελεστής επιφανειακής απορροής είναι 0.77 εφάμιλλος αστικών περιοχών και που ακόμα και με 4 μήνες ανομβρίας διατηρεί ροή ήταν αδύνατο να μοντελοποιηθούν. Το εννοιολογικό μοντέλο που αναπτύχθηκε, όπου θεωρεί ότι λειτουργούν στη λεκάνη απορροής συνεργιστικά δυο διαφορετικά υδρολογικά συστήματα επαληθεύτηκε στο πεδίο και έδωσε πάρα πολύ καλά αποτελέσματα μοντελοποίησης. Η ανάλυση των εκφορτίσεων του καρστικού συστήματος του Κράθι έδειξε ότι οι εκφορτίσεις του καρστ μπορούν να προσομοιωθούν ικανοποιητικά από το καρστικό μοντέλο. Η προσομοίωση αυτή είναι σύμφωνη με τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων και της τεκτονικής δομής της περιοχής. Το εν λόγω μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την ορθή μοντελοποίηση της απορροής ποταμού στον οποίο συνεισφέρουν καρστικές πηγές κι επομένως για την πρόβλεψη των ελάχιστων, χαμηλών παροχών του ποταμού και την δυνατότητα που υπάρχει για τις «ορθολογικά» απολήψιμες ποσότητες νερού. Τέλος, σημειώνεται ότι η έλλειψη βροχομετρικών σταθμών σε μεγάλο υψόμετρο (που να είναι θερμαινόμενοι για να μετράνε και τη χιονόπτωση) καθώς και η έλλειψη υδρομετρήσεων για τον υπολογισμό των εκφορτίσεων δημιουργούν αβεβαιότητα στην παραπάνω ανάλυση. Έτσι, καταδεικνύεται η ανάγκη για την ύπαρξη συνεχών μετρήσεων για την περαιτέρω κατανόηση του καρστικού συστήματος, τη μελέτη της υδροφορίας των πηγών και την βελτίωση των μοντέλων πρόβλεψης. Ο ετήσιος συντελεστής επιφανειακής απορροής που υπολογίστηκε από το μοντέλο HSPF (αφαιρώντας την παροχή των πηγών) υπολογίστηκε ίσος με 0.42, τυπική τιμή για μεσογειακές λεκάνες απορροής. Συμπερασματικά, με το καρστικό μοντέλο κατέστη εφικτός ο υπολογισμός της συνεισφοράς των πηγών, ενώ το μοντέλο HSPF έδωσε πολύ επιτυχή προσομοίωση της υδρολογίας, του ιζήματος και των θρεπτικών.

6 ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΕ ΚΛΙΜΑΚΑ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΠΟΤΑΜΟΥ

6.1 Γενικά

Ο κύριος στόχος των μελετών στο τμήμα του ποταμού (reach) ήταν να προσδιοριστούν και να ποσοτικοποιηθούν οι βιογεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ποτάμια διαλείπουσας ροής. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στο πεδίο και στο εργαστήριο για να προσδιοριστεί η αλληλεπίδραση επιφανειακού – υπόγειου νερού, τα υδραυλικά χαρακτηριστικά της κοίτης, η επίδραση των κύκλων υγρασίας και ξηρασίας στις διεργασίες του αζώτου και του φωσφόρου. Στο τμήμα μελέτης του ποταμού έλαβαν χώρα επί τόπου μελέτες όπως προσδιορισμός της διηθητικότητας των ιζημάτων της κοίτης, μελέτη ιχνηθέτη, μελέτη προσδιορισμού του ρυθμού αναπνοής των ιζημάτων κ.α. Τέλος ελήφθησαν δείγματα για την ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων και τη μελέτη των κύριων διεργασιών στο εργαστήριο.

6.2 Χαρακτηρισμός ιζημάτων κοίτης ποταμού

Κατά τη διάρκεια της πρώτης πολυήμερης επίσκεψης στον ποταμό Κράθη, τον Ιούνιο του 2003, όπου διανοίχθηκαν οι γεωτρήσεις, ελήφθησαν δείγματα από όλες τις γεωτρήσεις ($A_{1,2,3}$, $B_{1,2,3}$ και $C_{1,2,3}$) (Σχήμα 4.6) με σκοπό τον περαιτέρω ορυκτολογικό και φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, ώστε να προσδιοριστούν οι ιδιότητες της κοίτης του ποταμού με το βάθος. Επιλεκτικά μελετήθηκαν 22 δείγματα από τις γεωτρήσεις A_1 (n=12), B_2 (n=5) και C_1 (n=5) (Πίνακας 6.1) και αναλύθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (πορώδες, υγρασία, πυκνότητα, pH, κοκκομετρική σύσταση και ειδική επιφάνεια (δείγμα από τη γεώτρηση A_1)).

Πίνακας 6.1. Βάθη γεωτρήσεων από τα οποία έγιναν αναλύσεις

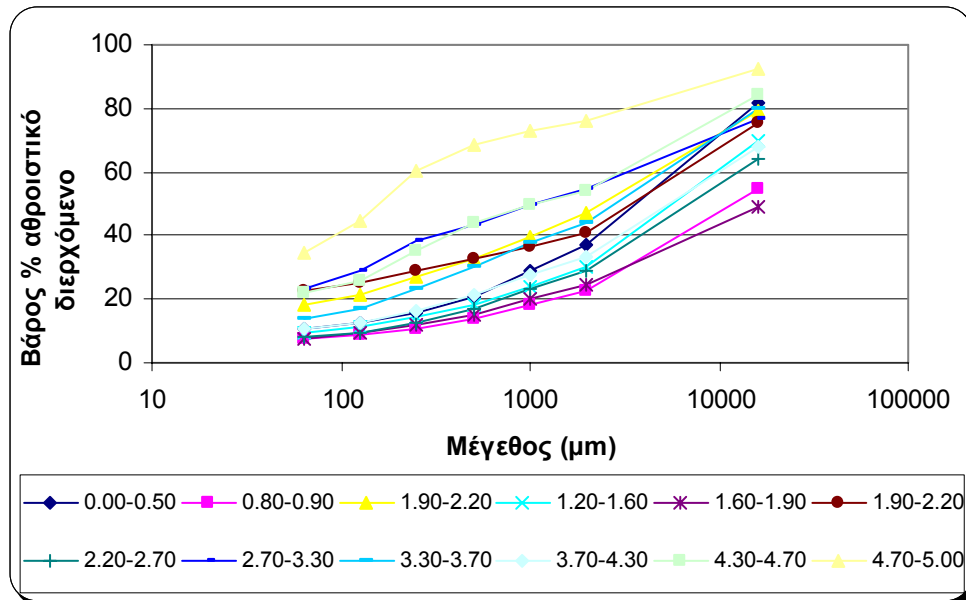
Γεωτρήσεις	A ₁	B ₂	C ₁
δείγματα από βάθη (m) όπου έγινε η ανάλυση	0.00-0.50	0.0-0.20	0.0-0.20
	0.80-0.90	0.30-0.50	0.20-0.40
	0.90-1.20	0.50-0.70	1.00-1.10
	1.20-1.60	1.10-1.20	1.30-1.60
	1.60-1.90	1.90-2.00	1.80-2.00
	1.90-2.20		
	2.20-2.70		
	2.70-3.30		
	3.30-3.70		
	3.70-4.30		
	4.30-4.70		
	4.70-5.00		

Επίσης, ελήφθησαν επιφανειακά δείγματα ιζημάτων από διαφορετικές θέσεις στο πεδίο μελέτης και συγκεκριμένα, από τους 10 εγκάρσιους τομείς στους οποίους χωρίστηκε το πεδίο μελέτης (επιφανειακά ιζήματα S_{1,...,10}, Σχήμα 4.6). Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ως προς τα φυσικοχημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους και πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσδιορισμού των κύριων διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα σε αυτά στο εργαστήριο (εκχύλιση, ανοργανοποίηση, προσρόφηση). Προσδιορίστηκε στο εργαστήριο η πυκνότητα των ιζημάτων, το πορώδες, η υγρασία, η κοκκομετρική κατανομή, το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ειδική επιφάνεια, η ορυκτολογική και χημική σύνθεση, η οργανική ύλη, ο ολικός άνθρακας, ολικό άζωτο και ολικός φώσφορος.

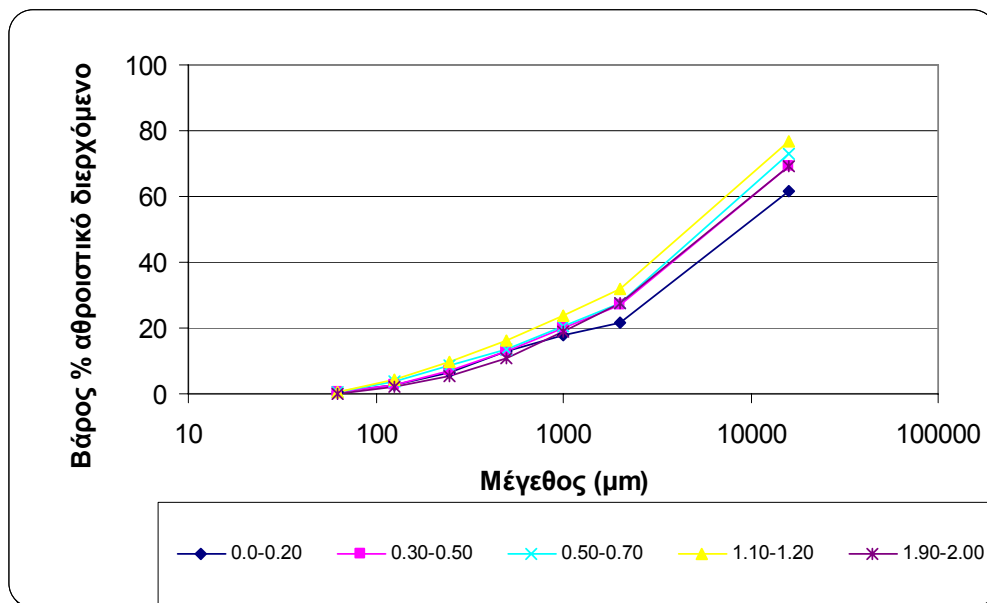
6.2.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ιζημάτων από τη λεκάνη και από τις γεωτρήσεις

Στα Σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3 παρουσιάζεται το αθροιστικό διερχόμενο βάρος (%) των ιζημάτων από συγκεκριμένο μέγεθος κόσκινων των γεωτρήσεων A1, B2 και Γ1 και στα Σχήματα 6.4, 6.5 και 6.6 η μεταβολή του d₅₀ με το βάθος για τις ίδιες γεωτρήσεις. Από τα Σχήματα αυτά προκύπτει ότι η κοκκομετρία της γεώτρησης A1

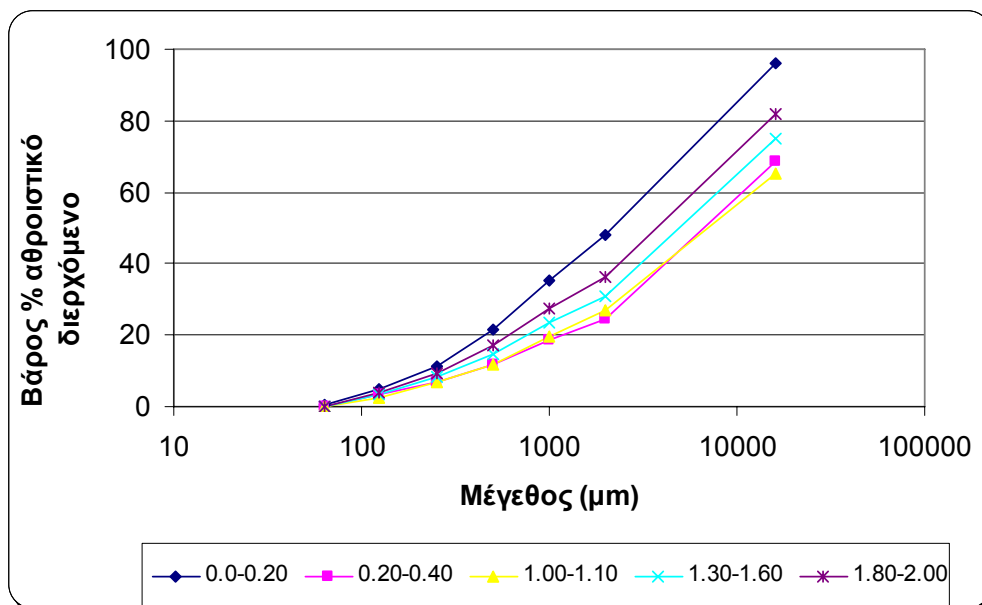
με το βάθος παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση, δηλαδή αποτελείται από καλά διαβαθμισμένα κλάσματα αργιλο-ιλύος, άμμου και χαλίκια και η μέση τιμή του d₅₀ είναι 6.6 mm (± 5.1 mm). Η μέση τιμή του d₅₀ για τη γεώτρηση B2 είναι 9.54 mm (± 1.56 mm) και για τη γεώτρηση Γ1 7.48 mm (± 3.2 mm).



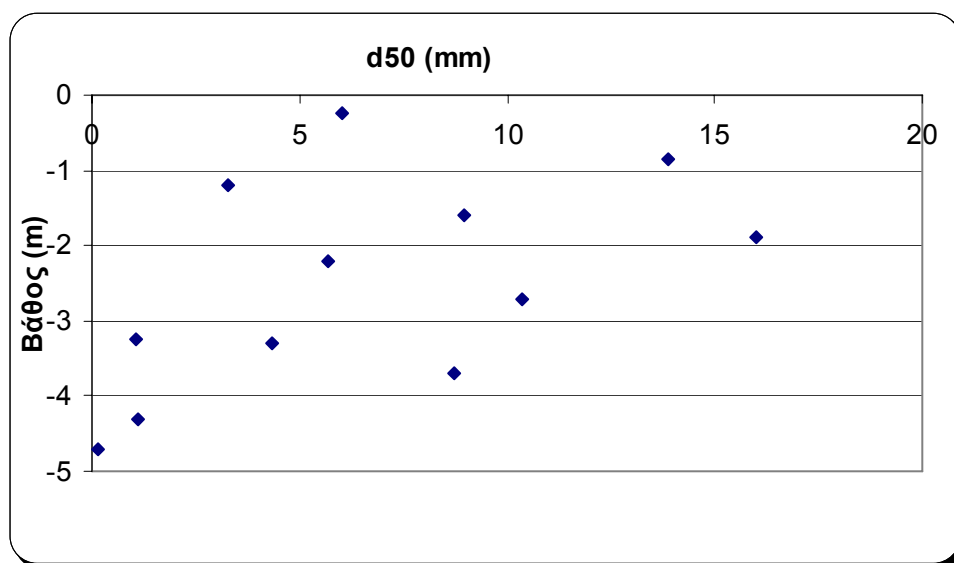
Σχήμα 6.1. Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης A1 στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας.



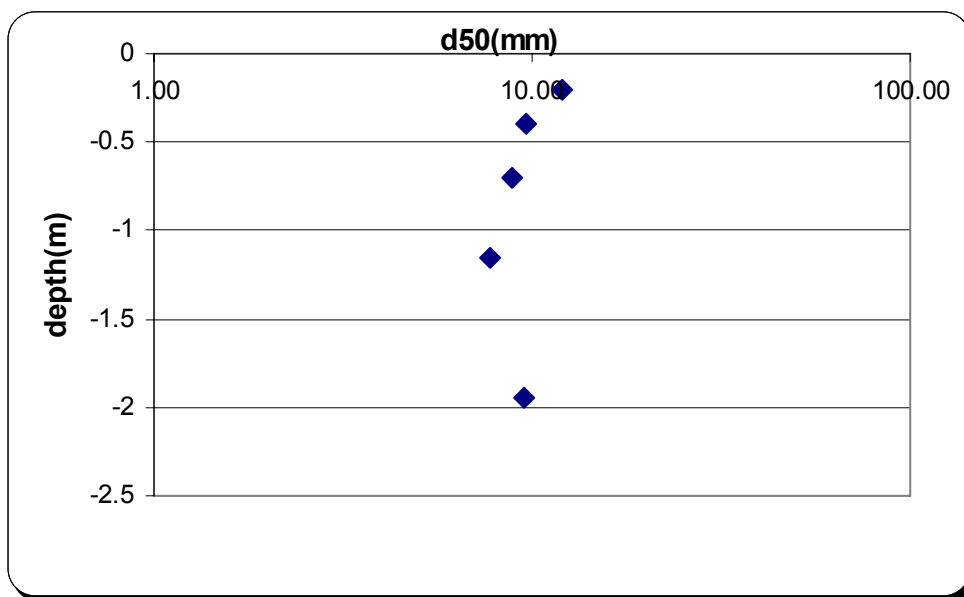
Σχήμα 6.2. Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης B2 στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας.



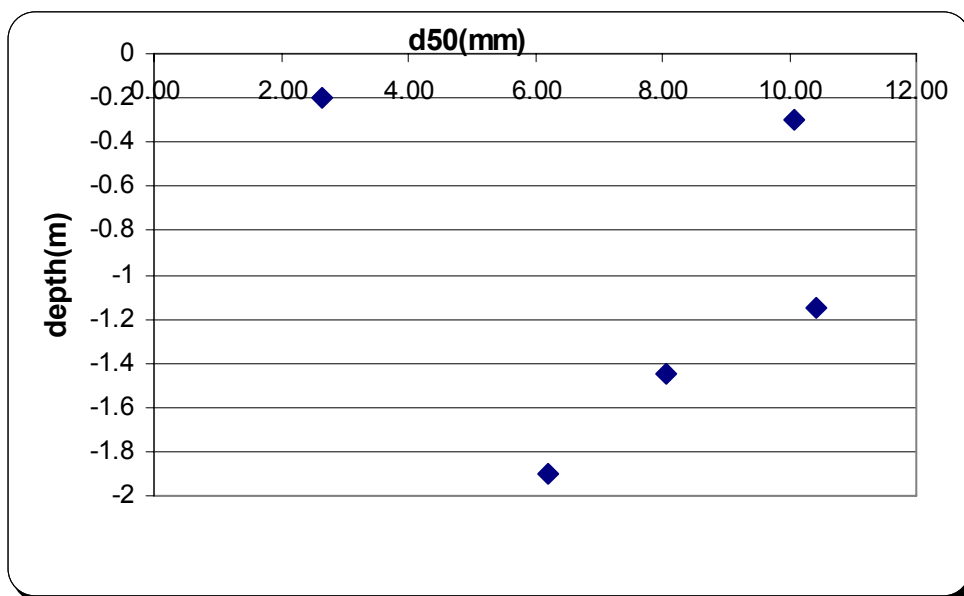
Σχήμα 6.3. Κοκκομετρική ανάλυση γεώτρησης Γ1 στα διαφορετικά βάθη δειγματοληψίας.



Σχήμα 6.4. Συντελεστής ομοιομορφίας (uniformity coefficient, d50) της γεώτρησης Α1 σε σχέση με το βάθος.



Σχήμα 6.5. Συντελεστής ομοιομορφίας (uniformity coefficient, d50) της γεώτρησης B2 σε σχέση με το βάθος.



Σχήμα 6.6. Συντελεστής ομοιομορφίας (uniformity coefficient, d50) της γεώτρησης G1 σε σχέση με το βάθος.

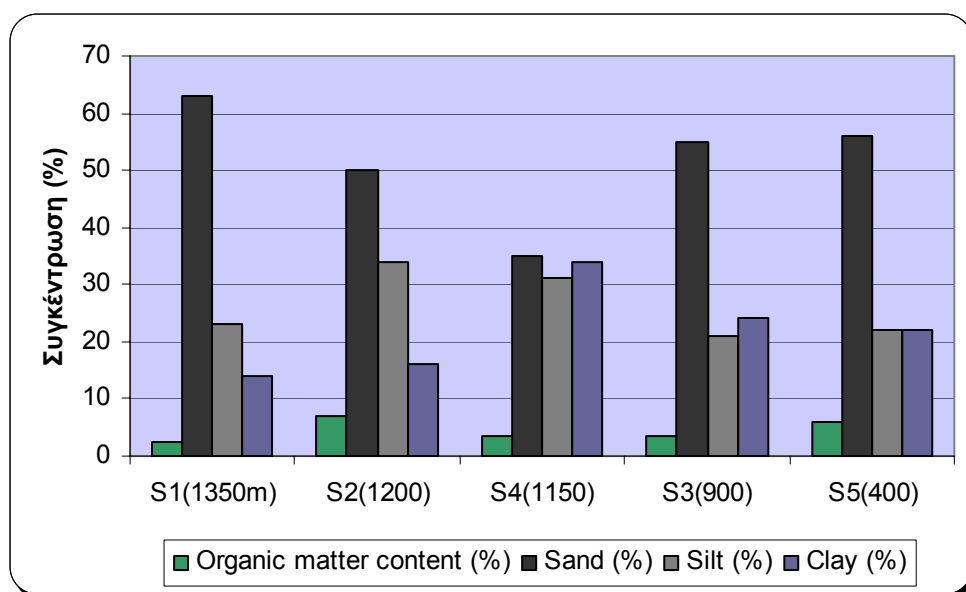
Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών αναλύσεων. Γενικά, τα ιζήματα έχουν μέση τιμή pH 7.6, πυκνότητα 1.7 kg/L, υγρασία 4.2% και πορώδες 24%.

Από μελέτες του Υπουργείου Γεωργικής Ανάπτυξης και Τροφίμων σε εδάφη εντός της λεκάνης, σε διαφορετικά υψόμετρα, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει μια διακύμανση όσων αφορά τη σύσταση (αναλογία άμμου-αργίλου-ίλος) και την οργανική ύλη του

εδάφους, χωρίς όμως να διαφαίνεται κάποια τάση μείωσης ή αύξησης της συγκέντρωσης με τη μείωση του υψομέτρου (Σχήμα 6.7). Επίσης από δείγματα που ελήφθησαν από το δάσος και από καλλιεργήσιμες εκτάσεις προέκυψε ότι το έδαφος στο δάσος είχε πυκνότητα 1.63 kg/L, πορώδες 39 %, και υγρασία 8.4 %. Τα δείγματα από τον παραπόταμο 23 έδωσαν πυκνότητα 1.72 kg/L, πορώδες 38 %, pH 7.92 και περιεχόμενο ποσοστό σε υγρασία 6 % και από την περιοχή της λίμνης Τσιβλού pH 7.29.

Πίνακας 6.2. pH, πυκνότητα και πορώδες των δειγμάτων των γεωτρήσεων.

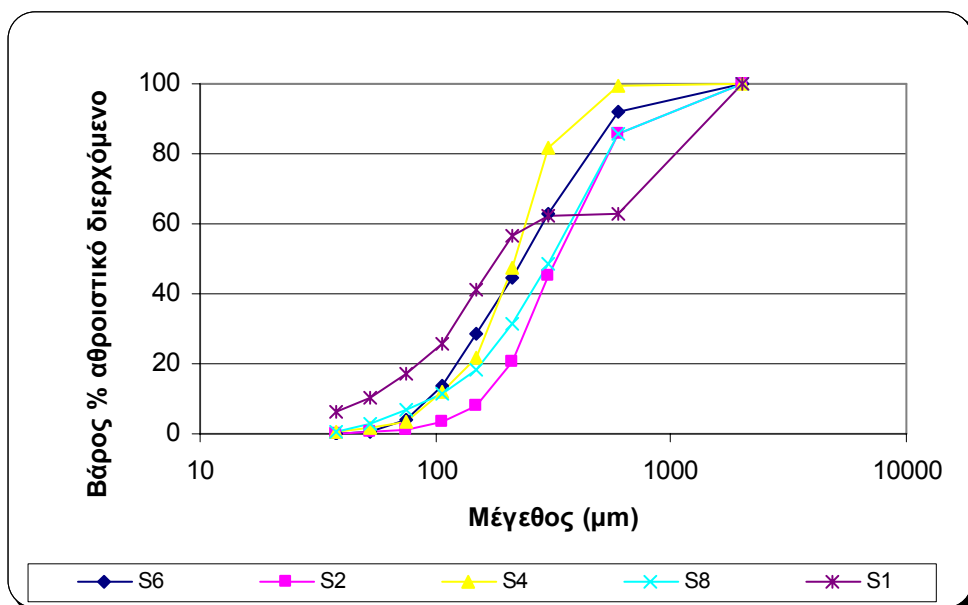
	A1	B2	Γ1
μέση τιμή pH	7.7	7.6	7.6
τυπική απόκλιση pH	0.03	0.03	0.08
μέση τιμή πυκνότητας επί ξηρού (kg/L)	1.74	1.74	1.77
τυπική απόκλιση πυκνότητας επί ξηρού (kg/L)	0.3	0.22	0.11
υγρασία (%)	4.29	1.83	1.60
τυπική απόκλιση υγρασίας (%)	2.3	0.97	1.7
πορώδες (%)	21.5	24.8	22.8
τυπική απόκλιση πορώδους (%)	4.3	4.6	1.5



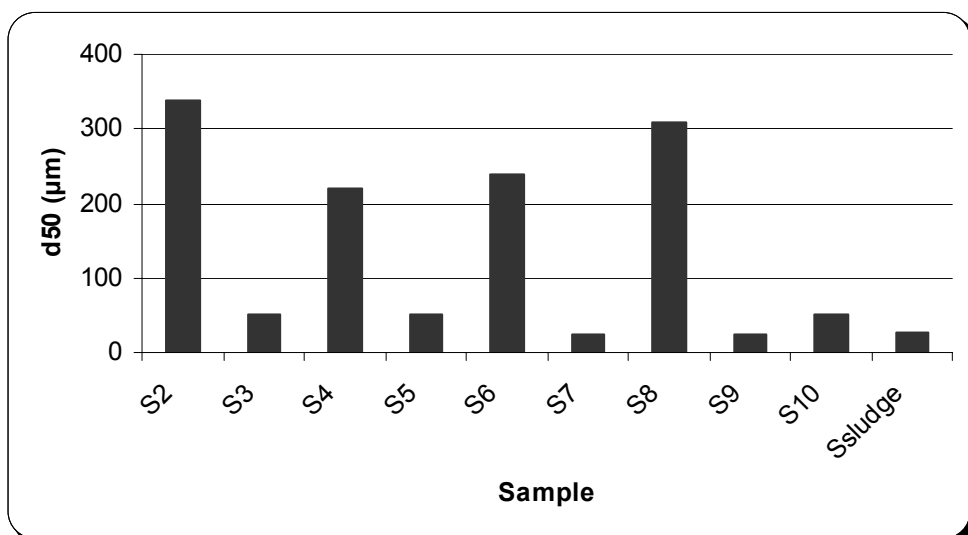
Σχήμα 6.7. Οργανική ύλη και κοκκομετρική ταξινόμηση εδαφών σε σχέση με το υψόμετρο της περιοχής.

6.2.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των επιφανειακών ιζημάτων (Hot spots)

Μεγάλες περιοχές της κοίτης του ποταμού καλύπτονται από λεπτόκοκκο υλικό, που υπέρκειται του χονδρόκοκκου, που περιγράφηκε προηγουμένως. Αυτές οι περιοχές έχουν δημιουργηθεί λόγω της γεωμορφολογίας της πλημμυρικής επιφάνειας, κυρίως σε θέσεις backwater. Τα ιζήματα αυτά είναι πολύ σημαντικά, γιατί επηρεάζονται από τους κύκλους υγρασίας-ξηρασίας και με την πρώτη βροχή συμπαράσύρονται προς τη θάλασσα. Επηρεάζουν τη γεωχημεία του νερού που εισέρχεται στη θάλασσα λόγω της μεγάλης ικανότητάς τους για αντιδράσεις και επίσης, γιατί αποτελούν ένα από τα κυριότερα συστατικά του νερού (σωματιδιακό υλικό) της first flush. Αυτές οι περιοχές έχουν χαρακτηριστεί βιογεωχημικά σαν «Hot Spots». Τα Hot Spots έχουν πολύ λεπτόκοκη κοκκομετρική κατανομή. Στο Σχήμα 6.8 απεικονίζεται η κοκκομετρική ανάλυση των επιφανειακών δειγμάτων και στο Σχήμα 6.9 ο συντελεστής d50 των ιζημάτων. Προέκυψε ότι η μέση τιμή του συντελεστή d50 των επιφανειακών ιζημάτων ήταν ίση με $146\ \mu\text{m}$ ($\pm 129\ \mu\text{m}$). Τα Hot Spots αποτελούνται κατά μέσο όρο κυρίως από άμμο 77.3%, ιλύς 16.2% και άργιλο 6.5% (Σχήμα 6.10) και έχουν πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια (Πίνακας 6.3). Η κύρια ορυκτολογική τους σύσταση αποτελείται από ανθρακικά, αργιλοπυριτικά και χαλαζία (Σχήμα 6.11): CaCO_3 $57\pm 7.8\%$ και όσον αφορά στα οξείδια των μετάλλων Al_2O_3 : $4.8\pm 1.97\%$, Fe_2O_3 : $2.4\pm 0.95\%$ και SiO_2 : $31.3\pm 4.77\%$ (Σχήμα 6.12). Από την ανάλυση των ιζημάτων με το ασβεστησίμετρο (μέθοδος προσδιορισμού αερίου διοξειδίου του άνθρακα τύπου Dietrich-Fruhling) προέκυψε συγκέντρωση CaCO_3 : $63\pm 7.8\%$. Η διαφορά των αποτελεσμάτων του ασβεστησίμετρου με την περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD) οφείλεται ότι στο ασβεστησίμετρο προσδιορίστηκαν τα συνολικά ανθρακικά (ανθρακικά: ασβεστίτη και δολομίτη). Οι μετρήσεις οξειδοαναγωγής έδειξαν ότι δεν έχουν αναγωγική ικανότητα και το E_h ήταν 307 mV. Τα Hot Spots έχουν μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας (9.5%) και πορώδες (27.1%) σε σχέση με τα δείγματα από τα καρότα των γεωτρήσεων (Πίνακες 6.2 και 6.3). Ο λόγος C:N των Hot spots είναι 452 (± 271), τιμή που υπερβαίνει κατά πολύ την κρίσιμη τιμή του λόγου 10 και συνεπώς, ευνοείται η ανάπτυξη των μυκήτων, άρα και η ανοργανοποίηση σύμφωνα με το Σχήμα 2.22.



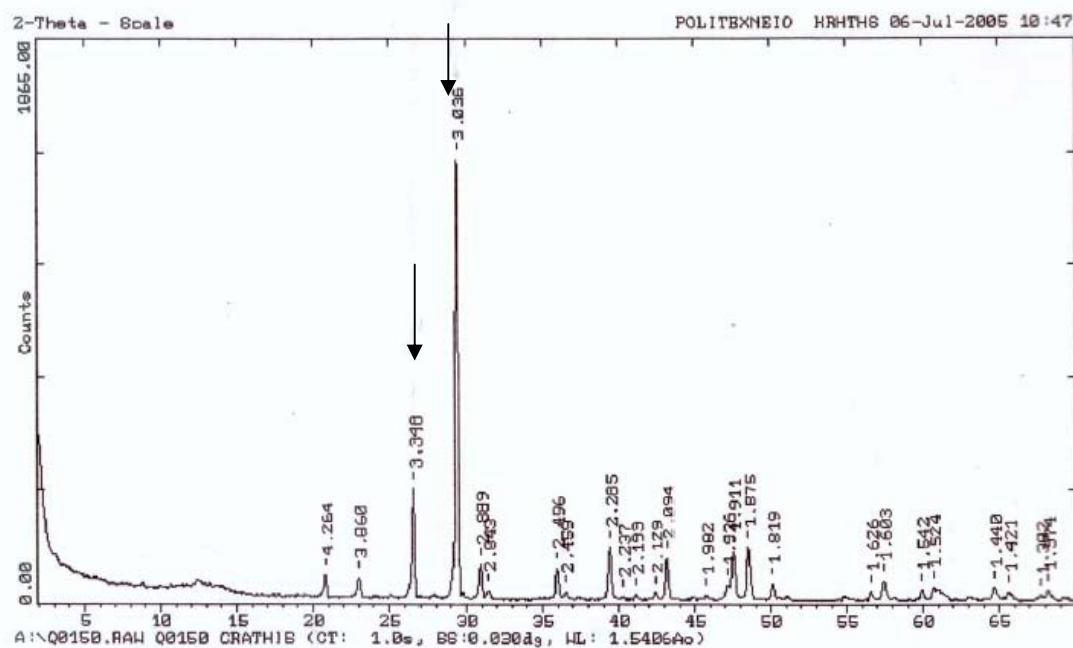
Σχήμα 6.8. Κοκκομετρική ανάλυση των επιφανειακών δειγμάτων (Hot Spots).



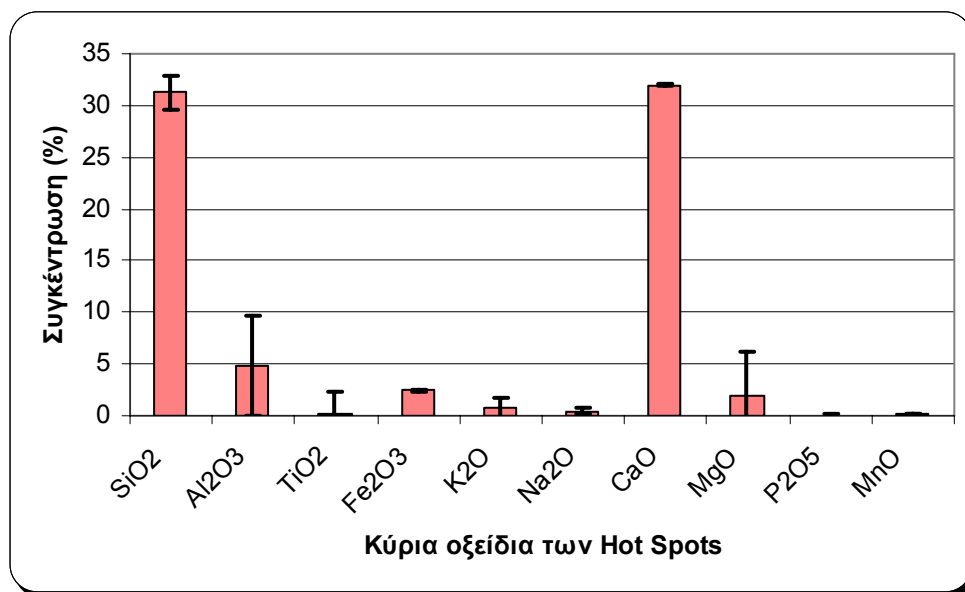
Σχήμα 6.9. Συντελεστής ομοιομορφίας (uniformity coefficient, d50) των επιφανειακών δειγμάτων (Hot Spots).



Σχήμα 6.10. Κοκκομετρική ταξινόμηση λεπτόκοκκου ιζηματος Κράθη ποταμού (Hot Spots).



Σχήμα 6.11. Αποτελέσματα ανάλυσης ιζημάτων (Hot Spots) με την Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD).



Σχήμα 6.12. Αποτελέσματα ανάλυσης φασματοσκοπίας ακτίνων X- φθορισμού (Tzoraki et al., 2006).

Πίνακας 6.3. Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων των Hot Spots (S1-S10, n=10) (στην παρένθεση είναι η τυπική απόκλιση) (Tzoraki et al., 2006).

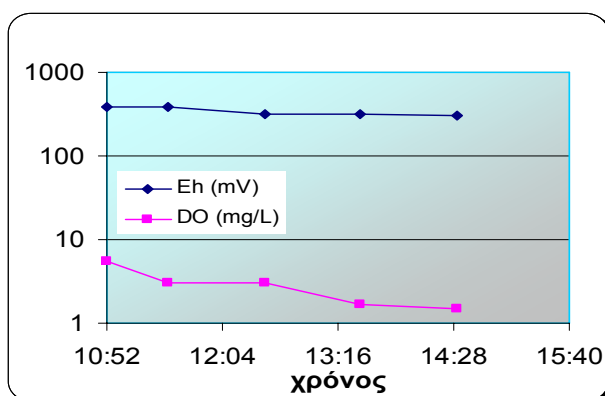
Παράμετρος (μονάδα)	Τιμή	Παράμετρος (μονάδα)	Τιμή
Πυκνότητα (kg m ⁻³)	1400 (150)	Οργανική ύλη (%)	1.66 (0.9)
Συντ. ομοιομορφίας D ₅₀ (μm)	146 (129)	OC (%)	0.4 (0.27)
Ειδική επιφάνεια (BET) (m ² g ⁻¹)	6.5	TC (%)	7.49 (0.64)
Πορώδες (%)	27.1 (5.3)	TN (%)	0.023 (0.014)
Περιεχόμενο σε υγρασία(%)	9.1 (9.5)	OP (%)	0.003 (0.002)
pH	7.7 (0.03)	IP (%)	0.021 (0.007)
CaCO ₃ (%)	57 (7.8)	TP (%)	0.024 (0.009)

6.3 Γιατί οι ράβδοι παρακολούθησης της οξείδωσης δεν οξειδώθηκαν;

Οι σιδερένιοι ράβδοι που εγκαταστάθηκαν από το ΕΛΚΕΘΕ στην κοίτη του ποταμού είχαν σαν στόχο την παρακολούθηση της χωροχρονικής συμπεριφοράς της οξειδοαναγωγικής (redox) χημείας των ιζημάτων σε κλίμακα τμήματος ποταμού

(Amaxidis and Skoulikidis, 2003). Οι ράβδοι δεν οξειδώθηκαν και αυτό οφείλεται, στα ιζήματα που δεν έχουν οξειδωτική ικανότητα, το E_h των ιζημάτων ήταν +307 παρά την απουσία οξυγόνου όσο και στη χημική σύσταση του νερού του Κράθης που είναι υπερκορεσμένο σε ανθρακικό ασβέστιο και συνεπώς δεν είναι διαβρωτικό σύμφωνα με τον δείκτη Langelier (L.I.) (+1.09, θετική τιμή). Για τον υπολογισμό του L.I. χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των ιόντων στη θέση Σεραζανέτια του Ιουλίου του 2003 (Πίνακας 6.4).

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής των λεπτόκοκκων ιζημάτων εκτιμήθηκε με την πραγματοποίηση ενός σύντομου πειράματος διαλείποντος έργου που έχει περιγραφηθεί στην Ενότητα 4.6.3. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία ήταν 31.2°C, το pH 8.86 και η αγωγιμότητα 78.80 μS . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.13 το E_h του ιζήματος με την συγκέντρωση του οξυγόνου να διατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, σταθεροποιήθηκε στα +307 mV.



Σχήμα 6.13. Μεταβολή της οξειδοαναγωγικής ικανότητας (E_h) των ιζημάτων του Κράθης όταν το επίπεδο του οξυγόνου διατηρείται σχεδόν στο μηδέν.

Πίνακας 6.4. Συγκεντρώσεις ιόντων του Κράθης ποταμού στη θέση Σεραζανέτια, τον Ιούλιο 2003.

Ιόν	Z	M.B.	Συγκέντρωση mM	Ιόν	Z	M.B.	Συγκέντρωση mM
Ca^{2+}	+2	40.08	0.9	NO_2^-	-1	46	1.0e-04
Mg^{2+}	+2	24.305	0.83	NH_4^+	-1	18	2.6e-04
Na^+	+1	22.99	0.16	PO_4^{3-}	-3	94.97	9.4e-05
K^+	+1	39.10	0.04	HCO_3^-	-1	61	2.636
Cl^-	-1	35.453	0.23	H^+	+1	1	2.57e-06
SO_4^{2-}	-2	96.06	0.32	OH^-	-1	17	3.89e-03
NO_3^-	-1	62	0.01				

6.4 Πειράματα αναπνοής των ιζημάτων *in situ*

Η αναπνοή των ιζημάτων του ποταμού προσδιορίστηκε σαν αλλαγή στην συγκέντρωση του οξυγόνου σε βαθμονομημένους ογκομετρικούς κυλίνδρους από πλεξιγκλάς (5.2 cm μήκος και 32 cm μήκος) (Σχήμα 6.14) σφραγισμένους με ειδικούς πλαστικούς σφικτήρες (rubber Stoppers). Η αναπνοή των ιζημάτων προσδιορίστηκε για τον Κράθη σε $0.04 \text{ mg O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($n=3$).



Σχήμα 6.14. Πειράματα προσδιορισμού αναπνοής των ιζημάτων *in situ*.

6.5 Διηθητική ικανότητα των εδαφών

Κατά τη διάρκεια επίσκεψης στο πεδίο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διήθησης προκειμένου να υπολογιστεί η διηθητική ικανότητα, τόσο των εδαφών σε όλη τη λεκάνη, όσο και των ιζημάτων στην περιοχή μελέτης. Τα πειράματα διήθησης πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές χρήσεις γης: σε δάσος, σε λιβάδι, κοντά στην κοίτη του ποταμού και στην κοίτη κατά την ξηρή περίοδο. Χρησιμοποιήθηκε ο Solver στο Excel για την ελαχιστοποίηση του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMSE) ανάμεσα στις πειραματικές τιμές και στις τιμές που προκύπτουν με το μοντέλο του Horton (Horton, 1940) για τον υπολογισμό της σταθεράς k . Οι τιμές των F_0 , F_c και k από τις δοκιμές στο πεδίο και με την εφαρμογή του μοντέλου διήθησης

Horton παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Στο λιβάδι, το νερό δεν μπορούσε να διηθηθεί στο έδαφος και ήταν αδύνατο να μετρηθεί η ταχύτητα διήθησης. Στις άλλες χρήσεις γης και για 11 πειραματικές διηθήσεις, που πραγματοποιήθηκαν, η τελική διηθητική ικανότητα υπολογίστηκε ίση με $1.81 (\pm 1.21) \text{ mm min}^{-1}$, ενώ η σταθερά που αντιπροσωπεύει το ρυθμό μείωσης της ικανότητας f (Recession Rate Constant) ίση με $0.24 (\pm 0.42) \text{ min}^{-1}$.

Στο πεδίο, διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ένας πολύ λεπτός εδαφικός οργανικός ορίζοντας με σχετικά υψηλή διαπερατότητα, που ακολουθείται από τον ορίζοντα A που έχει πολύ χαμηλή διηθητική ικανότητα. Στο Σχήμα 6.15 απεικονίζονται τα πειράματα διήθησης και στο Σχήμα 6.16 ο λεπτός εδαφικός οργανικός ορίζοντας και ο ορίζοντας A σε μια δασική περιοχή στο άνω τμήμα της λεκάνης του ποταμού. Οι παρυφές (Headwater) της λεκάνης στο όρος Χελμός δεν έχουν καμία εδαφική κάλυψη και εύκολα μπορεί να παρατηρηθεί η έντονη διάβρωση (Σχήμα 6.17).

Πίνακας 6.5: Ταχύτητα διήθησης για διαφορετικές χρήσεις γης στη λεκάνη απορροής του ποταμού Κράθι.

Τοποθεσία	Αρχική ικανότητα διήθησης - F_0 (mm/min)	Τελική ικανότητα διήθησης - F_c (mm/min)	Recession Rate Constant - k (min^{-1})
Δάσος	4.83	0.76	0.067
Παραπόταμος στο μέσο της λεκάνης	6.62	2.29	0.005
Υδατα Στυγός	173.21	2.46	1.467
Εκβολές (αρχή της υγρής περιόδου)	7.60	3.09	0.261
Εκβολές (αρχή της ξηρής περιόδου)	4.75	2.46	0.112
Μέσος όρος (n=11)	19.70	1.81	0.24
Τυπική απόκλιση (n=11)	51.01	1.21	0.42



Σχήμα 6.15. Πειράματα διήθησης σε δασική έκταση.



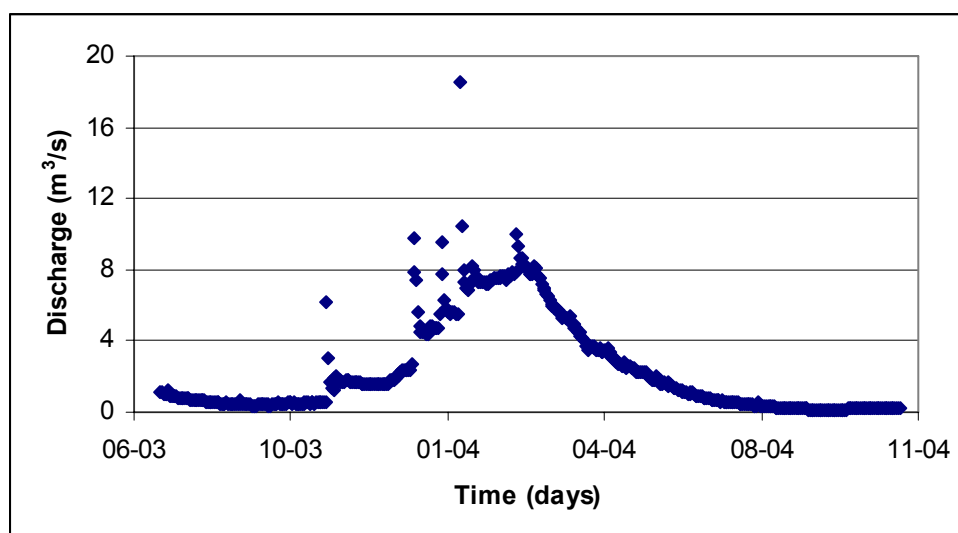
Σχήμα 6.16. Οι κύριοι εδαφικοί ορίζοντες του άνω τμήματος της λεκάνης απορροής του ποταμού Κράθης.



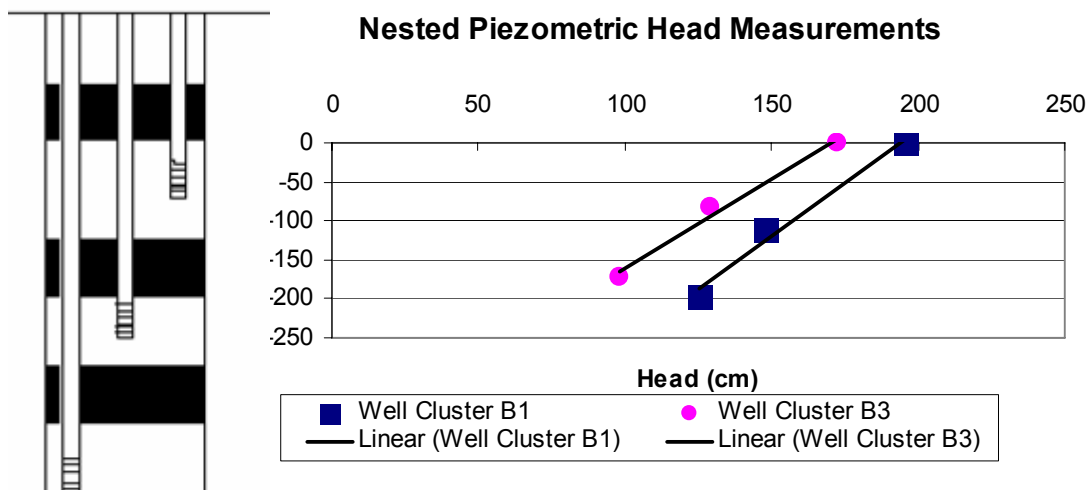
Σχήμα 6.17. Headwater του ποταμού Κράθης.

6.6 Αποτελέσματα πειραμάτων προσδιορισμού της υδρολογίας της κοίτης

Η ημερήσια παροχή του Κράθι ανάντη του τμήματος μελέτης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.18. Η παροχή κυμάνθηκε από 0.05 μέχρι 18 m³s⁻¹. Ο λόγος μέγιστης προς ελάχιστη παροχή ήταν 260 και υποδηλώνει τον χειμαρώδη χαρακτήρα του Κράθι ποταμού. Ο υπόγειος υδροφόρος ήταν αρκετά μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους κατά τη διάρκεια της περιόδου μελέτης (από μετρήσεις στις γεωτρήσεις που βρίσκονταν κοντά στην περιοχή μελέτης). Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της στάθμης στα πιεζόμετρα, δοκιμές διηθητικότητας και δοκιμές αντλήσεως για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης επιφανειακού υπόγειου νερού. Τα 18 μίνι-πιεζόμετρα, που εγκαταστάθηκαν στην περιοχή μελέτης ήταν εντελώς ξηρά από τον Ιούνιο μέχρι τον Οκτώβριο του 2003. Το Νοέμβριο του 2003 η κοίτη του ποταμού διαπλατύνθηκε, οπότε τα πιεζόμετρα βρέθηκαν ουσιαστικά μέσα στην κοίτη του τρεχούμενου νερού. Μετρήσεις της πιεζομετρικής στάθμης έδειξαν ότι στα πιεζόμετρα επικρατούσαν υδραυλικά ύψη με κλίση προς τα κάτω, γεγονός που υποδηλώνει ότι το ποτάμι τροφοδοτεί τον υδροφόρο (Σχήμα 6.19).



Σχήμα 6.18. Ημερήσια παροχή του Κράθι (m³ s⁻¹) ανάντη της περιοχής μελέτης (Tzoraki et al., 2007).



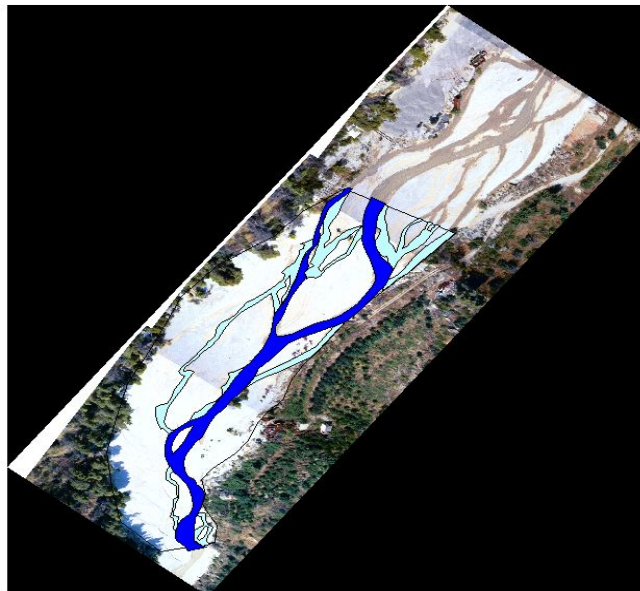
Σχήμα 6.19. Μετρήσεις υδραυλικού ύψους στα πιεζόμετρα (Tzoraki et al., 2006).

Η κάθετη υδραυλική αγωγιμότητα της κοίτης ήταν (όπως υπολογίστηκε από τη δοκιμή επαναφοράς στάθμης γεώτρησης) $0.04 \pm 0.008 \text{ m h}^{-1}$ ($n=4$). Η ταχύτητα του νερού (percolation) (1-2 m κάτω από την επιφάνεια) ήταν 0.02 m h^{-1} . Τα πειράματα διηθητικότητας που διενεργήθηκαν στον Κράθη έδειξαν ότι η μέση ταχύτητα διήθησης (f) ήταν ($n=8$) $0.11 \pm 0.08 \text{ m h}^{-1}$. Η σταθερά διηθητικότητας του Horton (k) ήταν $8.0 \pm 5.4 \text{ h}^{-1}$. Η ταχύτητα της διήθησης στην επιφάνεια των ιζημάτων ήταν 5 φορές υψηλότερη από την ταχύτητα percolation 1 μέχρι 2 m κάτω από την επιφάνεια. Το ποτάμι τροφοδοτεί τον υδροφόρο με μια αρχική ταχύτητα 0.11 m h^{-1} (για τις πρώτες 9 ώρες που είναι ο χρόνος για το νερό να φθάσει το βάθος του 1 μέτρου) και στη συνέχεια με μια ταχύτητα 0.02 m h^{-1} .

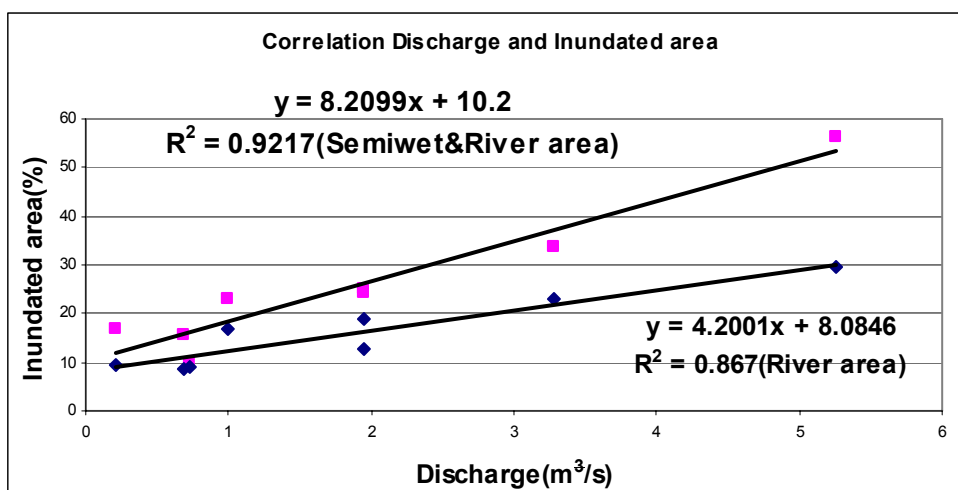
6.6.1 Επιμήκυνση και Διαπλάτυνση της υγρής κοίτης σε σχέση με την παροχή

Σύμφωνα με την Ενότητα 4.2 στα διαθέσιμα δεδομένα ήταν οι αεροφωτογραφίες του τμήματος μελέτης του Κράθη ποταμού από τον Ιούνιο του 2003 μέχρι και τον Ιούλιο του 2004, που ελήφθησαν από το ΕΛΚΕΘΕ σε μηνιαία βάση (Σχήμα 6.20) και η επεξεργασία τους GIS 3.3, από όπου είχε υπολογιστεί η επιφάνεια της κοίτης του Κράθη ποταμού που είναι υγρή. Από τη διαφορά της ολικής επιφάνειας μείον την επιφάνεια της υγρής κοίτης προέκυψε η επιφάνεια της ξηρής κοίτης (Amaxidis and Skoulidakis, 2006).

Για την πρόβλεψη της διαπλάτυνσης της κοίτης του Κράθη ποταμού σε συνάρτηση με την παροχή αναπτύχθηκε ένα απλοποιημένο μοντέλο που συσχετίζει γραμμικά την παροχή του ποταμού με το ποσοστό της πλημμυρικής επιφάνειας (Σχήμα 6.21). Οι εξισώσεις του Σχήματος 6.21 χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της (%) ημερήσιας πλημμυρικής επιφάνειας (inundation) της κοίτης. Η επί (%) πλημμύρα της ξηρής επιφάνειας πολλαπλασιασμένη με τη μέση τιμή της ταχύτητας διήθησης δίνει μια εκτίμηση των ημερήσιων υδρολογικών απωλειών σε περιοχές, όπου η κοίτη του ποταμού έχει προσωρινά συρρικνωθεί. Η επί % πλημμύρα της υγρής επιφάνειας (ουσιαστικά της επιφάνειας που ρέει το ποτάμι) πολλαπλασιασμένη με τη μέση τιμή της ταχύτητας διήθησης (percolation) δίνει μια εκτίμηση των ημερήσιων υδρολογικών απωλειών σε περιοχές, όπου το ποτάμι έχει μόνιμη ροή. Το άθροισμα των απωλειών από την υγρή και την ξηρή κοίτη αποτελούν τις ολικές υδρολογικές απώλειες από την περιοχή μελέτης. Η μέση τιμή των υδρολογικών απωλειών από την περιοχή μελέτης υπολογίστηκαν ότι είναι $6900 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$, και αντιστοιχεί στο 3% της ολικής παροχής του ποταμού ($225000 \text{ m}^3/\text{d}$). Αυτές οι απώλειες αντιστοιχούν σε όλη την επιφάνεια της περιοχής μελέτης ($16\,314 \text{ m}^2$). Οι υδρολογικές απώλειες κυμαίνονται από 2.6% της ολικής παροχής τον μήνα Ιανουάριο και 4.5% το μήνα Αύγουστο (Tzoraki et al., 2007).



Σχήμα 6.20. Ψηφιακή φωτογραφία που έχει ληφθεί για τον υπολογισμό της διαπλάτυνσης και της συρρίκνωσης της υγρής κοίτης) (Tzoraki et al., 2007).



Σχήμα 6.21. Συσχέτιση ανάμεσα στην παροχή ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) και στην πλημμυρική επιφάνεια της κοίτης (%) (Tzoraki et al., 2007).

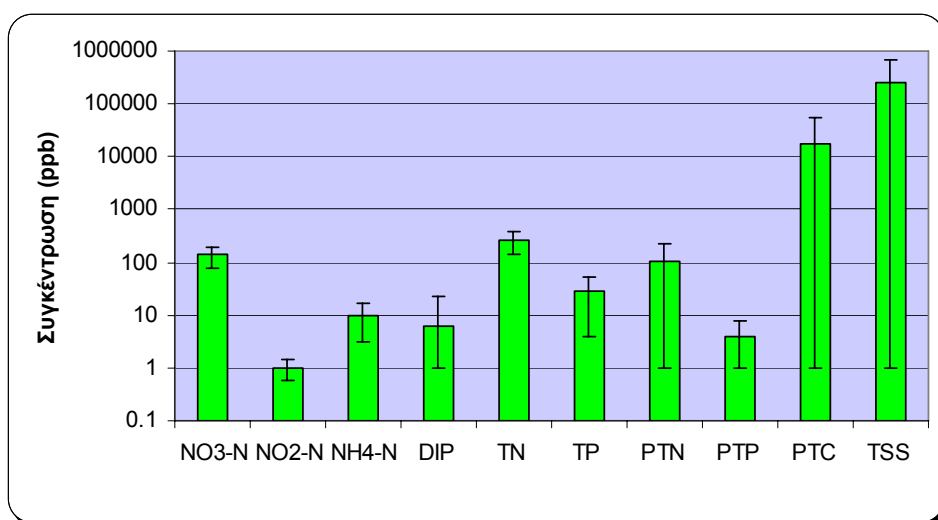
6.7 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός νερού στην περιοχή μελέτης

Από τις μηνιαίες τιμές της ποιότητας του νερού στη θέση Σεραζανέτια (Σχήμα 6.22) προκύπτει ότι το ανόργανο διαλυτό άζωτο βρίσκεται κυρίως στην μορφή των νιτρικών και αποτελεί το 58% του ολικού διαλυτού αζώτου, ενώ το οργανικό αποτελεί το 42% του ολικού διαλυτού αζώτου. Ποσοστό 21% του διαλυτού φώσφορου είναι ανόργανος και 79% ο οργανικός. Δηλαδή επικρατεί η εν διαλύσει οργανική του φωσφόρου σε αντίθεση με το άζωτο που επικρατεί η ανόργανη. Επίσης ποσοστό 13.6% και 35% της ολικής μάζας του P (8.1 kg d^{-1}) και του N (88.2 kg d^{-1}) αντίστοιχα μεταφέρονται υπό τη μορφή σωματιδιακής φάσης. Ο συντελεστής κατανομής (apparent partitioning coefficient) ανάμεσα στη σωματιδιακή και στη διαλυτή φάση του P και του N υπολογίστηκε ίσος με 584 και 1689 ml g^{-1} αντίστοιχα, αποδεικνύοντας μεγάλο ποσοστό μεταφοράς φερτού υλικού.

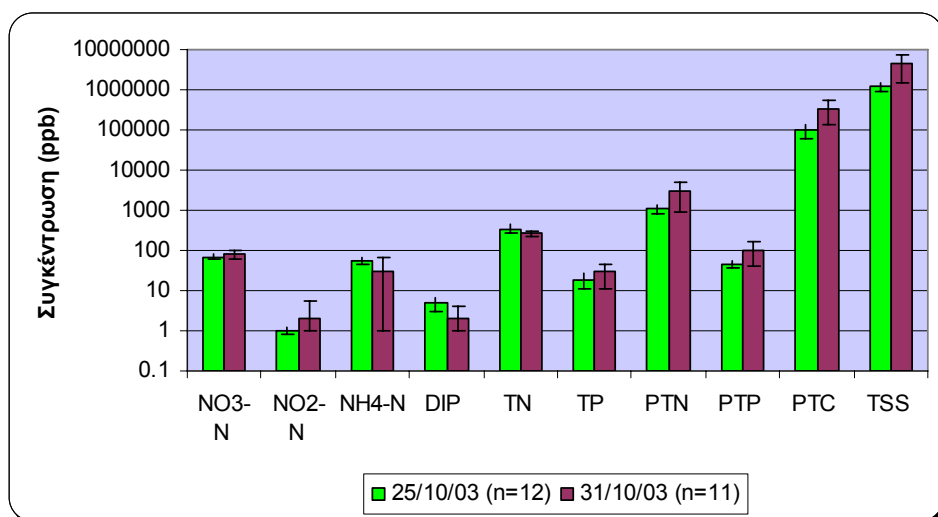
Η χημική σύσταση του νερού στη θέση Σεραζανέτια διαφέρει κατά τη διάρκεια των γεγονότων βροχής (Σχήμα 6.23), όπου παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας και των θρεπτικών στη σωματιδιακή φάση. Από το λόγο της συγκέντρωσης του νερού κατά τη διάρκεια βροχόπτωσης προς την αντίστοιχη συγκέντρωση υπό χαμηλή ροή (Σχήμα 6.24) προκύπτει ότι η αμμωνία 5-πλασιάζεται κατά τη διάρκεια

πλημμύρας, ενώ το σωματιδιακό ολικό άζωτο (PTN) 15-πλασιάζεται και σωματιδιακός ολικός φώσφορος (PTP) 13-πλασιάζεται.

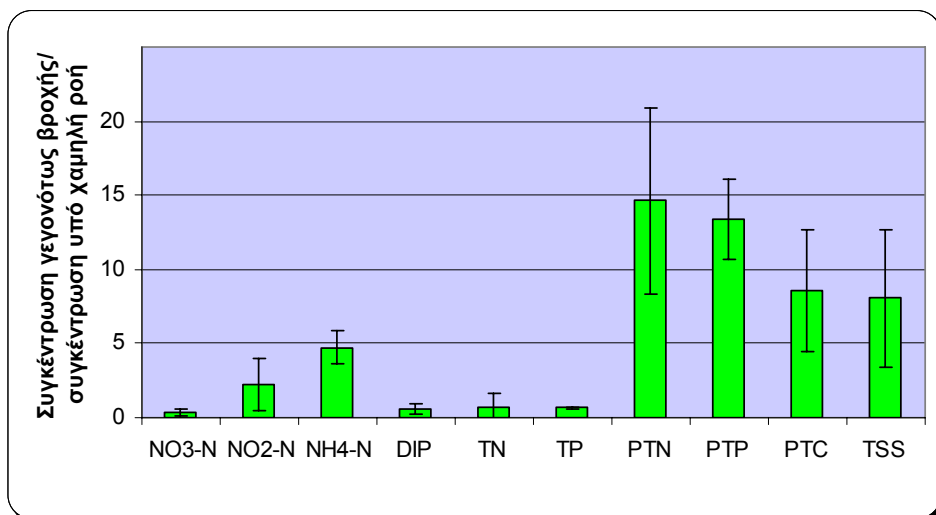
Η συγκέντρωση των ανιόντων και των κατιόντων είναι τυπική για νερό, που πηγάζει από καρστικό περιβάλλον. Από το Σχήμα 6.26 προκύπτει ότι στην υδατική φάση (05/2003-10/2003) επικρατούν τα ανθρακικά ιόντα, ενώ από το Σχήμα 6.27 προκύπτει ότι από τα κατιόντα επικρατεί το ασβέστιο.



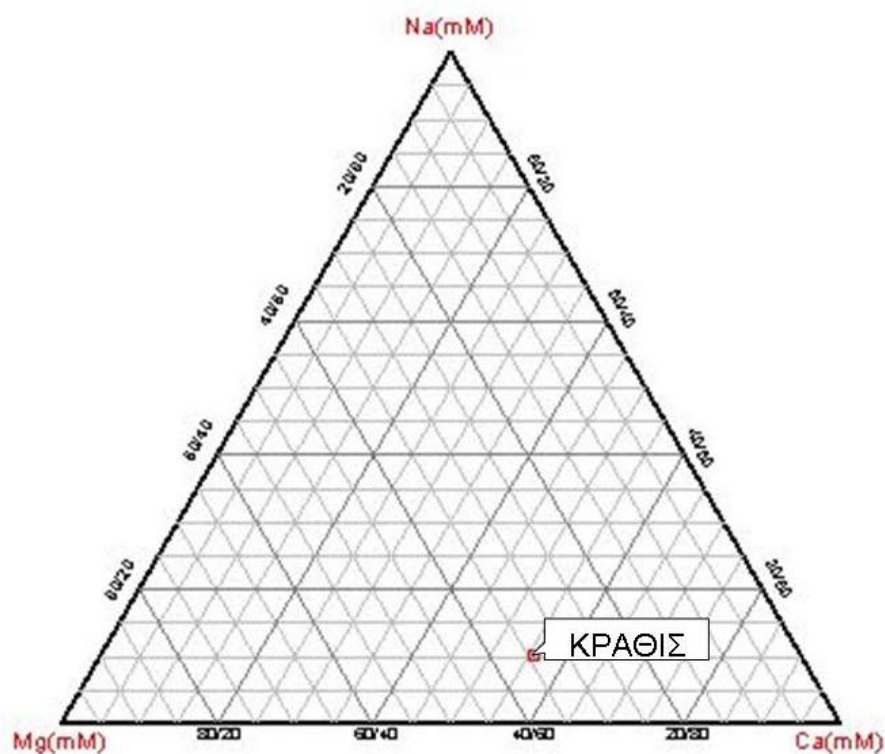
Σχήμα 6.22. Χημική σύσταση νερού Κράθη στην περιοχή μελέτης (μέση τιμή μηνιαίων μετρήσεων 4/2003-12/2004 - n=18 μηνιαίες τιμές) (Tzoraki et al., 2007).



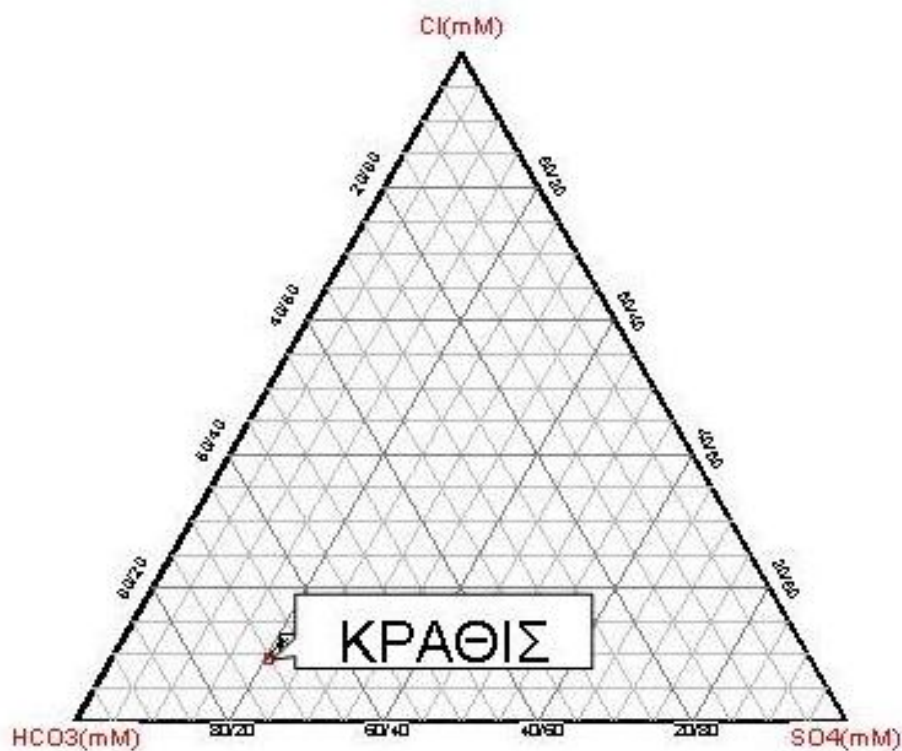
Σχήμα 6.23. Χημική σύσταση νερού Κράθη στην περιοχή μελέτης κατά τη διάρκεια των δυο βροχοπτώσεων 25/10/2003 (n=12) και 31/10/2003 (n=11) (Tzoraki et al., 2007).



Σχήμα 6.24. Λόγος της μέσης τιμής της συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια βροχής (25/10/2003 (n=12) και 31/10/2003 (n=11)) προς τη μέση τιμή της συγκέντρωσης υπό χαμηλή ροή του Κράθου στην περιοχή μελέτης (μέση τιμή μηνιαίων μετρήσεων 4/2003-12/2004 - n=18 μηνιαίες τιμές) (Tzoraki et al., 2007).



Σχήμα 6.25. Ταξινόμηση κατά Piper των κύριων κατιόντων στο ποτάμι στη θέση Σεραζανέτια.



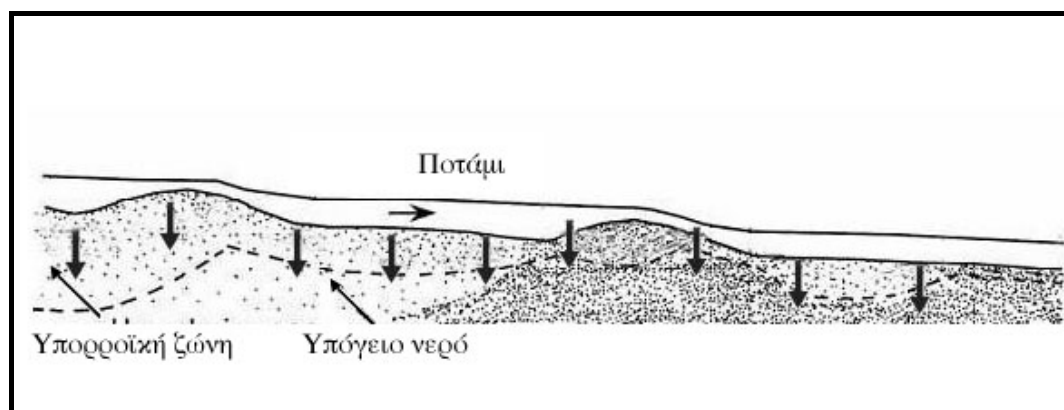
Σχήμα 6.26. Ταξινόμηση κατά Piper των κύριων ανιόντων στο ποτάμι στη θέση Σεραζανέτια.

6.8 Εννοιολογικό μοντέλο για τις υδρολογικές και βιογεωχημικές διεργασίες στην περιοχή μελέτης

Από τις μετρήσεις στα πιεζόμετρα και τις όμορες γεωτρήσεις στην περιοχή μελέτης καταλήξαμε στο εννοιολογικό μοντέλο, που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.27. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό δεν υφίστανται στον Κράθη θέσεις όπου υπόγειο νερό αναβλύζει και αναμιγνύεται με το επιφανειακό, αλλά μόνο θέσεις όπου το επιφανειακό χάνεται και αναμιγνύεται με το υπόγειο. Αυτό συμβαίνει, γιατί η στάθμη του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα έχει υποστεί μεγάλη ταπείνωση λόγω των υπεραντλήσεων για την κάλυψη των υδρευτικών και των αρδευτικών αναγκών. Συνεπώς, μια σημαντική υδρολογική παράμετρος είναι οι υδρολογικές απώλειες της κοίτης του Κράθη (transmission losses).

Όσον αφορά στους βιογεωχημικούς μηχανισμούς και τις in-stream διεργασίες που καθορίζουν την τύχη και τη μεταφορά του αζώτου και του φωσφόρου αναπτύχθηκε

ένα εννοιολογικό μοντέλο με βάση τα δεδομένα και τις αναλύσεις, που περιγράφονται στις προηγούμενες Ενότητες στο Κεφάλαιο 6. Το άζωτο και ο φώσφορος μεταφέρονται στο ποτάμι στη διαλυτή και στη σωματιδιακή φάση.

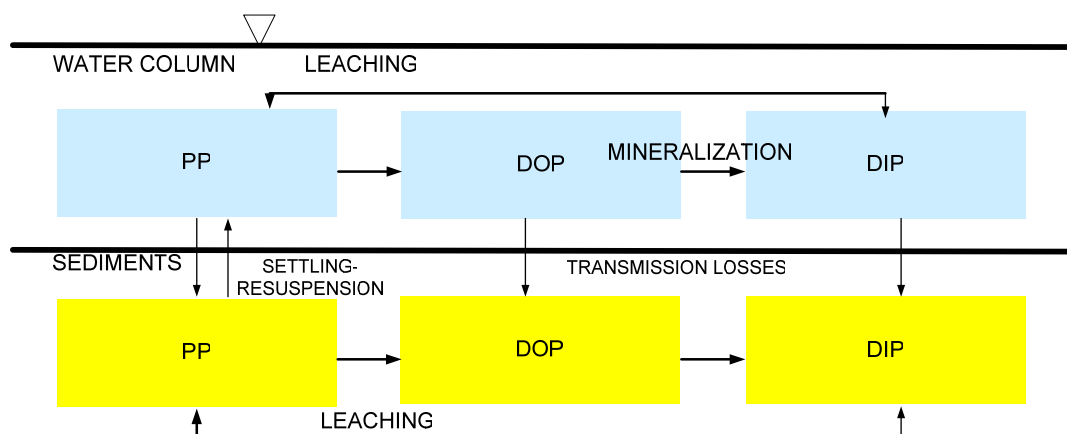


Σχήμα 6.27. Εννοιολογικό υδρολογικό μοντέλο περιοχής μελέτης

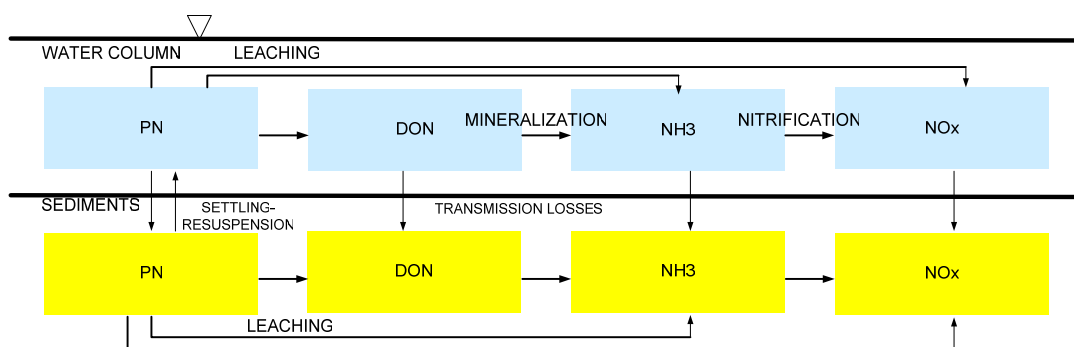
Οι in-stream διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη και τη μεταφορά του P στη διαλυτή φάση είναι η προσρόφηση στα αιωρούμενα στερεά, η κατακρήμνιση, η εκχύλιση και ανοργανοποίηση του οργανικού φωσφόρου (Σχήμα 6.28). Η προσρόφηση είναι μια σημαντική διεργασία λόγω της μεγάλης τιμής του συντελεστή κατανομής (partitioning coefficient). Η προσρόφηση του P από το φυτοπλαγκτόν δεν επηρεάζει σημαντικά την τύχη του P στη στήλη του νερού, γιατί πρόκειται για ένα ποτάμι με σχετικά μεγάλη ταχύτητα ροής, χαμηλά επίπεδα θρεπτικών, ενώ από την εκτίμηση της οικολογικής ποιότητας προέκυψε ότι οι βιοκοινωνίες δεν παρουσιάζουν μεγάλη βιοποικιλότητα (Ανδριοπούλου κ.α., 2006). Το υψηλό ποσοστό διαλυτού οργανικού P (79% του ολικού P) σε σχέση με το ανόργανο διαλυτό ενισχύει την υπόθεση ότι η ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης είναι μια πολύ σημαντική διεργασία σε κλίμακα λεκάνης απορροής.

Οι κύριες διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη και τη μεταφορά του N στην υδατική φάση και στα ιζήματα είναι η έκλυση ή η δέσμευση αερίου N_2 , η αμμωνιοποίηση ή ανοργανοποίηση του οργανικού αζώτου, η νιτροποίηση της αμμωνιακής ρίζας και η απονιτροποίηση, καθώς και η δέσμευση του ανόργανου αζώτου από τα φυτά (Σχήμα 6.29). Η υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου στο ποτάμι και οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών σε σχέση με αυτές της αμμωνίας και των νιτρωδών ενισχύει την άποψη ότι η νιτροποίηση είναι μια διεργασία ενεργή και σημαντική, ενώ από την

άλλη, λόγω της παρουσίας οξυγόνου, δε λαμβάνει χώρα απονιτροποίηση. Υπήρχε ένα σημαντικό ποσοστό του ολικού διαλυτού N στην οργανική μορφή (42%) που σημαίνει ότι η ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης σε κλίμακα λεκάνης απορροής είναι σημαντική. Η τιμή του pH (8.2) και το περιεχόμενο σε οξείδια του σιδήρου (2.4%) των ιζημάτων και των αιωρούμενων στερεών ενίσχυσε την άποψη ότι η προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων και η ammonia volatilization δεν είναι σημαντικές διεργασίες. Συνεπώς, προέκυψε ο απλοποιημένος κύκλος του αζώτου για τον Κράθη ποταμό (Σχήμα 6.29), όπου οι κύριες διεργασίες είναι η ανοργανοποίηση και η εκχύλιση του αζώτου. Επειδή οι υδρολογικές απώλειες είναι ένα σημαντικός μηχανισμός μεταφοράς, είναι σημαντικό να μελετηθεί ο εμπλουτισμός του υπόγειου νερού με θρεπτικά από το ποτάμι.



Σχήμα 6.28. Κύκλος φωσφόρου στον Κράθη ποταμό (Tzoraki et al., 2007).



Σχήμα 6.29. Κύκλος Αζώτου στον Κράθη ποταμό (Tzoraki et al., 2007).

7 ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

7.1 Γενικά

Η ανάλυση των κύκλων του αζώτου και του φωσφόρου που περιγράφεται στην Ενότητα 6.8, έδειξε ότι η ανοργανοποίηση, η εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα και η προσρόφηση θρεπτικών στα ιζήματα είναι οι πιο σημαντικές βιογεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο πεδίο. Για τον υπολογισμό της ταχύτητας (rate) και της συγκέντρωσης ισορροπίας (capacity) των διεργασιών διεξήχθησαν πειράματα στο εργαστήριο. Ειδικότερα με τα πειράματα ισορροπίας της ανοργανοποίησης κατέστη δυνατό να εξεταστεί κατά πόσο το οργανικό άζωτο των ιζημάτων θα μπορούσε να μετασχηματιστεί σε αμμωνιακό άζωτο κάτω από διαφορετικές συνθήκες υγρασίας, έτσι ώστε να προσδιοριστεί το δυναμικό ανοργανοποίησης των ιζημάτων, τόσο στην ξηρή, όσο και στην υγρή φάση και σε συσχέτιση με τους ρυθμούς ανοργανοποίησης από τη βιβλιογραφία να υπολογιστεί ο ρυθμός μετατροπής του οργανικού αζώτου σε αμμωνία.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκχύλισης των θρεπτικών και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση ισορροπίας, αλλά και ο ρυθμός εκχύλισης των ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου κάτω από διαφορετικές θερμοκρασίες (20 and 40°C), ώστε να εξεταστεί η επίδραση των μεταβολών της θερμοκρασίας στις διεργασίες της εκχύλισης, γιατί κατά τους θερινούς μήνες η θερμοκρασία των ιζημάτων υπερβαίνει τους 40°C.

Διεξήχθησαν, ακόμη, πειράματα προσρόφησης του φωσφόρου στα ιζήματα του Κράθι για να μελετηθεί η αλληλεπίδραση του φωσφόρου με τα λεπτόκοκκα ιζήματα. Με τα πειράματα αυτά προσρόφησης κατέστη εφικτός ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας των λεπτόκοκκων ιζημάτων του Κράθι σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σε διαφορετικά pH. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν ήταν οι 10°C, 20°C (δηλαδή η μέση θερμοκρασία του εδάφους) και 40°C. Τα pH στα οποία διεξάχθηκαν τα πειράματα ήταν 6.5, 7.5 και 8.5. Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν

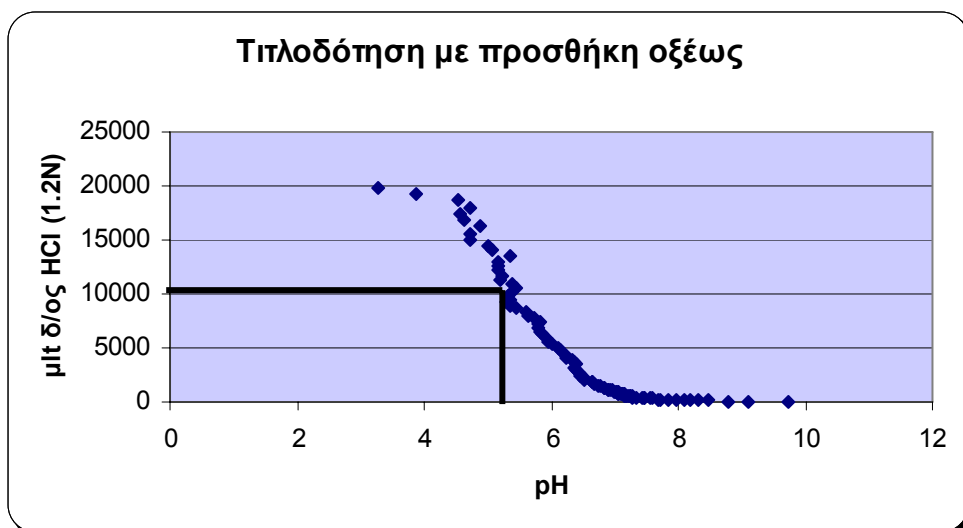
δύο ειδών, κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας. Στα κινητικά πειράματα, το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στο χρονικό διάστημα, που χρειάζεται για να φτάσει η προσρόφηση σε κατάσταση ισορροπίας. Γι' αυτό το λόγο οι μετρήσεις των δειγμάτων γίνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ στα πειράματα ισορροπίας το ζητούμενο ήταν το ποσοστό της προσρόφησης για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις φωσφορικών.

Επειδή δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία τιμές αναφοράς ή έστω ενδεικτικές τιμές της ταχύτητας και των συγκεντρώσεων ισορροπίας των διεργασιών προσρόφησης, εκχύλισης και ανοργανοποίησης σε ιζήματα, που να προέρχονται από τον ελληνικό χώρο, επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν επιπλέον δείγματα όχι μόνο από το τμήμα μελέτης, αλλά από το δάσος και τις καλλιέργειες με σκοπό να είναι εφικτή μια σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Σημειώνεται ότι για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων ακολουθήθηκε έλεγχος αξιοπιστίας (QA-QC), σύμφωνα με τα κριτήρια της EPA (Παράρτημα Β – Χημικές Αναλύσεις).

7.2 Τιτλοδότηση ιζημάτων – Hot spots

Η τιτλοδότηση έλαβε χώρα με την προσθήκη οξέως HCl 1.2 N (Σχήμα 7.1). Από το Σχήμα 7.1 αυτό διαπιστώνεται ότι υπάρχει μόνο ένα σημείο καμπής (αλλαγής της κυρτότητας της καμπύλης τιτλοδότησης). Το σημείο αυτό είναι το pKa της οργανικής ύλης του ιζήματος, δηλαδή $pK_a = 5.5$.



Σχήμα 7.1. Τιτλοδότηση δείγματος ιζήματος (Hot Spot) με υδροχλωρικό οξύ.

7.3 Κινητικό πείραμα εκχύλισης διαλείποντος έργου

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκχύλισης των ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου και προσδιορίστηκε ο ρυθμός εκχύλισης στους 20°C. Το pH του διαλύματος ήταν 8.0 και η ιοντική ισχύς 4.7 mM. Η σταθερά ρυθμού ταχύτητας της αντίδρασης K , είναι απλά μία σταθερά αναλογίας μεταξύ του ρυθμού της ταχύτητας της αντίδρασης και της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στην έκφραση του νόμου δράσης των μαζών. Για την κινητική 1^{ης} τάξης οι μονάδες της K είναι αντίστροφες του χρόνου [T^{-1}]. Η εξίσωση του ρυθμού πρώτης τάξης είναι:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (7.1)$$

Αν η αρχική συνθήκη είναι $C_A = C_{A0}$, τότε η ολοκλήρωση γίνεται:

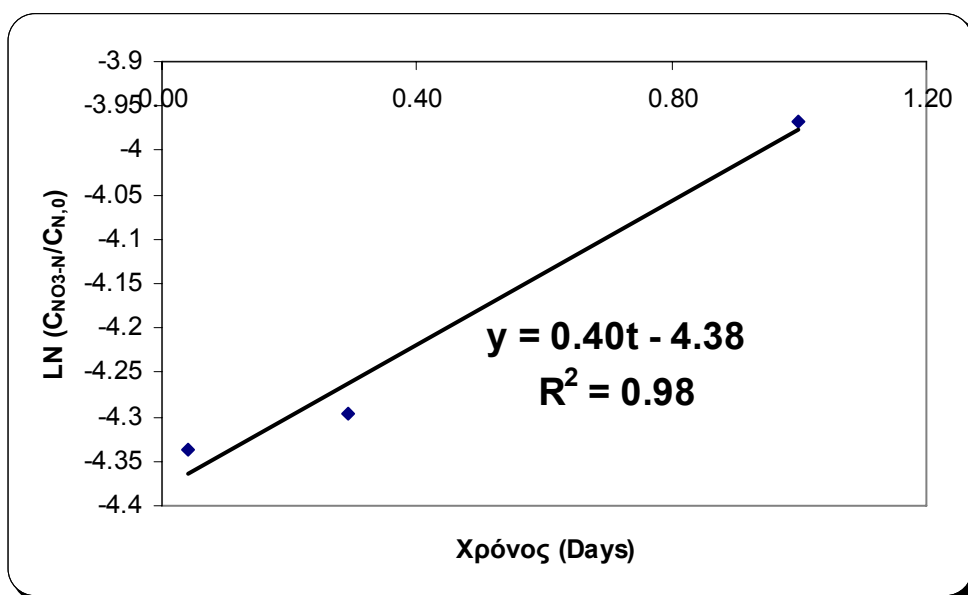
$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (7.2)$$

Συνεπώς, από την Εξίσωση (7.2) μπορεί να υπολογιστεί εύκολα η κινητική σταθερά K .

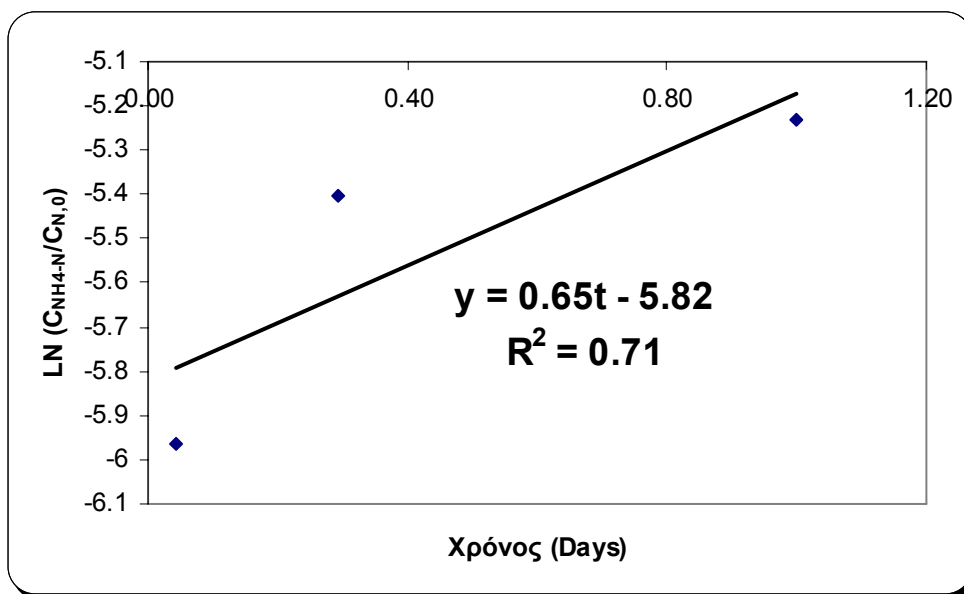
Χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αντιδράσει η μισή ποσότητα του αντιδρώντος και δίνεται από τη σχέση:

$$kt_{1/2} = -\ln \frac{1}{2} \Leftrightarrow t_{1/2} = -\frac{1}{k} \ln 2 \quad (7.3)$$

Με βάση τις Εξισώσεις (7.2) και (7.3) και τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων, κατέστη εφικτός ο υπολογισμός των κινητικών σταθερών και των χρόνων ημιζωής των αντιδράσεων. Όπως, διαπιστώνεται από το Σχήμα 7.2 η σταθερά της ταχύτητας εκχύλισης του NO₃-N είναι 0.40 d⁻¹ και ο χρόνος ημιζωής είναι 1.7 d, ενώ η σταθερά της ταχύτητας εκχύλισης της NH₄-N είναι 0.65 d⁻¹ (Σχήμα 7.3) και ο χρόνος ημιζωής υπολογίστηκε ίσος με 1.1 d. Οι ρυθμοί εκχύλισης του φωσφόρου και των νιτρικών δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστούν γιατί οι συγκεντρώσεις τους στο διάλυμα ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων προσδιορισμού τους. Το ίδιο ισχύει και για το οργανικό άζωτο, το οποίο υπολογίζεται σαν διαφορά ολικού διαλυτού και ανόργανου αζώτου. Το ολικό διαλυτό ήταν σε συγκεντρώσεις κάτω από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου.



Σχήμα 7.2. Προσδιορισμός της ταχύτητας εκχύλισης NO₃-N από τα Hot Spots στους 20°C (κινητικό πείραμα).



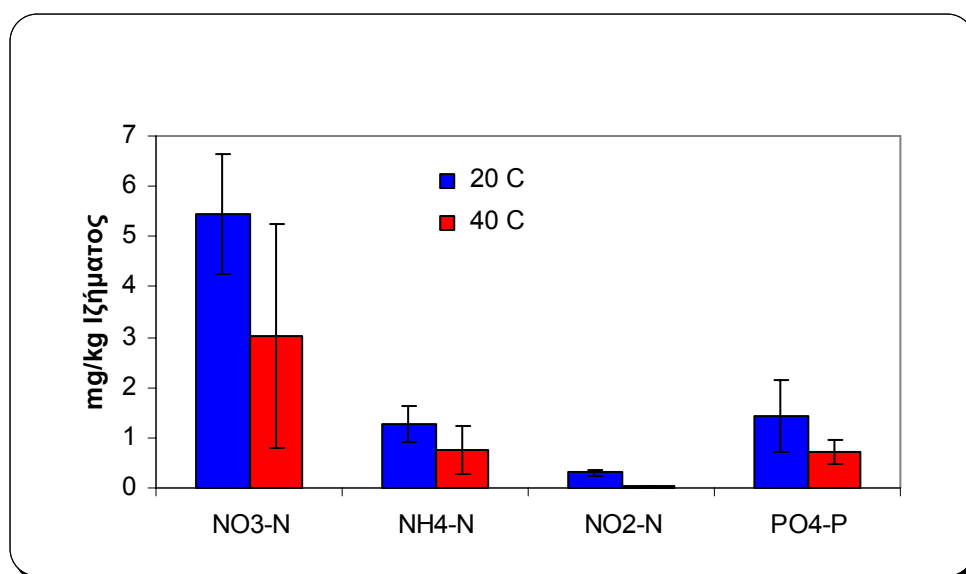
Σχήμα 7.3. Προσδιορισμός της ταχύτητας εκχύλισης $\text{NH}_4\text{-N}$ από τα Hot Spots στους 20°C (κινητικό πείραμα).

7.4 Πείραμα εκχύλισης ισορροπίας διαλείποντος έργου

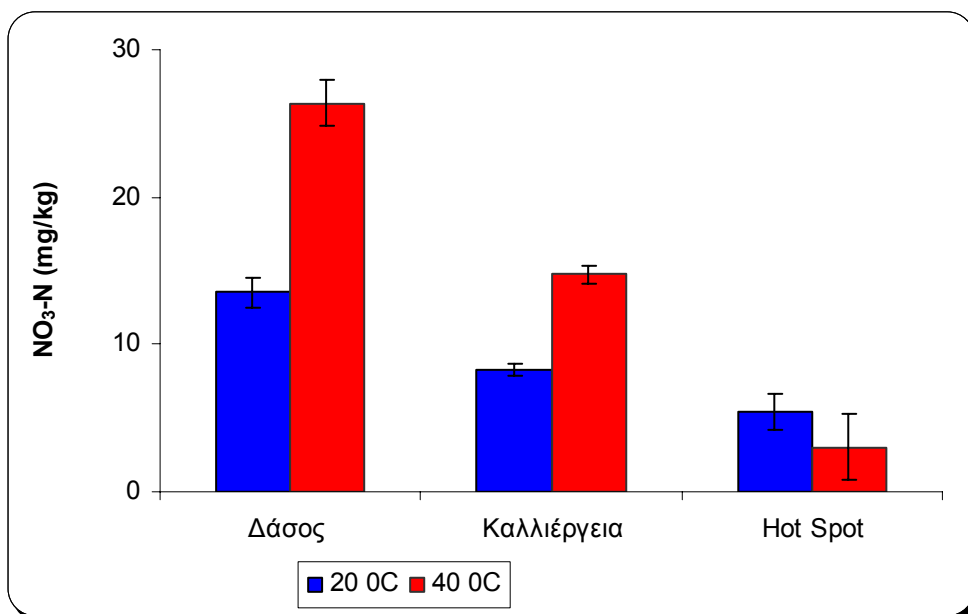
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισορροπίας εκχύλισης των ενώσεων του αζώτου και του φωσφόρου στους 20°C και στους 40°C . Στα Hot spots παρατηρήθηκαν μικρότερες συγκεντρώσεις εκχύλισης αζώτου και φωσφόρου στους 40°C σε σχέση με τους 20°C (Σχήμα 7.4), αλλά τα αποτελέσματα εμφάνισαν μεγάλη διακύμανση και συνεπώς, η τάση αυτή καθίσταται στατιστικά μη σημαντική. Η διακύμανση της συγκέντρωσης εκχύλισης του αζώτου και του φωσφόρου σε σχέση με τη θερμοκρασία δεν ήταν στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% με τη χρήση του ελέγχου χ^2 . Το ποσοστό του ανόργανου N(%) που εκχειρίστηκε, προσδιορίστηκε από τα πειράματα ισορροπίας ίσο με 3.0% στους 20°C και 2.6% στους 40°C , εκχύλιση λίγο υψηλότερη αλλά της ίδιας τάξης μεγέθους με την εκχύλιση N από εδάφη που είχαν προέλευση καθαρά από την αποσάθρωση και διάβρωση των παρακείμενων πετρωμάτων (mineral origin N - 0.13-1.62%) (Holloway et al., 2001).

Στα Σχήματα 7.5 μέχρι και 7.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης στους 20°C και στους 40°C των νιτρικών, των νιτρωδών, της αμμωνίας και των φωσφορικών των Hot Spots σε σύγκριση με τα εδάφη από το δάσος και την καλλιέργεια. Η διακύμανση της συγκέντρωσης εκχύλισης του αζώτου και του φωσφόρου από το δάσος και την καλλιέργεια σε σχέση με τη θερμοκρασία ήταν στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% με τη χρήση του ελέγχου χ^2 . Η ικανότητα εκχύλισης των Hot spots είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τα εδάφη από τις καλλιέργειες και το δάσος.

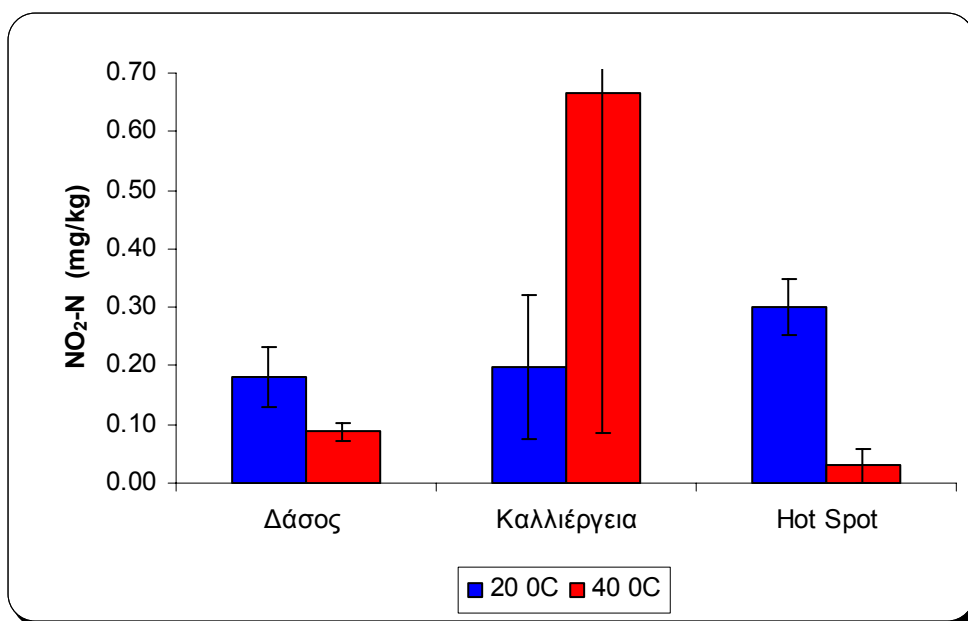
Γενικά, η ικανότητα των ιζημάτων να εκχυλίζουν άζωτο και φώσφορο είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τις διαλυτές συγκεντρώσεις των θρεπτικών στο νερό του ποταμού. Συνεπώς, τα ιζήματα του Κράθι έχουν την τάση να εμπλουτίζουν με θρεπτικά το νερό του ποταμού (μέσω της εκχύλισης), τα οποία καταλήγουν στον υπόγειο υδροφόρο.



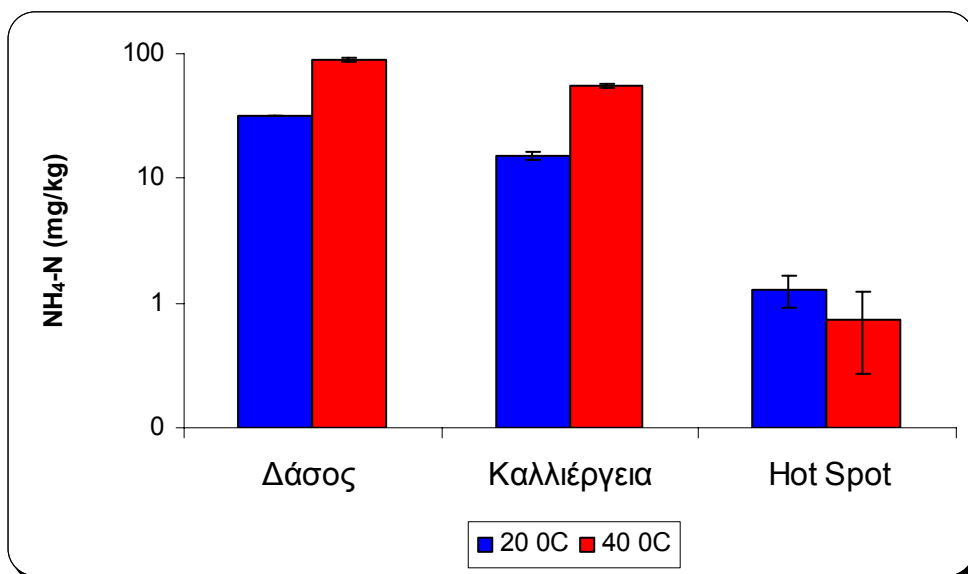
Σχήμα 7.4. Εκχύλιση αζώτου και φωσφόρου από τα Hot Spots στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).



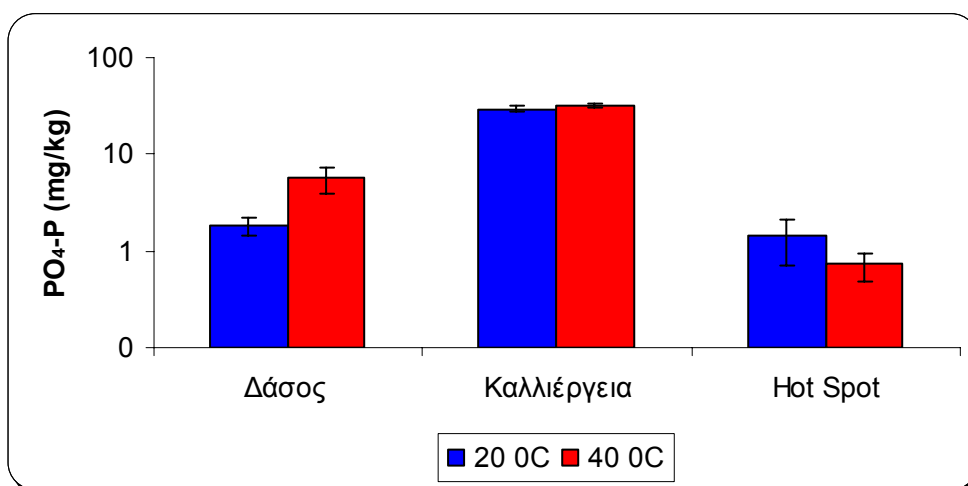
Σχήμα 7.5. Εκχύλιση Νιτρικού-N από τα ιζήματα και τα εδάφη στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).



Σχήμα 7.6. Εκχύλιση Νιτρώδους-N από τα ιζήματα και τα εδάφη στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).



Σχήμα 7.7. Εκχύλιση Αμμωνιακού-N από τα ιζήματα και τα εδάφη στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).

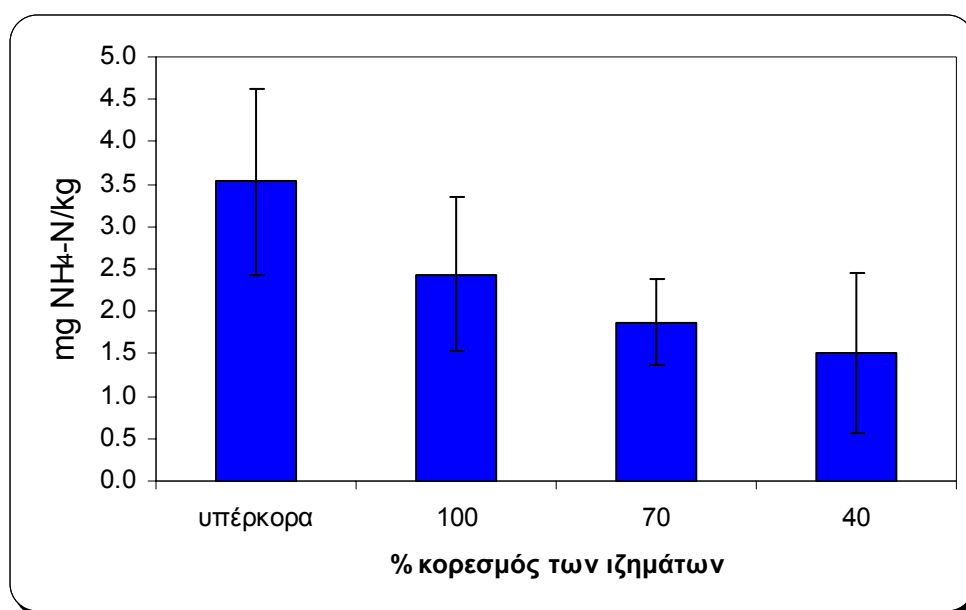


Σχήμα 7.8. Εκχύλιση Φωσφορικού-P από τα ιζήματα και τα εδάφη στους 20°C και στους 40°C (πείραμα ισορροπίας).

7.5 Πείραμα προσδιορισμού της ικανότητας ανοργανοποίησης διαλείποντος έργου

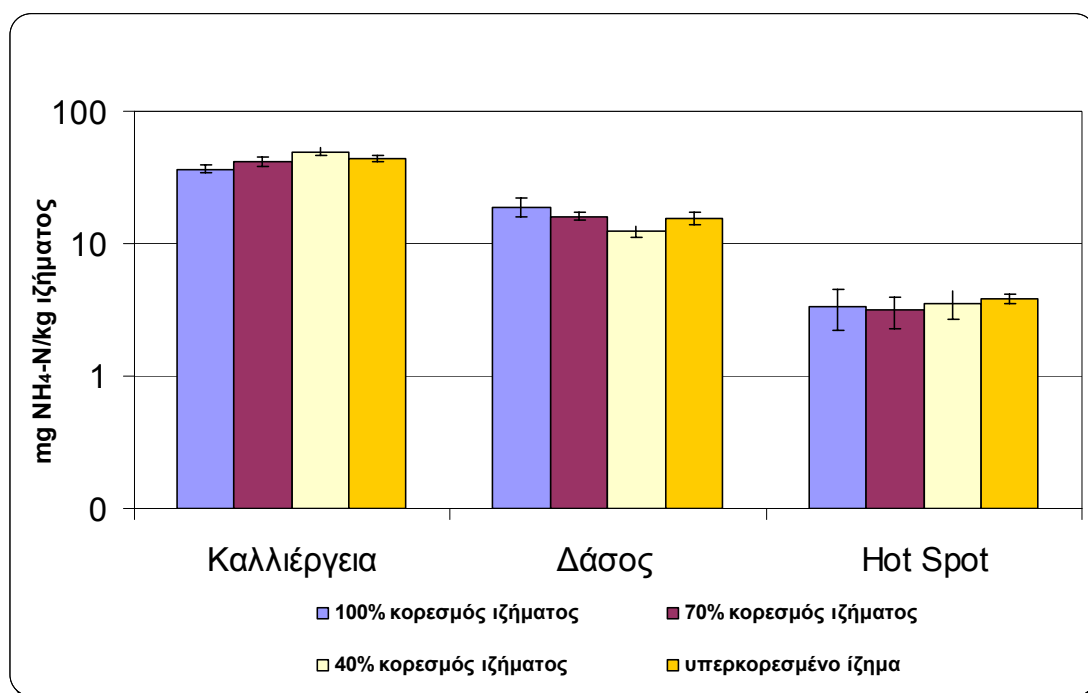
Η ικανότητα ανοργανοποίησης των ιζημάτων του Κράθι που συλλέχθηκαν από την περιοχή μελέτης απεικονίζονται στο Σχήμα 7.9. Η ικανότητα ανοργανοποίησης κυμαίνεται από 3.5 mg NH₄-N Kg⁻¹ για ιζήματα που βρίσκονται σε υπερκορεσμένη

κατάσταση μέχρι $1.5 \text{ mg NH}_4\text{-N Kg}^{-1}$ για ιζημάτα που έχουν ποσοστό υγρασίας 40%. Με την αύξηση του ποσοστού της περιεχόμενης υγρασίας αυξάνεται και η ικανότητα ανοργανοποίησης των ιζημάτων. Ποσοστό 1.5% του αρχικά περιεχόμενου ολικού αζώτου μετατράπηκε σε ανόργανο μέσω της διεργασίας της ανοργανοποίησης, ενώ το ποσοστό μειώνεται στο 0.65%, όταν το ποσοστό υγρασίας μειώθηκε στο 40%. Η ικανότητα ανοργανοποίησης του φωσφόρου των ιζημάτων ήταν πάρα πολύ μικρή και στα όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει μια τάση αύξησης της ικανότητας ανοργανοποίησης με την αύξηση του ποσοστού κορεσμού, αλλά η μεγάλη διακύμανση των αποτελεσμάτων καθιστούν αυτή την τάση στατιστικά μη σημαντική. Η ικανότητα ανοργανοποίησης των ιζημάτων του Κράθι δεν παρουσιάζει κάποια στατιστική απόκλιση σε σχέση με το περιεχόμενο ποσοστό σε υγρασία χρησιμοποιώντας τον έλεγχο χ^2 σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Η ικανότητα ανοργανοποίησης των ιζημάτων ήταν μια τάξη μεγέθους μικρότερη από τις τιμές που βρέθηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία (Nikolaidis et al., 1999, Knoepp and Swank, 1998, De Neve and Hofman, 2002) και τις τιμές ανοργανοποίησης σε εδάφη από δασική έκταση ($85.34 \pm 1.25 \text{ mg NH}_4\text{-N Kg}^{-1}$) και αγροτική έκταση ($53.95 \pm 0.75 \text{ mg NH}_4\text{-N Kg}^{-1}$) (Σχήμα 7.10) της λεκάνης απορροής του Κράθι. Αυτές οι παρατηρήσεις υποδεικνύουν ότι η ταχύτητα ανοργανοποίησης των ιζημάτων βρίσκεται στο κατώτερο όριο των τιμών σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία.



Σχήμα 7.9. Προσδιορισμός της ικανότητας ανοργανοποίησης των Hot Spots υπό διαφορετικές συνθήκες υγρασίας (πείραμα ισορροπίας).

Κινητικά πειράματα για τον προσδιορισμό της ταχύτητας ανοργανοποίησης δεν έγιναν. Η ταχύτητα ανοργανοποίησης του οργανικού αζώτου υπολογίστηκε από βιβλιογραφικά δεδομένα (Nikolaidis et al., 1999, Knoepp and Swank, 1998, De Neve and Hofman, 2002). Επιλέχτηκε η τιμή 0.005 d^{-1} , γιατί βρίσκεται στο κάτω όριο των ταχυτήτων ανοργανοποίησης που έχουν δημοσιευθεί στη διεθνή βιβλιογραφία και αφορά ιζήματα που έχουν το ίδιο ποσοστό οργανικής ύλης και ολικού αζώτου με τα ιζήματα του Κράθι.



Σχήμα 7.10. Προσδιορισμός της ικανότητας ανοργανοποίησης των εδαφών από καλλιέργεια και από δάσος και των ιζημάτων Hot Spots υπό διαφορετικές συνθήκες υγρασίας (πείραμα ισορροπίας).

7.6 Κινητικό πείραμα προσδιορισμού της προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα

Διεξήχθησαν κινητικά πειράματα προσρόφησης του φωσφόρου στα ιζήματα του Κράθι για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας προσρόφησης. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στους 10°C , 20°C και 40°C σε pH 6.5. Ο συντελεστής υπολογίστηκε σε 0.13 d^{-1} στους 10°C (Σχήμα 7.11), 0.27 d^{-1} στους 20°C (Σχήμα 7.12) και 0.51 d^{-1} στους 40°C (Σχήμα 7.13). Ο συντελεστής προσδιορισμού, R^2 , στις διαδικασίες βέλτιστης

προσαρμογής που έγιναν για τον προσδιορισμό του συντελεστή της ταχύτητας προσρόφησης, στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, κυμάνθηκε από 0.82 μέχρι 0.97.

Οι ταχύτητες των αντιδράσεων αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η σχέση ανάμεσα στη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (ή κινητικής σταθεράς) και της θερμοκρασίας δίνεται από την γνωστή εξίσωση του Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.4)$$

όπου k_0 είναι μία σταθερά (frequency factor) που είναι χαρακτηριστική της αντίδρασης, E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (J mol^{-1} ή cal mol^{-1}), T είναι η απόλυτη θερμοκρασία ($^{\circ}\text{K}$) και R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ή $1,987 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται από διάγραμμα του $\ln k$ ως προς $1/T$, όπου ταυτίζεται με την κλίση της ευθείας γραμμής. Σε πολλές περιπτώσεις, είναι επιθυμητό να υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας από μία γνωστή θερμοκρασία ή θερμοκρασία αναφοράς σε μία άλλη. Στην περίπτωση αυτή, η Εξίσωση του Arrhenius (7.4) μπορεί να γραφεί:

$$\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \exp\left(\frac{E}{RT_2} - \frac{E}{RT_1}\right) \quad (7.5)$$

Στη συνέχεια:

$$K_{T_1} = K_{T_2} \exp\left(\frac{E}{RT_1 T_2} (T_1 - T_2)\right) \quad (7.6)$$

Για θερμοκρασίες από $0-40^{\circ}\text{C}$ ο συντελεστής $\frac{E}{RT_1 T_2}$ μπορεί να θεωρηθεί σταθερός, οπότε προκύπτει η απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης

$$K_{T_1} = K_{T_2} \Theta^{(T_1 - T_2)} \quad (7.7)$$

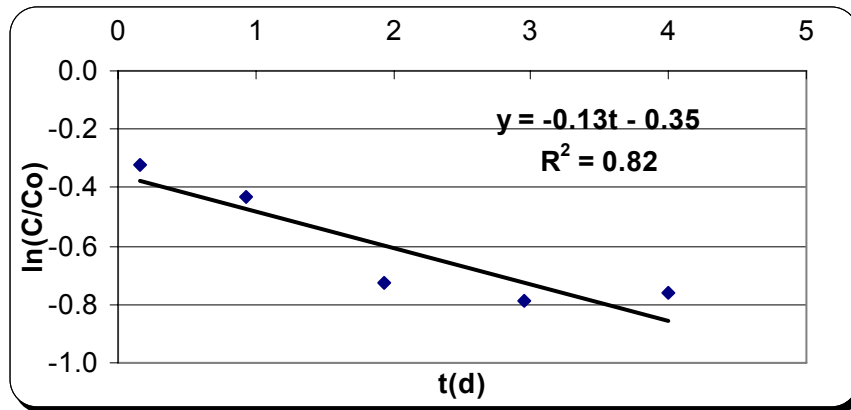
ή

$$K_T = K_{20} \Theta^{(T-20)} \quad (7.8)$$

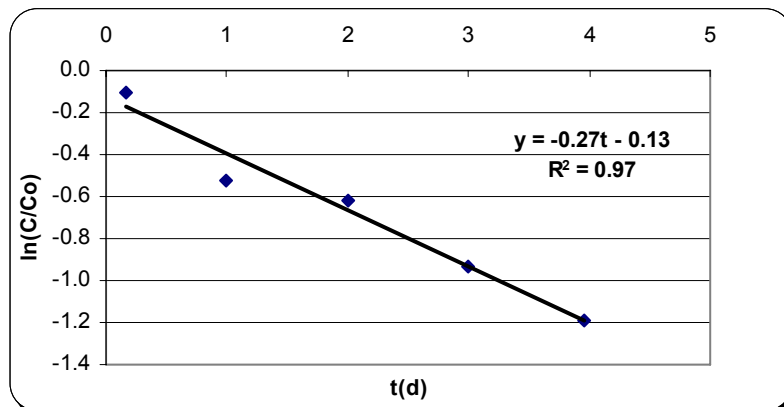
Όπου,

Θ είναι ένας συντελεστής σταθεράς της θερμοκρασίας μεγαλύτερος από τη μονάδα, που συνήθως κυμαίνεται από 1.0 έως 1.1 και K_{20} είναι η σταθερά ταχύτητας στη θερμοκρασία αναφοράς των 20°C . Η επίδραση της θερμοκρασίας στον συντελεστή

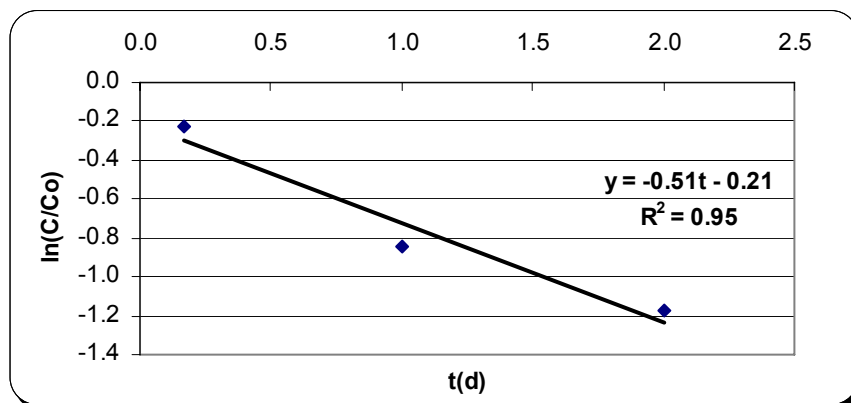
της ταχύτητας προσρόφησης υπολογίστηκε ίση με $\Theta = 1.07$ ($R^2 = 0.99$) (Σχήμα 7.14). Σημειώνεται ότι η ίδια τιμή για το Θ υπολογίστηκε και από τους Bowie et al. (1985). Δεν παρατηρήθηκε προσρόφηση των ανόργανων ενώσεων του αζώτου στα πειράματα προσρόφησης.



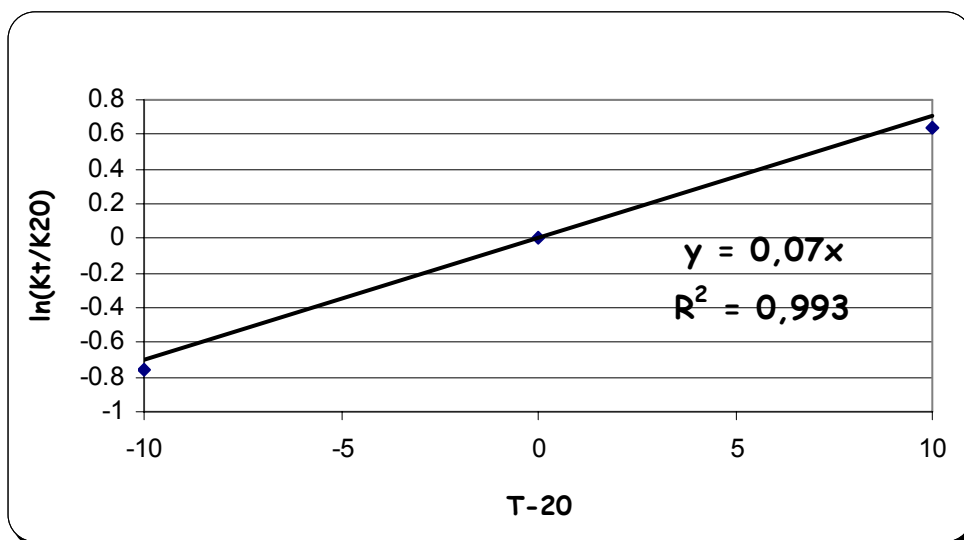
Σχήμα 7.11. Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στους 10°C.



Σχήμα 7.12. Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στους 20°C.



Σχήμα 7.13. Κινητικό πείραμα προσρόφησης φωσφορικών στους 40°C.



Σχήμα 7.14. Επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά προσρόφησης, Προσδιορισμός του Θ ($\Theta = \exp(0.07)$)

7.7 Πείραμα ισορροπίας προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα

Τα ιζήματα του Κράθι δεν παρουσίασαν κάποια τάση προσρόφησης των νιτρικών σε pH 8. Τα νιτρικά σε αυτές τις τιμές του pH εμφανίζουν από πολύ μικρή μέχρι και μηδαμινή τάση για προσρόφηση. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας στους 20°C έδειξαν ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις του P, η ισόθερμη ήταν γραμμική και ο συντελεστής κατανομής K_d (partition coefficient) παίρνει τιμές από 27.1 – 41.0 ml g⁻¹ σε pH 6.5 - 8.5 (Σχήμα 7.15). Στους 40°C, το K_d λαμβάνει τιμές από 52.6 μέχρι 104.6 ml g⁻¹ στο ίδιο διάστημα του pH (Σχήμα 7.16). Αναλυτικά, ο προσδιορισμός των συντελεστών κατανομής απεικονίζεται στα Σχήματα 7.16, 7.17 και 7.18. Δεν παρατηρήθηκε προσρόφηση φωσφόρου από τα ιζήματα, όταν η συγκέντρωσή του στο διάλυμα ήταν κάτω από 0.1 mg L⁻¹ PO₄-P. Η τιμή αυτή είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του P (EPC₀) και είναι η συγκέντρωση κάτω από την οποία δεν παρατηρείται προσρόφηση (Smith et al., 2005). Από τα πειράματα προσρόφησης προέκυψε ότι τα ιζήματα του Κράθι έχουν μεγάλη ικανότητα να προσροφούν φώσφορο. Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα πάνω στην επιφάνεια του ανθρακικού ασβεστίου που περιέχεται στα ιζήματα, πάνω στην επιφάνεια του σιδήρου και των οξειδίων του αργιλίου. Επειδή η συγκέντρωση των φωσφορικών στο νερό του Κράθι

είναι μικρότερη από τη συγκέντρωση ισορροπίας του P, η διεργασία καθίσταται ουσιαστικά ανενεργή.

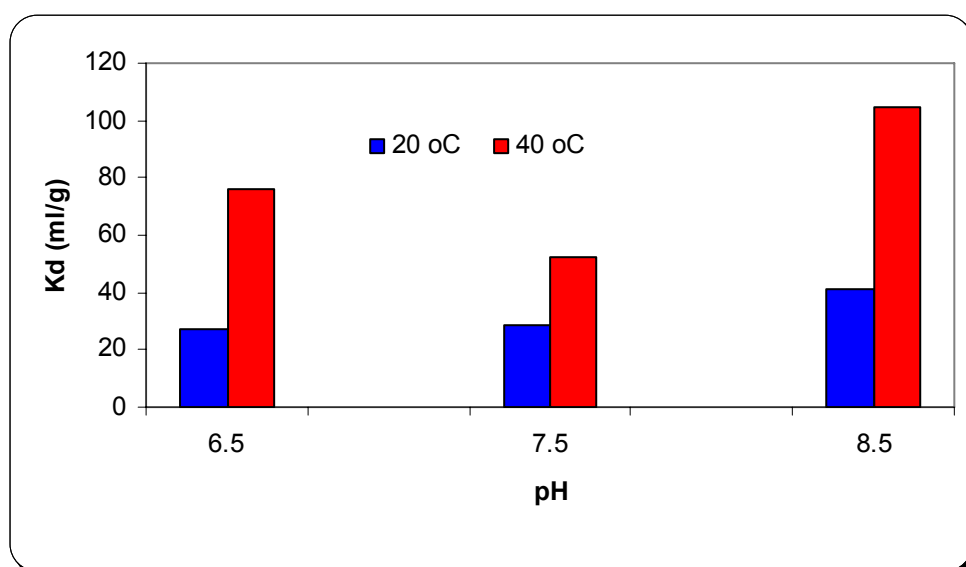
Επίσης η συγκέντρωση EPC_o μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με τη σχέση:

$$EPC_o = 0.0000577[\text{Clay} + \text{Silt}] + 0.0763 \quad (7.9)$$

Όπου,

[Clay+Silt] είναι το ποσοστό του αθροίσματος της αργίλου και της ιλύος του ιζήματος και είναι ίσο με 22.7%.

Από την Εξίσωση (7.9) προκύπτει η τιμή 0.1 mg/l $PO_4\text{-P}$, δηλαδή ίδια με αυτή που υπολογίστηκε και από τις εργαστηριακές μελέτες.



Σχήμα 7.15. Γραμμικός συντελεστής κατανομής (K_d) του $PO_4\text{-P}$ για διαφορετικά pH και θερμοκρασίες.

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης του Langmuir δίνεται από τη σχέση:

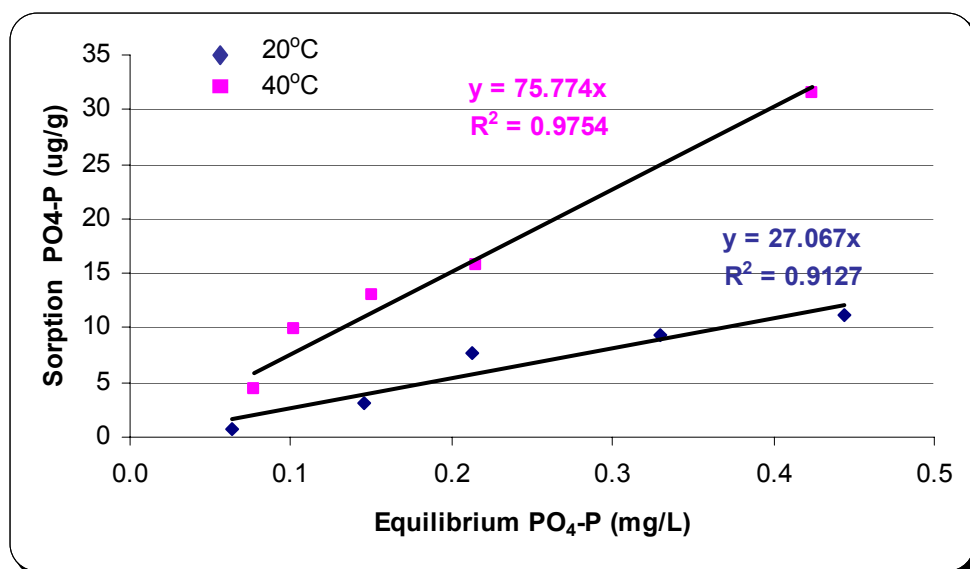
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (7.10)$$

$$\text{ή} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (7.11)$$

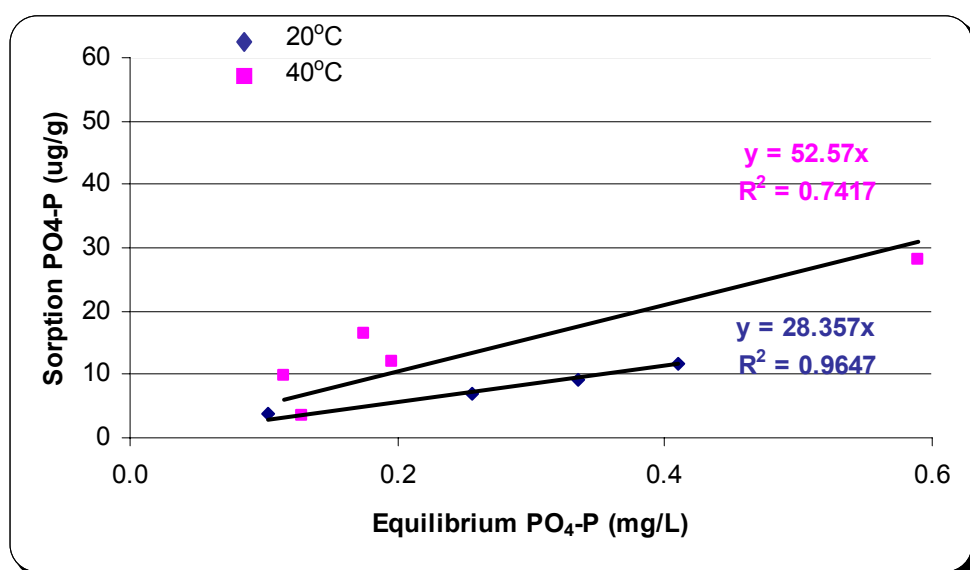
όπου,

C_e η συγκέντρωση του διαλυτού φωσφόρου (mg L^{-1}), q_e η συγκέντρωση του προσροφημένου φωσφόρου ανά μονάδα μάζης προσροφητή (mg g^{-1}), q_{\max} η μέγιστη τιμή της προσρόφησης (mg g^{-1}) και b η σταθερά που συσχετίζεται με την ενέργεια

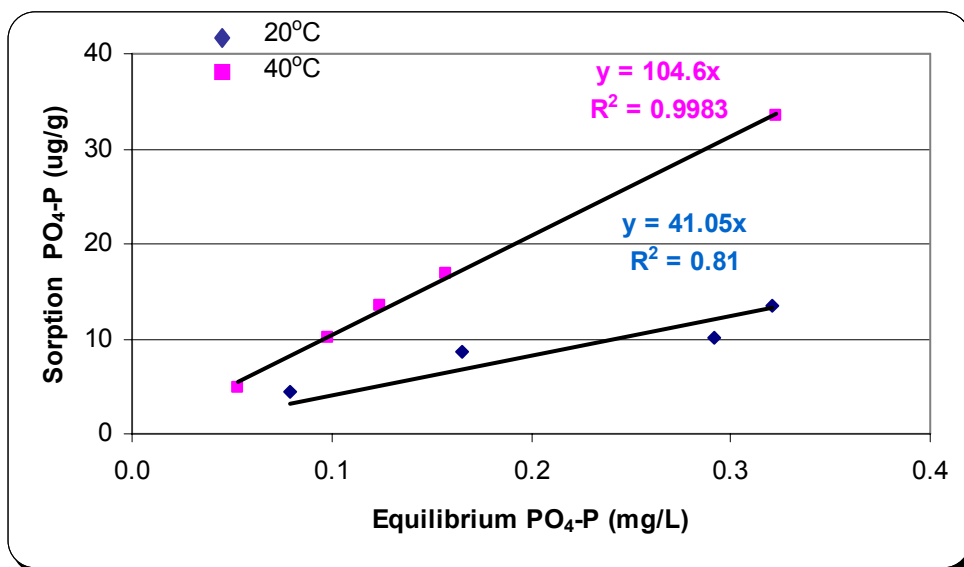
προσρόφησης (L mg^{-1}) (αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης).



Σχήμα 7.16. Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης P σε pH 6.5 και θερμοκρασίες 20°C και 40°C.



Σχήμα 7.17. Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης P σε pH 7.5 και θερμοκρασίες 20°C και 40°C.



Σχήμα 7.18. Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης P σε pH 8.5 και θερμοκρασίες 20°C και 40°C.

Ο προσδιορισμός των q_{\max} και b γίνεται από την γραφική παράσταση του C_e στον άξονα των τετμημένων και του C_e/q_e στον άξονα των τεταγμένων.

Επίσης, η γραμμική μορφή της εξίσωσης του Freundlich δίνεται από τη σχέση:

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7.12)$$

Όπου,

K είναι η σταθερά της προσροφητικής ικανότητας του εδάφους (ml g^{-1}) και n ο συντελεστής της προσρόφησης (αδιάστατος).

Στον Πίνακα 7.1 δίνονται οι τιμές των συντελεστών των ισοθέρμων του Langmuir και του Freundlich σε τρεις τιμές του pH και σε 2 θερμοκρασίες, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση των εργαστηριακών πειραμάτων. Παρατηρείται, ότι και οι δύο ισόθερμες προσομοιάζουν αρκετά καλά τα πειραματικά αποτελέσματα ($R^2 > 0.9$).

Πίνακας 7.1. Συντελεστές ισοθέρμων Langmuir και Freundlich

Ισόθερμος	Συντελεστές	pH		
		6.5	7.5	8.5
20°C				
Langmuir	q _{max} (mg g ⁻¹)	0.08	0.04	0.05
	b (L mg ⁻¹)	0.41	0.79	1.06
Freundlich	k (ml g ⁻¹)	29.2	55.8	44.0
	n	0.79	1.64	1.67
40°C				
Langmuir	q _{max} (mg g ⁻¹)	0.03	0.05	0.07
	b (L mg ⁻¹)	5.16	2.08	2.05
Freundlich	k (ml g ⁻¹)	24.8	32.3	19.4
	n	1.83	2.11	1.41

7.8 Ισοζύγιο μάζας για τον όγκο ελέγχου ιζήματος και συμπεράσματα

Από τις μετρήσεις στο πεδίο και τη μελέτη των διεργασιών στο εργαστήριο προέκυψε ότι τα ποτάμια διαλείπουσας ροής παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση χωρικά και χρονικά. Η πλημμυρική επιφάνεια στην περιοχή μελέτης μεταβλήθηκε στο χρονικό διάστημα μελέτης από 20-100%. Επίσης, η παροχή του Κράθης σε ετήσια βάση παρουσίασε διακύμανση από 0.05 μέχρι 13 m³s⁻¹. Στην κοίτη του ποταμού αποτίθενται ιζήματα και δημιουργούνται τα Hot Spots, τα οποία οδηγούνται στη θάλασσα μεταφέροντας σημαντικά φορτία θρεπτικών. Επιπλέον, οι απώλειες λόγω διήθησης οδηγούν σε σημαντική μείωση της παροχής του ποταμού κατά την περίοδο της ξηρασίας. Για να ποσοτικοποιηθεί κατά πόσο το υπόγειο νερό εμπλουτίζεται με θρεπτικά λόγω της διήθησης (transmission losses) του νερού του ποταμού (που έχει εμπλουτιστεί με θρεπτικά από την εκχύλισή τους από τα ιζήματα) έλαβε χώρα η ακόλουθη ανάλυση. Θεωρούμε έναν όγκο ελέγχου ιζήματος 1 m³ (1m x1m x 1m) με πορώδες $\varepsilon = 0.27$ και ποσοστό ενεργού λεπτόκοκκου ιζήματος (hot spots) $f = 30\%$ του ολικού όγκου των στερεών. Ο χρόνος παραμονής του νερού στον θεωρούμενο

όγκο ελέγχου υπολογίστηκεσε $\tau = 9$ hours ή 0.375 days με βάση την ταχύτητα διήθησης που μετρήθηκε στο πεδίο 0.11 m h^{-1} . Στο Σχήμα 7.19 απεικονίζονται οι πυκνότητες ροής της αμμωνίας και του αζώτου στα ιζήματα. Το ισοζύγιο μάζας της αμμωνίας και των νιτρικών μπορεί να γραφτεί:

$$\frac{dC_{NH_4}}{dt} = \frac{C_{in,NH_4}}{\tau} - \frac{C_{NH_4}}{\tau} + F_{MIN} + F_{NH_4,Release} - F_{NH_4,Nitrification} \quad (7.13)$$

$$\frac{dC_{NO_3}}{dt} = \frac{C_{in,NO_3}}{\tau} - \frac{C_{NO_3}}{\tau} + F_{NH_4,Nitrification} + F_{NO_3-Release} \quad (7.14)$$

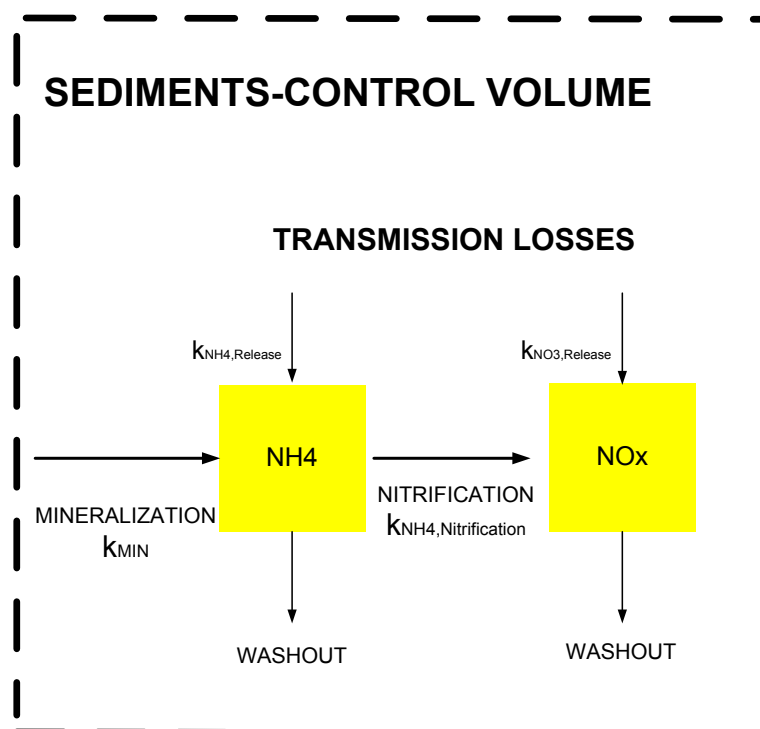
Όπου,

C_{in,NH_4} και C_{in,NO_3} είναι η μέση συγκέντρωση του αμμωνιακού-N και νιτρικού-N του ποταμού που εισέρχεται στα ιζήματα του όγκου ελέγχου λόγω των transmission losses, C_{NH_4} και C_{NO_3} είναι η συγκέντρωση του αμμωνιακού-N και νιτρικού-N που εξέρχεται από τον όγκο ελέγχου, F_{MIN} είναι η πυκνότητα ροής της ανοργανοποίησης (η μετατροπή του οργανικού N του ιζήματος σε αμμωνιακό-N) και ισούται με $k_{min} \cdot N_{org}$, $F_{NH_4,Release}$ είναι το flux της αμμωνίας που εκχυλίζεται από το ίζημα και ισούται με $k_{NH_4,Release} \cdot N_{NH_4}$, $F_{NH_4,Nitrification}$ είναι η πυκνότητα ροής της νιτροποίησης (μετατροπή της διαλυτής αμμωνίας σε νιτρικά) και ισούται με $K_{NITR} \cdot C_{NH_4}$, και $F_{NO_3,Release}$ είναι η πυκνότητα ροής της εκχύλισης των νιτρικών από τα ιζήματα και ισούται με $k_{NO_3,Release} \cdot N_{NO_3}$. Οι σταθερές ταχύτητας k_{min} , $k_{NH_4,release}$, $k_{NO_3,release}$ και K_{NITR} είναι πρώτης τάξης (d^{-1}). N_{org} , N_{NH_4} και N_{NO_3} είναι οι αντιδρώσες συγκεντρώσεις των οργανικών, της αμμωνίας και των νιτρικών στα ιζήματα αντίστοιχα. Όλες οι συγκεντρώσεις είναι σε mg N ανά m^3 νερού.

Ο θεωρούμενος όγκος ελέγχου 1 m^3 περιέχει $\frac{V(1-\varepsilon) \cdot f \cdot \rho_d}{\varepsilon} = 1136 \text{ Kg}$

λεπτόκοκκων ιζημάτων ανά m^3 νερού, όπου ρ_d είναι η πυκνότητα των ιζημάτων, ε είναι το πορώδες και f το (%) ποσοστό του ενεργού λεπτόκοκκου ιζήματος. N_{org} είναι η ενεργή αντιδρώσα συγκέντρωση του οργανικού-N του ιζήματος και μπορεί να υπολογιστεί από την ικανότητα ανοργανοποίησης ($2.5 \text{ mg Kg}^{-1} \cdot 1136 \text{ Kg m}^{-3} = 2840 \text{ mg m}^{-3}$). Παρόμοια η συγκέντρωση του αμμωνιακού-N και νιτρικού-N, που εκχυλίζεται από τα ιζήματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του αμμωνίας των ιζημάτων που αντιδρά, N_{NH_4} ($1.28 \text{ mg Kg}^{-1} \cdot 1136 \text{ Kg m}^{-3} = 1453.6 \text{ mg m}^{-3}$) και του N_{NO_3} ($5.45 \text{ mg Kg}^{-1} \cdot 1136 \text{ Kg m}^{-3} = 6189 \text{ mg m}^{-3}$). Οι σταθερές των ταχυτήτων των αντιδράσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2. Στον Πίνακα 7.3

δίνονται οι ταχύτητες των αντιδράσεων, οι συγκεντρώσεις των ενώσεων και οι πυκνότητες ροής (rates) της αμμωνίας και των νιτρικών.



Σχήμα 7.19. Όγκος ελέγχου ιζήματος για τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας του αζώτου.

Πίνακας 7.2. Σταθερές ταχύτητας βιογεωχημικών αντιδράσεων In-stream (στους 20°C) στα ιζήματα του Κράθι

Σταθερά, μονάδα	NO ₃ -N	NH ₄ -N	PO ₄ -P
Σταθερά εκχύλισης, d ⁻¹	0.4	0.65	
Σταθερά προσρόφησης, d ⁻¹			0.27
Επίδραση θερμοκρασίας Θ			1.07
Σταθερά νιτροποίησης ⁸ , d ⁻¹	2		
Σταθερά ανοργανοποίησης ⁹ , d ⁻¹		0.005	

⁸ Bowie et al., 1985

⁹ Nikolaidis et al., 1999, Knoepp and Swank, 1998, De Neve and Hofman, 2002

Πίνακας 7.3. Ταχύτητες των αντιδράσεων, συγκεντρώσεις και πυκνότητες ροής (flux rates) στον όγκο ελέγχου.

Παράμετρος	Σταθερά αντίδρασης, d ⁻¹	Συγκέντρωση, mg m ⁻³	Average Flux, mg m ⁻³ d ⁻¹
$\frac{C_{in,NH_4}}{\tau}$	2.67	10	26.7
F _{MIN}	0.005	2838.4	14.2
F _{NH₄,Release}	0.6	1453.6	872.1
F _{NO₃-Release}	0.4	6189	2475.6
F _{NH₄,Nitrification}	0.2	10	20
$\frac{C_{in,NO_3}}{\tau}$	2.67	138	368.5

Σε μόνιμη κατάσταση (steady state) οι συγκεντρώσεις της αμμωνίας και των νιτρικών που εξέρχονται από τον όγκο ελέγχου υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$C_{ss,NH_4} = \left(\frac{C_{in,NH_4}}{\tau} + F_{MIN} + F_{NH_4,Release} - F_{NH_4,Nitrification} \right) \tau = 335 \mu g L^{-1} \quad (7.15)$$

και

$$C_{ss,NO_3} = \left(\frac{C_{in,NO_3}}{\tau} + F_{NH_4,Nitrification} + F_{NO_3,Release} \right) \tau = 1074 \mu g L^{-1} \quad (7.16)$$

Όπως φαίνεται από τις Εξισώσεις 7.15 και 7.16 γίνεται εμπλουτισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού-N κατά ένα συντελεστή 34 (335 mg m⁻³/10 mg m⁻³) και του νιτρικού-N κατά ένα συντελεστή 8 (1074 mg m⁻³/138 mg m⁻³). Η εκχύλιση του νιτρικού-N και του αμμωνιακού-N από τα ιζήματα είναι οι πιο σημαντικές διεργασίες, που ελέγχουν το βαθμό με τον οποίο αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών στο υπόγειο νερό. Αν θεωρήσουμε ότι η μέση τιμή των απωλειών λόγω διήθησης είναι 6900 m³ d⁻¹, όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 6.6.1, τότε η πυκνότητα ροής του νιτρικού-N και του αμμωνιακού-N προς το υπόγειο νερό θα είναι 7.4 kg d⁻¹ NO₃-N και 2.3 kg d⁻¹ NH₄-N αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές αντιστοιχούν στο 11% της

πυκνότητας ροής του διαλυτού αζώτου που εξέρχεται από τη λεκάνη προς τη θάλασσα.

Το ποσοστό της υγρασίας των ιζημάτων έχει καθοριστικό ρόλο στον κύκλο του αζώτου. Αύξηση της υγρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ικανότητας ανοργανοποίησης. Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε άμεση συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των Zaman and Chang (2004) και Knoepp and Swank (1998). Και στις δυο μελέτες παρατηρήθηκε μείωση της ικανότητας ανοργανοποίησης λόγω της μείωσης του περιεχομένου ποσοστού υγρασίας των εδαφών (pastures soils), όπως επίσης παρατηρήθηκε εποχιακή διακύμανση της ανοργανοποίησης λόγω της μεταβολής της υγρασίας του εδάφους. Συνεπώς, κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου το περιεχόμενο των ιζημάτων σε οργανικό άζωτο υφίσταται ανοργανοποίηση και η αμμωνία με τη σειρά της, είτε εκχυλίζεται προς το υπόγειο νερό, είτε μετατρέπεται σε νιτρώδη και ακολούθως σε νιτρικά. Ο σχηματισμός νιτρικών από τα νιτρώδη είναι μια πάρα πολύ γρήγορη διεργασία. Όταν τα ιζήματα είναι σχεδόν κορεσμένα ενισχύεται σημαντικά η απονιτροποίηση (λόγω χαμηλού αερισμού και μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση οξυγόνου στο ίζημα) και το αέριο N_2 είναι το κύριο προϊόν της απονιτροποίησης (D'Odorico et al., 2004). Συνεπώς, το περιεχόμενο σε νιτρικά των ιζημάτων, όταν το ποσοστά υγρασίας είναι υψηλά είτε εκχυλίζεται και εμπλουτίζει το υπόγειο νερό, είτε μετατρέπεται σε N_2O στην οξυγονωμένη ζώνη (oxidized zone) των ιζημάτων ($E_h=300$), ενώ όταν η υγρασία είναι υψηλότερη από 80% μετατρέπεται σε αέριο N_2 . Η μακροπρόθεσμη επίδραση της διακύμανσης της υγρασίας των ιζημάτων συνεπάγεται να καθίστανται τα ιζήματα όλο και πιο φτωχά σε νιτρικά (D'Odorico et al., 2004).

7.9 Πειράματα σε ιζήματα προερχόμενα από 4 διαφορετικά ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου

Για να ολοκληρωθεί ο στόχος που είναι ο προσδιορισμός και η κατανόηση της επίδρασης των κύκλων υγρασίας και ξηρασίας στις διεργασίες των ιζημάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεσοκλίμακας. Ελήφθησαν ιζήματα από 4 διαφορετικά ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου και συγκεκριμένα, από: α.

Κράθης-Krathis (Ελλάδα), β. Ταλιαμέντο-Tagliamento (Ελβετία-Ιταλία), γ. Μουλάργκια-Mulargia (Σαρδηνία), δ. Παρντιέλα-Pardiela (Πορτογαλία) και μελετήθηκαν οι κύριες διεργασίες. Συγκεκριμένα στο Πολυτεχνείο Κρήτης μελετήθηκε η ανοργανοποίηση, η εκχύλιση και η προσρόφηση ιζημάτων, στο EAWAG της Ελβετίας μελετήθηκε η αναπνοή (respiration), στο IRSA-CNR της Ιταλίας η παραγωγή άνθρακα (Bacterial Carbon production). Επίσης στα ιζήματα προσδιορίστηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), το pH, η μέγιστη ικανότητα συγκράτησης νερού, η οργανική ύλη και η κοκκομετρική κατανομή.

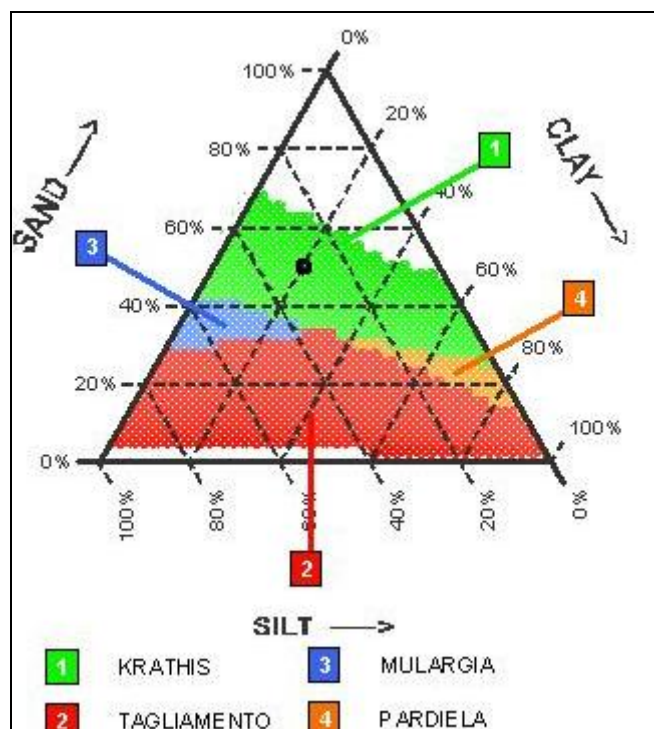
Κύρια χαρακτηριστικά των 4 ποταμών διαλείπουσας ροής: Τα ποτάμια αυτά βρίσκονται στη νότια Ευρώπη και κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι δεν εμφανίζουν ροή κατά τους θερινούς μήνες. Ο ποταμός Tagliamento έχει λεκάνη απορροής έκτασης 2600 km², το μήκος του κύριου κλάδου του είναι 172 km και εκβάλλει στην βόρεια Αδριατική θάλασσα. Θεωρείται ότι αποτελεί το τελευταίο ποτάμι της Μεσογείου, που δεν έχει δεχτεί ανθρώπινες παρεμβάσεις, που να επηρεάσουν σημαντικά τη μορφολογία και τη διαίτά του. Όσον αφορά στην υδρολογία του χαρακτηρίζεται από έντονες πλημμύρες με μεγάλες παροχές την άνοιξη και το φθινόπωρο. Οι πρώτης και δεύτερης τάξης κλάδοι του ποταμού είναι διαλείπουσας ροής και είναι ξηροί κατά τη διάρκεια χαμηλής ροής το χειμώνα και το καλοκαίρι (Tockner et al. 2003). Η δειγματοληψία έλαβε χώρα από μια νησίδα στο μέσο ενός τμήματος του κυρίου κλάδου του ποταμού. Ο ποταμός Mulargia, αποτελεί παρακλάδι του ποταμού Flumendosa και βρίσκεται στο νοτιο-ανατολικό τμήμα της Σαρδηνίας στην Ιταλία. Ο κύριος κλάδος έχει μήκος 18 km και η λεκάνη απορροής του καταλαμβάνει έκταση ίση με 70 km². Έχει διαλείπουσα ροή και είναι εντελώς ξηρός κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Η δειγματοληψία έλαβε χώρα στο τμήμα εκροής, ανάντη του ταμιευτήρα της Mulargia. Τέλος, ο ποταμός Pardiela (νοτιο-ανατολική Πορτογαλία) είναι ένας παραπόταμος διαλείπουσας ροής του μεγάλου ποταμού Guadiana και η λεκάνη απορροής του καλύπτει έκταση 510 km². Όπως και άλλα μικρά ποτάμια της ίδιας περιοχής κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού προκαλείται μια μετάβαση από συνθήκες συνεχούς ροής σε λιμνάζοντες (lotic to lentic conditions), γιατί η παροχή του ποταμού περιορίζεται σε μια σειρά από απομονωμένα μεταξύ τους μικρά λήμνια, απ'όπου συλλέχτηκαν τα δείγματα.

7.9.1 Χαρακτηρισμός των ιζημάτων

Το κλάσμα των ιζημάτων <2-mm αποτελείται κυρίως από άμμο (> 80%). Η άργιλος ήταν κάτω από 2% σε όλα τα ιζήματα. Η ιλύς ήταν 12.2% και 7.6% στον Tagliamento και τον Κράθη αντίστοιχα, ενώ στη Mulargia και την Pardiella ήταν μόνο 3.0% και 1.2% (Σχήμα 7.20). Τα ιζήματα από τον Tagliamento και τον Κράθη ταξινομήθηκαν σαν loamy sand, ενώ της Mulargia και της Pardiella σαν coarse sand. Οι φυσικοχημικές και μικροβιολογικές παράμετροι των ιζημάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 7.4. Τα ιζήματα της Pardiella διαφέρουν από τα άλλα λόγω του ότι έχουν το χαμηλότερο pH και αγωγιμότητα, ενώ τα ιζήματα από την Mulargia έχουν την πιο υψηλή αγωγιμότητα και απώλεια πύρωσης. Το πορώδες και των 4 ιζημάτων είναι παρόμοιο.

Πίνακας 7.4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων από τους 4 ποταμούς.

	Tagliamento	Krathis	Mulargia	Pardiella
pH	8.3	8.2	8.1	7.3
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	88.5	89.1	104.3	47.7
Ποκνότητα (kg/L)	1.24	1.38	1.32	1.32
Πορώδες (% w/w)	19.5	26.0	21.4	21.1
% AFDW	0.59 \pm 0.06	0.44 \pm 0.07	0.92 \pm 0.12	0.45 \pm 0.02
% C _{tot}	10.7	8.5	0.3	0.2
% C _{org}	0.48	0.40	0.21	0.19
% N _{tot}	0.06	0.02	0.04	0.06
% P _{tot}	0.01	0.015	0.036	0.015
% P _{org}	0.002	0.003	0.010	0.006



Σχήμα 7.20. Τριγωνικό Διάγραμμα κοκκομετρικής σύστασης 4 ιζημάτων (έγινε με το πρόγραμμα MIXTRI 2.0)

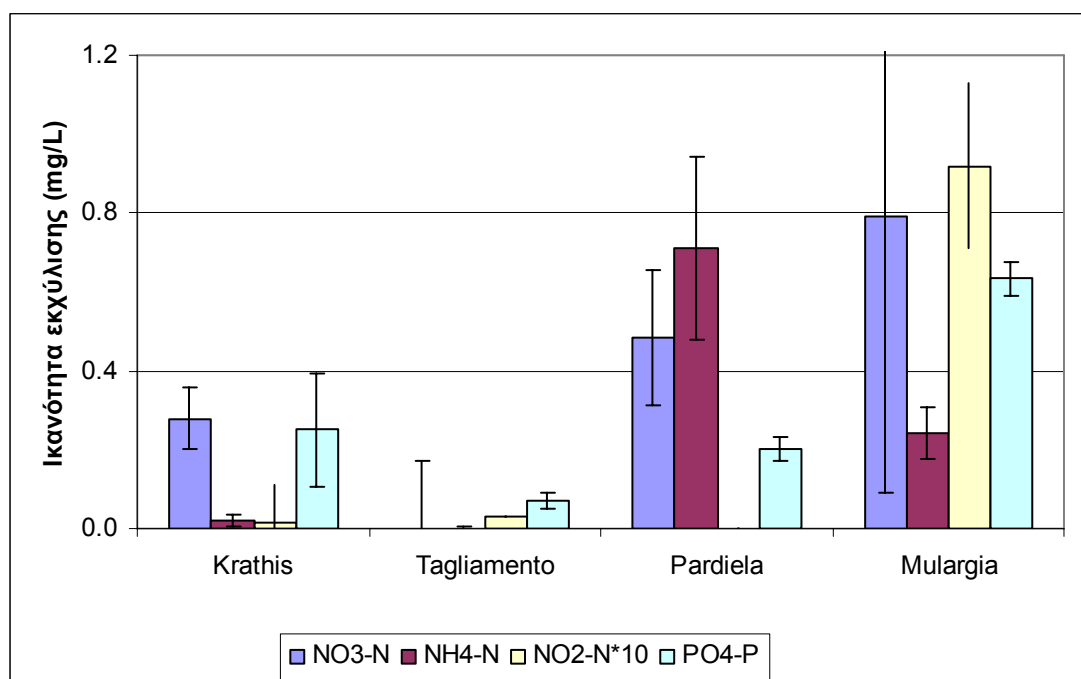
7.9.2 Αποτελέσματα εκχύλισης θρεπτικών από τα 4 ιζήματα

Η δειγματοληψία έλαβε χώρα από 3 διαφορετικούς οικοτόπους σε κάθε περιοχή μελέτης (reach):

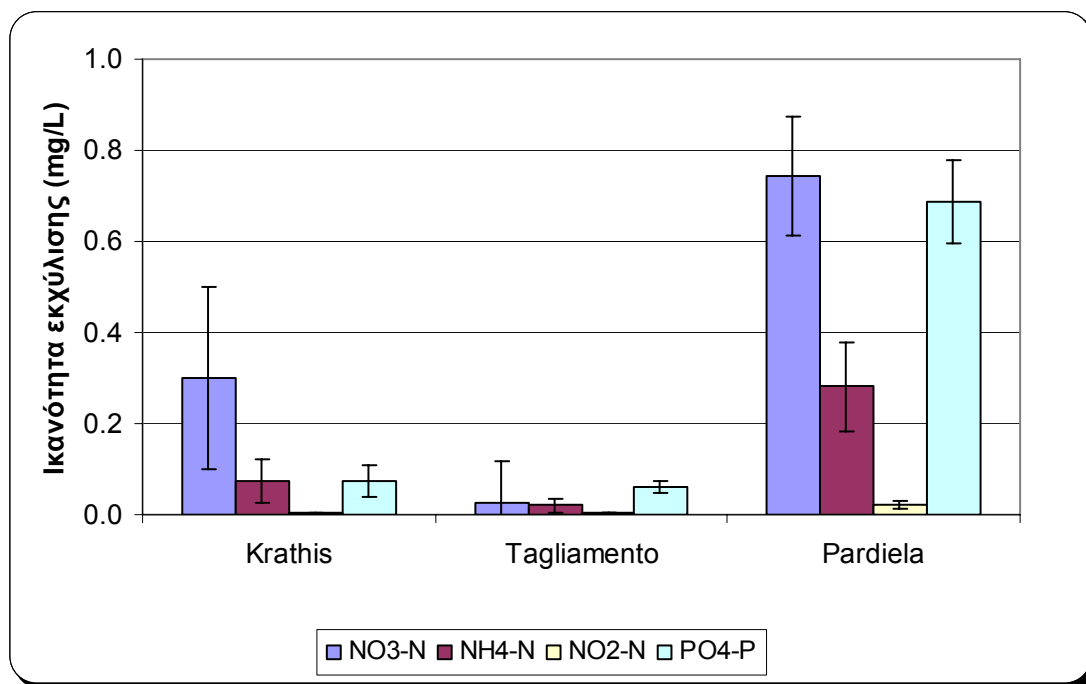
- (α) Στο ποτάμι (Main Channel – CM)
- (β) Στην άμμο (Sand - S)
- (γ) Στην όχθη (Riparian - R).

Τα πειράματα εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν μόνο στους 40°C, σε τριπλότυπα και στους τρεις οικοτόπους των τεσσάρων ιζημάτων. Στο ίζημα που προέρχεται από τη Mulargia υπήρχε μόνο ένας οικότοπος, αυτός από το ποτάμι. Όσον αφορά στα αποτελέσματα της εκχύλισης των θρεπτικών στον οικότοπο από το ποτάμι, μεγαλύτερη ικανότητα εκχύλισης παρατηρήθηκε στα ιζήματα προερχόμενα από την Pardiela και τη Mulargia, σε σχέση με τα ιζήματα του Κράθης και του Tagliamento (Σχήμα 7.21). Παρόμοια αποτελέσματα έδωσε και η εκχύλιση από το ίζημα που είναι άμμος (Σχήμα 7.22). Αντίθετα αυξημένες ήταν οι συγκεντρώσεις εκχύλισης στα

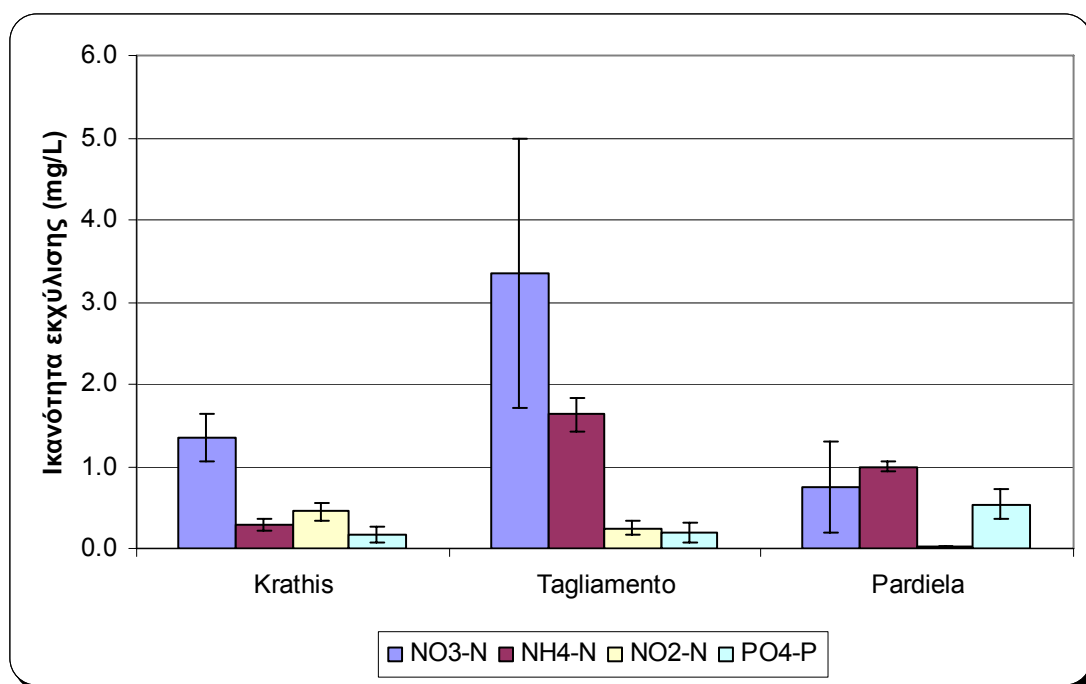
ιζήματα της όχθης (Σχήμα 7.23). Από τη σύγκριση των 3 οικοτόπων είναι προφανές ότι η εκχύλιση είναι μια διεργασία, που παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην οικολογία του ποταμού και επιβεβαιώνει τη μεγάλη εναλλαγή που λαμβάνει χώρα σε όμορα τμήματα της ίδιας περιοχής. Για παράδειγμα, στο ίζημα του Κράθη προέκυψε ότι η εκχύλιση από τον οικοτόπο της όχθης έχει κατά 5 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου, 15 φορές αμμωνιακού αζώτου και 32 φορές νιτρώδους αζώτου σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις εκχύλισης από το ποτάμι.



Σχήμα 7.21. Εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα προερχόμενα από το ποτάμι (CM) στους 40°C



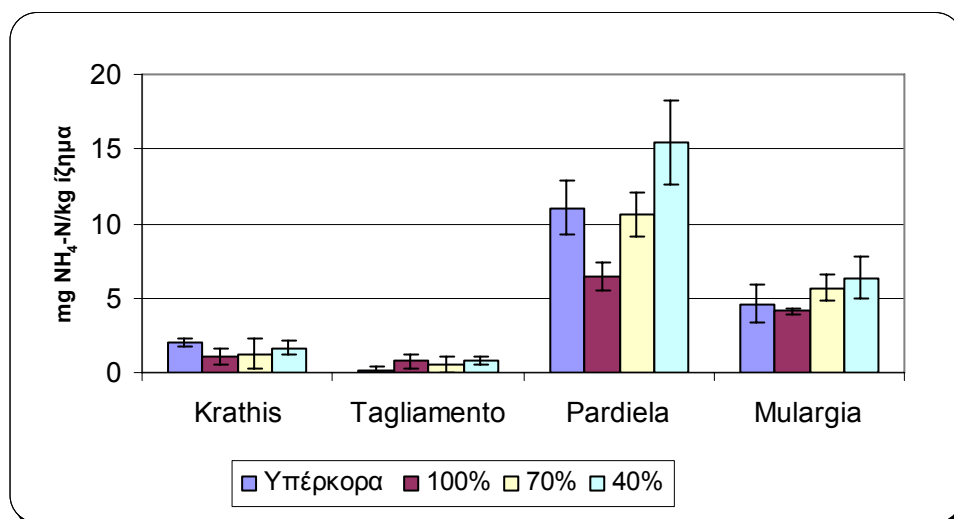
Σχήμα 7.22. Εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα άμμου στους 40°C



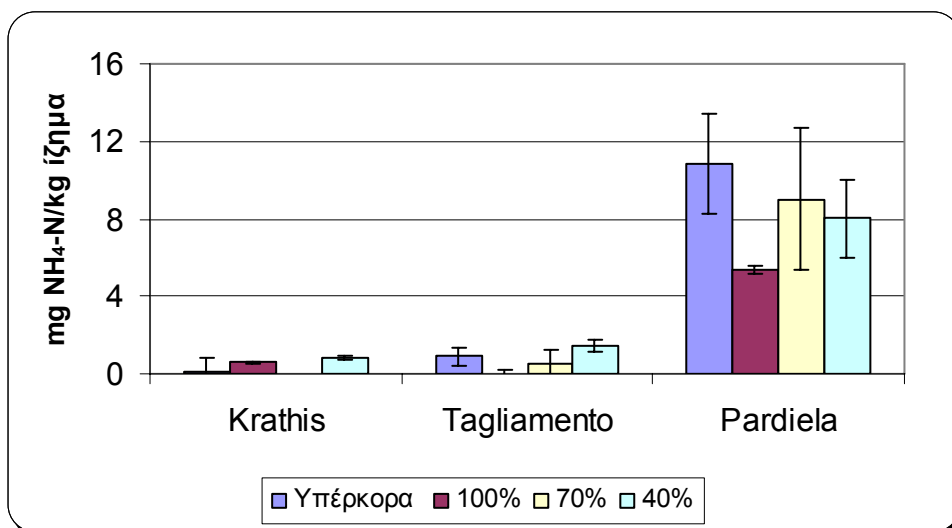
Σχήμα 7.23. Εκχύλιση θρεπτικών από τα ιζήματα προερχόμενα από την όχθη (R) στους 40°C

7.9.3 Αποτελέσματα ανοργανοποίησης στα 4 ιζήματα

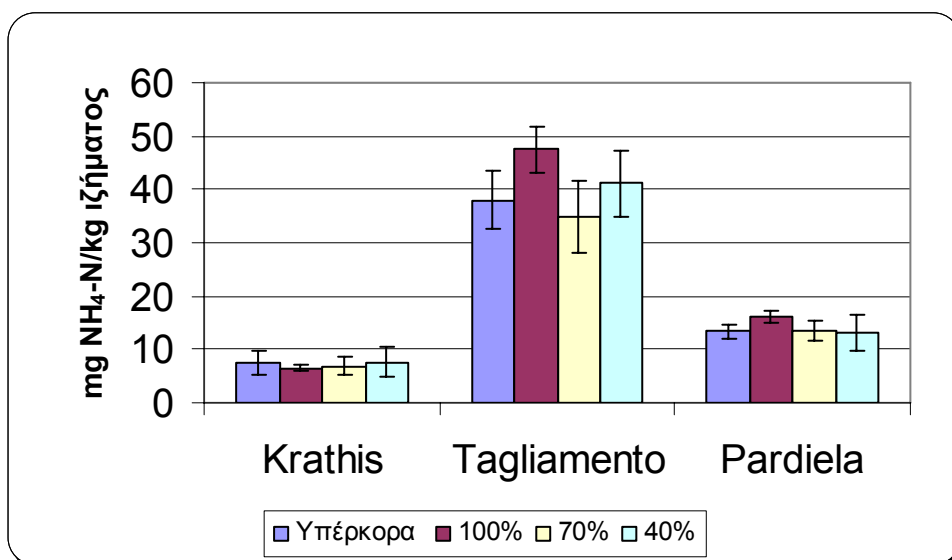
Η συγκέντρωση του οργανικού αζώτου σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή αποτελεί ένα βασικό συστατικό των εκροών των θρεπτικών από τη λεκάνη απορροής των ποταμών της Μεσογείου. Ενώ το ποσοστό του οργανικού σε σχέση με το ολικό άζωτο στα ποτάμια της βόρειας Ευρώπης είναι περίπου 10%, στη Μεσόγειο κυμαίνεται μεταξύ 30-60%. Συγκεκριμένα, ο λόγος του διαλυτού οργανικού προς το ολικό για τον Κράθη ποταμό είναι 43% για το άζωτο και 79% για το φώσφορο. Το ποσοστό των ιζημάτων που είναι οργανικό είναι σημαντικό και μελετήθηκε ως προς την ικανότητα ανοργανοποίησης. Όσον αφορά στην επίδραση του ποσοστού κορεσμού των ιζημάτων τα ιζήματα και από τους 3 οικοτόπους εμφάνισαν διακύμανση της ικανότητας ανοργανοποίησης σε σχέση με το περιεχόμενο ποσοστό σε υγρασία. Όσον αφορά την επίδραση των οικοτόπων, παρατηρήθηκε παρόμοια ικανότητα ανοργανοποίησης για τα ιζήματα που προέρχονται από το ποτάμι (7.24) και από την άμμο (7.25). Αυξημένη ικανότητα ανοργανοποίησης παρατηρήθηκε στα ιζήματα που προέρχονται από την όχθη (7.26).



Σχήμα 7.24. Ικανότητα ανοργανοποίησης σε ίζημα προερχόμενο από την κοίτη του ποταμού



Σχήμα 7.25. Ικανότητα ανοργανοποίησης στα ιζήματα που ελήφθησαν από την περιοχή της άμμου

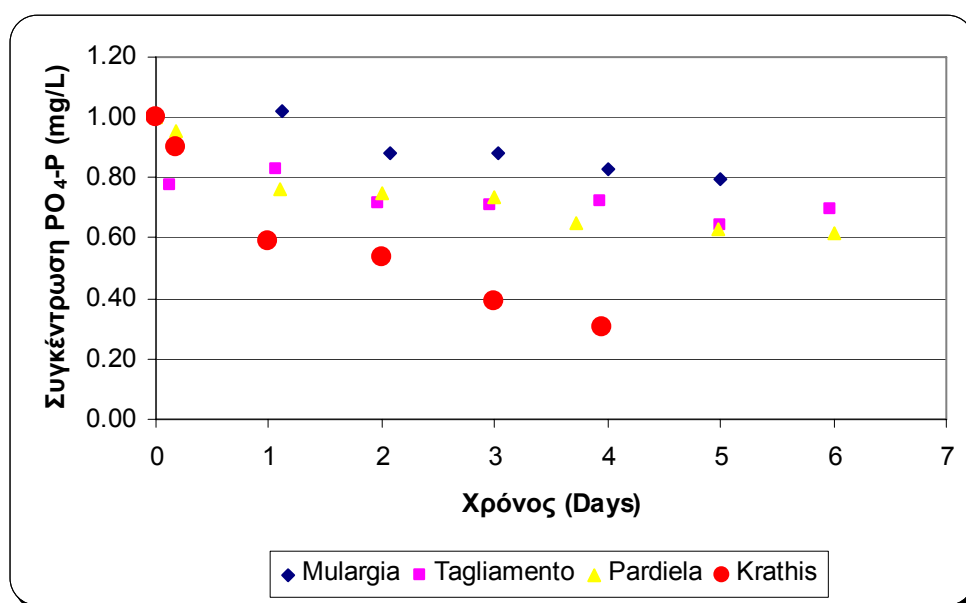


Σχήμα 7.26. Ικανότητα ανοργανοποίησης στα ιζήματα που ελήφθησαν από την όχθη

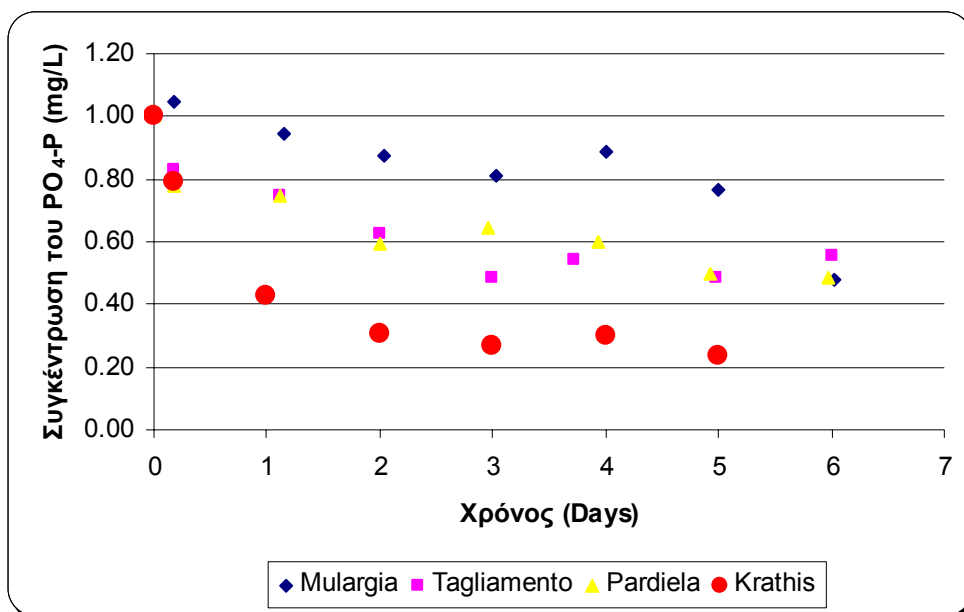
7.9.4 Αποτελέσματα προσρόφησης φωσφορικών στα 4 ιζήματα

Κινητικά πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν για να προσδιοριστεί η κινητική των φωσφορικών στα ιζήματα, που προέρχονται από τα 4 ποτάμια διαλείπουσας ροής, σε σχέση με τη θερμοκρασία. Τα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν σε δυο θερμοκρασίες (20 και 40°C) και σε μία μόνο τιμή του pH (6.5). Το ιζήμα που χρησιμοποιήθηκε ελήφθη από την περιοχή του ποταμού (CM). Για πιο

αξιόπιστα αποτελέσματα των πειραμάτων, δημιουργήθηκαν τριπλότυπα (triplicates). Στο Σχήμα 7.27 απεικονίζεται η κινητική της προσρόφησης του φωσφόρου στα 4 ιζήματα στους 20°C και στο Σχήμα 7.28 στους 40°C. Μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς της ταχύτητας της αντίδρασης προσρόφησης προέκυψε για το ίζημα του Κράθης, παρόμοια τιμή έδωσαν τα ιζήματα της Pardiela και του Tagliamento και πολύ μικρότερη της Mulargia (Πίνακας 7.5). Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 έλαβε τιμές από 0.70 μέχρι 0.97. Και στα 4 ιζήματα παρατηρήθηκε αύξηση της σταθεράς με την αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση του αντίστοιχου χρόνου ημιζωής (Πίνακας 7.5). Επίσης από τα κινητικά πειράματα προσρόφησης προέκυψε και η τιμή του συντελεστή σταθεράς θερμοκρασίας θ για τα 4 ιζήματα (Πίνακας 7.5).



Σχήμα 7.27. Κινητική προσρόφησης του $\text{PO}_4\text{-P}$ στους 20 °C στα ιζήματα των 4 ποταμών.



Σχήμα 7.28. Κινητική προσρόφησης του $\text{PO}_4\text{-P}$ στους 40°C στα ιζήματα των 4 ποταμών.

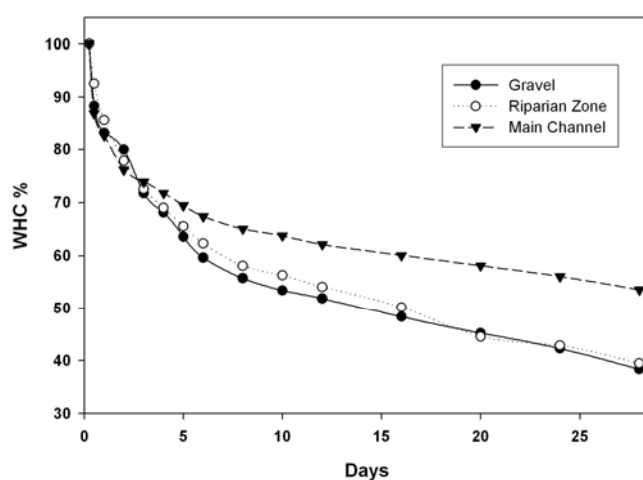
Πίνακας 7.5. Κινητική των αντιδράσεων προσρόφησης στους 20 και τους 40°C στα ιζήματα των 4 ποταμών.

Ποτάμι	Συντελεστής σταθεράς θερμοκρασίας	20°C		40°C	
		$K \text{ (d}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (days)}$	$K \text{ (d}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (days)}$
Mulargia	1.004	0.05	14.9	0.05	13.7
Tagliamento	1.025	0.10	7.1	0.13	5.2
Pardiela	1.015	0.11	6.4	0.18	3.9
Krathis	1.07	0.27	2.6	0.51	1.4

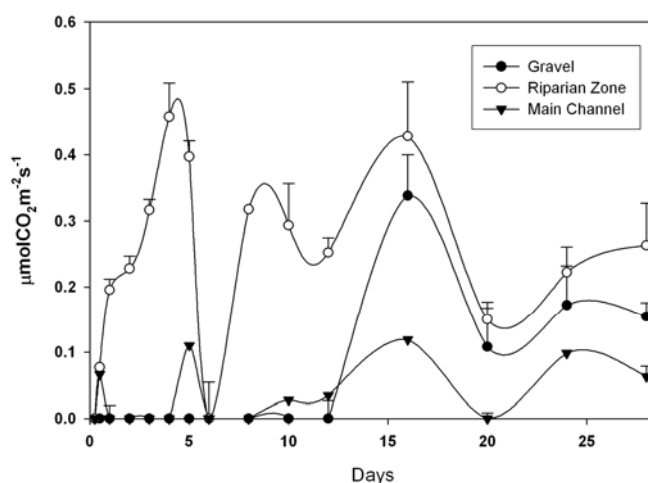
7.9.5 Αποτελέσματα από τις αναλύσεις των βακτηρίων

Πειράματα διαπνοής (respiration) πραγματοποιήθηκαν στο EAWAG. Η μέτρηση της παραγωγής του CO_2 έγινε με τη χρήση του αναλυτή αερίων υπερύθρων LICOR 6400. Μεγάλη ικανότητα για διαπνοή στο ίζημα του Κράθης παρατηρήθηκε σε θέσεις όπου

η οργανική ύλη έχει μεγάλη τιμή (π.χ. στην παρόχθια περιοχή) (Tzoraki et al., 2005). Η διεργασία της διαπνοής εξαρτάται ισχυρά από το διαθέσιμο ποσοστό υγρασίας (οι μέγιστοι ρυθμοί παρατηρήθηκαν για ποσοστό υγρασίας 40-65%. Στο Σχήμα 7.29 διαπιστώνεται ότι ακόμα και μετά από 28 ημέρες υπάρχει αρκετό ποσοστό υγρασίας διαθέσιμο για τη διεργασία της διαπνοής. Μεγαλύτερες τιμές του ρυθμού διαπνοής παρατηρήθηκαν και για τους 3 οικοτόπους την 16^η ημέρα του πειράματος (Σχήμα 7.30), όπου η υγρασία ήταν για το ίζημα από το κυρίως κανάλι 65% και από τους άλλους δυο οικοτόπους 52% (Tzoraki et al., 2005).

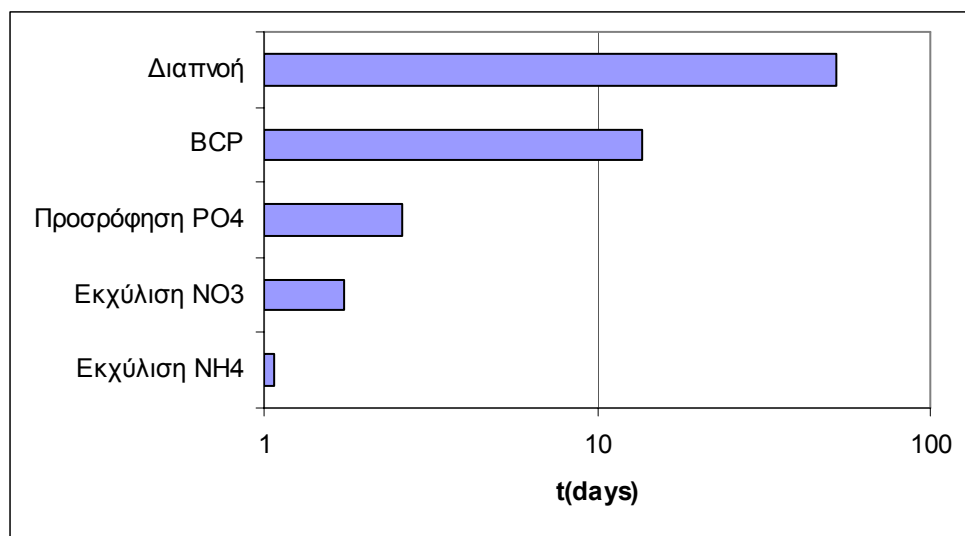


Σχήμα 7.29. Μεταβολή της υγρασίας των ιζημάτων από τους 3 οικοτόπους κατά την έκθεσή τους στους 20°C (Tzoraki et al., 2005).



Σχήμα 7.30. Διαπνοή του ιζήματος από τους τρεις οικοτόπους σε σχέση με το χρόνο, καθώς μειώνεται το ποσοστό υγρασίας (Tzoraki et al., 2005).

Στα ιζήματα του Κράθι από πειράματα που διενεργήθηκαν σε 3 διαφορετικά εργαστήρια (TUC, IRSA, EAWAG) διαπιστώθηκε ότι η εκχύλιση των θρεπτικών και η προσρόφηση του φωσφόρου είναι οι πιο γρήγορες διεργασίες, ενώ έπονται η παραγωγή άνθρακα από τα βακτήρια και η διαπνοή (Σχήμα 7.31).



Σχήμα 7.31. Χρόνοι ημιζωής των κύριων διεργασιών των ιζημάτων του Κράθι ποταμού.

7.9.6 Συμπεράσματα από τα πειράματα στα 4 ιζήματα και στους 3 οικοτόπους

Διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα εκχύλιση παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση και στα 4 ιζήματα ανάλογα με τον οικοτόπο προέλευσης αυτών. Και στα 4 ιζήματα μεγαλύτερη ικανότητα εκχύλισης παρουσίασαν τα δείγματα που ελήφθησαν από την όχθη των ποταμών. Παρατηρήθηκε ότι και στα 4 ποτάμια η διεργασία της εκχύλισης είναι μια δυναμική διεργασία, που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα των νερών. Τα ιζήματα παρουσίασαν μεγάλη ικανότητα για ανοργανοποίηση ακόμα και κάτω από μικρό ποσοστό κορεσμού, μόνο 40%. Η ανοργανοποίηση είναι μια διεργασία που παίζει σημαντικό ρόλο στα ποτάμια διαλείπουσας ροής και επηρεάζεται, τόσο από τον οικοτόπο προέλευσης του ιζήματος, όσο και από το ποσοστό υγρασίας. Επειδή τα ποτάμια διαλείπουσας ροής είναι πάρα πολύ ευαίσθητα οικοσυστήματα, η αλλαγή θερμοκρασίας ή της υγρασίας παίζει καθοριστικό ρόλο στην χημεία τους. Τέλος, και τα 4 ιζήματα έδειξαν τάση να προσροφούν το φώσφορο.

8 ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΔΙΑΛΕΙΠΟΥΣΑΣ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΟΝ ΚΡΑΘΗ ΠΟΤΑΜΟ

8.1 Γενικά

Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφεται το μοντέλο που αναπτύχθηκε σε κλίμακα τμήματος ποταμού για να προσομοιώσει την υδρολογική συμπεριφορά και τις βιογεωχημικές διεργασίες των ποταμών διαλείπουσας ροής. Δημιουργήθηκε προκειμένου να καλύψει το κενό και τις ελλείψεις των υφιστάμενων μοντέλων, γιατί λαμβάνει υπόψη του ιδιότητες των ποταμών διαλείπουσας ροής, όπως η μερική ή ολική ξήρανση της κοίτης, οι απώλειες νερού λόγω διήθησης (transmission losses) από τα ιζήματα, τα ακραία γεγονότα βροχής, η ανοδική και η καθοδική κίνηση του νερού (upwelling – downwelling regions), οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όχι μόνο στη στήλη του νερού αλλά και στη στήλη του ιζήματος, αλλά και τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα που δεν υπόκεινται τρεχούμενου νερού.

Κανένα από τα υπάρχοντα μοντέλα ποιότητας νερού, όπως το QUAL2E, WASP, BASINS, HSPF, ETD, δε λαμβάνει υπόψη την επιμήκυνση και τη διαπλάτυνση της υγρής κοίτης του ποταμού, την εποχική της μεταβολή ανάλογα με την υγρή ή ξηρή περίοδο και την εξάρτηση των βιογεωχημικών διεργασιών από το ποσοστό της υγρασίας των ιζημάτων και από τη θερμοκρασία. Επίσης, το ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο SWAT (Arnold *et al*, 1998) επιτρέπει την προσομοίωση των υδρολογικών απωλειών από την κοίτη, αλλά λόγω του ότι χρησιμοποιεί ημερήσιο χρονικό βήμα δεν είναι κατάλληλο για την προσομοίωση των πλημμυρικών φαινομένων που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της υδρομορφολογίας των ποταμών διαλείπουσας ροής. Ειδικότερα, το μοντέλο HSPF (Bicknell *et al.*, 1993) έχοντας ωριαίο βήμα δίνει καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την προσομοίωση γεγονότων βροχής, αλλά θεωρεί η κοίτη του ποταμού ότι είναι μια τραπεζοειδής διατομή, που παραμένει αμετάβλητη σε σχέση με το χρόνο και επιπλέον, δεν λαμβάνει υπόψη τις υδρολογικές απώλειες μέσω της κοίτης. Για να μοντελοποιηθούν τόσο οι βιογεωχημικές διεργασίες όσο και οι

υδρολογικοί μηχανισμοί των ποταμών διαλείπουσας ροής, η δημιουργία ενός μοντέλου σε κλίμακα τμήματος ποταμού είναι απαραίτητη.

Το RSTM (**Reach–Scale TempQsim Biogeochemical Model**) είναι ένα γενικευμένο μοντέλο που περιγράφει την υδρολογία, τη μεταφορά των ιζημάτων και τις βιογεωχημικές διεργασίες σε κλίμακα τμήματος ποταμού. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη την επιμήκυνση και διαπλάτυνση της κοίτης του ποταμού, προσομοιώνει τις διεργασίες χρονικά κατά τη διάρκεια της ξηρής και της υγρής περιόδου και χωρικά ανάλογα με τις μεταβολές της κοίτης (Σχήμα 8.1). Το RSTM αποτελείται από ένα υδρολογικό υπομοντέλο, ένα υπομοντέλο μεταφοράς των ιζημάτων, καθώς και ένα υπομοντέλο ποιότητας νερού.



Σχήμα 8.1. Όγκος ελέγχου, όπου εφαρμόζεται το εννοιολογικό μοντέλο RSTM

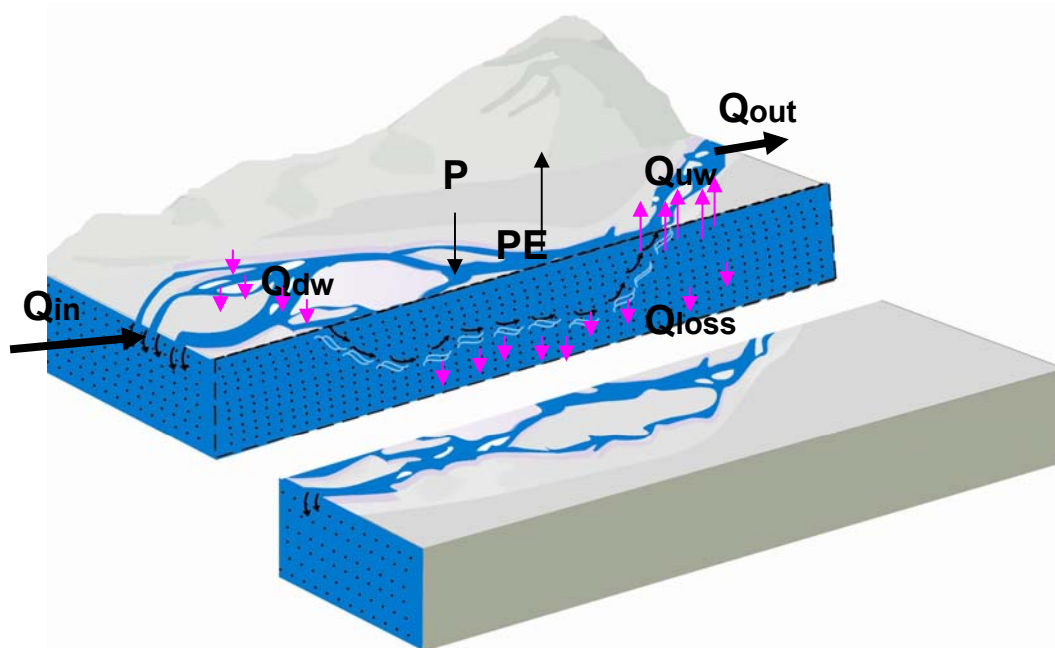
8.2 Υδρολογικό υπομοντέλο

Στο Σχήμα 8.2 απεικονίζεται η σχηματική παράσταση (conceptual model) (Nikolaidis and Huiying, 2000) των υδρολογικών ροών σε ένα τμήμα ποταμού διαλείπουσας ροής. Οι εισροές ακολουθούν διαφορετικές υδρολογικές διαδρομές μέσα στην κοίτη και μη καλύπτοντας δηλαδή, όλη την επιφάνειά της. Μέσα στον όγκο ελέγχου έχουμε απώλειες λόγω διήθησης. Ένα ποσοστό από τις υδρολογικές απώλειες κινείται προς τον υπόγειο υδροφόρα (Q_{loss}), ενώ ένα άλλο ποσοστό δημιουργεί την υπόγεια απορροή (Q_{uw}), που επαναισάγεται στην εξεταζόμενη περιοχή και μετατρέπεται σε επιφανειακή απορροή. Στην εξεταζόμενη περιοχή υπάρχουν θέσεις όπου το νερό κατεισδύει (Q_{dw}) και αν η στάθμη του υπόγειου υδροφόρα είναι υψηλή, υπάρχουν θέσεις ανάβλυσης (Q_{uw}).

Υδρολογικό Ισοζύγιο Μάζας: Το εξεταζόμενο τμήμα θεωρείται ότι αποτελείται από 2 διακριτές περιοχές όπου το άθροισμα των επιφανειών που καταλαμβάνουν δίνει την συνολική επιφάνεια της κοίτης A_T και συγκεκριμένα:

- (α) A_1 είναι η επιφάνεια που καταλαμβάνουν τα υδρολογικά μονοπάτια ροής (τρεχούμενο νερό) (*υγρή επιφάνεια*)
- (β) A_2 είναι η επιφάνεια της κοίτης που καλύπτεται από ίζημα ή στάσιμο νερό (*ξηρή επιφάνεια*).

Λαμβάνοντας αεροφωτογραφίες ανά τακτά χρονικά διαστήματα μπορεί να γίνει η συσχέτιση της υγρής επιφάνειας με την παροχή του ποταμού. Προκύπτει, κατ'αυτό τον τρόπο, μια τυπική σχέση ανάμεσα στην παροχή του ποταμού και στην % πλημμυρική επιφάνεια (% inundation) του υπό μελέτη συστήματος. Η ξηρή επιφάνεια προκύπτει σαν διαφορά της ολικής από την υγρή, $A_2 = A_T - A_1$. Με την εισαγωγή στο μοντέλο αυτών των εξισώσεων και με βάση την παροχή εισροής υπολογίζεται τόσο η πλημμυρική επιφάνεια (υγρή επιφάνεια), όσο και η ξηρή επιφάνεια της κοίτης.



Σχήμα 8.2. Υδρολογικό ισοζύγιο σε κλίμακα τμήματος ποταμού.

Το υδρολογικό ισοζύγιο μάζας για το εξεταζόμενο σύστημα είναι:

$$\frac{dV_w}{dt} = PA_1 + Q_{in} A_1 - PE + Q_{uw} - Q_{dw} - Q_{out}, \quad (8.1)$$

όπου: V_w είναι ο όγκος του νερού στο εξεταζόμενο τμήμα (m^3)

P είναι η άμεση βροχόπτωση (m/hr)
 Q_{in} είναι η ανάντη παροχή εισροής (m^3/hr)
 Q_{uw} είναι η παροχή που αναβλύζει (m^3/hr)
 Q_{dw} είναι η παροχή που κατεισδύει (m^3/hr)
 Q_{out} είναι η παροχή εκροής (m^3/hr).
 PE είναι η δυνητική εξάτμιση (m/hr)
 A_1 είναι η υγρή επιφάνεια της κοίτης (m^2).

Οι παράμετροι του υδρολογικού ισοζυγίου μπορούν να προσδιοριστούν από δεδομένα ή να προκύψουν από συσχετίσεις ως ακολούθως:

- ✚ Q_{in} είναι η παροχή εισροής που μπορεί να μετρηθεί από ένα υδρομετρικό σταθμό ανάντη της περιοχής μελέτης ή να υπολογιστεί με τη βοήθεια ενός υδρολογικού μοντέλου.
- ✚ PE υπολογίζεται από μετεωρολογικά δεδομένα με τη χρήση εξισώσεων εξάτμισης
- ✚ Οι υδρολογικές απώλειες Q_{dw} υπολογίζονται με τη χρήση δεδομένων από μελέτες προσδιορισμού της ταχύτητας διήθησης.

$$Q_{dw} = a \cdot f_c \cdot A_1, \quad (8.2)$$

όπου f_c είναι η ταχύτητα διήθησης (m/hr) και a είναι μια παράμετρος βαθμονόμησης (αδιάστατη).

- ✚ Q_{out} είναι η παροχή εκροής που υπολογίζεται από hydrologic routing ή από την εξίσωση

$$Q_{out} = k(V_w/A_1)^n, \quad (8.3)$$

όπου k (m^2/hr) και n είναι παράμετροι βαθμονόμησης.

Η δυνητική εξάτμιση υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$PE = \frac{q_l}{L_v \cdot \rho_w} A_1 \quad (8.4)$$

όπου PE είναι η δυνητική εξάτμιση (m^3/s),

q_l είναι η ολική καθαρή ενέργεια ακτινοβολίας (latent heat flux) (W/m^2),

L_v είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης (J/kg), και

ρ_w είναι η πυκνότητα του νερού (kg/m^3).

Η ολική καθαρή ενέργεια ακτινοβολίας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$q_l = \rho_w L_v (e_s(T_w) - HR \cdot e_s(T_a)) f(U) \quad (8.5)$$

όπου e_s είναι η πίεση κορεσμού των ατμών σε θερμοκρασία νερού T_w και θερμοκρασία αέρα T_a , HR είναι η σχετική υγρασία ($HR = e(T)/e_s(T)$), και $f(U)$ είναι συνάρτηση της ταχύτητας ανέμου (m/ (mbar s)).

Η ταχύτητα του ανέμου είναι μια εμπειρική εξίσωση της μορφής:

$$f(U) = a + bU \quad (8.6)$$

όπου $a = 4.18 \times 10^{-9} \text{ mbar}^{-1} \text{ m s}^{-1}$ και $b = 0.95 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ (Deas & Lowney, 2000), και U είναι η ταχύτητα ανέμου σε (m/s), μετρημένη σε ύψος 2 μέτρα από το έδαφος. Η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης (η ενέργεια που δίνεται στα μόρια νερού για να περάσουν από την υγρή στη αέρια φάση) δίνεται από την εξίσωση:

$$L_v = 1000(2499 - 2.36T) \quad (8.7)$$

σε J/kg, και T η θερμοκρασία σε βαθμούς Celsius (Deas & Lowney, 2000). Η πίεση κορεσμού των υδρατμών δίνεται από την εξίσωση Teton, η οποία είναι μια προσέγγιση της εξίσωσης του Clausius Clapeyron για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία freezing:

$$e_s(T) = 6.108 \exp\left(\frac{17.27T}{T + 237.3}\right) \quad (8.8)$$

όπου e_s είναι η πίεση κορεσμού των υδρατμών (mbar) σε θερμοκρασία T (°C).

Υδρολογικό ισοζύγιο ιζημάτων: Το υδρολογικό ισοζύγιο μάζας στη φάση του ιζήματος γράφεται:

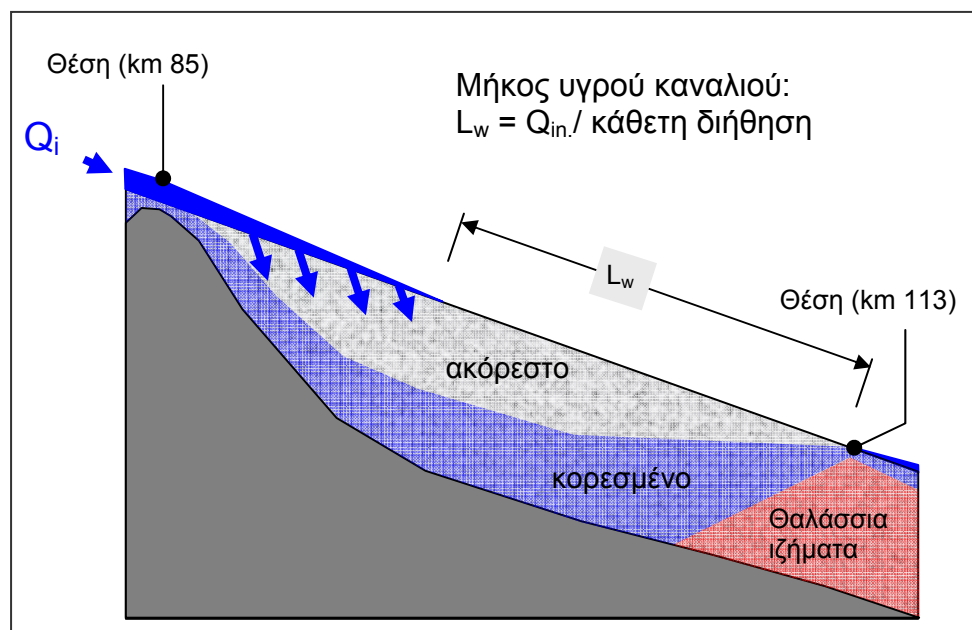
$$\frac{dV_b}{dt} = Qdw + P \cdot A_2 - E \cdot A_2 - Q_{loss} - Quw \quad (8.9)$$

όπου $P \cdot A_2$ είναι η άμεση βροχόπτωση στο ξηρό ίζημα, E είναι η εξάτμιση από το ξηρό ίζημα (από την επιφάνεια A_2) που υπολογίζεται από την δυνητική εξάτμιση που έχει τροποποιηθεί για να συνυπολογίσει την υγρασία των ιζημάτων

$$E_D = PE \left(\frac{SM}{SM_s} \right) \quad (8.10)$$

όπου SM είναι το περιεχόμενο ποσοστό σε υγρασία των ιζημάτων και SM_s είναι το περιεχόμενο ποσοστό υγρασίας σε κατάσταση κορεσμού.

Για να γίνουν πιο κατανοητές οι έννοιες των παροχών που αναβλύζουν και κατεισδύουν (upwelling and downwelling flows) και η συσχέτισή τους με τις υδρολογικές απώλειες, εξετάστηκε η ιδιαίτερη περίπτωση του ποταμού Tagliamento (Malard et al., 2002) (Σχήμα 8.3) και του Κράθη ποταμού (Σχήμα 8.4). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.3, καθώς το ποτάμι συναντά ιζήματα που έχουν υψηλή διαπερατότητα, οι υδρολογικές απώλειες αυξάνονται σημαντικά και αποτελούν ουσιαστικά την κατεισδύουσα παροχή. Σαν αποτέλεσμα το ποτάμι δεν εμφανίζει επιφανειακή απορροή για αρκετά χιλιόμετρα. Κατόπιν, λόγω των ιζηματογενών προσχώσεων που είναι σχεδόν αδιαπέρατες και λειτουργούν σαν ένα φυσικό φράγμα το νερό αναγκάζεται να ανέλθει. Μαθηματικά, αυτό συμπεριλαμβάνεται στο μοντέλο ως ακολούθως: υπολογίζεται Q_{dw} σαν συνάρτηση της ταχύτητας διήθησης της κοίτης.



Σχήμα 8.3. Σχηματική αναπαράσταση των παροχών που κατεισδύουν και αναβλύζουν στον Tagliamento ποταμό.

Το μοντέλο θεωρεί ότι όταν το ενεργό τμήμα του ιζήματος είναι κορεσμένο σε νερό κατά ένα ποσοστό, τότε το περίσσειμα του νερού θα αναγκαστεί να ανέλθει στην επιφάνεια. Αν θεωρηθεί ότι ε είναι το πορώδες, V_T είναι ο ολικός όγκος του ιζήματος και n το ποσοστό κορεσμού του ιζήματος (παράμετρος βαθμονόμησης), τότε

$$\frac{dV_b}{dt} = 0 \Rightarrow$$

$$Qdw + P \cdot A_2 - E \cdot A_2 - Q_{loss} - Quw = 0 \quad (8.11)$$

Όπου:

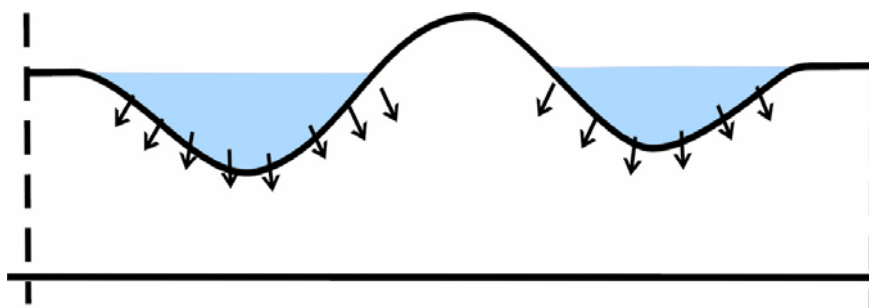
$$Quw = Qdw + P - E - Q_{loss} \quad (8.12)$$

με $V_b = n\varepsilon V_T$.

Υποτίθεται ότι για τιμή του $n > 0.7$ το περίσσειμα νερού θα αποτελέσει την αναβλύζουσα παροχή Quw και Q_{loss} είναι οι απώλειες νερού προς τον υπόγειο νερό, που είναι ανάλογες (b-συντελεστής αναλογίας) της παροχής κατείσδυσης Qdw

$$Q_{loss} = b \cdot Qdw \quad (8.12)$$

Στην περίπτωση του Κράθη ποταμού δεν υπάρχουν θέσεις, όπου το υπόγειο νερό να αναβλύζει και να αναμιγνύεται με το επιφανειακό, λόγω υπερβολικής ταπείνωσης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα (Σχήμα 8.4) από την υπεράντληση. Υπάρχουν μόνο υδρολογικές απώλειες από την κοίτη (transmission losses). Στην περίπτωση αυτή οι υδρολογικές απώλειες είναι ίσες με την παροχή κατείσδυσης Qdw και η αναβλύζουσα παροχή Quw είναι μηδενική. Στον Πίνακα 8.1 παρουσιάζονται οι παράμετροι του υδρολογικού υπομοντέλου.



Σχήμα 8.4. Εγκάρσια διατομή σχηματικής αναπαράστασης του υδρολογικού μοντέλου του Κράθη.

Πίνακας 8.1. Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων του υδρολογικού υπομοντέλου RSTM.

Υδρολογικό υπομοντέλο			
Σύμβολο	Ορισμός	Μονάδα	Default ή αρχική τιμή
V _w	Όγκος νερού στο ποτάμι	m ³	
V _b	Όγκος βένθους	m ³	
CloudCover	Νεφοκάλυψη ωριαία	%	
W	Ταχύτητα ανέμου ωριαία	m/s	
Q _{in}	Ημερήσια εισροή	m ³ /s	
R	Ηλιακή ακτινοβολία ωριαία	w/m ²	
T _a	Θερμ. αέρα ωριαία	°C	
T _d	Θερμ. σημείου δρόσου ωριαία	°C	
RH	Σχετική υγρασία ωριαία	%	
P	Βροχόπτωση ωριαία	mm/h	
A ₁	Επιφάνεια υγρής κοίτης	m ²	
A ₂	Επιφάνεια ξηρής κοίτης	m ²	
ε	πορώδες	%	0.1-0.4
SM	Υγρασία ιζήματος	%	
SM _s	Υγρασία ιζήματος σε κατάσταση κορεσμού	%	
Maxerror	Max σφάλμα στη διατήρηση της μάζας	-	0.001
Global Manning	Συντελεστής τραχύτητας	-	-
InitialWaterDepth	Αρχική στάθμη νερού	m	0.0
MinWaterDepth	Ελάχιστη στάθμη του νερού στους κόμβους (For h < MinWaterDepth water stops flowing)	m	0.001
XS_CALC	Μεθοδος υπολογισμού της τραπεζοειδής διατομής		
DT	Χρονικό βήμα	s	
BOTTOM_DEPTH	Αρχικό βάθος ιζήματος		
FLOW	Παροχή που σχετίζεται με την πλημμύρα	m ³ /s	

Πίνακας 8.1. Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων του υδρολογικού υπομοντέλου RSTM (συνέχεια).

INUNDATION	% επιφάνεια της κοίτης που καλύπτεται από νερό	%	0.0-1.0
n	$V_b = n\varepsilon V_T$	-	0.0-1.0
k	$Q_{out} = k(V/A)^n$	m ² /hr	
n	$Q_{out} = k(V/A)^n$	-	
b	$Q_{loss} = b \cdot Q_{dw}$	-	0.0-0.5
a	$Q_{dw} = a \cdot f_c \cdot (A_1 + A_2)$	-	0-1
f _c	$Q_{dw} = a \cdot f_c \cdot (A_1 + A_2)$ Ταχύτητα διήθησης	m/hr	0.11

8.3 Υπομοντέλο μεταφοράς ιζημάτων

Η μεταφορά των ιζημάτων καθορίζεται από τις διατμητικές τάσεις της κοίτης του ποταμού. Η διατμητική τάση (δύναμη ανά μονάδα επιφανείας) που ασκεί η ροή του νερού στον πυθμένα του ποταμού προκαλεί την επαναιώρηση του φορτίου του πυθμένα και την επακόλουθη ιζηματομεταφορά με την ροή του ποταμού. Αν η διατμητική τάση, που ασκείται στον πυθμένα, υπερβεί μια τιμή (κατώφλι) σε συνδυασμό με την κοκκομετρική σύσταση των ιζημάτων, τότε λαμβάνει χώρα απαναιώρηση και μεταφορά των ιζημάτων. Διαφορετικά, το φορτίο που βρίσκεται σε αιώρηση θα καθιζάνει στον πυθμένα. Συνεπώς, η διατμητική τάση καθορίζει αν θα λάβει χώρα διάβρωση ή καθίζηση. Στο Σχήμα 8.5 απεικονίζεται η κοκκομετρική σύσταση των ιζημάτων σε σχέση με την ταχύτητα του ποταμού και ορίζονται οι περιοχές όπου λαμβάνει χώρα καθίζηση, επαναιώρηση και μεταφορά.

Στο ποτάμι η διατμητική τάση υπολογίζεται με την εξίσωση (Quintela A.,1981, Fernandes, L., 2001):

$$\tau = \rho g R_h S_f \quad (8.14)$$

Όπου,

τ είναι η διατμητική τάση (Pa), ρ είναι η πυκνότητα του νερού (kg/m³), g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας (m/s²), R_h είναι η υδραυλική ακτίνα, (το πηλίκο της επιφάνειας της υγρής διατομής και της βρεχόμενης περιμέτρου) και S_f είναι η κλίση

(friction slope). Η κλίση υπολογίζεται από την εμπειρική σχέση Manning-Stricker:

$$S_f = \frac{u^2 n^2}{R_h^{4/3}} \quad (8.15)$$

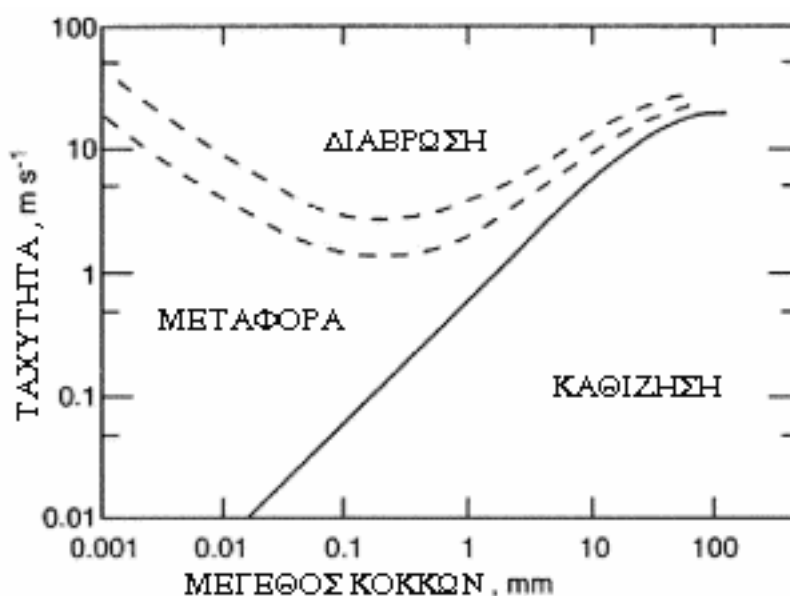
Όπου u είναι η μέση ταχύτητα (m/s) και n είναι ο συντελεστής τριβών Manning-Strickler ($m^{-1/3}s$). Από το συνδυασμό των εξισώσεων (8.14) και (8.15) προκύπτει:

$$\tau = \rho g R_h \frac{u^2 n^2}{R_h^{4/3}} = \rho \frac{g n^2}{R_h^{1/3}} u^2 = \rho C u^2 \quad (8.16)$$

Όπου,

C είναι ο συντελεστής Chezy και u η μέση ταχύτητα.

Ο αλγόριθμος ιζημεταφοράς που χρησιμοποιείται στο RSTM μοντέλο βασίζεται σε 2 ισοζύγια μάζας, δηλαδή ένα ισοζύγιο για τη στήλη του νερού και ένα άλλο για τη στήλη του ιζήματος.



Σχήμα 8.5. Μεταφορά ιζημάτων που σχετίζεται με την κοκκομετρική κατανομή και την ταχύτητα του νερού (Hjulstrom, 1935).

Δυναμική ιζημάτων:

Ισοζύγιο μάζας ιζήματος στη στήλη του νερού: Το ισοζύγιο μάζας του ιζήματος για τη στήλη του νερού γράφεται:

$$\frac{d(S)}{dt} = \frac{Q_{in}}{V_w} \cdot S_{in} - \frac{Q_{out}}{V_w} \cdot S + F_E \frac{A_b}{V_b} - F_D \frac{A_b}{V_w} \quad (8.17)$$

Όπου,

S είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (kg/m^3), Sin είναι η συγκέντρωση εισροής του νερού στον όγκο ελέγχου (kg/m^3), Sout είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο του όγκου ελέγχου (kg/m^3), F_E είναι η πυκνότητα ροής της διάβρωσης ($\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$), F_D είναι η πυκνότητα ροής της καθίζησης ($\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$), A_b είναι η επιφάνεια της κοίτης (m^2), V_w είναι ο όγκος του νερού στην στήλη του νερού (m^3), και V_b είναι ο όγκος του νερού στη στήλη του ιζήματος (m^3).

Η διάβρωση θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα, όταν η διατμητική τάση κοντά στον πυθμένα είναι μεγαλύτερη από μια κρίσιμη τιμή. Ο κλασικός αλγόριθμος υπολογισμού της πυκνότητας ροής της διάβρωσης (erosion flux) F_E ($\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$) και η αντίστοιχη μάζα ανά μονάδα επιφανείας του πυθμένα που έχει υποστεί διάβρωση M_E (kg/m^2) είναι (Partheniades, 1965):

$$F_E = \frac{dM_E}{dt} = \begin{cases} E \left(\frac{\tau}{\tau_E} - 1 \right) & \text{if } \tau > \tau_E \\ 0 & \text{if } \tau < \tau_E \end{cases} \quad (8.18)$$

Όπου, τ_E είναι η κρίσιμη διατμητική τάση διάβρωσης (Pa) και E είναι μια σταθερά διάβρωσης ($\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$) που εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ιζημάτων.

Η καθίζηση (deposition flux) F_D ($\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$) υπολογίζεται με τον αλγόριθμο που προτάθηκε από τον Krone (1962) και εκφράζεται ως τη μάζα του ιζήματος που καθιζάνει ανά μονάδα επιφανείας M_D (kg/m^2).

$$F_D = \frac{dM_D}{dt} = \begin{cases} (Cw_s)_b \left(1 - \frac{\tau}{\tau_D} \right) & \text{if } \tau < \tau_D \\ 0 & \text{if } \tau > \tau_D \end{cases} \quad (8.19)$$

Όπου τ_D η κρίσιμη διατμητική τάση καθίζησης (Pa), κάτω από την οποία λαμβάνει χώρα καθίζηση με ταχύτητα w_s (m/s) και C (kg/m^3) η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών. Αν η διατμητική τάση στον πυθμένα της στήλης του νερού είναι μεγαλύτερη από τ_D , τότε δε λαμβάνει χώρα καθίζηση. Η ταχύτητα καθίζησης μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, ή να υπολογιστεί χωρίς να ληφθούν υπόψη το μέγεθος των κόκκων (στο συγκεκριμένο μέσο).

$$w_s = \begin{cases} K_L C^m, & \text{if } C < C_{HS} \\ K_L C_{HS}^m [1 - K_{L1} (C - C_{HS})]^{m_L}, & \text{if } C > C_{HS} \end{cases} \quad (8.20)$$

Όπου C_{HS} (kg/m^3) είναι το κατώφλι συγκέντρωσης κάτω από το οποίο αναχαιτίζεται

η καθίζηση, K_L ($m^4/(kg \ s)$) και K_{L1} (m^3/kg) είναι σταθερές που εξαρτώνται από την ορυκτολογική σύσταση των σωματιδίων, m και m_L είναι σταθερές που εξαρτώνται από το σχήμα των σωματιδίων και τις διαστάσεις τους.

Ισοζύγιο μάζας ιζήματος στον πυθμένα:

Το ισοζύγιο μάζας στη στήλη του ιζήματος (στην κοίτη) υπολογίζεται από την Εξίσωση:

$$\frac{d(S_b)}{dt} = -F_E \frac{A_b}{V_b} + F_D \frac{A_b}{V_w} \quad (8.21)$$

Όπου,

S_b είναι η συγκέντρωση του ιζήματος που έχει καθιζάνει (kg/m^2), F_E είναι η πυκνότητα ροής της διάβρωσης ($kg/(m^2s)$), F_D είναι η πυκνότητα ροής της καθίζησης ($kgm^{-2}s^{-1}$), A_b είναι η επιφάνεια της κοίτης (m^2), V_w είναι ο όγκος του νερού στη στήλη του νερού (m^3) και V_b είναι ο όγκος του νερού στη στήλη του ιζήματος (m^3). Ο Πίνακας 8.2 παρουσιάζει τις μεταβλητές και τις παραμέτρους του υπομοντέλου μεταφοράς ιζήματος.

Πίνακας 8.2. Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων του υπομοντέλου μεταφοράς ιζήματος του RSTM που χρησιμοποιήθηκαν

Υπομοντέλο μεταφοράς ιζήματος			
Σύμβολο	Ορισμός	Μονάδα	Default ή αρχική τιμή
S	Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στο νερό	mg/L	
S_b	Συγκέντρωση ιζήματος στο βέθος	Kg/m ²	
M_E	Μάζα διάβρωσης ανά μονάδα επιφανείας	Kg/m ²	
M_D	Μάζα εναπόθεσης ανά μονάδα επιφανείας	Kg/m ²	
Sin	Αρχικό ίζημα που εισέρχεται στον όγκο ελέγχου	mg/L	
C_{HS}	Κατώφλι συγκέντρωσης για καθίζηση	Kg/m ³	4.0

Πίνακας 8.2 Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων του υπομοντέλου μεταφοράς ιζήματος του RSTM που χρησιμοποιήθηκαν (συνέχεια).

K_L	Σταθερά που εξαρτάται από το είδος των ορυκτών	$\text{kg m}^4/\text{s}$	0.1
K_{L1}	Σταθερά που εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση των σωματιδίων	$\text{kg}^{-1} \text{m}$	0.1
E	Συντελεστής διάβρωσης	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	5.0e-4
m_L	Σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα και τις διαστάσεις των σωματιδίων	-	4.62
m	Σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα και τις διαστάσεις των σωματιδίων	-	1.0
τ_D	Κρίσιμη τιμή διατμητικής τάσης καθίζησης	Pa	0.0 -0.1
τ_E	Κρίσιμη τιμή διατμητικής τάσης διάβρωσης	Pa	0.2
IS_Coef	International System Coefficient	-	

8.4 Βιογεωχημικό υπομοντέλο

Ο φώσφορος, το άζωτο και ο άνθρακας μεταφέρονται είτε σε διαλυτή μορφή είτε σε σωματιδιακή μορφή. Οι διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη και τη μεταφορά του αζώτου στην υδατική φάση απεικονίζονται στο Σχήμα 8.6 και είναι η νιτροποίηση, η απονιτροποίηση, η ανοργανοποίηση, η προσρόφηση της αμμωνίας και η δημιουργία αερίου αζώτου. Τα ποτάμια διαλείπουσας ροής έχουν συνήθως υψηλή συγκέντρωση O_2 και συνεπώς ενισχύονται οι διεργασίες της ανοργανοποίησης και της νιτροποίησης και εν αντιθέση παρεμποδίζεται η διεργασία της απονιτροποίησης. Επίσης, οι ραγδαίες βροχοπτώσεις αυξάνουν την εισροή αζώτου, που βρίσκεται δεσμευμένο στο σωματιδιακό υλικό. Συνεπώς, οι πιο σημαντικές διεργασίες στον κύκλο του αζώτου είναι η εκχύλιση και η προσρόφηση του από το σωματιδιακό υλικό. Οι διεργασίες που επηρεάζουν την τύχη και τη μεταφορά του φωσφόρου στη στήλη του νερού (Σχήμα 8.7) είναι η ανοργανοποίηση, η προσρόφηση και η εκχύλιση του φωσφόρου.

Η ανοργανοποίηση είναι επίσης η πιο σημαντική διεργασία στον κύκλο του άνθρακα στα ποτάμια διαλείπουσας ροής, που ο διαλυτός οργανικός άνθρακας μετατρέπεται σε διαλυτό ανόργανο άνθρακα (Σχήμα 8.8).

Αυτοί οι κύκλοι λειτουργούν, τόσο στη στήλη του νερού, όσο και στη στήλη του ιζήματος. Δυο εξισώσεις ισοζυγίου μάζας πρέπει να γραφτούν για να υπολογίσουν τις αλλαγές της ποιότητας του νερού για τη στήλη του νερού και τη στήλη του ιζήματος. Γενικά, αναπτύσσονται επτά μεταβλητές συστήματος στο υπομοντέλο του νερού, τρεις για το άζωτο (DON, αμμωνία και νιτρικά), δυο για το φώσφορο (DOP και DIP) και δυο για τον άνθρακα (DOC και DIC). Οι σωματιδιακές μορφές του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα υπολογίζονται με την εφαρμογή ενός απλού συντελεστή κατανομής (partitioning coefficient) χρησιμοποιώντας τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών.

Ισοζύγιο μάζας ποιότητας νερού στην υγρή φάση:

Το γενικευμένο ισοζύγιο μάζας για την ποιότητα του νερού στην υδατική στήλη γράφεται ως ακολούθως:

$$\frac{d(V_w C_w)}{dt} = Q_{in} \cdot C_{in,w} + P \cdot A_1 \cdot C_{atm} - Q_{out} \cdot C_w - Q_{dw} \cdot C_w + Q_{uw} \cdot C_b - Q_{loss} \cdot A_1 \cdot C_w \pm \text{αντιδράσεις} \quad (8.22)$$

Όπου με τον όρο αντιδράσεις συνυπολογίζονται οι παρακάτω αντιδράσεις συστατικών της ποιότητας του νερού:

$$\text{DON} \quad r = -K_{min,w}^N \cdot V_w \cdot DON_w - K_{s,w}^N \cdot V_w \cdot DON_w + K_{l,w}^N \cdot V_w \cdot PN_w$$

$$\text{NH}_4 \quad r = K_{min,w}^N \cdot V_w \cdot DON_w - K_{nit,w}^N \cdot V_w \cdot NH_{4,w}$$

$$\text{NO}_3 \quad r = K_{nit,w}^N \cdot V_w \cdot NH_{4,w} - K_{s,w}^N \cdot V_w \cdot NO_{3,w} - K_{l,w}^N \cdot V_w \cdot PN_w$$

$$\text{DOP} \quad r = -K_{min,w}^P \cdot V_w \cdot DOP_w - K_{s,w}^P \cdot V_w \cdot DOP_w + K_{l,w}^P \cdot V_w \cdot PP_w$$

$$\text{DIP} \quad r = K_{min,w}^P \cdot V_w \cdot DOP_w - K_{s,w}^P \cdot V_w \cdot DIP_w + K_{l,w}^P \cdot V_w \cdot PP_w$$

$$\text{DOC} \quad r = -K_{min,w}^C \cdot V_w \cdot DOC_w - K_{s,w}^C \cdot V_w \cdot DOC_w + K_{l,w}^C \cdot V_w \cdot PC_w$$

$$\text{DIC} \quad r = K_{min,w}^C \cdot V_w \cdot DOC_w - K_{s,w}^C \cdot V_w \cdot DIC_w + K_{l,w}^C \cdot V_w \cdot PC_w$$

Όπου,

DON_w , DOP_w and DOC_w είναι οι διαλυτές συγκεντρώσεις του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα στη στήλη του νερού, PN_w , PP_w και PC_w είναι οι συγκεντρώσεις στα αιωρούμενα στερεά του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα, DIP_w , DIC_w είναι οι διαλυτές συγκεντρώσεις του ανόργανου φωσφόρου και του ανόργανου άνθρακα, $NH_{4,w}$ και $NO_{3,w}$ είναι οι διαλυτές συγκεντρώσεις της αμμωνίας και των νιτρικών στο νερό. $K^N_{min,w}$, $K^P_{min,w}$, $K^C_{min,w}$ είναι ο ρυθμός ανοργανοποίησης του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα αντίστοιχα. $K^N_{s,w}$, $K^P_{s,w}$, $K^C_{s,w}$ είναι ο ρυθμός προσρόφησης του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα αντίστοιχα. $K^N_{l,w}$, $K^P_{l,w}$, $K^C_{l,w}$ είναι ο ρυθμός εκχύλισης του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα αντίστοιχα και $K^N_{nit,w}$, $K^P_{nit,w}$, $K^C_{nit,w}$ είναι ο ρυθμός νιτροποίησης του αζώτου του φωσφόρου και του άνθρακα αντίστοιχα στη στήλη του νερού.

Ισοζύγιο μάζας ποιότητας νερού στη στήλη του ιζήματος:

Το γενικευμένο ισοζύγιο μάζας της ποιότητας του νερού στη στήλη του ιζήματος μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\frac{d(V_b C_b)}{dt} = Q_{dw} C_w + PC_{atm} A_2 - Q_{uw} C_b \cdot A_1 - Q_{loss} C_b \cdot A_1 \pm \text{αντιδράσεις} \quad (8.23)$$

Όπου,

στον όρο αντιδράσεις συμπεριλαμβάνονται οι παρακάτω αντιδράσεις συστατικών της ποιότητας του νερού στη στήλη του ιζήματος:

$$\text{DON} \quad r = -K^N_{min,b} \cdot V_b \cdot DON_b - K^N_{s,b} \cdot V_b \cdot DON_b + K^N_{l,b} \cdot V_b \cdot PN_b$$

$$NH_4 \quad r = K^N_{min,b} \cdot V_b \cdot DON_b - K^N_{nit,b} \cdot V_b \cdot NH_{4,b}$$

$$NO_3 \quad r = K^N_{nit,b} \cdot V_b \cdot NH_{4,b} - K^N_{s,b} \cdot V_b \cdot NO_{3,b} - K^N_{l,b} \cdot V_b \cdot PN_b$$

$$DOP \quad r = -K^P_{min,b} \cdot V_b \cdot DOP_b - K^P_{s,b} \cdot V_b \cdot DOP_b + K^P_{l,b} \cdot V_b \cdot PP_b$$

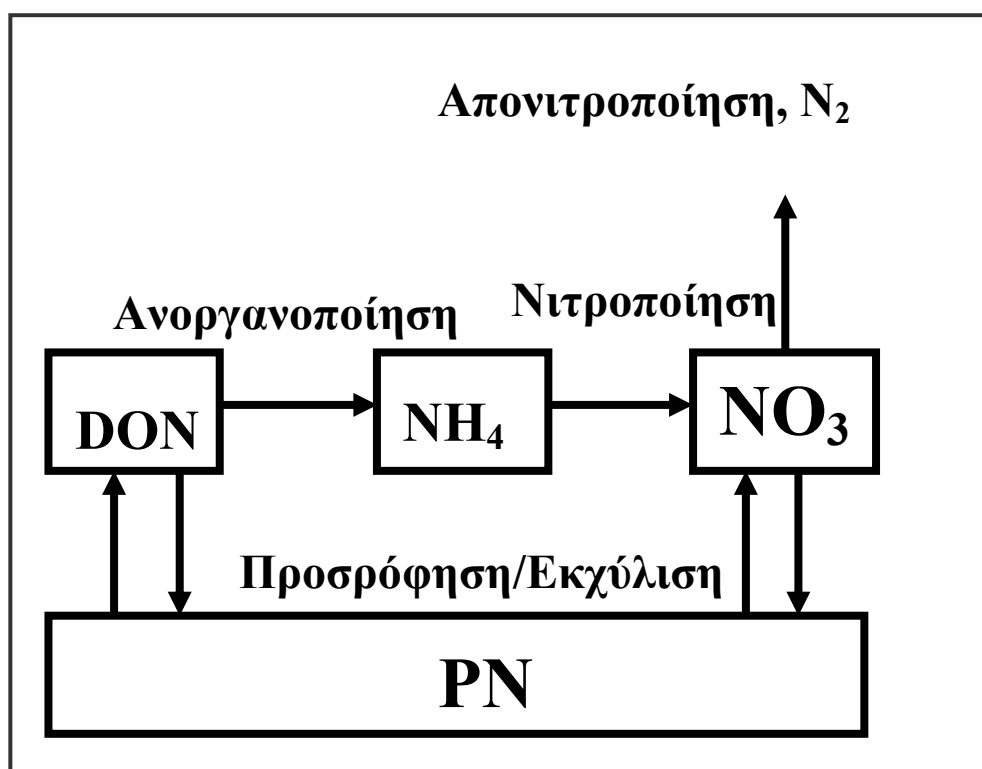
$$DIP \quad r = K^P_{min,b} \cdot V_b \cdot DOP_b - K^P_{s,b} \cdot V_b \cdot DIP_b + K^P_{l,b} \cdot V_b \cdot PP_b$$

$$DOC \quad r = -K^C_{min,b} \cdot V_b \cdot DOC_b - K^C_{s,b} \cdot V_b \cdot DOC_b + K^C_{l,b} \cdot V_b \cdot PC_b$$

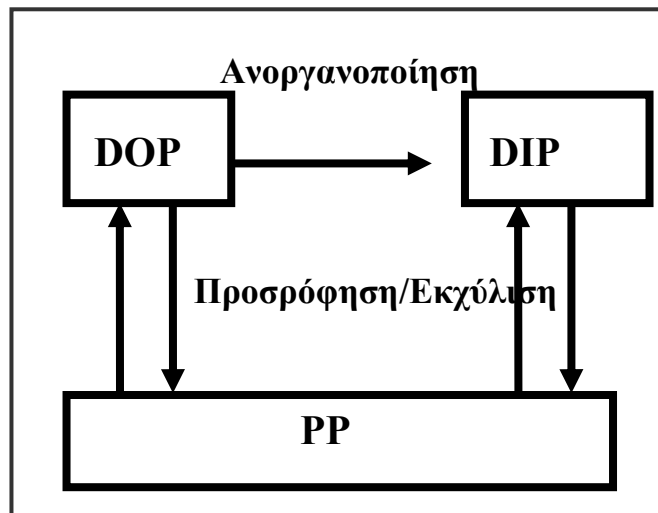
$$DIC \quad r = K^C_{min,b} \cdot V_b \cdot DOC_b - K^C_{s,b} \cdot V_b \cdot DIC_b + K^C_{l,b} \cdot V_b \cdot PC_b$$

Όπου,

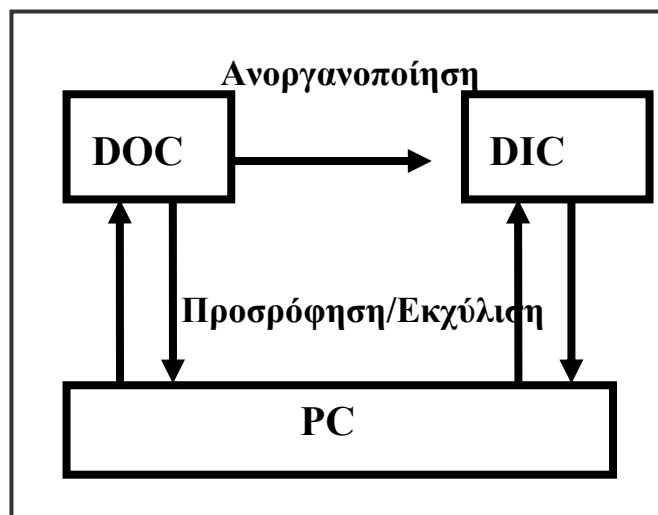
PN_b , PP_b and PC_b είναι οι σωματιδιακές συγκεντρώσεις του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα, DON_b , DOP_b και DOC_b είναι οι διαλυτές συγκεντρώσεις του οργανικού αζώτου, φωσφόρου και άνθρακα, DIP_b , DIC_b είναι οι διαλυτές συγκεντρώσεις του ανόργανου φωσφόρου και άνθρακα και $NH_{4,b}$ και $NO_{3,b}$ είναι οι διαλυτές συγκεντρώσεις της αμμωνίας και των νιτρικών στο βένθος. $K^{N}_{min,b}$, $K^P_{min,b}$, $K^C_{min,b}$ είναι ο ρυθμός ανοργανοποίησης του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα. $K^N_{s,b}$, $K^P_{s,b}$, $K^C_{s,b}$ είναι ο ρυθμός προσρόφησης του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα. $K^N_{l,b}$, $K^P_{l,b}$, $K^C_{l,b}$ είναι ο ρυθμός εκχύλισης του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα αντίστοιχα και $K^{N}_{nit,b}$ είναι ο ρυθμός νιτροποίησης του αζώτου στο βένθος.



Σχήμα 8.6. Κύκλος αζώτου



Σχήμα 8.7. Κύκλος Φωσφόρου



Σχήμα 8.8. Κύκλος του Άνθρακα

Από εργαστηριακές μελέτες προέκυψε ότι η θερμοκρασία και η υγρασία του εδάφους είναι οι πιο σημαντικές μεταβλητές στα ποτάμια διαλείπουσας ροής (Tzoraki et al., 2005) και συμπεριλήφθηκαν στο μοντέλο RSTM, στο ρυθμό των αντιδράσεων. Η επίδραση αυτή αφορά τόσο την υγρή όσο και την ξηρή κοίτη.

Θερμοκρασία – Πολύ λίγες μελέτες έχουν εξετάσει κατά πόσο οι μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει την ποιότητα του νερού και την απόκριση των υδρολογικών και βιογεωχημικών διεργασιών των υδατικών συστημάτων. Το RSTM module υπολογίζει τη θερμοκρασία των ιζημάτων (T_s) και του νερού (T_w) με τη χρήση απλών εμπειρικών εξισώσεων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του αέρα.

$$T_w = T_w + \frac{q \Delta t A_H}{\rho_w c_p V} \quad (8.24)$$

Όπου,

Δt είναι το χρονικό βήμα (s), A_H είναι η επιφάνεια του νερού (m^2), c_p είναι η ειδική θερμότητα του νερού ($4200 \text{ J K} / \text{kg}$), V είναι ο όγκος του νερού (m^3) και q είναι η ολική πυκνότητα ροής θερμότητας από το ποτάμι (W/m^2) που δίνεται από την εξίσωση:

$$q = s \times q_i + q_{lw} + q_l + q_h + q_g \quad (8.25)$$

Όπου,

s είναι shading factor (-), q_i είναι η εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία (W/m^2), q_{lw} είναι η ακτινοβολία μακρών κυμάτων που αντανακλάται από το έδαφος (W/m^2), q_l είναι η εξωγήινη ηλιακή ακτινοβολία (η ροή ηλιακής ενέργειας στο όριο της ατμόσφαιρας σε οριζόντιο επίπεδο) (W/m^2), q_h είναι η ροή αισθητής θερμότητας (W/m^2), q_g είναι η ροή θερμότητας από το έδαφος (W/m^2).

Η ακτινοβολία μακρών κυμάτων μπορεί να διαιρεθεί στην προσπίπτουσα ακτινοβολία ($q_{lw} \downarrow$) που εκπέμπεται από την ατμόσφαιρα, και στην εξερχόμενη ακτινοβολία ($q_{lw} \uparrow$) που εκπέμπεται από την επιφάνεια του νερού:

$$q_{lw} = q_{lw} \downarrow - q_{lw} \uparrow \quad (8.26)$$

Μια συνήθης εμπειρική εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της προσπίπτουσας μακροκυματικής ακτινοβολίας βασίζεται σε εργασίες του Wonderlich (1968, 1972):

$$q_{lw} \downarrow = \varepsilon \sigma \alpha_0 (1 + 0.17 C_L) T_a^6 \quad (8.27)$$

Όπου,

ε είναι η καθαρή ικανότητα εκπομπής (λαμβάνεται ίση με 0.97 για τα περισσότερα αντικείμενα πάνω στην επιφάνεια της γης), $\sigma = 5.669 \times 10^{-8} \text{ W} / (m^2 K^4)$ είναι η σταθερά του Stefan-Boltzmann, $\alpha_0 = 0.937 \times 10^{-5}$ είναι μια σταθερά αναλογίας, C_L είναι ο συντελεστής επίδρασης της νέφωσης (-), και T_a είναι η θερμοκρασία του αέρα (K).

Η εξερχόμενη μακροκυματική ακτινοβολία εκπέμπεται από την επιφάνεια του νερού και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$q_{hw} \uparrow = \varepsilon \sigma T_w^4 \quad (8.28)$$

Όπου,

ε είναι η καθαρή ικανότητα εκπομπής (λαμβάνεται ίση με 0.97 για τα περισσότερα αντικείμενα πάνω στην επιφάνεια της γης), $\sigma = 5.669 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2\text{K}^4)$ είναι η σταθερά του Stefan-Boltzmann και T_w είναι η θερμοκρασία του νερού (K).

Η λανθάνουσα θερμότητα (latent heat flux) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$q_l = \rho_w L_v (e_s(T_w) - HR.e_s(T_a))f(U) \quad (8.29)$$

Όπου q_l είναι η λανθάνουσα θερμότητα (W/m^2), ρ_w είναι η πυκνότητα του νερού (kg/m^3), L_v λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης (J/kg), e_s είναι η πίεση κορεσμού υδρατμών (mbar) σε θερμοκρασία νερού T_w και θερμοκρασία αέρα T_a , HR είναι η σχετική υγρασία ($HR = e(T_a)/e_s(T_a)$), και $f(U)$ είναι συνάρτηση του ανέμου (m/(mbar s)).

Η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης:

$$L_v = 1000(2499 - 2.36T) \quad (8.30)$$

σε J/kg , με θερμοκρασία T σε βαθμούς Celsius (Deas and Lowney, 2000).

Η πίεση κορεσμού υδρατμών δίνεται από τη σχέση του Teton, που είναι μια προσέγγιση της εξίσωσης Clausius Clapeyron για θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου πήξης:

$$e_s(T) = 6.108 \exp\left(\frac{17.27T}{T + 237.3}\right) \quad (8.31)$$

με e_s σε mbar και T σε βαθμούς Celsius.

Η ταχύτητα του ανέμου είναι μια εμπειρική γραμμική συνάρτηση της μορφής:

$$f(U) = a + bU \quad (8.32)$$

Όπου $f(U)$ είναι σε $\text{m}/(\text{mbar s})$ και U είναι η ταχύτητα ανέμου (m/s), 2 μέτρα πάνω από την επιφάνεια. Οι συντελεστές έχουν υπολογιστεί από τον Meyer (1928) (Deas & Lowney, 2000) και παίρνουν τιμές $a = 4.18 \times 10^{-9} \text{ m}/(\text{mbar s})$ και $b = 0.95 \times 10^{-9} \text{ mbar}$.

Η ροή αισθητής θερμότητας εκφράζει τη ροή θερμότητας ανάμεσα στον αέρα και στην επιφάνεια του νερού. Υπολογίζεται από τη σχέση:

$$q_h = \rho_w L_v f(U) C_B \frac{P}{P_{ref}} (T_a - T_w) \quad (8.33)$$

Όπου q_h είναι η ροή αισθητής θερμότητας στο νερό (W/m^2), C_B είναι ένας συντελεστής που συνήθως λαμβάνει την τιμή 0.61 mbar/K (Deas και Lowney, 2000), P είναι η ατμοσφαιρική πίεση (mbar) και P_{ref} είναι η πίεση αναφοράς στη στάθμη της θάλασσας (mbar).

Η ροή θερμότητας από το έδαφος (ground heat flux):

$$q_g = -k_g \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (8.34)$$

Όπου q_g είναι η ροή θερμότητας από τον πυθμένα του ποταμού (W), k_g είναι η θερμική αγωγιμότητα του πυθμένα ($\text{W}/(\text{m K})$), T είναι η θερμοκρασία στον πυθμένα (K) και z είναι η κάθετη απόσταση στον πυθμένα (m). Με απλοποιητική παραδοχή, θεωρείται 1m στήλης ιζήματος και ότι η θερμική αγωγιμότητα λαμβάνει την τιμή $2.2 \text{ W}/(\text{m K})$ (Deas και Lowney, 2000). Συνεπώς η ροή θερμότητας από το έδαφος υπολογίζεται ως:

$$q_g = -2.2(T_w - T_s) \quad (8.35)$$

όπου T_w και T_s είναι η θερμοκρασία του νερού και του ιζήματος (K).

Η θερμοκρασία του πυθμένα (της κοίτης του ποταμού) υπολογίζεται από την επίλυση της 1-D εξίσωσης μη σταθερής μεταφοράς θερμότητας:

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \kappa_g \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \quad (8.36)$$

Όπου κ_g είναι η θερμική διαχυτότητα του πυθμένα σε m/d .

Η θερμοκρασία του νερού που υπολογίζεται (T_w), χρησιμοποιείται μετά για την αναγωγή σε αυτήν του ρυθμού των διεργασιών από τη θερμοκρασία αναφοράς των 20°C με την εξίσωση:

$$K_T = K_{20} \Theta^{T_w - 20} \quad (8.37)$$

Όπου,

K_T είναι η σταθερά του ρυθμού της διεργασίας σε θερμοκρασία T_w ,

K_{20} είναι η σταθερά του ρυθμού της διεργασίας στη θερμοκρασία αναφοράς των 20°C
 K_{20} και Θ είναι μια σταθερά θερμοκρασίας μεγαλύτερη της μονάδας (κυμαίνεται από 1.0 μέχρι 1.10).

Υγρασία ιζημάτων – είναι η πιο σημαντική μεταβλητή στα ποτάμια διαλείπουσας ροής και επηρεάζει καθοριστικά τους κύκλους C, N, P των ιζημάτων. Η κοίτη χαρακτηρίζεται με βάση την υγρασία ως: «υγρή» που θεωρείται κορεσμένη και «ξηρή», όπου το ποσοστό υγρασίας υπολογίζεται σαν συνάρτηση των ημερών που έχουν παρέλθει από τότε που η κοίτη ήταν υγρή. Η υγρασία της «ξηρής» κοίτης υπολογίζεται από την εμπειρική εξίσωση:

$$SM(\%) = 100e^{-kt} \quad (8.38)$$

Όπου,

SM το ποσοστό (%) της υγρασίας των ιζημάτων, k μια σταθερά (d^{-1}) και t ο χρόνος (d). Η σταθερά k προκύπτει από εργαστηριακά πειράματα ή από μετρήσης επιτόπου της υγρασίας των ιζημάτων σε σχέση με το χρόνο.

Το μοντέλο ανάγει τους ρυθμούς των αντιδράσεων στην υγρασία SM με τη βοήθεια της ακόλουθης εξίσωσης:

$$K_{SM} = K_{100} \left(\frac{SM}{SM_{sat}} \right)^n \quad (8.38)$$

Όπου,

K_{SM} είναι η σταθερά του ρυθμού της διεργασίας στην πραγματική υγρασία (SM) και K_{100} είναι η σταθερά του ρυθμού της διεργασίας όταν το ίζημα είναι κορεσμένο 100%, SM_{sat} είναι η υγρασία των ιζημάτων υπό συνθήκες κορεσμού και n είναι μια σταθερά (Tzoraki et al., 2005). Ο Πίνακας 8.3 παρουσιάζει τις παραμέτρους του υπομοντέλου της ποιότητας του νερού.

Πίνακας 8.3. Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων της ποιότητας νερού του RSTM που χρησιμοποιήθηκαν

Σύμβολο	Ορισμός	Μονάδα
V_w	Όγκος νερού	m^3
C_w	Συγκέντρωση στη στήλη του νερού	mg/L
V_b	Όγκος βένθους	m^3
C_b	Συγκέντρωση στη στήλη του βένθους	Kg/m^2
T_w	Θερμοκρασία νερού	$^{\circ}C$
DON_w	Διαλυτό οργανικό άζωτο στο νερό	mg/L
DON_b	Διαλυτό οργανικό άζωτο στο βένθος	Kg/m^2
PN_w	Σωματιδιακό άζωτο στο νερό	mg/L
PN_b	Σωματιδιακό άζωτο στο βένθος	Kg/m^2
$NH_{4,w}$	Αμμωνία στο νερό	mg/L
$NH_{4,b}$	Αμμωνία στο βένθος	Kg/m^2
$NO_{3,w}$	Νιτρικά στο νερό	mg/L
$NO_{3,b}$	Νιτρικά στο βένθος	Kg/m^2
DOP_w	Διαλυτός οργανικός φώσφορος στο νερό	mg/L
DOP_b	Διαλυτός οργανικός φώσφορος στο βένθος	Kg/m^2
PP_w	Σωματιδιακός φώσφορος στο νερό	mg/L
PP_b	Σωματιδιακός φώσφορος στο βένθος	Kg/m^2
DIP_w	Διαλυτός ανόργανος φώσφορος στο νερό	mg/L
DIP_b	Διαλυτός ανόργανος φώσφορος στο βένθος	Kg/m^2
DOC_w	Διαλυτός οργανικός άνθρακας στο νερό	mg/L
DOC_b	Διαλυτός οργανικός άνθρακας στο βένθος	Kg/m^2
PC_w	Σωματιδιακός άνθρακας στο νερό	mg/L
PC_b	Σωματιδιακός άνθρακας στο βένθος	Kg/m^2
DIC_w	Διαλυτός ανόργανος άνθρακας στο νερό	mg/L
DIC_b	Διαλυτός ανόργανος άνθρακας στο βένθος	Kg/m^2
K_T	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης σε θερμοκρασία T	-
K_{20}	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης σε θερμοκρασία αναφοράς των $20^{\circ}C$	-
Θ	Συντελεστής θερμοκρασίας	1.0-1.1
K_{100}	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης αναφοράς σε 100 % υγρασία κορεσμού	-
K_{SM}	Σταθερά ρυθμού αντίδρασης στην υγρασία του ιζήματος	-

Πίνακας 8.3 Ερμηνεία συμβόλων των παραμέτρων της ποιότητας νερού του RSTM που χρησιμοποιήθηκαν (συνέχεια).

$K_{min,w}^N$	Ρυθμός ανοργανοποίησης για το άζωτο στο νερό	1/d
$K_{min,w}^P$	Ρυθμός ανοργανοποίησης για το φώσφορο στο νερό	1/d
$K_{min,w}^C$	Ρυθμός ανοργανοποίησης για τον άνθρακα στο νερό	1/d
$K_{min,b}^N$	Ρυθμός ανοργανοποίησης για το άζωτο στο βένθος	1/d
$K_{min,b}^P$	Ρυθμός ανοργανοποίησης για το φώσφορο στο βένθος	1/d
$K_{min,b}^C$	Ρυθμός ανοργανοποίησης για τον άνθρακα στο βένθος	1/d
$K_{nit,w}^N$	Ρυθμός νιτροποίησης για το άζωτο στο νερό	1/d
$K_{nit,b}^N$	Ρυθμός νιτροποίησης για το άζωτο στο βένθος	1/d
$K_{s,w}^N$	Ρυθμός προσρόφησης του αζώτου στο νερό	1/d
$K_{s,w}^P$	Ρυθμός προσρόφησης του φωσφόρου στο νερό	1/d
$K_{s,w}^C$	Ρυθμός προσρόφησης του άνθρακα στο νερό	1/d
$K_{s,b}^N$	Ρυθμός προσρόφησης του αζώτου στο βένθος	1/d
$K_{s,b}^P$	Ρυθμός προσρόφησης του φωσφόρου στο βένθος	1/d
$K_{s,b}^C$	Ρυθμός προσρόφησης του άνθρακα στο βένθος	1/d
$K_{l,w}^N$	Ρυθμός εκχύλισης του αζώτου στο νερό	1/d
$K_{l,w}^P$	Ρυθμός εκχύλισης του φωσφόρου στο νερό	1/d
$K_{l,w}^C$	Ρυθμός εκχύλισης του άνθρακα στο νερό	1/d
$K_{l,b}^N$	Ρυθμός εκχύλισης του αζώτου στο βένθος	1/d
$K_{l,b}^P$	Ρυθμός εκχύλισης του φωσφόρου στο βένθος	1/d
$K_{l,b}^C$	Ρυθμός εκχύλισης του άνθρακα στο βένθος	1/d
n	$K_{SM} = K_{100} \left(\frac{SM}{SM_{sat}} \right)^n$	-

8.5 Προγραμματισμός RSTM

Το μοντέλο RSTM αναπτύχθηκε στο προγραμματιστικό περιβάλλον του MOHID (Mohid Water Modelling System) και συγκεκριμένα στο MOHID River. Το MOHID είναι ένα φυσικό μοντέλο που υπολογίζει τη μεταφορά του νερού, των ιζημάτων και των χημικών παραμέτρων στα υδατικά συστήματα (ωκεανούς, λιμνοθάλασσες, έδαφος και υδροφορείς). Είναι γραμμένο σε γλώσσα FORTRAN 95 και ακολουθεί τη φιλοσοφία προγραμματισμού της προσέγγισης των πεπερασμένων όγκων. Οι διαφορετικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στους υδάτινους όγκους προγραμματίζονται σε διαφορετικές ρουτίνες, που επιτρέπουν την προσομοίωση μόνο των επιθυμητών. Συγκεκριμένα το MOHID αποτελείται από 50 ρουτίνες και 260000 γραμμές κώδικα. Κάθε ρουτίνα είναι υπεύθυνη να διαχειρίζεται συγκεκριμένη πληροφορία και λόγω των πολλαπλών εφαρμογών το μοντέλο εστιάζεται σε δυο πυρήνες

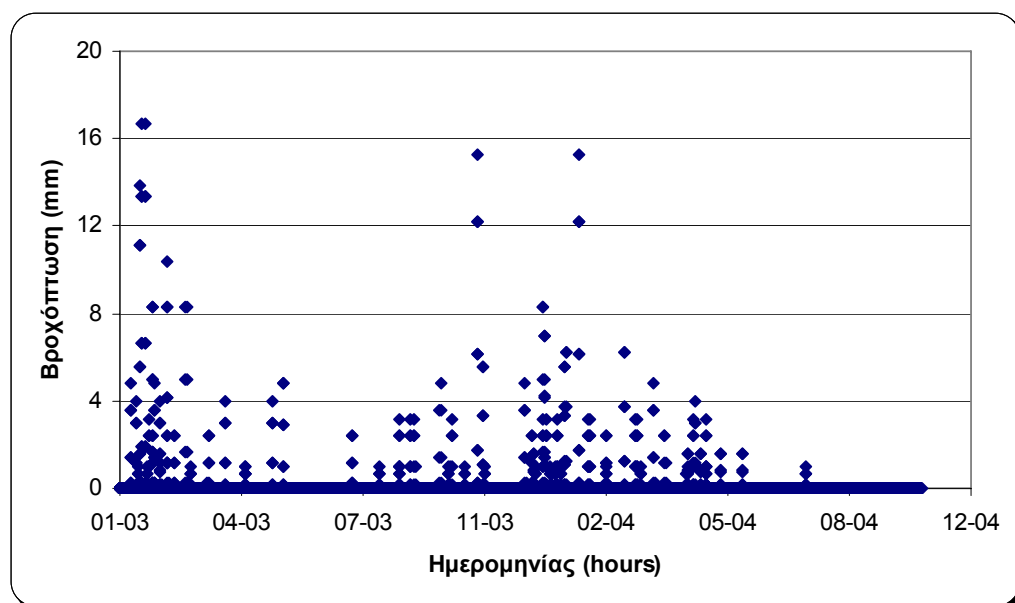
- **MOHID Water** – προσομοιώνει το επιφανειακό νερό (3D);
- **MOHID Land** – προσομοιώνει τη λεκάνη απορροής

Το προγραμματιστικό εργαλείο του MOHID (executable και γραφιστικό περιβάλλον) βρίσκεται στη σελίδα www.mohid.com, όπως και τα εγχειρίδια χρήσης, προηγούμενες μελέτες και άλλες δημοσιεύσεις. Αναλυτική περιγραφή του RSTM μοντέλου, του τρόπου εισαγωγής των δεδομένων και του τρόπου βαθμονόμησης γίνεται στο Παράρτημα Δ της παρούσας εργασίας.

8.6 Εφαρμογή του RSTM στον Κράθη ποταμό

Το μοντέλο RSTM χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της υδρολογίας, των ιζημάτων και των θρεπτικών του Κράθη ποταμού. Το τμήμα του ποταμού (reach) όπου έγινε η εφαρμογή περιγράφεται εκτενώς στο Κεφάλαιο 6. Έχει μήκος 0.3 km και καλύπτει μια επιφάνεια 16314 m². Τα ιζήματα που αποτίθενται σε ετήσια βάση στην περιοχή μελέτης παρουσιάζουν ένα μέσο βάθος 0.07 m.

Η λεκάνη απορροής του Κράθης προσομοιώθηκε με τη χρήση του υδρολογικού μοντέλου HSPF για τη χρονική περίοδο ενός έτους (15/7/2003-14/7/2004) και οι χρονοσειρές που προέκυψαν για την υδρολογία, τα ιζήματα και την ποιότητα του νερού για την τελευταία υπολεκάνη χρησιμοποιήθηκαν σαν χρονοσειρές εισόδου στο μοντέλο RSTM (παροχή, αιωρούμενα στερεά, νιτρικά, αμμωνία, νιτρώδη, φωσφορικά). Για τις χημικές παραμέτρους που δεν υπήρχε χρονοσειρά δόθηκε μια μέση τιμή. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν τα μετεωρολογικά δεδομένα από το σταθμό ανάντη του τμήματος μελέτης σε ωριαίο βήμα (θερμοκρασία αέρα, ταχύτητα ανέμου, σχετική υγρασία, ηλιακή ακτινοβολία, βροχόπτωση, νέφωση). Η ετήσια βροχόπτωση για το έτος 2003-4 υπολογίστηκε ίση με 848.1 mm και στο Σχήμα 8.9 απεικονίζεται η ωριαία βροχόπτωση που εισήχθηκε στο μοντέλο RSTM. Η ετήσια μέση θερμοκρασία ήταν 16.1°C με ένα ελάχιστο τον Ιανουάριο 7.8°C και ένα μέγιστο τον Αύγουστο 27°C. Η ετήσια δυνητική εξατμισοδιαπνοή υπολογίστηκε ίση με 848.8 mm. Γενικά, για την προσομοίωση με το μοντέλο RSTM χρησιμοποιήθηκαν τα υδρολογικά, χημικά και ορυκτολογικά δεδομένα από τις μετρήσεις στο πεδίο και τις αναλύσεις που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 6 και οι σταθερές ρυθμού αντιδράσεων που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 7. Στον Πίνακα 8.4 δίνονται οι τιμές των παραμέτρων, που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της υδρολογίας.



Σχήμα 8.9. Ωριαία βροχόπτωση για το υδρολογικό έτος 2003-2004.

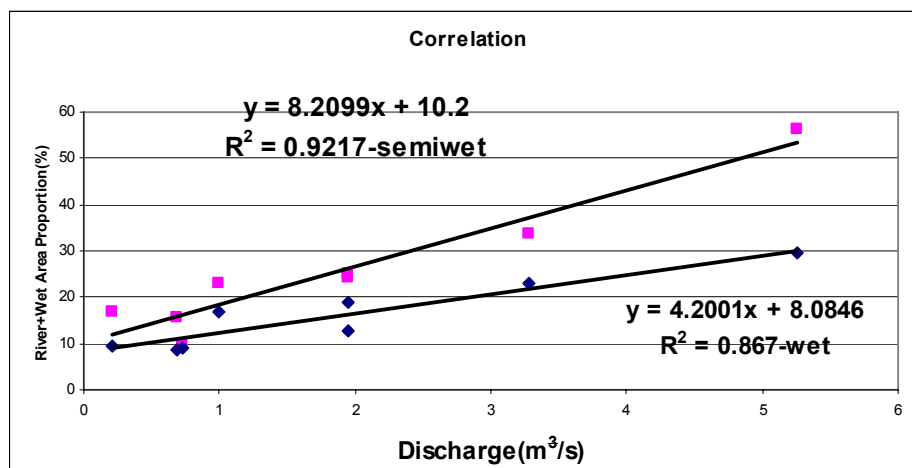
Η γραμμική συσχέτιση της παροχής με την επιφάνεια της υγρής κοίτης (υπόκειται τρεχούμενου νερού) δίνεται από την εξίσωση (Σχήμα 8.10):

$$y = 4.2001x + 8.0846 \quad (8.39)$$

όπου,

x είναι η παροχή σε m^3/s και y είναι η πλημμυρική επιφάνεια με $R^2 = 0.867$. Η εξίσωση (8.39) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της % ημερήσιας πλημμυρικής επιφάνειας για την περίοδο του ενός έτους, με την παραδοχή ότι η επιφάνεια της κοίτης είναι όλη υγρή (100%) όταν η παροχή του ποταμού είναι ίση με $21.8 m^3/s$. Οι απώλειες διήθησης προκύπτουν με τον πολλαπλασιασμό της % πλημμυρικής επιφάνειας με την ταχύτητα διήθησης. Η μέση ετήσια παροχή ήταν $225000 m^3/d$ και ο μέσος όρος των ετήσιων υδρολογικών απωλειών υπολογίστηκε ίσος με $8900 m^3/d$, που αναλογεί σε 4% της ολικής παροχής. Οι υδρολογικές αυτές απώλειες αφορούν την περιοχή μελέτης.

Οι σταθερές του ρυθμού των βιογεωχημικών αντιδράσεων για τη στήλη του νερού και του βένθους ελήφθησαν, είτε από πειραματικά αποτελέσματα, είτε από τη βιβλιογραφία (Πίνακας 8.5). Τα πειράματα προσρόφησης στα ιζήματα του Κράθης έδειξαν ότι το N δεν έχει τάση προσρόφησης στο συγκεκριμένο pH, ενώ η σταθερά προσρόφησης για το P υπολογίστηκε ίση με $0.27 d^{-1}$ στους $20^\circ C$. Ο ρυθμός εκχύλισης των νιτρικών και της αμμωνίας υπολογίστηκε από τα κινητικά πειράματα εκχύλισης ίσος με 0.4 και $0.65 d^{-1}$ αντίστοιχα. Ο ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού αζώτου σε ανόργανο υπολογίστηκε με ανάλυση που έγινε σε βιβλιογραφικά δεδομένα ίσος με $0.005 d^{-1}$. Τέλος, ο ρυθμός ανοργανοποίησης του οργανικού άνθρακα των ιζημάτων του Κράθης υπολογίστηκε από τους Puddu et al. (2005) ίσος με $0.05 d^{-1}$.



Σχήμα 8.10. Παροχή συναρτήσει της % πλημμυρικής επιφάνειας

Πίνακας 8.4. Τιμές κύριων παραμέτρων βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση του Κράθι.

ΣΤΑΘΕΡΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΤΙΜΗ
MANNING	Σταθερά Manning	0.037
POROSITY	Πορώδες	0.27
BOTTOM_DEPTH	Βάθος ιζήματος	1 m
INF_COEF	Συντελεστής διήθησης	0.001 h ⁻¹
INF_VELOCITY	Ταχύτητα διήθησης	0.11 m h ⁻¹
KNICK_FRACTION	Κατώφλι ποσοστού κορεσμού του ιζήματος για ανάβλυση	0.7
INUNDATION - FLOW	$y = 4.2001x + 8.0846$ και για παροχή ίση με 21.8 m ³ /s η επιφάνεια της κοίτης είναι όλη υγρή (100%)	
CRIT_SS_EROSION	Κρίσιμη τιμή διατμητικής τάσης για διαβρωση	0.2 Pa
CRIT_SS_DEPOSITION	Κρίσιμη τιμή διατμητικής τάσης για καθίζηση	0.0005 Pa

Πίνακας 8.5. Σταθερές ρυθμού αντιδράσης (d^{-1}) για τα ιζήματα του Κράθι.

ΣΤΑΘΕΡΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΤΙΜΗ	ΠΗΓΗ
DON_MIN_RATE	Ρυθμός ανοργανοποίησης οργανικού αζώτου	0.005	Tzoraki et al., 2007
NITRIF_RATE	Ρυθμός νιτροποίησης	0.1	Bowie et al. 1985
DENITRIF_RATE	Ρυθμός απονιτροποίησης	0.001	Bowie et al. 1985
DON_SORPTION_RATE	Ρυθμός προσρόφησης διαλυτού οργανικού αζώτου	0.001	Bowie et al. 1985
NO3_SORPTION_RATE	Ρυθμός προσρόφησης νιτρικών	0	Tzoraki et al., 2007
NO3_LEACHING_RATE	Ρυθμός εκχύλισης νιτρικών	0.4	Tzoraki et al., 2007
NH4_LEACHING_RATE	Ρυθμός εκχύλισης αμμωνίας	0.65	Tzoraki et al., 2007
DON_LEACHING_RATE	Ρυθμός εκχύλισης διαλυτού οργανικού αζώτου	0.001	Bowie et al. 1985
DOP_MIN_RATE	Ρυθμός ανοργανοποίησης οργανικού φωσφόρου	0	Tzoraki et al., 2007
DOP_SORPTION_RATE	Ρυθμός προσρόφησης οργανικού φωσφόρου	0.3024	Bowie et al. 1985
IP_SORPTION_RATE	Ρυθμός προσρόφησης ανόργανου φωσφόρου	0.27	Tzoraki et al., 2007
DOP_LEACHING_RATE	Ρυθμός εκχύλισης διαλυτού οργανικού φωσφόρου	0	Tzoraki et al., 2007
IP_LEACHING_RATE	Ρυθμός εκχύλισης ανόργανου φωσφόρου	0	Tzoraki et al., 2007
DOC_MIN_RATE	Ρυθμός ανοργανοποίησης διαλυτού οργανικού άνθρακα	0.05	Puddu et al., 2005
DOC_SORPTION_RATE	Ρυθμός προσρόφησης διαλυτού οργανικού άνθρακα	0.3024	Bowie et al. 1985
IC_SORPTION_RATE	Ρυθμός προσρόφησης ανόργανου άνθρακα	0.3024	Bowie et al. 1985
DOC_LEACHING_RATE	Ρυθμός εκχύλισης διαλυτού οργανικού άνθρακα	0.001	Bowie et al. 1985
IC_LEACHING_RATE	Ρυθμός εκχύλισης ανόργανου άνθρακα	0.001	Bowie et al. 1985

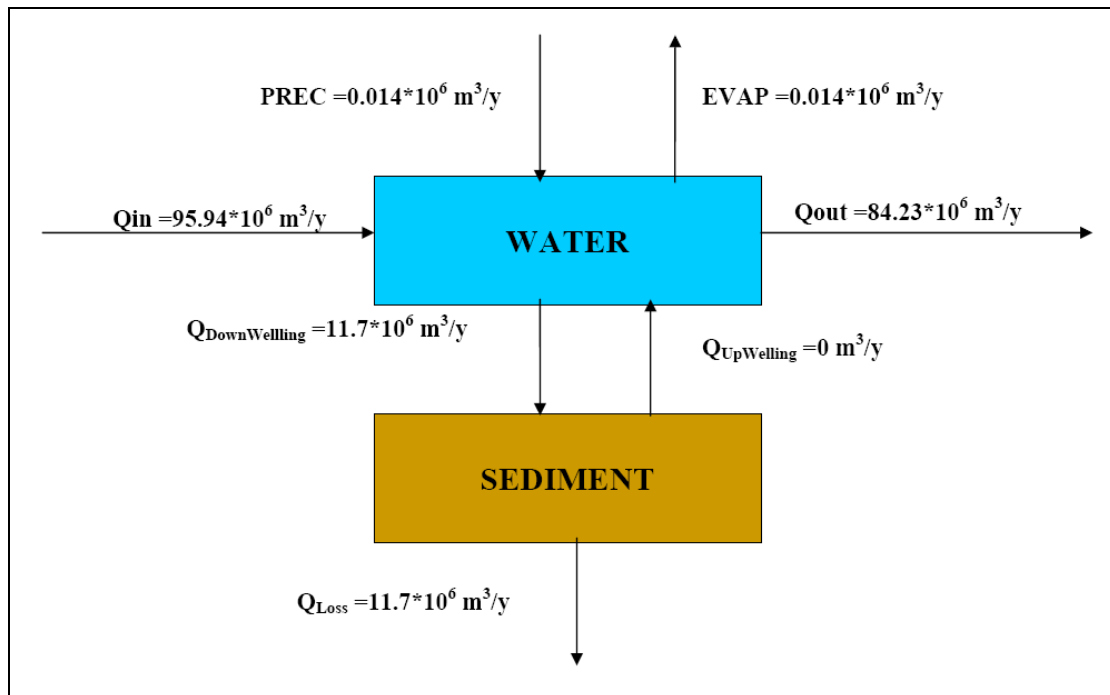
8.6.1 Αποτελέσματα υδρολογίας με τη χρήση του μοντέλου RSTM

Η υδρολογική προσομοίωση της περιοχής μελέτης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των χρονοσειρών του μοντέλου HSPF που αντιστοιχούν στην εκροή της λεκάνης 5, όπου η εκροή της αποτελεί την εισροή στο reach, δηλαδή βρίσκεται ακριβώς ανάντη της περιοχής μελέτης. Το υδρολογικό μοντέλο HSPF έδωσε τη δυνατότητα να υπολογιστούν οι εισροές στο reach από όλη τη λεκάνη σε ωριαίο χρονικό βήμα. Η υδρολογική προσομοίωση στο reach έλαβε χώρα για το χρονικό διάστημα 15/7/2003-14/7/2004 με το μοντέλο RSTM και με τη χρήση, τόσο των χρονοσειρών από το μοντέλο HSPF, όσο και των μετεωρολογικών και υδρολογικών δεδομένων που συλλέχθηκαν από το σταθμό του ΕΛΚΕΘΕ ακριβώς ανάντη της περιοχής μελέτης.

Η μεταβολή των υδρολογικών απωλειών σε σχέση με τον συντελεστή διήθησης δίνεται στον Πίνακα 8.6. Για την υδρολογική προσομοίωση της περιοχής μελέτης και τον υπολογισμό του υδατικού ισοζυγίου λήφθηκε η τιμή του συντελεστή διήθησης ίση με 0.001 h^{-1} και οι αντίστοιχες υδρολογικές απώλειες υπολογίστηκαν ίσες με 12.2 %. Το ισοζύγιο μάζας για τον ποταμό Κράθη απεικονίζεται στο Σχήμα 8.11. Οι υδρολογικές απώλειες ($Q_{\text{Downwelling}}$) αντιστοιχούν στο 12.2% των εισροών και είναι ίσες με τις υδρολογικές απώλειες προς το υπόγειο νερό. Η βροχόπτωση είναι ίση με την δυνητική εξάτμιση. Βέβαια πρόκειται για μια θεωρητική προσομοίωση, γιατί δεν υπάρχει σταθμός μέτρησης κατάντη στο reach και δεν υπάρχει δυνατότητα να βαθμονομήσουμε το μοντέλο με βάση την παροχή εκροής που δίνει.

Πίνακας 8.6. Συντελεστής διήθησης (h^{-1}) και οι αντίστοιχες υδρολογικές απώλειες (%) όπως υπολογίζονται από το μοντέλο RSTM.

Συντελεστής Διήθησης	Υδρολογικές Απώλειες (%)
0.1000	99.9
0.0100	96.2
0.0050	57.1
0.0011	13.4
0.0010	12.2
0.0009	11.0
0.0003	3.6



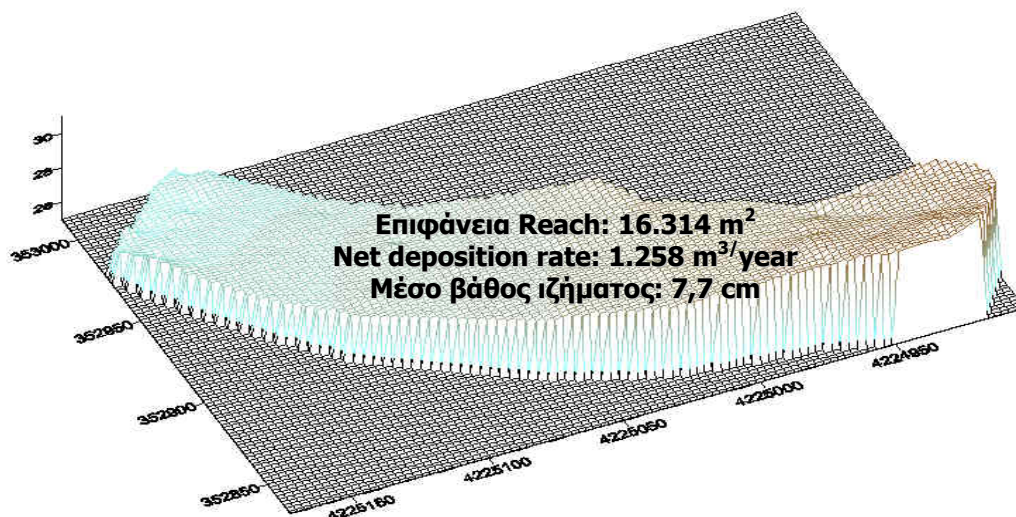
Σχήμα 8.11. Ισοζύγιο μάζας του τμήματος ποταμού (reach)

8.6.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης μεταφοράς των ιζημάτων με τη χρήση του RSTM

Από την τοπογραφική απεικόνιση και την κατάλληλη επεξεργασία των μηνιαίων αεροφωτογραφιών της περιοχής μελέτης στο ArcGIS υπολογίστηκε ο ρυθμός ιζηματογένεσης (Net Deposition Rate) ίσος με $1,258 \text{ m}^3/\text{y}$ και το μέσο βάθος του νεο-εναποτιθέμενου ιζήματος ίσο με 0.077 m (Σχήμα 8.12) (Amaxidis and Skoulikidis, 2006). Αν θεωρήσουμε ότι η μέση πυκνότητα των ιζημάτων είναι ίση με $2,500 \text{ kg/m}^3$ τότε η μάζα του ιζήματος που καθιζάνει ανέρχεται σε ετήσια βάση σε $3,271 \text{ tn}$. Το μοντέλο RSTM υπολογίζει τη μάζα του ιζήματος που καθιζάνει στην περιοχή μελέτης (Πίνακας 8.7) με τη βαθμονόμηση της διατμητικής τάσης. Για τιμή της διατμητικής τάσης ίση με 0.0005 , η εναπόθεση ιζήματος που υπολογίζεται ανέρχεται στους $4,620 \text{ tn}$, που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτήν που υπολογίστηκε στο πεδίο. Όσον αφορά στο ισοζύγιο των ιζημάτων $29,295 \text{ tn}$ εισέρχονται στο reach και $24,675$ εξέρχονται. Η διαφορά είναι 4620 tn που αποτελεί την εναπόθεση.

Πίνακας 8.7. Μεταβολή της τιμής της κρίσιμης διατμητικής τάσης και της προκύπτουσας μάζας του ιζήματος που καθιζάνει

Κρίσιμη Διατμητική Τάση Καθίζησης (Pa)	Μάζα ιζήματος που εναποτίθεται (tn)
0.01	6810
0.001	5388
0.0005	4620



Σχήμα 8.12. Σχηματική απεικόνιση της στερεομεταφοράς και εναπόθεσης στην περιοχή μελέτης (Amaxidis & Skoulidakis, 2006)

8.6.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης ποιότητας νερού με τη χρήση του RSTM

Η πυκνότητα ροής των θρεπτικών που εισέρχονται, εξέρχονται και μετασχηματίζονται στην περιοχή μελέτης υπολογίστηκαν για το χρονικό διάστημα της προσομοίωσης. Περίπου 5.1% των νιτρικών που εισέρχονται στο reach αντιδρούν (Πίνακας 8.8). Ποσοστό 4.6% των εισροών της αμμωνίας και 12.5% των εισροών των φωσφορικών αντιδρούν στην περιοχή μελέτης (Πίνακας 8.8). Στον Πίνακα 8.9 αναφέρεται η μάζα των θρεπτικών που εισέρχεται και εξέρχεται από την περιοχή

μελέτης. Η πυκνότητα ροής των θρεπτικών μειώθηκε λόγω αντιδράσεων εκτός από το σωματιδιακό P που αυξήθηκε, και αυτό οφείλεται στη μεγάλη τάση του P να προσροφάται.

Πίνακας 8.8. Έισροή θρεπτικών σε διαλυτή μορφή

Θρεπτικά	Εισροή (kg)	Εκροή (kg)	Αντιδρώντα (kg)	Ποσοστό από την μάζα που εισέρχεται στο reach που αντιδρά (%)
NO3-N	17072	16202	869	5.1
NH4-N	1254	1197	57	4.6
PO4-P	89	78	11	12.5

Πίνακας 8.9. Εισροή και εκροή θρεπτικών σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή.

Θρεπτικά	Εισροές Fluxes(kg)	Εκροές Fluxes(kg)	Αντιδράσεις (kg)
Σωματιδιακό άζωτο (PN)	9306.3	8645.7	660.6
Διαλυτό οργανικό άζωτο (labile DON)	19188.3	17992.9	1195.5
Σωματιδιακός φώσφορος (PP)	383.8	389.0	-5.2
Διαλυτός οργανικός φώσφορος (labile DOP)	959.4	3.6	955.8
Σωματιδιακός άνθρακας (PC)	1698168.6	1607902.6	90266.0
Διαλυτός οργανικός άνθρακας (labile DOC)	211071.8	191327.0	19744.8
Ανόργανος άνθρακας (IC)	297419.4	271838.2	25581.2

8.6.4 Συμπεράσματα προσομοίωσης με τη χρήση του RSTM

Το μοντέλο προσομοιώνει ικανοποιητικά την επίδραση:

- **Συρρίκνωσης – Διαπλάτυνσης της υγρής κοίτης:** Στο Σχήμα 8.13 απεικονίζεται η μεταβολή της υγρής και ξηρής επιφάνειας της κοίτης σε σχέση με το χρόνο και στο Σχήμα 8.14 η % πλημμυρική επιφάνεια σε σχέση με το χρόνο.
- Λαμβάνει υπόψη την ξηρή κοίτη και τις διεργασίες που συμβαίνουν σε αυτήν.

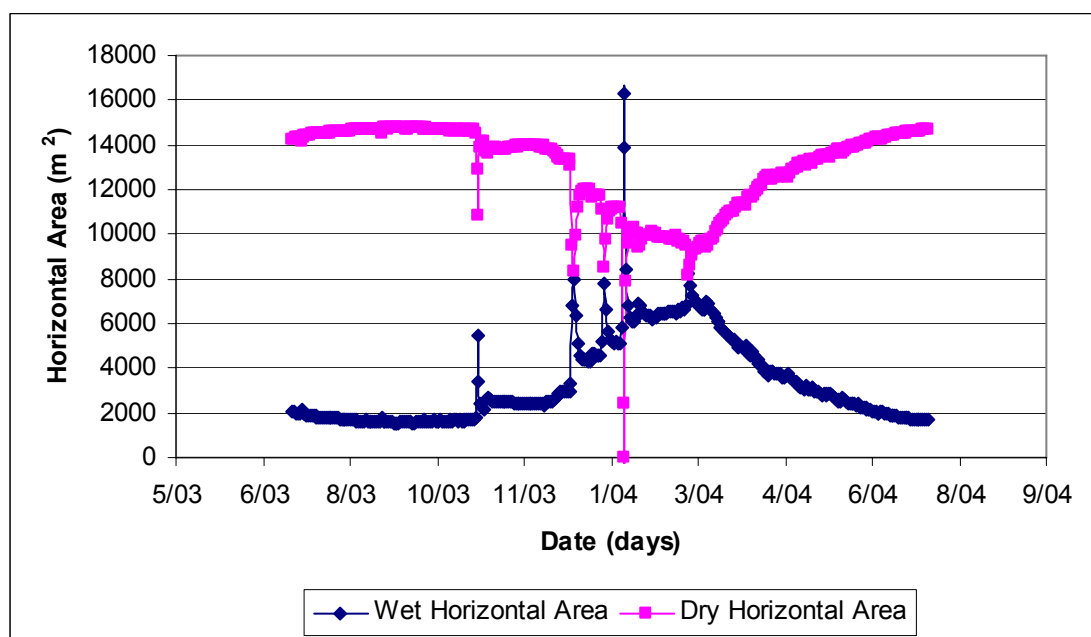
- Λαμβάνει υπόψη την επίδραση της υπορροϊκής ζώνης γιατί περιλαμβάνει την παράμετρο της παροχής ανάβλυσης (Σχήμα 8.15).
- Την επίδραση των αλλαγών της θερμοκρασίας στις ταχύτητες των βιογεωχημικών αντιδράσεων. Στο Σχήμα 8.16 φαίνεται ότι μεταβάλλοντας τον συντελεστή θερμοκρασίας θ , μεταβάλλεται η συγκέντρωση της ανόργανης αμμωνίας.
- Την επίδραση της υγρασίας του ιζήματος στις ταχύτητες των βιογεωχημικών αντιδράσεων. Στο Σχήμα 8.17 φαίνεται ότι μεταβάλλοντας τον συντελεστή υγρασίας μεταβάλλεται η συγκέντρωση της αμμωνίας.
- Προσομοιώνει την ιζηματομεταφορά τόσο υπό χαμηλή ροή αλλά και με την επίδραση της πρώτης πλημμύρας και των επόμενων βροχών που ακολουθούν.

Στον y άξονα του Σχήματος 8.18 παρουσιάζεται η διαφορά ανάμεσα στη μάζα του ιζήματος που εισέρχεται μέσα στο τμήμα μελέτης και στη μάζα που εξέρχεται. Οι θετικές τιμές σημαίνουν καθίζηση και οι αρνητικές τιμές επαναιώρηση. Είναι φανερό από το διάγραμμα ότι κατά τη διάρκεια γεγονότων βροχής συμβαίνει επαναιώρηση, ενώ ανάμεσα στα γεγονότα βροχής λαμβάνει χώρα καθίζηση. Στο Σχήμα 8.19 απεικονίζεται η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και του ιζήματος στο βένθος κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης στις 21/01/2004. Αποτέλεσμα αυτής της βροχής ήταν για πρώτη φορά μέσα στο υδρολογικό έτος 2003-4 να πλημμυρίσει εξολοκλήρου (100%) η κοίτη του ποταμού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.19 αυξήθηκε η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών, ενώ τα ιζήματα που είχαν συγκεντρωθεί στην κοίτη έφυγαν προς τη θάλασσα.

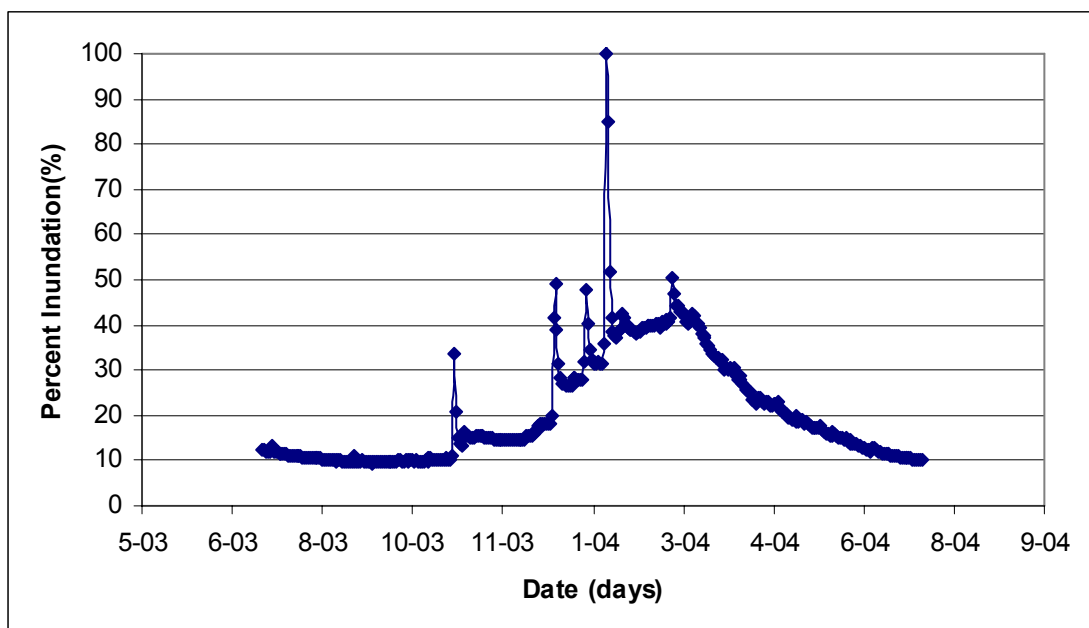
- Προσομοιώνει τους κύκλους του αζώτου του φωσφόρου και του άνθρακα στο νερό και στο ίζημα.

Κατά τη χρονική περίοδο ανάμεσα στα γεγονότα βροχής η εκροή του σωματιδιακού αζώτου από την περιοχή μελέτης μειώνεται (Σχήμα 8.20), ενώ αντιθέτως λόγω των γεγονότων βροχής αυξάνεται. Στο Σχήμα 8.21 είναι φανερό ότι κατά την ξηρή περίοδο, ενώ η παροχή του ποταμού μειώνεται, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο νερό των πόρων του ιζήματος αυξάνεται λόγω της διεργασίας της ανοργανοποίησης που μετατρέπει το οργανικό άζωτο σε αμμωνία.

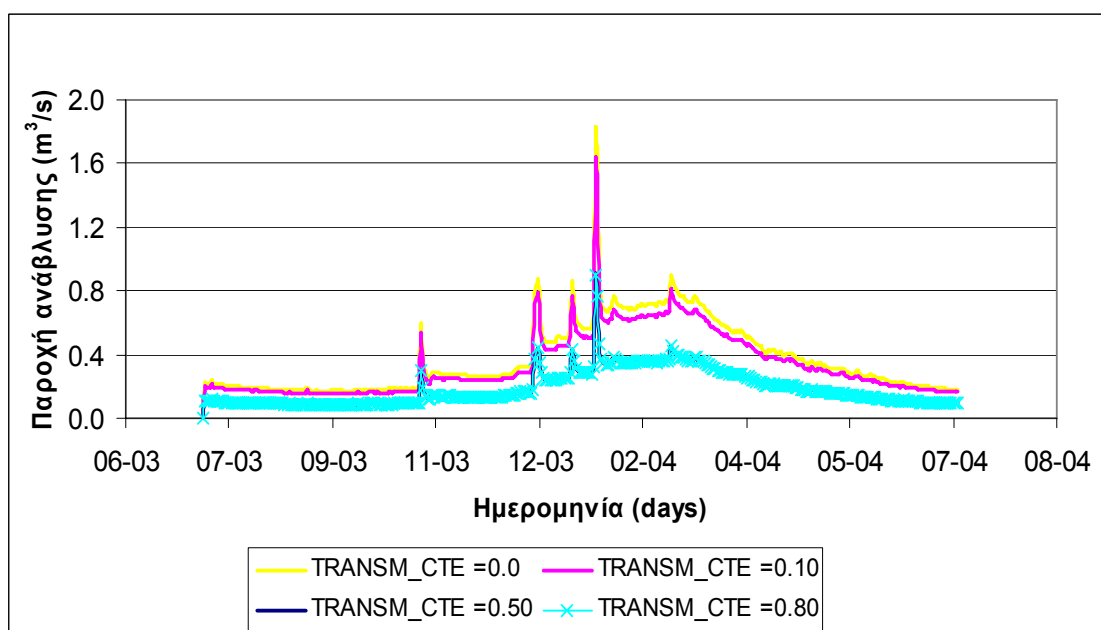
Το RSTM μοντέλο είναι ένα πολλά υποσχόμενο μοντέλο για τη μελέτη των διεργασιών των ποταμών διαλείπουσας ροής σε μικρή κλίμακα και δύναται να επεκταθεί και σε άλλες διεργασίες, δηλαδή να συμπεριληφθούν ανάλογα με το υπό μελέτη σύστημα διεργασίες όπως λήψη N και P από τα φυτά κ.α. Έχει τη δυνατότητα λόγω του μικρού χρονικού βήματος (1min) που χρησιμοποιεί να υπολογίζει την επίδραση των πλημμυρικών φαινομένων στην ποιότητα του νερού του ποταμού και να υπολογίζει τα φορτία που εκβάλλουν προς τη θάλασσα. Επίσης, μπορεί να υπολογίζει τα φορτία που εισέρχονται στον υπόγειο υδροφόρο και που δύναται να επηρεάσουν την ποιότητά του. Γενικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν απαραίτητο εργαλείο για την οικολογική και περιβαλλοντική διαχείριση υδρολογικών συστημάτων διαλείπουσας ροής.



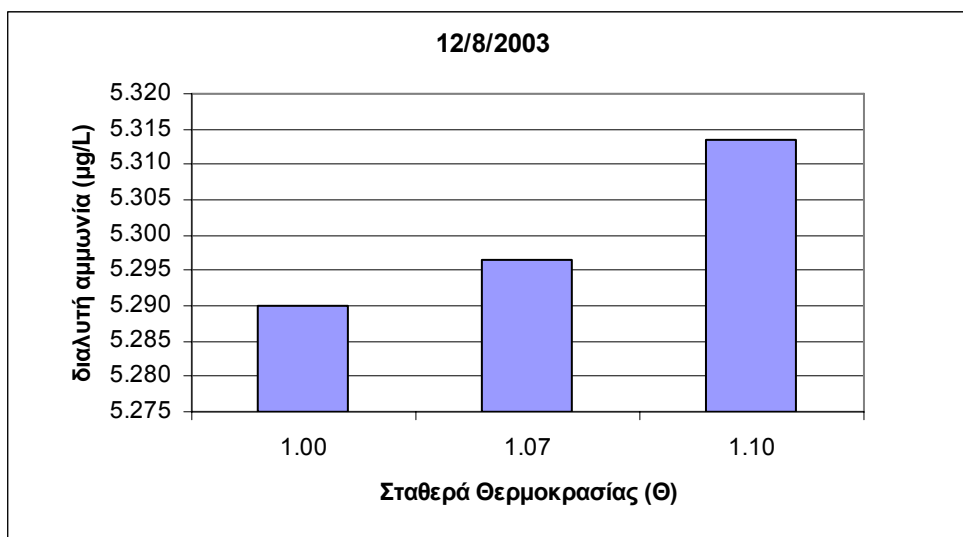
Σχήμα 8.13. Ξηρή και υγρή επιφάνεια της περιοχής μελέτης.



Σχήμα 8.14. Επί τοις εκατό πλημμυρική επιφάνεια της κοίτης σε σχέση με το χρόνο.



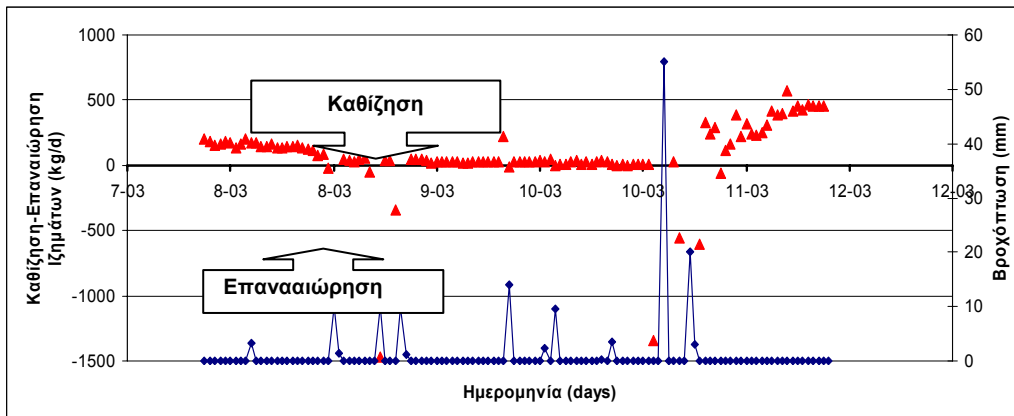
Σχήμα 8.15. Μεταβολή της παροχής ανάβλυσης σε σχέση με τον συντελεστή που καθορίζει τις υδρολογικές απώλειες προς τον υπόγειο υδροφόρα (Knick fraction = 0.50).



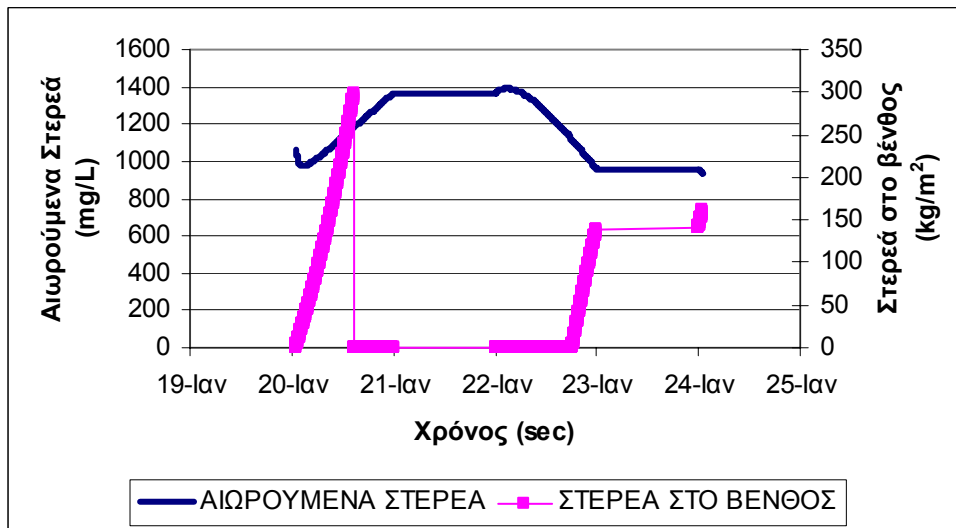
Σχήμα 8.16. Συγκέντρωση διαλυτής ανόργανης αμμωνίας στο ποτάμι σε σχέση με τη μεταβολή του συντελεστή θ .



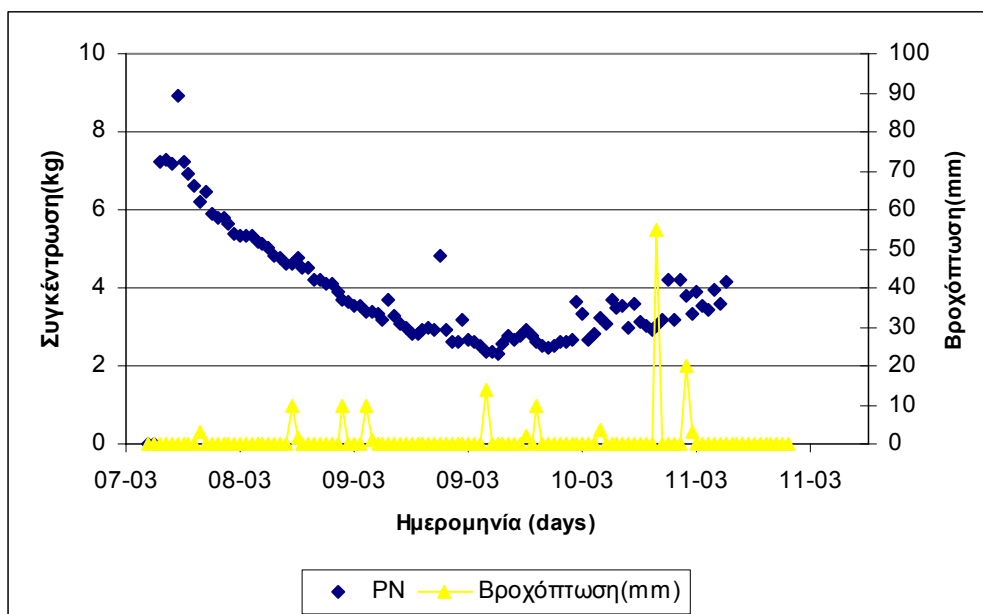
Σχήμα 8.17. Συγκέντρωση διαλυτής ανόργανης αμμωνίας σε σχέση με τη μεταβολή του συντελεστή υγρασίας n .



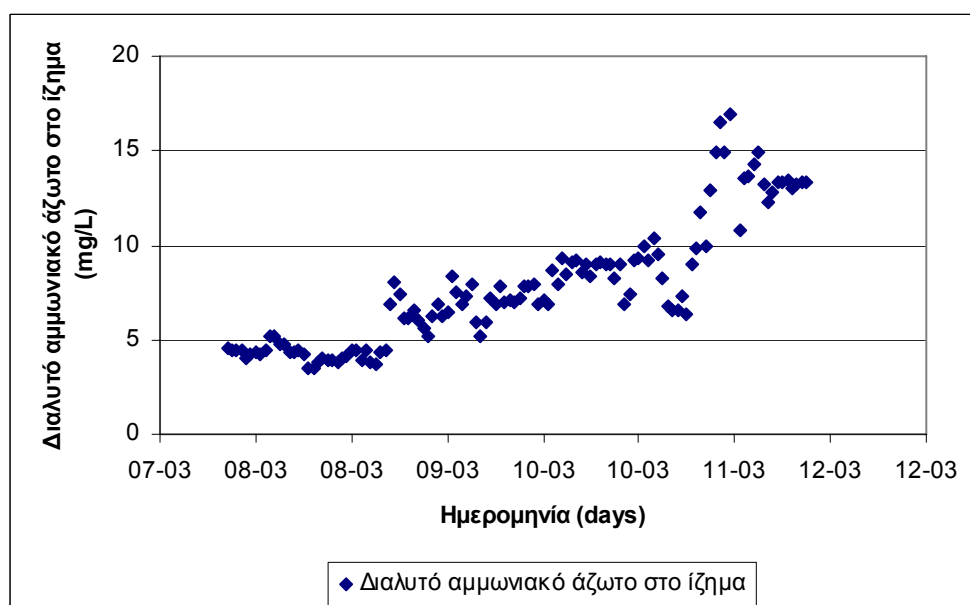
Σχήμα 8.18. Καθίζηση και επαναιώρηση ιζήματος σε σχέση με το χρόνο και τη βροχόπτωση.



Σχήμα 8.19. Επίδραση βροχόπτωσης 21/01/2004 στη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και στο ενεργό ίζημα του βένθους.



Σχήμα 8.20. Συγκέντρωση σωματιδιακού αζώτου που εξέρχεται από την περιοχή μελέτης και βροχόπτωση σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 8.21. Συγκέντρωση διαλυτής αμμωνίας στο βένθος σε συνάρτηση με το χρόνο.

9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9.1 Γενικά

Τα ποτάμια διαλείπουσας ροής αποτελούν σημαντικά και πάρα πολύ ευαίσθητα οικοσυστήματα, που θα μελετηθούν με βεβαιότητα περισσότερο στο μέλλον, κυρίως, λόγω της λειψυδρίας και των κλιματικών αλλαγών. Αποτελούν αναμφισβήτητα ένα μεγάλο ποσοστό των υδατικών πόρων στις χώρες της Μεσογείου (Froeblich et al., 2007).

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία για την προσομοίωση ποταμών διαλείπουσας ροής. Η μεθοδολογία αυτή βασίστηκε στο συνδυασμό δυο διαφορετικών υδρολογικών μοντέλων στη λεκάνη απορροής: του καρστικού μοντέλου και ενός συμβατικού μοντέλου λεκάνης απορροής (HSPF). Το καρστικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα χρήσιμο εργαλείο για την ορθή μοντελοποίηση της απορροής ποταμού, στον οποίο συνεισφέρουν καρστικές πηγές και επομένως, για την πρόβλεψη των ελάχιστων, χαμηλών παροχών του ποταμού και τη δυνατότητα που υπάρχει για «ορθολογικά» απολήψιμες ποσότητες νερού. Το εννοιολογικό μοντέλο που αναπτύχθηκε, που θεωρεί ότι στη λεκάνη απορροής λειτουργούν συνεργιστικά δυο διαφορετικά υδρολογικά συστήματα, επαληθεύτηκε στο πεδίο και έδωσε πάρα πολύ καλά αποτελέσματα μοντελοποίησης.

Από τη μελέτη των in-stream διεργασιών του Κράθη ποταμού προέκυψε ότι αυτές παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο και ουσιαστικά καθορίζουν την ποιότητα των επιφανειακών νερών, αλλά επίσης και την ποιότητα του υπόγειου νερού και της παράκτιας περιοχής. Δημιουργήθηκε το εννοιολογικό μοντέλο της υδρολογικής συμπεριφοράς στο reach και προσδιορίστηκαν οι πιο σημαντικές διεργασίες του αζώτου και του φωσφόρου (εκχύλιση, προσρόφηση, ανοργανοποίηση), οι οποίες μελετήθηκαν περαιτέρω στο εργαστήριο. Από τα εργαστηριακά αποτελέσματα και τις μελέτες επιτόπου στο reach κατέστη εφικτή η ποσοτικοποίηση της επίδρασης των διεργασιών στο υπόγειο νερό. Επίσης, εξετάστηκε η επίδραση των κυρίων παραμέτρων της θερμοκρασίας και της υγρασίας στις διεργασίες των θρεπτικών.

Υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές και οι χρόνοι ημιζωής των αντιδράσεων εκχύλισης του $\text{NO}_3\text{-N}$ και του $\text{NH}_4\text{-N}$. Η διακύμανση της συγκέντρωσης εκχύλισης του αζώτου και του φωσφόρου σε σχέση με τη θερμοκρασία δεν ήταν στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% με τη χρήση της δοκιμής χ^2 . Όσον αφορά την επίδραση της μεταβολής της υγρασίας στις διεργασίες των ιζημάτων, τα αποτελέσματα από τα πειράματα ανοργανοποίησης έδειξαν ότι υπάρχει μια τάση αύξησης της ικανότητας ανοργανοποίησης με την αύξηση του ποσοστού κορεσμού, αλλά η μεγάλη διακύμανση των αποτελεσμάτων καθιστούν αυτή την τάση στατιστικά μη σημαντική. Από τα πειράματα προσρόφησης βγήκε το συμπέρασμα ότι τα ιζήματα του Κράθι έχουν μεγάλη ικανότητα να προσροφούν φώσφορο. Η επίδραση της θερμοκρασίας στον συντελεστή της ταχύτητας προσρόφησης του φωσφόρου στα ιζήματα του Κράθι υπολογίστηκε ίση με $\Theta = 1.07$. Τέλος δεν παρατηρήθηκε προσρόφηση των ανόργανων ενώσεων του αζώτου.

Αναπτύχθηκε το μοντέλο Reach Scale tempQsim, το οποίο λαμβάνει υπόψη του υδρολογικούς μηχανισμούς (πλημμυρικά επεισόδια, ιζηματομεταφορά, υγρή και ξηρή κοίτη, αλληλεπίδραση επιφανειακού - υπόγειου νερού) και βιογεωχημικές διεργασίες στο νερό και στα ιζήματα (επίδραση θερμοκρασίας και υγρασίας) που αποτελούν ουσιαστική έλλειψη των ήδη υφιστάμενων στη βιβλιογραφία γνωστών υδρολογικών μοντέλων (SWAT, HSPF, MIKE SHE, QUAL2E, KINEROS, CASC2D).

Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα σε ιζήματα προερχόμενα από 4 διαφορετικά ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου και από 3 διαφορετικούς οικότοπους. Προσδιορίστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στις πιο σημαντικές διεργασίες. Η ποσοτικοποίηση της απόκρισης των διεργασιών στα διαδοχικά γεγονότα πλημμύρας και ξηρασίας αποτελεί πρόκληση για μελλοντική έρευνα.

9.2 Συμπεράσματα από την ανάπτυξη της μεθοδολογίας ανάλυσης των δυο υδρολογικών συστημάτων

Λεκάνες απορροής με το χειμαρρώδη χαρακτήρα του Κράθι, όπου ο συντελεστής επιφανειακής απορροής είναι 0.77, παραπλήσιο αυτών των αστικών περιοχών, και που ακόμα και με 4 μήνες ανομβρίας διατηρεί ροή ήταν αδύνατο να μοντελοποιηθούν. Το εννοιολογικό μοντέλο, που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή, το οποίο θεωρεί ότι λειτουργούν στη λεκάνη απορροής συνεργιστικά δυο διαφορετικά υδρολογικά συστήματα επαληθεύτηκε στο πεδίο και έδωσε πάρα πολύ καλά αποτελέσματα.

Η ανάλυση των εκφορτίσεων του καρστικού συστήματος του Κράθι έδειξε ότι οι εκφορτίσεις του καρστ μπορούν να προσομοιωθούν ικανοποιητικά από το καρστικό μοντέλο. Το καρστικό μοντέλο θεωρεί την ύπαρξη ενός ανώτερου ταμιευτήρα (γρήγορης εκφόρτισης) και ενός κατώτερου (βραδείας εκφόρτισης) που αντιπροσωπεύουν τους δυο διαφορετικούς καρστικούς σχηματισμούς που παρατηρούνται στο γεωλογικό υπόβαθρο. Η προσομοίωση αυτή είναι σύμφωνη με τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων και την τεκτονική δομή της περιοχής. Το καρστικό μοντέλο προσομοίωσε όχι μόνο τον καθοδικό κλάδο του υδρογραφήματος της πηγής κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου, που είναι συνήθης στη βιβλιογραφία (Aquilina et al., 2006; Kiraly L., 2002), αλλά επίσης την εκφόρτιση της πηγής κατά τη διάρκεια όλου του υδρολογικού έτους, χρησιμοποιώντας ημερήσιο χρονικό βήμα. Αφαιρώντας από την παροχή του ποταμού το ποσοστό που προέρχεται από το καρστ, προκύπτει ότι ο συντελεστής απορροής είναι ίσος με 0.42, που είναι τυπικός για Μεσογειακό ποτάμι. Συνεπώς, το καρστικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την ορθή μοντελοποίηση της απορροής ποταμού, στον οποίο συνεισφέρουν καρστικές πηγές και επομένως για την πρόβλεψη των ελάχιστων, χαμηλών παροχών του ποταμού και της δυνατότητας που υπάρχουν για «ορθολογικά» απολήψιμες ποσότητες νερού.

Τέλος, σημειώνεται ότι η έλλειψη βροχομετρικών σταθμών σε μεγάλο υψόμετρο (που να είναι θερμαινόμενοι για να μετράνε και τη χιονόπτωση), καθώς και η έλλειψη υδρομετρήσεων για τον υπολογισμό των εκφορτίσεων δημιουργούν αβεβαιότητα στην παραπάνω ανάλυση. Έτσι, καταδεικνύεται η ανάγκη για την ύπαρξη συνεχών μετρήσεων για την περαιτέρω κατανόηση του καρστικού συστήματος, τη μελέτη της υδροφορίας των πηγών και την βελτίωση των μοντέλων πρόβλεψης. Με το καρστικό μοντέλο υπολογίστηκε η συνεισφορά των πηγών, ενώ με το μοντέλο HSPF επιτεύχθει

πολύ ικανοποιητική προσομοίωση της υδρολογίας, των ιζημάτων και των θρεπτικών (Tzoraki & Nikolaidis, 2007).

9.3 Συμπεράσματα από τη μελέτη των in-stream διεργασιών στο reach

Από τις μετρήσεις στα πιεζόμετρα και τις όμορες γεωτρήσεις στην περιοχή μελέτης του Κράθι προέκυψε το εννοιολογικό μοντέλο που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1 Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το επιφανειακό νερό χάνεται και αναμιγνύεται με το υπόγειο. Αυτό συμβαίνει, γιατί έχει προέλθει μεγάλη ταπείνωση της στάθμης του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα λόγω των υπεραντλήσεων για την κάλυψη υδρευτικών και αδρευτικών αναγκών. Συνεπώς, μια σημαντική υδρολογική παράμετρος είναι οι υδρολογικές απώλειες της κοίτης του Κράθι.

Όσον αφορά τους βιογεωχημικούς μηχανισμούς και τις in-stream διεργασίες, που καθορίζουν την τύχη και τη μεταφορά του αζώτου και του φωσφόρου αναπτύχθηκε ένα εννοιολογικό μοντέλο με βάση τα δεδομένα και τις αναλύσεις, που παρουσιάστηκαν στις Ενότητες 6.4 και 6.5. Το άζωτο και ο φώσφορος μεταφέρονται στο ποτάμι στη διαλυτή και στη σωματιδιακή φάση. Η προσρόφηση του P είναι μια σημαντική διεργασία λόγω της μεγάλης τιμής του συντελεστή κατανομής (partitioning coefficient). Η προσρόφηση του P από το φυτοπλαγκτόν δεν επηρεάζει σημαντικά την τύχη του P στη στήλη του νερού, γιατί πρόκειται για ένα ποτάμι με σχετικά μεγάλη ταχύτητα ροής, χαμηλά επίπεδα θρεπτικών και η εκτίμηση της οικολογικής ποιότητας έδειξε ότι οι βιοκοινωνίες δεν παρουσίαζαν μεγάλη βιοποικιλότητα (Ανδριοπούλου κ.α., 2006). Το υψηλό ποσοστό διαλυτού οργανικού P (79% του ολικού P) σε σχέση με τον ανόργανο διαλυτό ενισχύει την υπόθεση ότι η ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης είναι μια πολύ σημαντική διεργασία σε κλίμακα λεκάνης απορροής.

Η υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου στο ποτάμι και οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών σε σχέση με αυτές της αμμωνίας και των νιτρωδών ενισχύει την άποψη ότι η νιτροποίηση είναι μια διεργασία ενεργή και σημαντική και ότι λόγω της παρουσίας

οξυγόνου δε λαμβάνει χώρα απονιτροποίηση. Υπήρχε ένα σημαντικό ποσοστό του ολικού διαλυτού N στην οργανική μορφή (42%), που σημαίνει ότι η ανοργανοποίηση της οργανικής ύλης σε κλίμακα λεκάνης απορροής είναι σημαντική. Η τιμή του pH (8.2) και το περιεχόμενο σε οξείδια του σιδήρου (2.4%) των ιζημάτων και των αιωρούμενων στερεών ενίσχυσε την άποψη ότι η προσρόφηση των αμμωνιακών ιόντων και η εξάτμιση της αμμωνίας (ammonia volatilization) δεν είναι σημαντικές διεργασίες. Γι' αυτούς τους λόγους, προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι κύριες διεργασίες είναι η ανοργανοποίηση και η εκχύλιση του αζώτου. Λόγω του ότι η υδρολογικές απώλειες είναι ένα σημαντικός μηχανισμός μεταφοράς στον Κράθη ποταμόλ, ήταν σημαντικό να μελετηθεί ο εμπλουτισμός του υπόγειου νερού με θρεπτικά από το ποτάμι (Tzoraki & Nikolaidis, 2007).

9.4 Συμπεράσματα από τις πειραματικές μελέτες των διεργασιών

Το ποσοστό της υγρασίας των ιζημάτων επηρεάζει σημαντικά τον κύκλο του αζώτου. Μείωση της υγρασίας είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας ανοργανοποίησης των ιζημάτων του Κράθη (Tzoraki et al., 2007). Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε άμεση συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των Zaman et al. (2004) και Knoerr et al. (1998). Και στις δυο μελέτες παρατηρήθηκε μείωση της ικανότητας ανοργανοποίησης λόγω της μείωσης του περιεχομένου ποσοστού υγρασίας των εδαφών (pastures soils) και επίσης παρατηρήθηκε εποχιακή διακύμανση της ανοργανοποίησης, λόγω της μεταβολής της υγρασίας του εδάφους. Συνεπώς κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου το περιεχόμενο των ιζημάτων σε οργανικό άζωτο υφίσταται ανοργανοποίηση και η αμμωνία με τη σειρά της, είτε εκχειλίζεται προς το υπόγειο νερό, είτε μετατρέπεται σε νιτρώδη και ακολούθως σε νιτρικά. Ο σχηματισμός νιτρικών από τα νιτρώδη είναι μια πάρα πολύ γρήγορη διεργασία. Το περιεχόμενο σε νιτρικά στο νερό των πόρων των ιζημάτων εκχυλίζεται και εμπλουτίζει το υπόγειο νερό.

Η διεργασία της εκχύλισης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και είναι η πιο σημαντική διεργασία που λαμβάνει χώρα στα ιζήματα. Από την ανάλυση που έγινε στο Κεφάλαιο 7 προέκυψε ότι εμπλουτίζεται η συγκέντρωση του αμμωνιακού-N κατά ένα συντελεστή 34 και του νιτρικού-N κατά ένα συντελεστή 8 στα ιζήματα του

Κράθη. Η εκχύλιση του νιτρικού-N και του αμμωνιακού-N από τα ιζήματα είναι οι πιο σημαντικές διεργασίες που ελέγχουν το βαθμό με τον οποίο αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών στο υπόγειο νερό. Με τις παραδοχές, που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 7, αποδεικνύεται ότι η εισροή του νιτρικού-N και του αμμωνιακού-N προς το υπόγειο νερό μέσω ενός όγκου 1 m^3 ιζήματος είναι $7.4 \text{ kg d}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ και $2.3 \text{ kg d}^{-1} \text{ NH}_4\text{-N}$ αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές αντιστοιχούν στο 11% της πυκνότητας ροής του διαλυτού αζώτου, που εξέρχεται από τη λεκάνη προς τη θάλασσα.

Μικρές αλλαγές στην υδρολογική δίαιτα του ποταμού μπορούν να προκαλέσουν αλυσιδωτά μεγάλες αλλαγές στην έκταση των ενδιαιτημάτων, που είναι ξηρά ή υγρά και συνεπώς, να επηρεάσουν καθοριστικά τις βιοκοινωνίες και τις διεργασίες του οικοσυστήματος. Οι υδρολογικές απώλειες επηρεάζουν την ποιότητα του υπόγειου νερού, που σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν τη μοναδική πηγή πόσιμου νερού. Από την άλλη, η εκροή θρεπτικών στη θάλασσα αυξάνει τον κίνδυνο για ευτροφισμό. Κατά πόσο η αλυσιδωτοί κύκλοι υγρασίας και ξηρασίας επηρεάζουν τις διεργασίες του οικοσυστήματος, τη διάβρωση και την ένταση των πλημμυρικών φαινομένων αποτελεί μια πρόκληση για μελλοντική έρευνα.

Όσον αφορά στην προσρόφηση των φωσφορικών αποδείχτηκε ότι τα ιζήματα του Κράθη έχουν ισχυρή τάση να προσροφούν το φώσφορο και για το λόγο αυτό παρατηρείται πολύ μικρό ποσοστό εκροής του διαλυτού φωσφόρου από τη λεκάνη προς τη θάλασσα. Η προσρόφηση του φωσφόρου από τα ιζήματα επηρεάζεται από τις αλλαγές στη θερμοκρασία και στο pH των ιζημάτων.

Από πειράματα που διενεργήθηκαν σε 3 διαφορετικά εργαστήρια (TUC, IRSA, EAWAG) στα ιζήματα του Κράθη προέκυψε ότι η εκχύλιση των θρεπτικών και η προσρόφηση του φωσφόρου είναι οι πιο γρήγορες διεργασίες, ενώ έπονται η παραγωγή άνθρακα από τα βακτήρια και η αναπνοή.

Όσον αφορά στα πειράματα στα ιζήματα από τα τέσσερα ποτάμια διαλείπουσας ροής, η ικανότητα εκχύλισης είχε μεγάλη διακύμανση και στα 4 ιζήματα ανάλογα με τον οικότοπο προέλευσης των ιζημάτων. Και στα 4 ιζήματα μεγαλύτερη ικανότητα εκχύλισης παρουσίασαν τα δείγματα που ελήφθησαν από την παρόχθια περιοχή.

Παρατηρήθηκε ότι και στα 4 ποτάμια η διεργασία της εκχύλισης είναι μια δυναμική διεργασία που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα των νερών. Τα ιζήματα παρουσίασαν μεγάλη ικανότητα για ανοργανοποίηση ακόμα και κάτω από μικρό ποσοστό κορεσμού μόνο 40%. Η ανοργανοποίηση είναι μια διεργασία που παίζει σημαντικό ρόλο στα ποτάμια διαλείπουσας ροής και επηρεάζεται τόσο από τον οικότοπο προέλευσης του ιζήματος όσο και από το ποσοστό υγρασίας. Λόγω του ότι τα ποτάμια διαλείπουσας ροής είναι πάρα πολύ ευαίσθητα οικοσυστήματα, η αλλαγή θερμοκρασίας ή της υγρασίας παίζει καθοριστικό ρόλο στην χημεία τους. Τέλος, και τα 4 ιζήματα έδειξαν τάση να προσροφούν το φώσφορο.

9.5 Συμπεράσματα προσομοίωσης με το Reach Scale tempQsim model

Το RSQM μοντέλο είναι ένα πολλά υποσχόμενο μοντέλο για τη μελέτη των διεργασιών των ποταμών διαλείπουσας ροής σε μικρή κλίμακα. Έχει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί σε κλίμακα ποταμού και να μελετηθούν και άλλες διεργασίες, δηλαδή να συμπεριληφθούν ανάλογα με το υπό μελέτη σύστημα διεργασίες όπως πρόσληψη N και P από τα φυτά κ.α. Έχει τη δυνατότητα, λόγω του μικρού χρονικού βήματος που χρησιμοποιεί, να υπολογίζει την επίδραση των πλημμυρικών φαινομένων στην ποιότητα του νερού του ποταμού και να υπολογίζει τα φορτία που εκβάλλουν προς τη θάλασσα. Επίσης, μπορεί να υπολογίζει τα φορτία που εισέρχονται στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα και τα οποία μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητά του. Γενικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα απαραίτητο εργαλείο για την οικολογική και περιβαλλοντική διαχείριση υδρολογικών συστημάτων διαλείπουσας ροής.

Το μοντέλο προσομοιώνει ικανοποιητικά τα εξής:

- (α) Συρρίκνωση – Διαπλάτυνση της υγρής κοίτης για κάθε χρονικό βήμα και συνεπώς, σε κάθε χρονικό βήμα είναι γνωστή η επιφάνεια της κοίτης που καλύπτεται από το ποτάμι και η επιφάνεια που είναι ξηρή.
- (β) Δίνει τη δυνατότητα να υπολογιστεί η παροχή που διηθείται και η παροχή που αναβλύζει και συνεπώς, δίνει τη δυνατότητα να διερευνηθεί η αλληλεπίδραση επιφανειακού - υπόγειου νερού.

- (γ) Υπολογίζει την επίδραση των αλλαγών της θερμοκρασίας στις ταχύτητες των βιογεωχημικών αντιδράσεων. Σε όλες τις αντιδράσεις έχει προστεθεί και η μεταβολή του συντελεστή ταχύτητας με τη θερμοκρασία.
- (δ) Υπολογίζει σε κάθε χρονικό βήμα το περιεχόμενο ποσοστό υγρασίας της ξηρής κοίτης, ενώ υπολογίζει εκ νέου τις ταχύτητες των βιογεωχημικών αντιδράσεων, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή του συντελεστή ταχύτητας με την υγρασία.
- (ε) Προσομοιώνει την ιζηματομεταφορά (μεταφορά, καθίζηση και επαναιώρηση) τόσο υπό χαμηλή ροή, αλλά και με την επίδραση της πρώτης πλημμύρας (first flush) και των επόμενων πλημμυρικών επεισοδίων.
- (στ) Προσομοιώνει τους κύκλους του αζώτου, του φωσφόρου και του άνθρακα στο νερό και στα ιζήματα.

9.6 Συμπεράσματα από τη μελέτη των ποταμών διαλείπουσας ροής και προτάσεις

Τα ποτάμια διαλείπουσας ροής καλύπτουν ένα μεγάλο ποσοστό, τόσο της ελληνικής όσο και τη μεσογειακής χερσαίας επιφάνειας. Χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής λόγω των κλιματικών αλλαγών και της αυξανόμενης ανάγκης σε νερό. Αποτελούν ιδιαίτερα υδατικά συστήματα, γιατί η υδρολογική τους διαίτα κινείται ανάμεσα στα ακραία φαινόμενα της ξηρασίας και της πλημμύρας. Φιλοξενούν, συνήθως, είδη χλωρίδας και πανίδας, που τείνουν προς εξαφάνιση και η φυσική τους ομορφιά είναι απaráμιλλη. Δυστυχώς αποτελούν ως επί το πλείστον ποτάμια, που δεν βρίσκονται υπό παρακολούθηση και συνήθως, δεν υπάρχουν αρκετά υδρολογικά στοιχεία, που να περιγράφουν την υδρολογική τους συμπεριφορά. Επιπλέον, συχνά αποτελούν τους αποδέκτες αποβλήτων και σκουπιδιών, είναι πολύ ρυπασμένα και μετατρέπονται σε απειλή, τόσο για τον υπόγειο υδροφόρο όσο και για την παράκτια ζώνη.

Από την εμπειρία στον Κράθη και στα άλλα ποτάμια διαλείπουσας ροής της Μεσογείου διαπιστώνεται η ανάγκη να συμπεριληφθούν σε ενδεχόμενη τροποποίηση της Οδηγίας – Πλαίσιο 2000/60/EK οι λεκάνες ποταμών διαλείπουσας ροής ή σε μια άλλη νέα Οδηγία για τη διαχείριση των ποταμών διαλείπουσας ροής. Είναι αναγκαίο να καταγραφούν τα ποτάμια διαλείπουσας ροής (διαλείπουσας, χειμαρικής ή

επεισοδιακής ροής) και να προσδιοριστεί η οικολογική τους ποιότητα. Η μεγάλη ποικιλία των ποταμών διαλείπουσας ροής σε συνδυασμό με την έλλειψη δεδομένων αναμένεται ότι θα επιφέρει σημαντικά προβλήματα στην εφαρμογή της Οδηγίας – Πλαίσιο 2000/60/EK.

Συγκεκριμένα, η μελέτη των ποταμών διαλείπουσας ροής, στο μέλλον, θα πρέπει να εστιαστεί στα εξής σημεία:

- (α) Οικολογική ποιότητα: Λόγω της πολυπλοκότητας των υδρολογικών συνθηκών που επικρατούν στα ποτάμια διαλείπουσας ροής πρέπει να αναπτυχθούν νέες μεθοδολογίες για τον προσδιορισμό της οικολογικής τους ποιότητας και επιπλέον, πρέπει να οριστούν οι συνθήκες αναφοράς.
- (β) Παρακολούθηση (Monitoring) της ποιότητας του νερού: Ο χειμαρώδης χαρακτήρας των ποταμών διαλείπουσας ροής καθιστά την παρακολούθηση της ποιότητάς τους πάρα πολύ δύσκολη. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα αυτών των συστημάτων είναι η μεγάλη διάβρωση των εδαφών, που έχει σαν αποτέλεσμα κατά τη διάρκεια των καταιγίδων τόνοι φερτών υλικών να κινούνται με ορμητική ταχύτητα προς τις εκβολές. Επίσης στην κοίτη των ποταμών αυτών κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου, με την ταπείνωση της στάθμης των ποταμών και τη μείωση της ταχύτητας ροής τους, εναποτίθενται λεπτόκοκκα ιζήματα (hot spot). Οι βιογεωχημικές διεργασίες των θρεπτικών σε αυτά τα λεπτόκοκκα ιζήματα επηρεάζονται σημαντικά από τις διακυμάνσεις της υγρασίας και της θερμοκρασίας των ιζημάτων και συνεπώς, επηρεάζουν καθοριστικά τη γεωχημεία του νερού. Τα ιζήματα αυτά, παραμένουν κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου στην κοίτη και στη συνέχεια, μεταφέρονται με την πρώτη βροχή (first flush). Η παρακολούθηση των ποταμών διαλείπουσας ροής επιβάλλει τη δημιουργία πυκνού δικτύου και μεγάλης συχνότητας δειγματοληψιών, οι οποίες θα εντείνονται κατά τη διάρκεια γεγονότων βροχής και θα είναι λιγότερο συχνές κατά τη διάρκεια των χαμηλών ροών.
- (γ) Μοντελοποίηση: Θα πρέπει να αναπτυχθούν σενάρια διαχείρισης σαν μέρος της Οδηγίας – Πλαίσιο 2000/60/EK, που προϋποθέτει τη χρήση μαθηματικών μοντέλων. Τα υπάρχοντα μοντέλα σε επίπεδο λεκάνης απορροής δεν έχουν τη δυνατότητα να περιγράψουν τις υδρολογικές και γεωχημικές ιδιαιτερότητες

των ποταμών διαλείπουσας ροής. Στα πλαίσια αυτής της διατριβής αναπτύχθηκαν μαθηματικά μοντέλα που υπολογίζουν τη συνεισφορά του καρστ σε επίπεδο λεκάνης απορροής και τις διεργασίες σε επίπεδο τμήματος ποταμού. Χρειάζεται περισσότερη έρευνα για τον συνδυασμό μοντέλων και την ανάπτυξη υπορουτινών σε διάφορες κλίμακες (λεκάνης απορροής, τμήματος ποταμού κ.α.), ώστε να καλυφθούν τα κενά των υπαρχόντων μοντέλων. Επίσης, συνήθως στη λεκάνη απορροής ποταμού διαλείπουσας ροής για την κάλυψη των αναγκών σε νερό υπάρχει μεγάλη ανθρωπογενής παρέμβαση (όπως η δημιουργία φραγμάτων ή καναλιών εκτροπής του νερού), που καθιστά τη χρήση των μοντέλων ακόμα πιο δύσκολη.

- (δ) Δράσεις αποκατάστασης: Η εφαρμογή της Οδηγίας – Πλαίσιο 2000/60/EK απαιτεί τη λήψη μέτρων και την ανάπτυξη στρατηγικών αποκατάστασης, που θα μπορούσαν να βελτιώσουν την οικολογική κατάσταση των υποβαθμισμένων υδάτινων πόρων. Η εφαρμογή δράσεων αποκατάστασης στα ποτάμια διαλείπουσας ροής αποτελεί πραγματικά πρόκληση για την επιτυχή εφαρμογή της Οδηγίας – Πλαίσιο 2000/60/EK, κυρίως λόγω της μεγάλης πολυπλοκότητας, που αυτά εμφανίζουν.

Γενικότερα, λόγω της χωρικής τους κατανομής και λόγω των ιδιαίτερων υδρολογικών χαρακτηριστικών θα πρέπει τα ποτάμια διαλείπουσας ροής να συμπεριληφθούν σαν ειδική κατηγορία στην Οδηγία – Πλαίσιο 2000/60/EK ή και να αναπτυχθούν νέες Οδηγίες σχετικές με αυτά.

Διεθνή Βιβλιογραφία

Amaxidis Y. and Skoulikidis N.T. (2003) Characteristics of the Krathis River Basin. Interim Report, (56 pages) Institute of Inland waters, National Centre for Marine Research, European Commission, EESD Specific Programme (Contract No EVK- CT – 2002 – 00112) ‘Evaluation and Improvement of Water Quality Models for Application to Temporary Waters in Southern European Catchments – TempQsim’.

Amaxidis Y. and Skoulikidis N.T. (2005) Nutrient dynamics in a small Greek catchment (the Krathis River example). Oral Presentation, General Assembly of the European Geosciences Union, Vienna, Austria, 24-29 April.

Amaxidis Y. and Skoulikidis N.T. (2006) Sediment transport assessment in rivers estuary. In: 8th Hellenic conference on Oceanography and Fishery, Thessalonica, 4-8 June, p. 185.

Amaxidis Y. and Skoulikidis N.T. (2007) Origin and dynamics of nutrients in a nearly pristine mountainous Mediterranean river with intermittent flow. In Preparation.

Andersen H.E., Kronvang B. and Larsen S.E. (2005) Development, Validation and Application of Danish empirical phosphorus models. *Journal of Hydrology* 304, 355–365.

Aquilina L., Ladouche B. and Dörfliger N. (2006) Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods. *Journal of Hydrology*, 327, 3-4, 472-485.

Arnold J.G., Srinivasan R., Muttiah R.S. and Williams J.R. (1998) Large-area hydrologic modeling and assessment: Part I. Model development. *J. American Water Resources Assoc.*, 34(1), 73-89.

Austin A.T., Yahdjian L., Stark J.M., Belnap J., Porporato A., Norton U., Ravetta D.A. and Schaeffer S.M. (2004) Water pulses and biogeochemical cycles in arid and semiarid Ecosystems. *Oecologia*, 141, 221–235.

Baldwin D.S. and Mitchell A.M. (2000) The effects of drying and re-flooding on the sediment and soil nutrient dynamics of lowland river – floodplain systems: as synthesis. *Regulated rivers: Research and Management*, 16, 457–467.

Beasley D.B., Huggins L.F. and Monke E.J. (1980) ANSWERS: A model for watershed planning. *Trans. ASAE*, 23(4), 938-944.

Bicknell B.R., Imhoff J.C., Kittle J.L., Donigian Jr., A.S. and Johanson R.C. (1993) Hydrologic Simulation Program - FORTRAN (HSPF): User's Manual for Release 10. Report No. EPA/600/R-93/174. Athens, Ga.: U.S. EPA Environmental Research Lab.

Bicknell B.R., Imhoff J.S., Kittle J.L., Jobes T.H., and Donigian A.S. (2001) Hydrological Simulation Program - FORTRAN (HSPF): User's Manual –Version 12. National Exposure Research Laboratory, Office Of Research And Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, U.S.A.

Bingner R.L. and Theurer F.D. (2001) AnnAGNPS Technical Processes: Documentation Version 2. Available at [www.sedlab.olemiss.edu /AGNPS.html](http://www.sedlab.olemiss.edu/AGNPS.html). Accessed 3 October 2002.

Borah D.K. and Bera M. (2004) Watershed-scale Hydrologic and Nonpoint-Source Pollution Models, Review of Mathematical Base. Transaction of the ASAE, 46,6, 1553-1566.

Borah D.K., Xia R. and Bera M. (2002) DWSM - A dynamic watershed simulation model. Chapter 5 in *Mathematical Models of Small Watershed Hydrology and Applications*, 113-166. V. P. Singh and D. K. Frevert, eds. Highlands Ranch, Colo.: Water Resources Publications.

Borrow N.J. (1984) Modelling the effect of pH on phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, 35, 283-297.

Bouraoui F., Braud I. and Dillaha T.A. (2002) ANSWERS: A nonpoint-source pollution model for water, sediment, and nutrient losses. Chapter 22 in *Mathematical Models of Small Watershed Hydrology and Applications*, 833-882. V. P. Singh and D. K. Frevert, eds. Highlands Ranch, Colo.: Water Resources Publications.

Bowie G.L., Mills W.B., Porcella D.B., Campbell C.L., Pagenkopf J.R., Rupp G.L., Johnson K.M., Chan P.W.H., Gherini S.A. (Tetra Tech, Inc., Lafayette, CA) and C.E. Chamberlin (Humboldt State University, Arcata, CA) (1985) Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling (Second Edition). Technical Report Data, EPA/600/3-85/040, Tetra Tech, Incorporated Lafayette, California 94549.

Byrnee P. and Moles R. (2005) Patterns and processes of phosphorus transfer from Irish grassland soils to rivers—integration of laboratory and catchment studies. *Journal of Hydrology*, 304, 20–34.

Chapra St.C. (1996) Surface Water-Quality Modeling, The McGRAW-HILL Companies, Inc., McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 419-512.

D’Odorico P., Amilcare P., Laio F., Luca R. and Ignacio R.-I. (2004) Probabilistic modelling of nitrogen and carbon dynamics in water-limited ecosystems. *Ecological Modelling*, 179, 205-219.

Dahm C.N., Baker M.A., Moore D.I. and Thibault J.R. (2003) Coupled biogeochemical and hydrological responses of streams and rivers to droughts. *Freshwater Biology*, 48, 1219-1231.

Daskalaki P., Voudouris K. and Diamantopoulou P. (1998). Hydrochemical study of North Peloponnesus Quaternary and Plio-Pleistocene aquifers. In *IV Protection and Restoration of the Environment*, Thessalonica, Greece, 109-116.

Deas M.L., Lowney C.L. (2000) Water Temperature Modeling Review sponsored by the Bay Delta Modeling Forum. California Water Modeling Forum, Central Valley, USA.

Dendooven L., Merckx R. and Vlassak K. (1995) Limitations of a calculated N mineralization potential in studies of the N mineralization process. *Plant and Soil*, 177, 175-181.

DeNeve S. and Hofman G. (2002) Quantifying soil water affects on nitrogen mineralization from soil organic matter and from fresh crop residues, *Biol Fertil Soils*, 35, 379–386.

Dikau R. (1989) The application of a digital relief model to landform analysis. Taylor and Francis, London, pp.51-77.

Dillon P.J. and Kirchner W.B. (1975) The effects of geology and land use on the export of phosphorus from watersheds. *Water Res.* 9, 135–148.

Dingman S.L. (1994) *Physical Hydrology*. Prentice Hall. Englewood Cliffs. N.J.

Döring M. (2007) Environmental heterogeneity and respiration in a dynamic river corridor: Structural properties and functional performance. PhD dissertation, ETH Zurich, No. 17046, 137p.

Dzombak D.A. and Morel F.M.M. (1990) *Surface complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley and Sons: New York, New York.

Eisenlohr L., Kiraly L., Bouzelboudjen M. and Rossier Y. (1997) Numerical simulation as a tool for checking the interpretation of karst spring hydrographs. *J. Hydrol.*, 193, 306-315.

European Communities (2000) Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of European Communities*, 22.12.2000 L 327/1. Brussels.

Farley K.J., Dzombak D.A. and Morel F.M.M. (1985) A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *Journal of Colloid Interface Science*, 106, 226-242.

Ferentinos G., Papatheodorou G. and Collins M. (1988) Sediment transport processes on the active submarine fault escarpment: Gulf of Corinth, Greece. *Marine Geology*, Vol. 83, Elsevier, Amsterdam, 43-61.

Fernández L. (2001) Transporte de Poluentes em Estuários Trabalho Final de Curso da Licenciatura em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

Ford R.T., Kemner K.M. and Bertsch P.M. (1999) Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel and lead ferrihydrite coprecipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1), 39.

Froebrich J. and Kirkby M. (2006) Applicability of tempQsim models to relevant processes in temporary streams, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 8, 09692.

Froebrich J., Bauer M., Nikolaidis N.P., Tzoraki O., Morais M., Castillo V., Gallart F., Latron J., Tournoud M.-G., Perrin J.-L., Tockner K., Ribarova I., Lo Porto A., De Girolamo A., Irvine B. and Kirkby M. (2007) The distribution of temporary streams in southern Europe and their importance for the EU Water Framework Directive. *J. of Hydrology*, (In Review)

Ghisetti F. and Vezzani L. (2004) Plio–Pleistocene sedimentation and fault segmentation in the Gulf of Corinth (Greece) controlled by inherited structural fabric, *C.R. Geoscience* 336, 243-249.

Goldberg S. and Sposito G. (1984) A Chemical Model of Phosphate Adsorption by Soils: I. Reference Oxide Minerals. *Soil Science Society American J.*, Volume 48. 772-778.

Heng H.W. (1996) Modeling of the hydrochemical response of a watershed to nutrient loadings. PhD dissertation, University of Connecticut. Storrs, CT; 170pp.

Hinedi Z.R., Goldberg S., Chang A.C., and Yesinowski J.P. (1992) A ^{31}P and ^1H MAS NMR study of phosphate sorption onto calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 152, 141-160.

Hjulström F. (1935) Studies of the morphological activity of rivers as illustrated by the river Fyris. *Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala* 25, pp. 221–527.

Holloway J.M., Dahlgren R.A. and Casey W.H. (2001) Nitrogen release from rock and soil under simulated field conditions. *Chemical Geology*, 174, 403-414.

Horton, R.E. (1940) An Approach Towards a Physical Interpretation of Infiltration Capacity. *Soil Science Society of America Proceedings*, 5, 399-417.

House W.A. and Donaldson L. (1986) Adsorption and Coprecipitation of Phosphate on Calcite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 112, No. 2.

Hvorslev H.J. (1951) Time Lag and Soil Permeability in Ground, Water Observations. Waterways Experiment Station, Corps of Engineers, U.S. Army, Vicksburg, MS. Bulletin No. 36.

Jakobson P.J., Jakobson K.M., Angermeier P.L. and Cherry D.S. (2000) Hydrologic influences on soil properties along ephemeral rivers in the Namib desert. *Journal of Arid Environments*, 45, 21-34.

Jaquet O., Siegel P., Klubertanz G. and Benabderrhamane H. (2004) Stochastic discrete model of karstic networks. *Advances in Water Resources*, 27, 751-760.

Jarvie H.P., Jürgens M.D., Williams R.J., Neal C., Davies J.L., Barrett C. and White J. (2005) Role of river bed sediments as sources and sinks of phosphorus across two

major eutrophic UK river basins: the Hampshire Avon and Herefordshire Wye. *Journal of Hydrology*, 304, 51–74.

Jarvis N., Villholth K.G. and Ulen B. (1999) Modelling particle mobilization and leaching in macroporous soil. *European Journal of Soil Science*, 50, 621-632.

Jones P. and Mullholand P.J. (1999) *Streams and Groundwaters*, Academic Press, San Diego

Jordan P., Menary W., Daly K., Kiely G., Morgan G., Karthikeyan K.G. and Elliott H.A. (1999) Surface complexation modeling of copper sorption by hydrous oxides of Iron and aluminum. *J. Colloid and Interface Science*, 220, 88-95.

Julien P.Y. and Saghafeian B. (1991) *CASC2D User's Manual*. Civil Engineering Report. Fort Collins, Colo.: Colorado State University, Department of Civil Engineering.

Karthikeyan K.G. and Elliott H.A. (1999) Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum. *J. Colloid Interface Sci.*, 209, 72-78.

Katz L.E. and Hayes K.F. (1995) Surface complexation modeling: II. Strategy for modeling polymer and precipitation reactions at high surface coverage. *J. Colloid Interface Sci.*, 170, 491-501.

Kiraly L. (2002) Karstification and groundwater flow. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*, in Gabrovsek F. (Ed.). 2002, *Evolution of karst: from prekarst to cessation*. Postojna-Ljubljana, Založba ZRC, 155-190.

Knoepp J. D. and Swank W.T. (1998) Rates of nitrogen mineralization across an elevation and vegetation gradient in the southern Appalachians. *Plant and Soil*, 204, 235-241.

Krone R. (1962) *Flume Studies of the Transport in Estuaries Shoaling Processes*; Hydr. Eng. Lab.; University of Berkeley, California, USA.

Langhans S.D. (2007) *Riverine Floodplain Heterogeneity as a Controller of Organic Matter Dynamics and Terrestrial Invertebrate Distribution*, Diss. Eth No 16997.

Langhans S.D. and Tockner K. (2006) The role of timing, duration, and frequency of inundation in controlling leaf litter decomposition in a riverfloodplain ecosystem (Tagliamento, northeastern Italy). *Oecologia*, 147, 501-509.

Langmuir D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall.

Leavesley G.H. and Stannard L.G. (1995) The precipitation – runoff modeling system – PRMS. Chapter 9 in *Computer Models of Watershed Hydrology*, 281-310. V.P. Singh, ed. Highlands Ranch, Colo.: Water Resources Publications.

Maestre F.T., Huesca M., Zaady E., Bautista S. and Cortina J. (2002) Infiltration, penetration resistance and microphytic crust composition in contrast microsites within a Mediterranean semi-arid steppe. *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 895-898.

Maillet E. (1905) *Essais d'hydraulique sonteraine et fluviaie*. Paris: Herman.

Malard F., Tockner K., Dole-Olivier M.-J. and Ward J.V. (2002) A landscape perspective of surface-subsurface hydrological exchanges in river corridors. *Freshwater Biology*, 47, 621-640.

Manda A.K. and Gross M.R. (2006) Identifying and characterizing solution conduits in karst aquifers through geospatial (GIS) analysis of porosity from borehole imagery: An example from the Biscayne aquifer, South Florida (USA). *Advances in Water Resources*, 29, 383-396.

Manning B. and Goldberg S. (1996) Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals. *Soil Science Society American J.*, Volume 60.

Mantzavinos D. and Kalogerakis N. (2005) Treatment of olive mill effluents Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes - an overview. *Environment International*, 31, 289–295.

Margat J. and Vallée D. (2000) Mediterranean Vision on water, population and the environment for the 21st Century. Document prepared by the Blue Plan for the Global Water Partnership/Medtac in the programme of the World Water Vision of the World Water Council, Blue Plan.

Mathevet T., Lepiller M. and Mangin A. (2004) Application of time-series analyses to the hydrologic functioning of an Alpine karstic system : the case of Bange-L'Eau-Morte. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(6), 1051-1064.

McClain M., Boyer E., Dent L., Gergel S., Grimm N., Groffman P., Hart S., Harvey J., Johnston C., Mayorga E., McDowell W. and Pinay G. (2003) Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems*, 6, 301-312.

McCuen R.H. (1998) *Hydrologic analysis and design*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458 ISBN: 0-13-134958-9

McGechan M.B. and Lewis D.R. (2002) Sorption of phosphorus by soils. Part1: Principles, equation and model, *Biosystem Engineering*, vol. 82(1), pp. 1-24.

Metcalf & Eddy (1991) *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*. Third Edition, New York: McGraw – Hill Book Company.

Metcalf and Eddy (2003) *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, Tata McGraw R.b.G.T..

Mikha M.M., Charles W.R. and Milliken G.A. (2005) Carbon and nitrogen mineralization as affected by drying and wetting cycles, *Soil Biology and Biochemistry* 37, 339–347.

Morel F. and Hering J. (1993) *Principles and applications of Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons.

Munné A. and Prat N. (2004) Defining river types in a Mediterranean area: A methodology for the implementation of the Eu Water Framework Directive. *Environmental management*, 34, 5, 711-729.

Nikolaidis N.P. and Huiying S. (2000) Conceptual Site Model for evaluating contaminant mobility and Pump- and – Treat Remediation. *Global Nest*, Vol. 2 No. 1, 67-76.

Nikolaidis N.P., Chheda P., Lackovic J.A., Guillard K., Simpson B. and Pederson T. (1999) Nitrogen mobility in biosolid-amended glaciated soil. *Water Environment Research*, 71, 3, 368-376.

Nikolaidis N.P., Hemg H., Semagin R. and Clausen J.C. (1998) Non-linear response of a mixed land use watershed to nitrogen loading. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Vol. 67, pp. 251-265.

Nikolaidis N.P., Rajaram H., Schnoor J.L. and Georgakakos K.P. (1988) A Generalized Soft Water Acidification Model. *Water Research*, 24(12), 1983-1996.

Nikolaidis N.P., Skoulikidis N.T. and Karageorgis A. (2004) Pilot Implementation of EU Policies in Acheloos River Basin and Coastal Zone, Greece. *Proceedings of International Symposium on Water Resources Management: Risks and Challenges for the 21st Century*, European Water Resources Association, Izmir, Turkey, September 2-4, 797-809.

Nikolaidis N. and Hellerich L. (1999) Field methods for site assessment and remediation of contaminated ground waters. Book Chapter in *Groundwater Contamination Control. Advances in Water Resources*. WIT Press Southampton, U.K. Chapter 5, 203-244.

Ninov P., Ribarova I., Nikolaidis N.P., Tzoraki O., Kalinkov P., Kukurin K., Topalova J. (2004) Hydrologic simulation of Iskar River subwatershed using the HSPF model. *International Conference ERB2004, Progress in surface and subsurface water studies at the plot and small basin scale*, Turin, Italy October 13-17.

Ninov P., Ribarova I., Nikolaidis N.P., Tzoraki O., Kalinkov P., Kukurin K. (2005) Testing of the HSPF model for simulation of the nutrients loads in the Upper Iskar basin. *10th International Specialist Conference on Watershed and River Basin Management, Conference Proceedings*, 13-15.09.2005, CD, Alberta, Canada.

Partheniades E. (1965) Erosion and Deposition of Cohesive Soils; J. HYdr. Div.; ASCE, 91, N°. HY1: 105-139.

Piccolo M.C., Neill C., Cerri C.C. (1994) Net nitrogen mineralization and net nitrification along a tropical forest to pasture chronosequence. *Plant and Soil*, 162, 61-70.

Pinay G., Clément J.C. and Naiman R.J. (2002) Basic principles and ecological consequences of changing water regime for nitrogen cycling in fluvial systems. *Environmental Management*, 30 (4) 481-491.

Puddu A., Amalfitano S., Arnone R., Caracciolo A.B., Fazi S. and Zoppini A. (2005). The effect of drying on bed-sediment microbial communities in Mediterranean temporary waters poster presentation, EGU – General Assembly 2005 – Wien, April 24-29.

Quintela A. (1981) - Hidráulica. Fundação Calouste Gulbenkian.

Refsgaard J. C. and Storm B. (1995) MIKE SHE. Chapter 23 in *Computer Models of Watershed Hydrology*, 809-846. V. P. Singh, ed. Highlands Ranch, Colo.: Water Resources Publications.

Skoulikidis N.T. (2003) Hydrochemical character and spatiotemporal variations in a heavily modified river of western Greece. *Environmental Geology*, 43, 814–824.

Skoulikidis N.T., Amaxidis Y., Bertahas I., Laschou S. and Gritzalis K. (2006) Analysis of factors driving stream water composition and synthesis of management tools – A case study on small/medium Greek catchments. *Science of the Total Environment*, Jun 1, 362(1-3), 205-41.

Skoulikidis N.T., Gritzalis K., Kouvarda T. and Buffagni A. (2004) The development of an ecological quality assessment and classification system for Greek running waters based on benthic macroinvertebrates. *Hydrobiologia*, 516: 149-160.

Skoulikidis N.T., Nikolaidis N.P., Koussouris T, Karageorgis A., Oikonomou A. and Batzias F. (2002) Final Report“Application of EU Environmental Legislation in Acheloos River Basin. (JRC-ISPRA-NCMR), December.

Smith D.R., Haggard B.E., Warnemuende E.A. and Huang C. (2005) Sediment phosphorus dynamics for three tile fed drainage ditches in Northeast Indiana. *Agricultural Water Management*, 71, 19-32.

Smith R.E., Goodrich D.C., Woolhiser D.A. and Unkrich C.L. (1995) KINEROS – A kinematic runoff and erosion model. Chapter 20 in *Computer Models of Watershed Hydrology*, 697-732. V.P. Singh, ed. Highlands Ranch, Colo.: Water Resources Publications.

Smith R.V., Jordan C. and Annett J.A. (2005) A phosphorus budget for Northern Ireland: inputs to inland and coastal waters. *Journal of Hydrology* 304, 193-202.

Spark K.M., Johnson B.B. and Wells J.D. (1995) Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European Journal of Soil Science*, 46, 4, 621-631.

Sparks L.D. (1995) *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press.

Stamati F., Nikolaidis N.P, Bozinakis K., Papamastorakis D. and Kritsotakis M. (2006) Stochastic Modeling of the Karstic System of western Apokoronas in Crete. In *VIII International Conference Protection and restoration of the environment VIII*, Chania Greece, 184-192.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1992. 18th edition, American Water Works Association, Colorado.

Strahler A.N. (1964) Quantitative geomorphology of drainage basins and channel networks. in Chow,V.T. (ed.), Handbook of Applied Hydrology, New York, McGraw-Hill, section 4-11.

Stumm W., (1992) Chemistry of the solid-water interface. New York, John Wiley and Sons.

Tockner K. and Uehlinger U. (2003) Sampling strategy for sediment processes: First required steps to establish the reach (background investigation), Report in tempQsim programm, 4 April.

Tockner K., Uehlinger U., Doering M., Langhans S., Tzoraki O., Nikolaidis N.P., Amaxidis Y., Skoulikidis N.T., Puddu A., Amalfitano S., Barra Caracciolo A., Fazi S., Zoppini A., Morais M., and Froebrich J. (2007) Heterogeneity of Ecosystem Processes in Temporary Streams: The Role of Drying and Rewetting, Ecosystems, in preparation.

Tockner K., Ward J.V., Arscott D.B., Edwards P.J., Kollmann J., Gurnell A.M., Petts G.E. and Maiolini B. (2003) The Tagliamento River: a model ecosystem of European importance. Aquatic Sci, 65, 239-253.

Towle S.N., Bargars J.R., Brown Jr.G.E. and Parks G.A. (1997) Surface precipitation of Co(II)(aq) on Al₂O₃. J. Colloid Interface Sci., 187, 62-82.

Tsoflias P. (1976) Geology and Geomorphology of the mount Helmos and in the area of Loussi of Kalavrita municipality (Northern Peloponissos). Bulletin of the Geological Society of Greece, XII, 134-167.

Tzoraki O. and Nikolaidis N.P. (2006) Hydrologic and biogeochemical modeling of a typical temporary Mediterranean river basin. International Conference, Protection and restoration of the environment VIII, Chania, Greece, 3-7 July.

Tzoraki O. and Nikolaidis N.P. (2007) A generalized framework for modeling the hydrologic and biogeochemical response of a Mediterranean temporary river basin, Journal of Hydrology, (In Press).

Tzoraki O., Doering M., Puddu A., Barra Caracciolo A., Nikolaidis N.P., Skoulikidis N.T., Tockner K. and Uehlinger U. (2005) Evaluation of in-stream biogeochemical processes of a temporary river, 3rd European Bioremediation Conference, Chania, July 4-7.

Tzoraki O., Nikolaidis N.P. , Trancoso R., Neves R. and Braunschweig F. (2007) Modeling of in-stream biogeochemical processes of temporary rivers, (In preparation).

Tzoraki O., Nikolaidis N.P. and Skoulikidis N.T. (2005) Evaluation of In-Stream Processes of Four Temporary Rivers, Abstracts of the Contributions of the EGU General Assembly Vienna, Austria, 24-29 April.

Tzoraki O., Nikolaidis N.P., Amaxidis Y., Skoulikidis N.T. (2007) In-stream biogeochemical processes of a temporary river. Environmental Science and Technology, 41(4), 1225-1231.

Tzoraki O., Stamati F., Paliatziki A. and Nikolaidis N.P. (2004) Estimation of Areal Coverage of Temporary Rivers in Greece, technical report, 5pages, European Commission, EESD Specific Programme (Contract No EVK- CT – 2002 – 00112)

‘Evaluation and Improvement of Water Quality Models for Application to Temporary Waters in Southern European Catchments – TempQsim’.

Uys M.C. and Keeffe J.H.O. (1997) Simple Words and Fuzzy Zones: Early Directions for Temporary River Research in South Africa. *Environmental Management*, 21, 4, 517-531.

Van der Nat D., Tockner K., Edwards P.J., Ward J.V. and Gurnell A.M. (2003) Habitat change in braided flood plains (Tagliamento, NE-Italy). *Freshwater Biology*, 48, 1799–1812.

Von Wandruszka Ray (2006) Phosphorus retention in calcareous soils and the effect of organic matter on its mobility, *Geochemical Transactions*, 7:6 doi:10.1186/1467-4866-7-6.

Wang M.K. and Tzou Y.M. (1995) Phosphate sorption by calcite and iron rich calcareous soils. *Geoderma*, 65, 249-261.

Ward J.V., Tockner K., Arscott, D.B. and Claret C. (2002) Riverine landscape diversity. *Freshwater Biology*, 47, 517-239.

White W.B. (2002) Karst hydrology: recent developments and open questions. *Engineering geology*, 65, 85-105.

Wilcox B.P. and Newman B.D. (2005) Special Feature, *Ecohydrology of Semiarid Landscapes*. by the Ecological Society of America.

Winter T.C. (2000) Interaction of Groundwater and Surfacewater, *Proceedings of the Ground – Water/Surface –Water Interactions*, United States, Environmental

Protection Agency Solid Waste and Emergency Response Washington, DC 20460 (5102G).

Wooldridge S.A., Kalma J.D. and Walker J.P. (2003) Importance of soil moisture measurements for inferring parameters in hydrologic models of low-yielding ephemeral catchments. *Environmental Modelling and Software*, 18, 35-48.

Woolhiser D.A., Smith R.E. and Goodrich D.C. (1990) KINEROS, A Kinematic Runoff and Erosion Model: Documentation and User Manual. ARS-77. Fort Collins, Colo.: USDA Agricultural Research Service.

Young R.A., Onstad C.A., Bosch D.D. and Anderson W.P. (1989) AGNPS: A nonpoint-source pollution model for evaluating agricultural watersheds. *J. Soil and Water Conservation*, 44(2): 168-173.

Young R.A., Onstad C.A., Bosch D.D. and Anderson W.P. (1994) Agricultural Non-Point Source Pollution Model, Version 4.03: AGNPS User's Guide. Morris, Minn.: USDA-ARS North Central Soil Conservation Research Lab.

Zachara J.M., Cowan C.E. and Resch C.T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 1549-1562.

Zaman M. and Chang S.X. (2004) Substrate type, temperature, and moisture content affect gross and net N mineralization and nitrification rates in agroforestry systems, *Biol. Fertil. Soils*, 39, 269-279.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αλεξόπουλος Α., (2001) Σημειώσεις από το Μάθημα Υδρογεωλογία – Υδρογεωτρήσεις. Παν/μιο Αθηνών, Τομ. Δυν., Τεκτ., Εφαρμ. Γεωλογίας.

Ανδριοπούλου Α., Γκρίτζαλης Κ.Χ., Λεγάκης Α. και Σκουλικίδης Ν. (2006) Σχέσεις ποικιλότητας βενθικής πανίδας με τη σύνθεση υποστρώματος (Περίπτωση μελέτης: ποταμός Κράθης, Πελοπόννησος) 8^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Θεσσαλονίκη, 4-8 Ιουνίου.

Βουδούρης Κ. (1995) Υδρογεωλογικές συνθήκες του ΒΔ τμήματος του νομού Αχαΐας. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Γαλετάκης Μ., (1991), «Βασικές αρχές φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ, φθορισμού και πρακτική των μετρήσεων». Διδακτικές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

ΓΕΩΔΥΝΑΜΙΚΗ - Ξ. Σταυρόπουλος (2002) Παρακολούθηση ποιότητας νερού γεωτρήσεων ποταμού Κράθης και προτάσεις για τη λήψη μέτρων. Επίβλεψη: Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδος, Γενική Δ/ση Περιφέρειας, Δ/ση Αυτοδιοίκησης και Αποκέντρωσης, Τεχνική Υπηρεσία Δήμων–Κοινοτήτων Ν. Αχαΐας, Πάτρα, Μάρτιος.

Γεωργίου Π., Αναγνώστου Χ., Τζιάβος Χ. και Παναγιωτοπούλου Ε. (1997) Παράκτια διάβρωση των δελταϊκών αποθέσεων του ποταμού Κράθης, Ακράτα Αχαΐας. 5^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, 1997, Τόμος Ι, σελ. 135-138.

Ε.Σ.Υ.Ε. (Ελληνική Στατιστική Υπηρεσία Ελλάδος) (2001) Στατιστικά δελτία του Υπουργείου Γεωργίας για το Δήμο Ακράτας για το έτος 2001.

Ιστοσελίδα του Νομού Αχαΐας και της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Αχαΐας
(<http://www.achaia.gr/Axaia/index.htm>)

Κουβαράκης Γ. (2002) Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην Ανατολική Μεσόγειο. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης.

Κωστάκης Γ., (1988) Φυσικές ιδιότητες των ορυκτών. Διδακτικές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Κωστάκης Γ., (1995) Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων. Διδακτικές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Μιμίκου Μ. και Μπαλάς Ε.Α. (2003) Τεχνική Υδρολογία, έκδοση γ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ν.Ε.Α. (Νομαρχιακή Επιχείρηση Ανάπτυξης) Ν.Α. Αχαΐας (2001) Ειδική Περιβαλλοντική Μελέτη και Μελέτη Οργάνωσης της Διακίνησης Επισκεπτών Περιοχής Ορεινού Όγκου Χελμου - Βουραϊκού, Γ' Φάση, PLANNER A.E., ΕΠΕΜ A.E., ΟΙΚΟΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ Ο.Ε, 2^{ος} Τόμος, Πάτρα.

Νικολαΐδης Ν., Σκουλικίδης Ν., Τσακίρης Κ., και Καλογεράκης Ν. (2006) «Προκαταρτικό Σχέδιο Διαχείρισης της Λεκάνης Απορροής του Ποταμού Ευρώτα και της Παράκτιας Ζώνης». Τεχνική έκθεση 242σ. + Παράρτημα 79σ. Στην Έκδοση: Νικολαΐδης Ν., Ν. Καλογεράκης, Ν. Σκουλικίδης, Κ. Τσακίρης, 2005-2009. Τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον για αγροτική ανάπτυξη. Πρόγραμμα Life-περιβάλλον, LIFE05ENV/Gr/000245 EE (EnvFriently).

Νικολαΐδης Ν.Π., Τζωράκη Ο. και Σκουλικίδης Ν. (2003) Μοντελοποίηση της Υδρολογίας και του φορτίου των Νιτρικών στη λεκάνη Απορροής του Αχελώου

ποταμού. 7^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, 6-9 Μαΐου 2003 στην Χερσόνησο Κρήτης.

Νικολαΐδης, Ν.Π. (2005) Υδατική Χημεία, Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές. Εκδόσεις Ζήτη.

Σακκάς Ιωάννης (2004) Τεχνική υδρολογία, τόμος 1, Υδρολογία Επιφανειακών Υδάτων, Εκδόσεις Αΐβαζή, Θεσσαλονίκη 2004, ISBN: 960-86090-2-X.

Χατζημπίρος Κ. (2001) Οικολογία, Οικοσυστήματα και προστασία περιβάλλοντος, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, σελ. 93-100, σελ. 213-215.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α – ΜΟΝΤΕΛΟ HSPF

A.1 Μοντέλο HSPF

Το υδρολογικό μοντέλο λεκάνης απορροής HSPF λειτουργεί μέσα στο πλαίσιο του BASINS. Το υπουργείο προστασίας του περιβάλλοντος της Αμερικής (Environmental Protection Agency–EPA) στη προσπάθειά του να δημιουργήσει ένα εργαλείο που να βοηθήσει τις Πολιτείες να κάνουν αξιολόγηση του Μέγιστου Ολικού Ημερήσιου Φορτίου κάθε λεκάνης απορροής δημιούργησε το σύστημα BASINS. Το σύστημα συμπεριλαμβάνει το GIS των ΗΠΑ, δεδομένα από όλες τις περιοχές και ένα μοντέλο λεκάνης απορροής το HSPF. Το BASINS είναι ένα μοναδικό εργαλείο ανάλυσης περιβαλλοντικών προβλημάτων που έχει βαθμονομηθεί σε πάρα πολλές λεκάνες απορροής. Περιλαμβάνει εργαλεία για την οργάνωση δεδομένων, όπως προσδιορισμός της λεκάνης απορροής, χρήση γης και αξιολόγηση του ψηφιακού υψομετρικού αναγλύφου (Digital Elevation Model–DEM). Διαθέτει μοντέλα ποιότητας νερών ποταμού QUAL2E, WASP κ.α. και το μοντέλο λεκάνης απορροής HSPF.

Στο Σχήμα 2.6 απεικονίζεται η διαδικασία μοντελοποίησης λεκάνης απορροής με το BASINS. Το BASINS χρησιμοποιεί δεδομένα GIS που συμπεριλαμβάνουν το ψηφιακό υψομετρικό ανάγλυφο εδάφους (DEM), χρήσεις γης, εδάφη, γεωλογία, υδρογραφικό δίκτυο και ποιότητα νερών. Επίσης, δεδομένα σημειακών και μη σημειακών πηγών ρύπανσης εισάγονται σε φακέλους στο BASINS. Το υπομοντέλο WDM χρησιμοποιείται για την εισαγωγή και τη διαχείριση της μετεωρολογικής πληροφορίας. Με τη χρήση των εργαλείων του BASINS δημιουργούνται οι φάκελοι δεδομένων του μοντέλου HSPF. Τέλος, διαθέτει και το υπομοντέλο Scenario Generator (GenScn), με το οποίο μπορεί να γίνει η ανάλυση των αποτελεσμάτων του HSPF.

Το HSPF (Bicknell et al., 2001) προσομοιώνει τη χρονική απόκριση λεκάνης απορροής, βασιζόμενο σε γεωχημικά και υδρολογικά ισοζύγια μάζας και ποσοτικοποιεί την ύπαρξη θρεπτικών, φυτοπροστατευτικών, τοξικών στα επιφανειακά νερά από τις γεωργικές, αστικές και άλλες χρήσεις γης. Είναι ένα

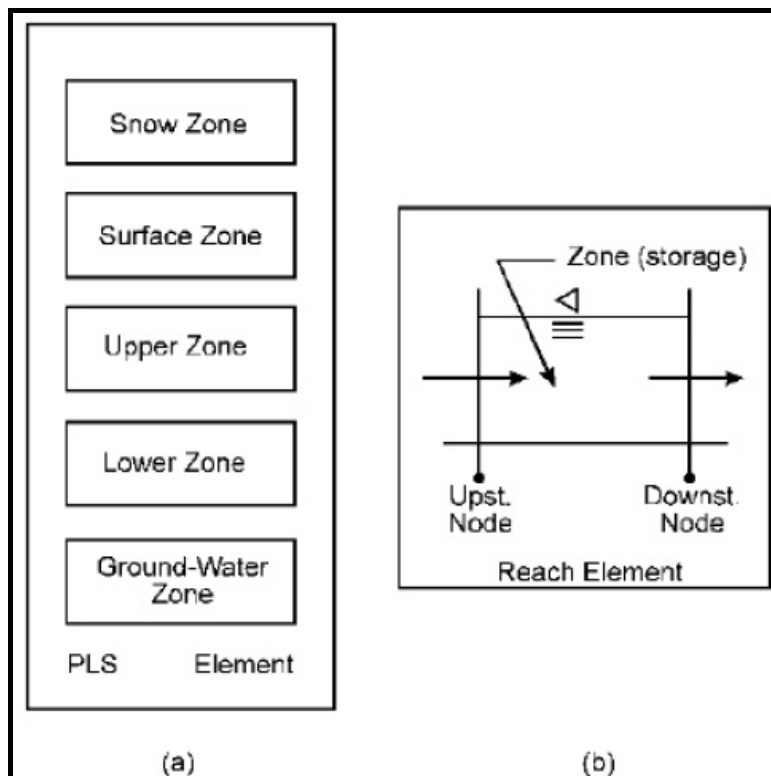
ενιαίων παραμέτρων, φυσικής βάσης, μη σταθερής ροής (unsteady flow), συνεχές μοντέλο. Έχει τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά:

- Είναι ένα μοντέλο ημι-κατανεμημένο που συμπεριλαμβάνει δεδομένα GIS.
- Έχει φιλικό προς το χρήστη περιβάλλον εργασίας που ευνοεί τόσο τη χρήση του όσο και τη δημιουργία σεναρίων.
- Έχει τη δυνατότητα προσομοίωσης λεκάνης απορροής μεγάλης έκτασης.
- Συμπεριλαμβάνει σημειακές και μη σημειακές πηγές ρύπανσης με τις διεργασίες της τύχης και μεταφοράς των ρύπων.
- Παράγει χρονοσειρές ποιότητας και ποσότητας του νερού σε οποιοδήποτε σημείο μέσα στη λεκάνη απορροής.
- Υποστηρίζεται από την U.S. EPA και έχει βαθμονομηθεί για πολυάριθμες λεκάνες απορροής.

A.1.1 Βασικός σχεδιασμός

Προκειμένου να γίνει η προσομοίωση ενός συστήματος και στη συγκεκριμένη περίπτωση της λεκάνης απορροής πρέπει να οριστεί ένα σύνολο από συστατικά, που την αποτελούν και τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η προσομοίωση ενός τέτοιου συστήματος από ένα υπολογιστή απαιτεί τη διαίρεση του συστήματος σε «στοιχεία», που αποτελούνται από «κόμβους» και «ζώνες». Ένας «κόμβος» αντιστοιχεί σε ένα σημείο στο χώρο, συνεπώς μια συγκεκριμένη τιμή μιας χωρικά μεταβλητής συνάρτησης μπορεί να σχετίζεται με αυτό. Για παράδειγμα, η παροχή σε ένα τμήμα του ποταμού ή επιφάνεια διατομής του ποταμού. Η «ζώνη» αντιστοιχεί σε ένα πεπερασμένο τμήμα του πραγματικού κόσμου. Συνήθως, σχετίζεται με το ολοκλήρωμα μιας χωρικής μεταβλητής ποσότητας, όπως π.χ. η αποθήκευση σε ένα τμήμα ποταμού. Η ζώνη είναι η πιο μικρή ποσότητα υποδιαίρεσης του χώρου. Η σχέση ανάμεσα στις τιμές του κόμβου και της ζώνης είναι όμοια με αυτήν ανάμεσα στην καθορισμένη ολοκλήρωση (definite integral) μιας συνάρτησης και στις τιμές στα όρια της ολοκλήρωσης. Ένα «στοιχείο» (element) είναι ένα σύνολο κόμβων ή/και ζωνών. Στο HSPF η χερσαία έκταση προσομοιώνεται με τη χρήση στοιχείων, που καλούνται «τμήματα» (segments). Κάθε τμήμα είναι ένα κομμάτι γης, που έχει ομοιόμορφα χαρακτηριστικά. Ένα τμήμα γης που επιτρέπει το νερό να το διαπερνάει, καλείται «διαπερατό τμήμα» (Pervious Land Segment - PLS), ενώ όταν δεν επιτρέπει

να περνάει το νερό καλείται «αδιαπέρατο τμήμα» (Impervious Land Segment –ILS). Ένα διαπερατό τμήμα αποτελείται από ένα σύνολο ζωνών (Σχήμα Α.1α) και δεν αποτελείται από κόμβους. Ενώ ένα τμήμα ποταμού προσομοιώνεται σαν ένα 1-D στοιχείο και αποτελείται από μια ζώνη που οριοθετείται από δυο κόμβους (Σχήμα Α.1b). Η ταχύτητα του νερού και το βάθος του υπολογίζονται στους κόμβους, ενώ οι ζώνες σχετίζονται με την αποθήκευση, λαμβάνουν εισροές και δίνουν εκροές που ονομάζονται φορτία (fluxes).



Σχήμα Α.1. (α) Ζώνες στη διαπερατή γη και (β) Κόμβοι και Ζώνες στο τμήμα ποταμού (Bicknell et al., 2001).

Για λόγους ευκολίας είναι προτιμότερο ο σχεδιασμός ενός απλού module εφαρμογής για ένα συγκεκριμένο τύπο στοιχείων ή σύνολο στοιχείων και η εφαρμογή του επαναληπτικά σε όλα τα παρόμοια μέλη του συστήματος αυτού. Για παράδειγμα, το RCHRES module μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση όλων των τμημάτων ποταμού στην λεκάνη απορροής. Αυτή η προσέγγιση είναι πιο ικανοποιητική υπολογιστικά, αν ένα στοιχείο ή σύνολο στοιχείων καλείται «μονάδα επεξεργασίας» (Processing Unit-PU).

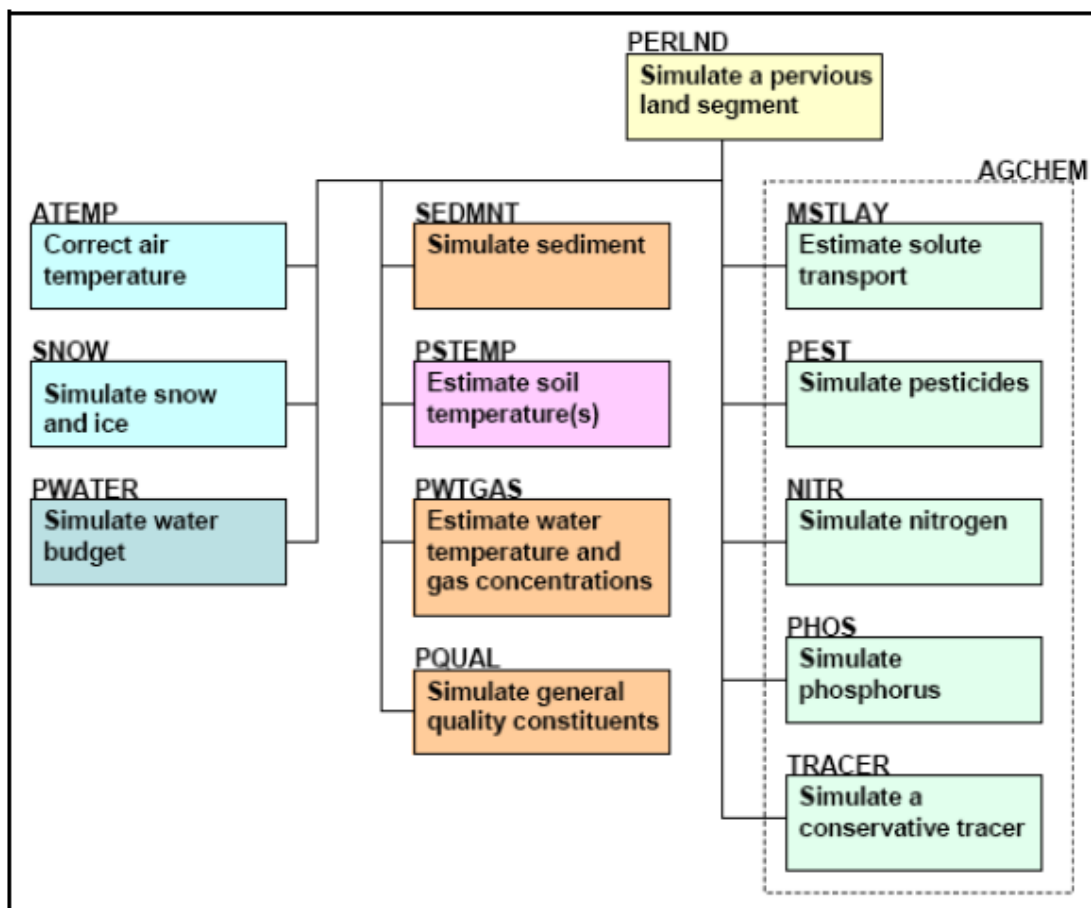
Η λεκάνη απορροής είναι δυνατό να διαιρεθεί σε υπολεκάνες, εκ των οποίων η καθεμιά έχει ομοιόμορφα υδρολογικά χαρακτηριστικά. Κάθε υπολεκάνη διαιρείται σε τμήματα γης διαπερατά, αδιαπέρατα και ποτάμι. Το νερό, τα ιζήματα και τα συστατικά της ποιότητας του νερού κινούνται στο επόμενο κατάντη τμήμα ή στο ποτάμι/ταμιευτήρα. Στον Πίνακα Α.1 παρουσιάζονται τα 3 βασικά modules που χρησιμοποιεί το HSPF, καθώς επίσης και τα βοηθητικά modules. Τα modules εφαρμογής χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της υδρολογίας και της ποιότητας νερού της λεκάνης απορροής. Το module **PERLND** χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της επιφανειακής απορροής και της ποιότητας του νερού στο διαπερατό τμήμα και το module **IMPLND** στο αδιαπέρατο τμήμα, ενώ το module **RCHRES** μοντελοποιεί την κίνηση του νερού στο ποτάμι. Τα βοηθητικά modules χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία και ανάλυση των χρονοσειρών.

Πίνακας Α.1 Ρουτίνες και σχετικές χρήσεις (Bicknell et al., 2001).

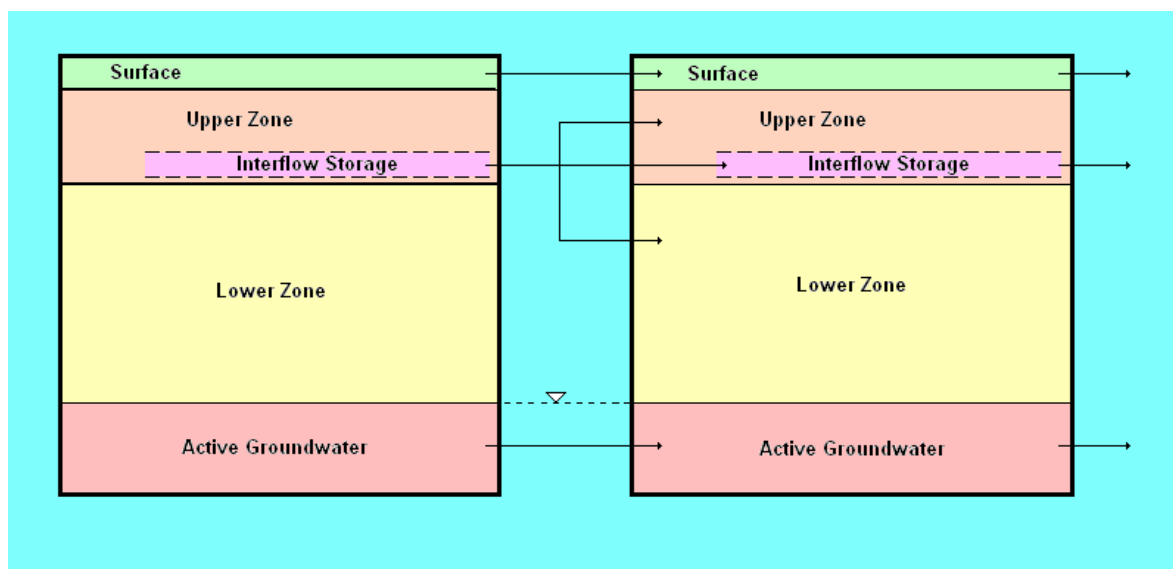
Modules εφαρμογής	PERLND	Χιόνι, νερό, θερμοκρασία εδάφους, ποιότητα νερού, φυτοπροστατευτικά, άζωτο, φώσφορος, tracer
	IMPLND	Χιόνι, νερό, στερεά, ποιότητα νερού
	RCHRES	Υδραυλικά, συντηρητικά, θερμοκρασία, ίζημα, μη συντηρητικά, BOD/DO, άζωτο, φώσφορο, άνθρακα/pH, πλανγκτόν
Βοηθητικά Modules	COPY	Μεταφορά δεδομένων
	PLTGEN	Plot δεδομένων
	DISPLAY	Υπολογίζει, Αθροίζει
	DURANL	Διάρκεια
	GENER	Μετασχηματίζει ή συνδυάζει δεδομένα χρονοσειρών
	MUSTIN	Δεδομένα χρονοσειρών
	BMP	Υπολογίζει την απομάκρυνση των ρύπων μέσω μετρήσεων ελέγχου
	REPORT	Δίνει την αναφορά του μοντέλου

A.1.2 Διαπερατό τμήμα γης

Ένα τμήμα γης αποτελεί μια υποδιαίρεση της λεκάνης. Τα όρια ορίζονται από τον χρήστη αλλά γενικά ένα τμήμα καταλαμβάνει μια επιφάνεια με παρόμοια υδρολογικά χαρακτηριστικά. Για λόγους διευκόλυνσης της μοντελοποίησης το νερό, τα ιζήματα και τα συστατικά του νερού κινούνται οριζόντια πάνω σε τμήμα γης με καθοδική κλίση ή σε ένα τμήμα ποταμού. Αν η διηθητική ικανότητα ενός τμήματος επηρεάζει ικανοποιητικά τον υδρολογικό κύκλο θεωρείται διαπερατό. Στο HSPF, το module που περιγράφει τις ποιοτικές και ποσοτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο διαπερατό τμήμα γης λέγεται PERLAND. Το έδαφος σε ένα διαπερατό τμήμα υποδιαιρείται σε τρεις ζώνες: ανώτερη, μέση και κατώτερη. Η βλάστηση επηρεάζει την κίνηση του νερού μέσα και έξω από το περιβάλλον μέσω της διαπνοής και της συγκρατήσεως του νερού πάνω στα φυτά. Κάτω από τη ζώνη του εδάφους το υπόγειο νερό διαιρείται σε δυο ζώνες: μια ενεργή υπόγεια ζώνη που δύναται να τροφοδοτεί με νερό το ποτάμι και σε μια μη ενεργή υπόγεια ζώνη, που τροφοδοτεί τον υπόγειο υδροφόρο. Οι βασικές υπορουτίνες στο PERLAND (Σχήμα A.2) προσομοιώνουν το ισοζύγιο του χιονιού, του νερού, των ιζημάτων που δημιουργούνται από τη διάβρωση της επιφανείας του εδάφους και τα διάφορα συστατικά του νερού (ρύποι, φυτοπροστατευτικά κ.α.) από διάφορες πρακτικές. Επίσης, υπάρχουν βοηθητικές συναρτήσεις για τη διόρθωση της θερμοκρασίας του αέρα, τον υπολογισμό της θερμοκρασίας του εδάφους και γενικά το ενεργειακό θερμικό ισοζύγιο που επηρεάζει τις ταχύτητες των αντιδράσεων. Στο Σχήμα A.3 απεικονίζεται η κίνηση του νερού από ζώνη σε ζώνη στο ίδιο διαπερατό τμήμα ή από το ένα τμήμα στο άλλο.



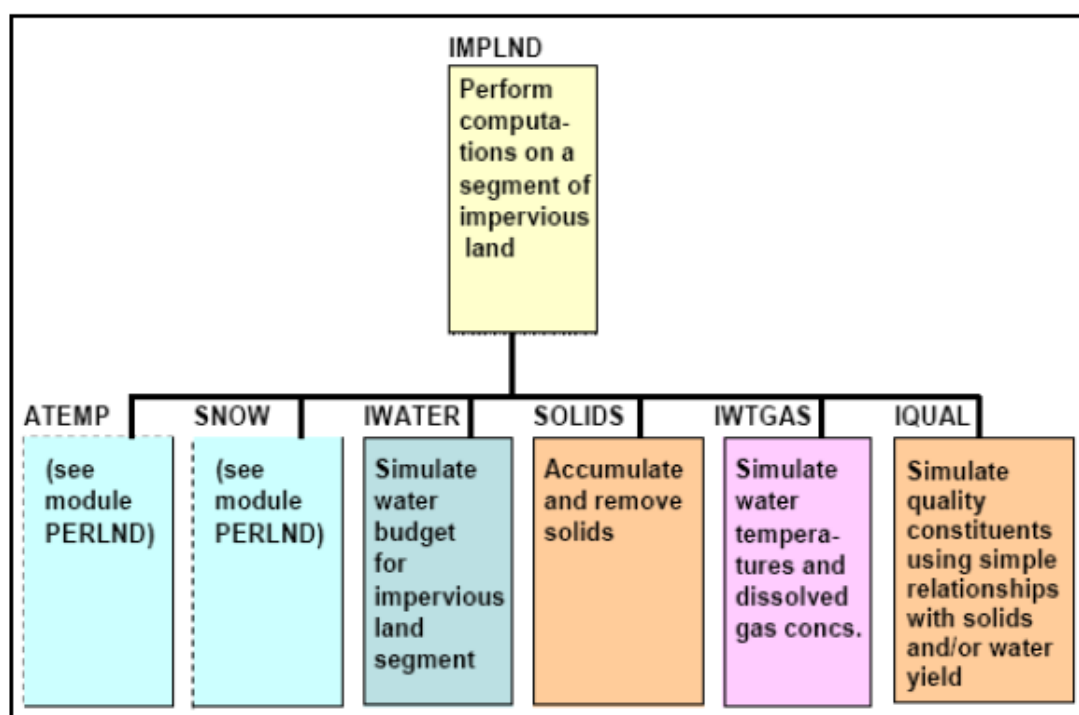
Σχήμα Α.2. Σχηματικό διάγραμμα του perland module (Bicknell et al., 2001).



Σχήμα Α.3. Κίνηση του νερού στο διαπερατό τμήμα (Bicknell et al., 2001).

A.1.3 Αδιαπέρατο τμήμα γης

Η ρουτίνα IMPLND χρησιμοποιείται για επιφάνεια γης κυρίως αστικής, όπου πολύ λίγη ή σχεδόν καθόλου διαπερατότητα δε παρατηρείται. Το νερό, τα στερεά και οι διάφοροι ρύποι μετακινούνται με την κίνηση του νερού κατάντη σε άλλο αδιαπέρατο τμήμα ή σε ποτάμι ή σε δεξαμενή. Στο Σχήμα A.4 απεικονίζεται ένα ολοκληρωμένο διάγραμμα της λειτουργίας της ρουτίνας IMPLND. Η κύρια υπορουτίνα είναι η IWATER, η οποία υπολογίζει το ισοζύγιο του νερού στο αδιαπέρατο τμήμα.



Σχήμα A.4. Σχηματικό διάγραμμα της ρουτίνας της αδιαπέρατης γης (Bicknell et al., 2001).

A.1.4 Υδρολογία στο μοντέλο HSPF

Όσον αφορά στην κίνηση του νερού στο ποτάμι, το HSPF δίνει δυο δυνατότητες, είτε τη χρήση απλών εξισώσεων αποθηκεύσεως (μη γραμμικός ταμιευτήρας - nonlinear reservoir equations), είτε του κινηματικού κύματος. Οι εξισώσεις αποθήκευσης ουσιαστικά αποτελούνται από την χωρικά ομοιόμορφη και χρονικά μεταβλητή εξίσωση συνεχείας και μια εξίσωση ροής, που εκφράζει την τραχύτητα και τη γεωμετρία της διατομής του ποταμού, όπως η εξίσωση Manning.

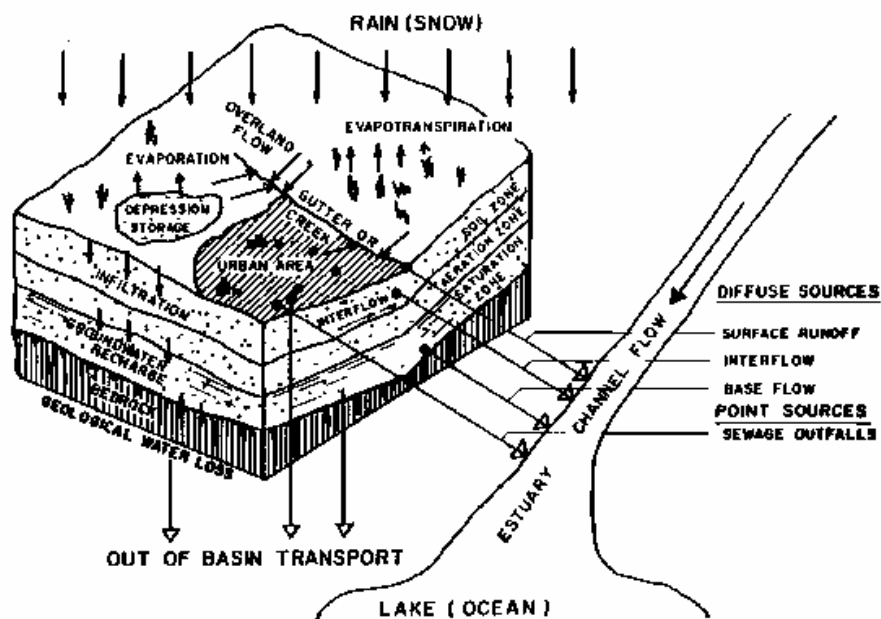
Οι υδρολογικές διεργασίες στο μοντέλο HSPF συμπεριλαμβάνουν τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, την εξάτμιση και τη διαπνοή, τις υδρολογικές απώλειες, τις επιφανειακές απορροές, την διήθηση, την ταχεία υποεπιφανειακή (υπεδάφια) ροή και τη ροή του υπόγειου νερού.

Στο Σχήμα A.5 απεικονίζεται η διακριτοποίηση του διαπερατού τμήματος γης από την επιφάνεια προς τα υπόγεια και η σύνδεσή του με το ποτάμι. Στο Σχήμα A.6 απεικονίζεται η ρουτίνα RCHRES. Η HYDR υπορουτίνα στο RCHRES module προσομοιώνει τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα τμήμα ποταμού ή σε ένα ταμιευτήρα. Όλες οι εισροές θεωρούνται από το HSPF ότι λαμβάνουν χώρα σε ένα ανάντη σημείο (Σχήμα A.6). Οι εκροές από ένα τμήμα ποταμού μπορούν να κατανεμηθούν σε διάφορες εξόδους που αναπαριστούν φυσιολογικές εξόδους, εκτροπές, ή πολλαπλές εξόδους ενός ταμιευτήρα. Η εκροή μπορεί να μοντελοποιηθεί σαν συνάρτηση του όγκου του τμήματος του ποταμού σε περιπτώσεις, όπου δεν ελέγχεται η παροχή του ποταμού ή η εκροή του νερού στην έξοδο ελέγχεται από τη στάθμη του νερού. Επίσης, η εκροή μπορεί να μοντελοποιηθεί σαν συνάρτηση του χρόνου για να μπορεί να καλύψει απαιτήσεις σε ύδρευση, άρδευση ή βιομηχανική χρήση. Το HSPF κάνει δυο υποθέσεις για την υδραυλική του ποταμού. Δηλαδή: (α) για κάθε τμήμα ποταμού υπάρχει μια σχέση (που ορίζεται από το χρήστη) ανάμεσα στη στάθμη του νερού, την επιφάνεια, τον όγκο και την παροχή. Αυτές οι παράμετροι ορίζονται στο Function Table (FTABLE) στο αρχείο *.uci (Σχήμα A.7). (β): Για κάθε απαίτηση για εκροή με ένα συστατικό εξαρτώμενο από τον όγκο, η σχέση ανάμεσα στις παραπάνω 4 μεταβλητές είναι τυπικά σταθερή με το χρόνο, οπότε οι εποχιακές ή ημερήσιες μεταβολές της παροχής είναι δυνατόν να εισαχθούν από το χρήστη.

Για τη δημιουργία του πίνακα FTABLE το μοντέλο ανασύρει από τον πίνακα GIS του ποταμού παραμέτρους, όπως το μήκος του ποταμού, το μέσο βάθος, μέσο πλάτος, Manning's n σταθερά και την κλίση του τμήματος (Σχήμα A.8). Υπολογίζει την παροχή με βάση το μέσο βάθος και το μέσο πλάτος τη γεωμετρία της διατομής του ποταμού σύμφωνα με τις εξής υποθέσεις:

- Η διατομή του ποταμού είναι τραπεζοειδής.

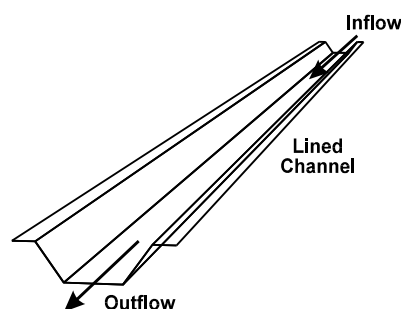
- Οι πλευρές του ποταμού έχουν κλίση 1:1.
- Το βάθος του ποταμού είναι 1.5 φορές το μέσο βάθος του ποταμού.
- Η κλίση της πλημμυρικής επιφάνειας (σε κάθε πλευρά του ποταμού) αλλάζει για βάθος ίσο με 1.5 το μέσο πλάτος του ποταμού.
- Οι default κλίσεις στην άνω και κάτω πλημμυρική επιφάνεια είναι 0.5:1.



Σχήμα Α.5. Διαμερισματοποίηση του διαπερατού τμήματος γης από την επιφάνεια προς τα υπόγεια και συσχέτιση του διαπερατού τμήματος με την αστική γη και το ποτάμι (Bicknell et al., 2001).



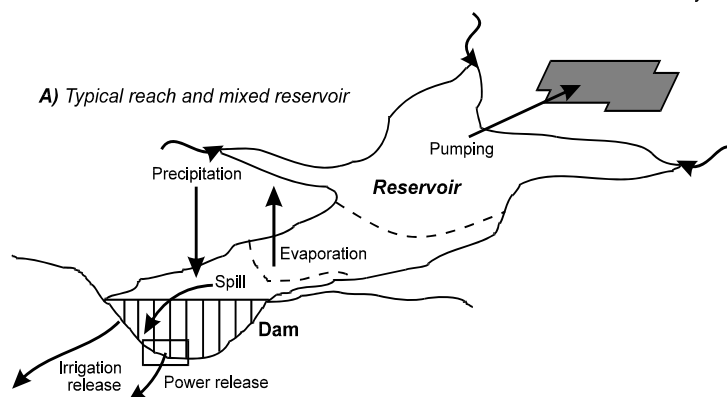
Σχήμα Α.6. Υπορουτίνες υπολογισμού στο module RCHRES (Bicknell et al., 2001).



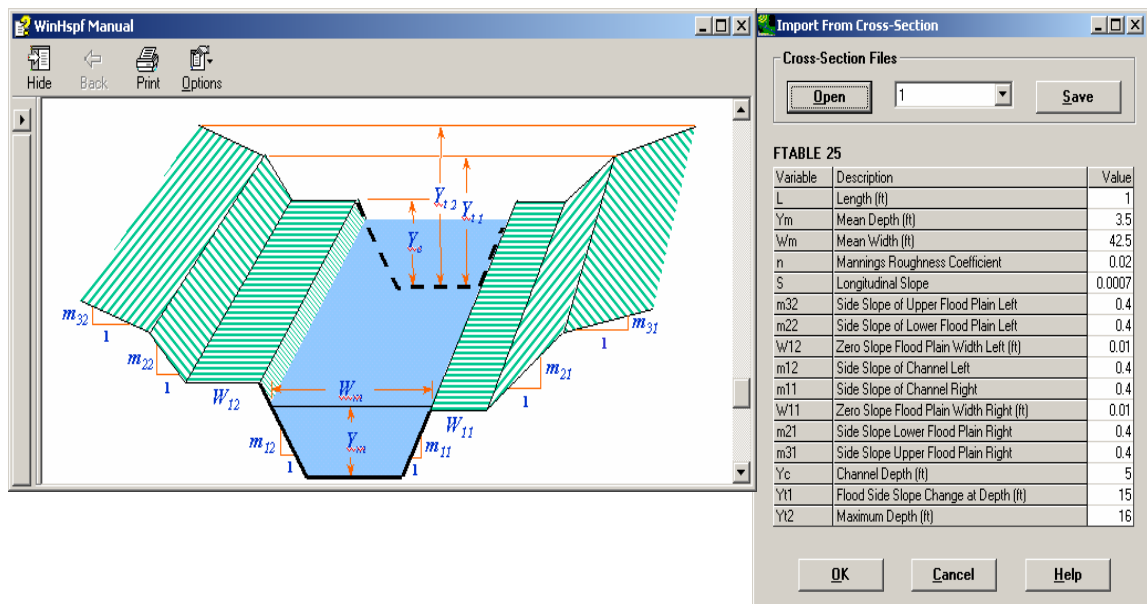
Col	1	2	3	4	5	6	7
Row #	Depth	Surface area	Volume	F1 (vol)	F2 (vol)	F3 (vol)	F4 (vol)
1	0	0	0	0	0	0	0
2	1.5	1	8	12	6	10	0
3	10	15	80	12	18	10	0
4	50	100	2500	12	36	20	20

RCHTAB

B) Function table used to specify geometry and hydraulic properties of a RCHRES



Σχήμα Α.7. Σχηματική παράσταση των παραμέτρων του υπομοντέλου του ποταμού (river channel module) στο HSPF μοντέλο (Bicknell et al., 2001).



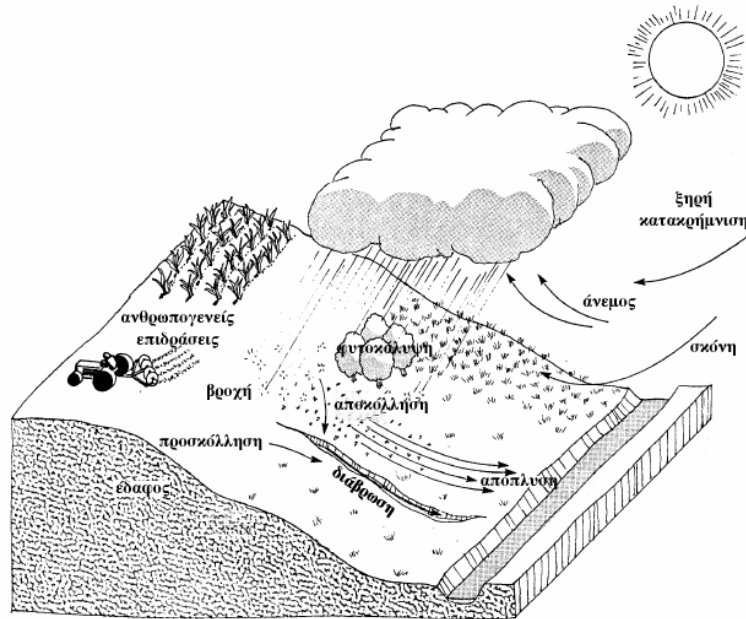
Σχήμα Α.8. Σχηματική διάταξη τραπεζοειδούς διατομής ποταμού και κύριες παράμετροι διατομής

Το μοντέλο χρησιμοποιεί τη γεωμετρία της διατομής του ποταμού, που περιγράφεται παραπάνω, το συντελεστή Manning n , την κλίση από τον πίνακα του ποταμού RF1 και την εξίσωση Manning για να υπολογίσει τις εκροές σε σχέση με τη στάθμη του ποταμού. Ο χρήστης μπορεί να αλλάξει τις εκροές με το να αυξήσει τον αριθμό των εκροών στον FTABLE. Επίσης ο χρήστης μπορεί μόνος του να φτιάξει ανάλογα με τις παρατηρούμενες τιμές που έχει στο πεδίο το δικό του FTABLE και να αντικαταστήσει αυτόν που έχει το μοντέλο.

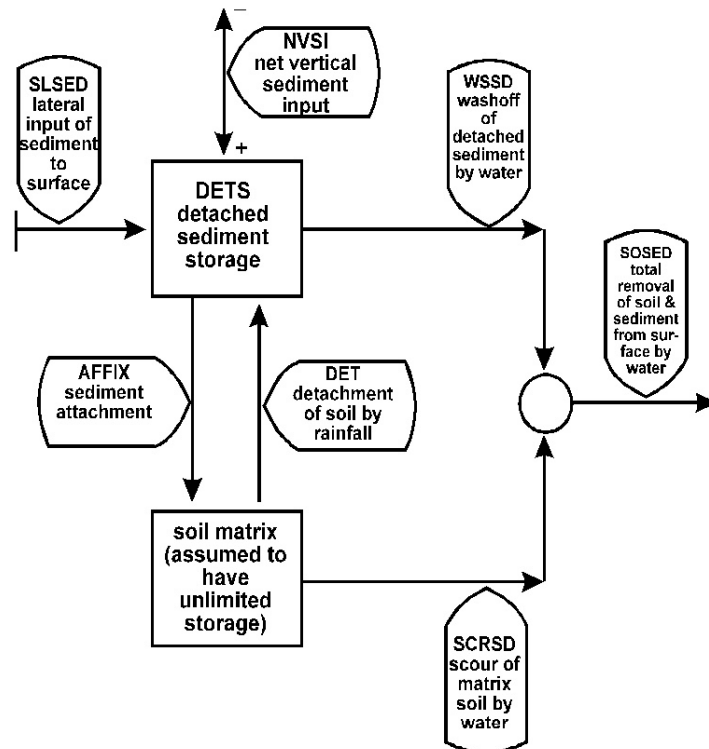
Α.1.5 Δημιουργία και μεταφορά ιζημάτων στο μοντέλο HSPF

Η μεταφορά ιζήματος από το νερό προσομοιώνεται σαν απόπλυση των ιζημάτων (washoff of detached sediment in storage (WSSD)) και διάβρωση του εδάφους (scour of matrix soil (SCRSD)) (Σχήμα Α.9). Η διεργασία της απόπλυσης περιλαμβάνει δυο στάδια την αποκόλληση/προσκόλληση (detachment/attachment) των ιζημάτων από το έδαφος και τη μεταφορά του. Η αποκόλληση προκαλείται από τη βροχή, ενώ η προσκόλληση δημιουργείται όταν δεν βρέχει. Η ταχύτητα προσκόλλησης περιγράφεται από την παράμετρο AFFIX. Η διάβρωση του εδάφους και η μεταφορά των ιζημάτων, που έχουν αποκολληθεί, λαμβάνει χώρα με την επιφανειακή απορροή.

Το διάγραμμα της υπορουτίνας που υπολογίζει την ιζηματομεταφορά στο έδαφος απεικονίζεται στο Σχήμα A.10.



Σχήμα A.9. Σχηματική απεικόνιση της διάβρωσης και μεταφοράς του εδάφους.



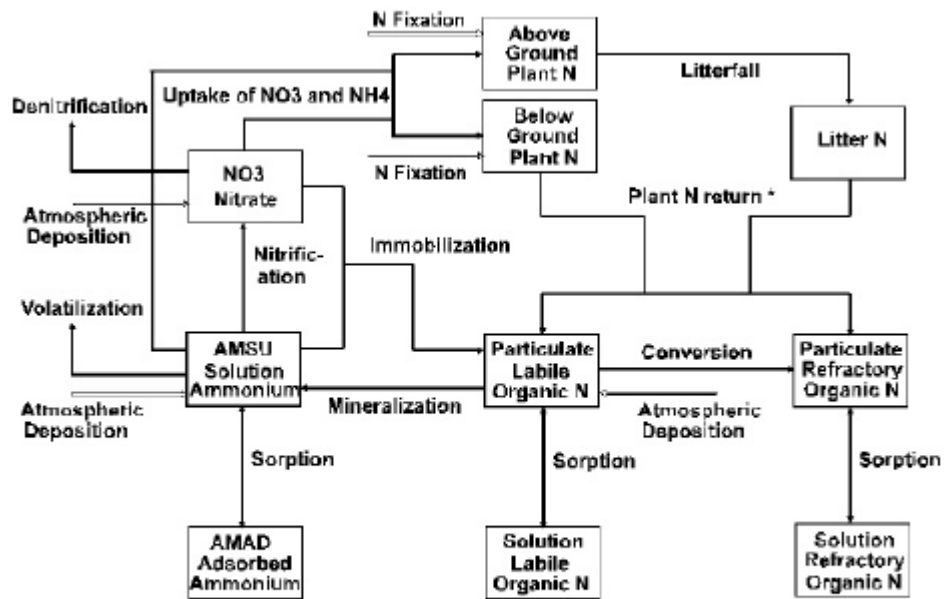
Σχήμα A.10. Διάγραμμα της υπορουτίνας SEDMNT στην ρουτίνα της PERLAND.

Όσον αφορά στην μεταφορά των ιζημάτων στο ποτάμι, η άμμος μεταφέρεται σύμφωνα με την εξίσωση των Toffaleti ή Colby, ενώ η ιλύς και η άργιλος με εξισώσεις που συσχετίζουν την ταχύτητα καθίζησης με τις διατμητικές τάσεις (critical shear stress).

A.1.6 Θρεπτικά και ρύποι στο μοντέλο HSPF

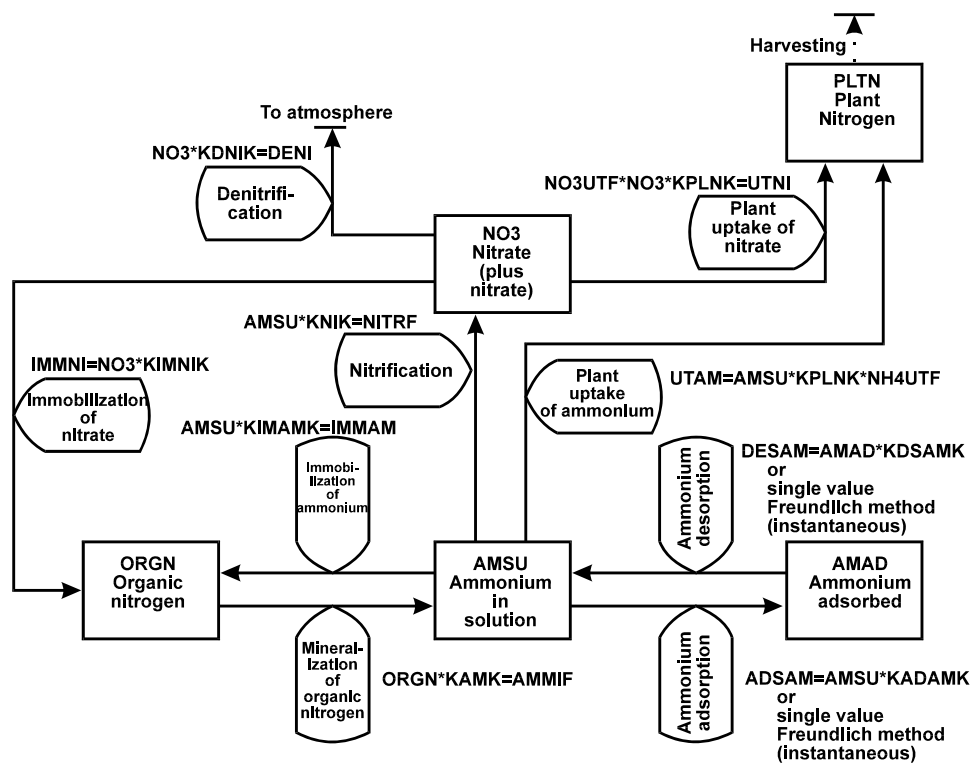
Το μοντέλο συμπεριλαμβάνει την υδρολογία και την ποιότητα των νερών στη λεκάνη απορροής, καθώς επίσης την προσομοίωση και διασύνδεση των μηχανισμών μεταφοράς ρυπαντών από το έδαφος στο ποτάμι, την υδραυλική του ποταμού, τη θερμοκρασία νερού, μεταφορά ιζημάτων, μεταφορά θρεπτικών, και σχέση ρυπαντών με τα ιζήματα. Στις δυνατότητες του μοντέλου σχετικά με την ποιότητα της επιφανειακής απορροής περιλαμβάνονται, τόσο απλές εμπειρικές σχέσεις (π.χ. εμπειρικές τιμές απόπλυσης (washoff)) και λεπτομερείς διεργασίες εδαφών (π.χ. απόπλυση, προσρόφηση, μετασχηματισμοί των θρεπτικών του εδάφους και αποκατάστασης του εδάφους (soil attenuation). Αποτέλεσμα της προσομοίωσης είναι η ύπαρξη χρονοσειρών που περιγράφουν ποσοτικά τόσο την πορεία, την ποιότητα και την ποσότητα του νερού, όσο και την τύχη των ιζημάτων και των θρεπτικών, καθώς και άλλων ρυπαντών που ορίζονται από το χρήστη σε οποιοδήποτε σημείο μέσα στην λεκάνη απορροής για οποιαδήποτε χρονική στιγμή της περιόδου προσομοίωσης.

Οι διεργασίες θρεπτικών στο ποτάμι περιλαμβάνουν διαλυμένο οξυγόνο (Dissolved Oxygen (DO)), Βιοχημικώς απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand (BOD)), αντιδράσεις αζώτου και φωσφόρου, pH, φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν και βένθος. Στα Σχήματα A.11 και A.12 απεικονίζονται οι κύκλοι του αζώτου στο έδαφος και στο ποτάμι και στα Σχήματα A.13 και A.14 οι κύκλοι του φωσφόρου που συμπεριλαμβάνει το μοντέλο για το έδαφος και για το ποτάμι. Η μεταφορά οργανικών ρυπαντών και οι αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο είναι: υδρόλυση, οξείδωση, φωτόλυση, βιοαποικοδόμηση, αεροποίηση (volatilization) και προσρόφηση.

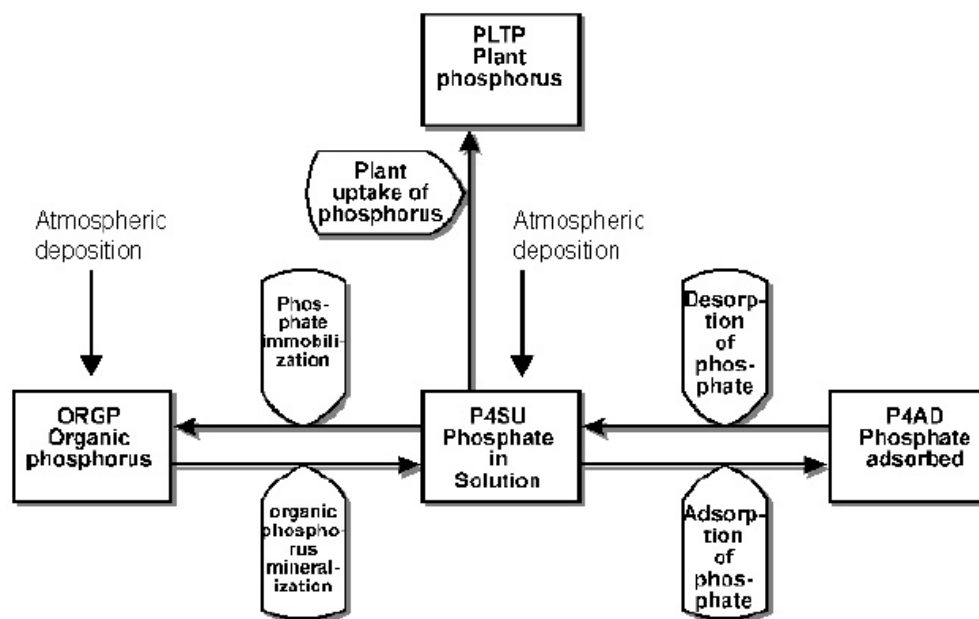


* return of above ground plant N and litter N occurs to surface and upper zones only

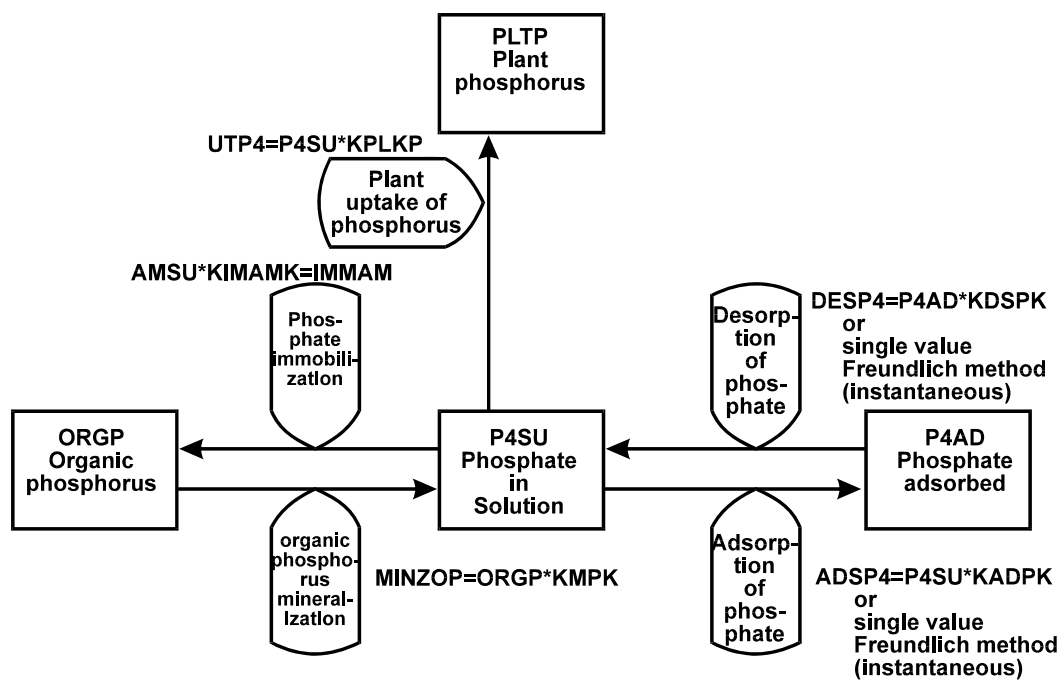
Σχήμα A.11. Παράσταση του κύκλου του αζώτου στο έδαφος (Bicknell et al., 2001).



Σχήμα A.12. Παράσταση του κύκλου του αζώτου στο ποτάμι (Bicknell et al., 2001).



Σχήμα A.13. Παράσταση του κύκλου του φωσφόρου στο έδαφος (Bicknell et al., 2001).



Σχήμα A.14. Παράσταση του κύκλου του φωσφόρου στο ποτάμι (Bicknell et al., 2001).

A.2 Εφαρμογή του μοντέλου HSPF

Το μοντέλο HSPF έχει τη δυνατότητα να προσομοιώσει ταυτόχρονα διάφορες παραμέτρους ποιότητας νερού, συνεχώς, υπό μη σταθερή ροή. Αυτό το καθιστά πολύ χρήσιμο εργαλείο, αλλά ταυτόχρονα και πολύ πολύπλοκο στην εφαρμογή του. Παρότι το μεγαλύτερο μέρος των παραμέτρων βασίζονται σε φυσικές μεταβλητές, ένα μεγάλος αριθμός από αυτές χρειάζεται βαθμονόμηση. Οι παράμετροι που βαθμονομούνται αντισταθμίζουν την έλλειψη ακρίβειας στα δεδομένα. Στον Πίνακα A.2 περιγράφονται οι κύριες παράμετροι βαθμονόμησης της υδρολογίας της διαπερατής και της αδιαπέρατης γης, ενώ στον Πίνακα A.3 παρουσιάζονται οι κύριες παράμετροι βαθμονόμησης της υδροδυναμικής του ποταμού στο μοντέλο. Στον Πίνακα A.4 δίνονται οι παράμετροι δημιουργίας και μεταφοράς των ιζημάτων στο έδαφος, ενώ στον Πίνακα A.5 οι παράμετροι μεταφοράς των ιζημάτων στο ποτάμι. Επίσης, στον Πίνακα A.6 δίνονται οι κύριες παράμετροι βαθμονόμησης και οι χρονοσειρές, που απαιτούνται για την προσομοίωση του κύκλου του άνθρακα, της οργανικής ύλης, των διεργασιών που επικρατούν στα ιζήματα και της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό.

Οι κύριες μετεωρολογικές χρονοσειρές σε ωριαίο ή ημερήσιο βήμα που είναι απαραίτητες για την προσομοίωση με το μοντέλο HSPF είναι η βροχή, η δυνητική εξάτμιση, η θερμοκρασία μέγιστη, ελάχιστη και η θερμοκρασία σημείου δρόσου, η ηλιακή ακτινοβολία, ταχύτητα ανέμου και η νεφοκάλυψη. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθούν, αν υπάρχουν διαθέσιμα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της ξηρής και υγρής κατακρήμνισης, η χημεία όλων των ανθρωπογενών πιέσεων (λιπάσματα, ζώα κ.α.) και οι σημειακές πηγές ρύπανσης.

Πίνακας Α.2 Παράμετροι βαθμονόμησης υδρολογίας σε διαπερατή και αδιαπέρατη γη (Bicknell et al., 2001).

➤ **HSPF ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΙΟΝΙΟΥ**

RANGE OF VALUES											
NAME	DEFINITION			UNITS		TYPICAL		POSSIBLE		FUNCTION OF ...	COMMENT
				MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX		
ATEMP - DAT											
ELDAT	Weather station/ watershed elevation diff.	feet	-	1000	none	none	none	Topography, location	station	Only used in air temperature calculations	data
AIRTMP	Initial air temperature	deg. F	30.0	70.0	0.0	90.0		Climate		Only used in air temperature calculations	data
SNOW - PARM1											
LAT	Latitude of watershed segment	degrees	30.0	50.0	-90.0	90.0		Location		Positive for northern hemisphere	
MELEV	Mean elevation of watershed segment	feet	50.0	3000	0.0	7000		Topography		Used in convective heat flux equation	
SHADE	Fraction shaded from solar radiation	none	0.1	0.5	0.0	0.8		Forest cover, topography		Controls radiation to and from the snowpack	
SNOWCF	Snow gage catch correction factor	none	1.1	1.5	1.0	2.0		Gage characteristics, location	type, Calibrate	to snow depth observations	
COVIND	Snowfall required to fully cover surface	inches	1.0	3.0	0.1	10.0		Topography, climate		Higher for mountainous watersheds	
SNOW - PARM2											
RDCSN	Density of new snow	none	0.10	0.20	0.05	0.30		Climate, temperature	air	Adjust with field snow density data, if available	
TSNOW	Temperature at which precip becomes snow	deg. F	31.0	33.0	30.0	40.0		Climate, topography		Precip. is snow when temperature below TSNOW	
SNOEVP	Snow evaporation factor	none	0.10	0.15	0.0	0.5		Climate, topography		Only important in windy, low humidity conditions	
CCFACT	Condensation/convection factor	melt	1.0	2.0	0.5	8.0		Climate		Calibrate to change rate/timing of snowmelt	
MWATER	Liquid water storage capacity in snowpack	in/in	0.01	0.05	0.005	0.2		Climate		Adjust to change timing of snowmelt	
MGMELT	Ground heat daily melt rate	in/day	0.01	0.03	0.0	0.1		Climate, geology		Usually small under frozen ground conditions	

Πίνακας Α.2. Παράμετροι βαθμονόμησης υδρολογίας σε διαπερατή και αδιαπέρατη γη (Bicknell et al., 2001) (συνέχεια).

➤ **HSPF ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΥΔΡΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΗ ΓΗ**

			RANGE OF VALUES					
NAME	DEFINITION	UNITS	TYPICAL		POSSIBLE		FUNCTION OF ...	COMMENT
			MIN	MAX	MIN	MAX		
PWAT - PARM2								
FOREST	Fraction forest cover	none	0.0	0.50	0.0	0.95	Forest cover	Only impact when SNOW is active
LZSN	Lower Zone Nominal Soil Moisture Storage	inches	3.0	8.0	2.0	15.0	Soils, climate	Calibration
INFILT	Index to Infiltration Capacity	in/hr	0.01	0.25	0.001	0.50	Soils, land use	Calibration, divides surface and subsurface flow
LSUR	Length of overland flow	feet	200	500	100	700	Topography	Estimate from high resolution topo maps or GIS
SLSUR	Slope of overland flow plane	ft/ft	0.01	0.15	0.001	0.30	Topography	Estimate from high resolution topo maps or GIS
KVARY	Variable groundwater recession	1/inches	0.0	3.0	0.0	5.0	Baseflow recession variation	Used when recession rate varies with GW levels
AGWRC	Base groundwater recession	none	0.92	0.99	0.85	0.999	Baseflow recession	Calibration
PWAT - PARM3								
PETMAX	Temp below which ET is reduced	deg. F	35.0	45.0	32.0	48.0	Climate, vegetation	Reduces ET near freezing, when SNOW is active
PETMIN	Temp below which ET is set to zero	deg. F	30.0	35.0	30.0	40.0	Climate, vegetation	Reduces ET near freezing, when SNOW is active
INFEXP	Exponent in infiltration equation	none	2.0	2.0	1.0	3.0	Soils variability	Usually default to 2.0
INFILD	Ratio of max/mean infiltration capacities	none	2.0	2.0	1.0	3.0	Soils variability	Usually default to 2.0
DEEPFR	Fraction of GW inflow to deep recharge	none	0.0	0.20	0.0	0.50	Geology, GW recharge	Accounts for subsurface losses
BASETP	Fraction of remaining ET from baseflow	none	0.0	0.05	0.0	0.20	Riparian vegetation	Direct ET from riparian vegetation
AGWETP	Fraction of remaining ET from active GW	none	0.0	0.05	0.0	0.20	Marsh/wetlands extent	Direct ET from shallow GW

Πίνακας Α.2. Παράμετροι βαθμονόμησης υδρολογίας σε διαπερατή και αδιαπέρατη γη (Bicknell et al., 2001) (συνέχεια).

PWAT - PARM4								
CEPSC	Interception storage capacity	inches	0.03	0.20	0.01	0.40	Vegetation type/density, land use	Monthly values usually used
UZSN	Upper zone nominal soil moisture storage	inches	0.10	1.0	0.05	2.0	Surface soil conditions, land use	Accounts for near surface retention
NSUR	Manning's n (roughness) for overland flow	none	0.15	0.35	0.05	0.50	Surface conditions, residue, etc.	Monthly values often used for croplands
INTFW	Interflow inflow parameter	none	1.0	3.0	1.0	10.0	Soils, topography, land use	Calibration , based on hydrograph separation
IRC	Interflow recession parameter	none	0.5	0.7	0.3	0.85	Soils, topography, land use	Often start with a value of 0.7, and then adjust
LZETP	Lower zone ET parameter	none	0.2	0.7	0.1	0.9	Vegetation type/density, root depth	Calibration

➤ **HSPF ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΥΔΡΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΑΔΙΑΠΕΡΑΤΗ ΓΗ**

			RANGE OF VALUES					
NAME	DEFINITION	UNITS	TYPICAL		POSSIBLE		FUNCTION OF ...	COMMENT
			MIN	MAX	MIN	MAX		
IWAT - PARM2								
LSUR	Length of overland flow	feet	50	150	50	250	Topography, drainage system	Estimate from maps, GIS, or field survey
SLSUR	Slope of overland flow plane	ft/ft	0.01	0.05	0.001	0.15	Topography, drainage	Estimate from maps, GIS, or field survey
NSUR	Manning's n (roughness) for overland flow	none	0.03	0.10	0.01	0.15	Impervious surface conditions	Typical range is 0.05 to 0.10 for roads/parking lots
RETSC	Retention storage capacity	inches	0.03	0.10	0.01	0.30	Impervious surface conditions	Typical range is 0.03 to 0.10 for roads/parking lots
IWAT - PARM3								
PETMAX	Temp below which ET is reduced by half	deg. F	35.0	45.0	32.0	48.0	Climate, vegetation	Reduces ET near freezing, when SNOW is active
PETMIN	Temp below which ET is set to zero	deg. F	30.0	35.0	30.0	40.0	Climate, vegetation	Reduces ET near freezing, when SNOW is active

Πίνακας Α.3. HSPF Υδροδυναμικές παράμετροι (Bicknell et al., 2001).

			RANGE OF VALUES					
NAME	DEFINITION	UNITS	TYPICAL		POSSIBLE		FUNCTION OF ...	COMMENT
			MIN	MAX	MIN	MAX		
HYDR - PARM2								
FTBDSN	WDM data set number for FTABLE	none	none	none	1	999	WDM File	Used only if FTABLE is in WDM file
FTABNO	FTABLE number in UCI file	none	none	none	1	999	RCHRES block/ reach numbering	Used only if FTABLE is in UCI file
LEN	Stream reach (RCHRES) length	miles	0.1	1.0	0.01	100	Topography, stream morphology	Used only in computing auxiliary parameters
DELTH	Stream reach length change in elevation	feet	10	100	0.1	1000	Topography, stream morphology	Used only for water quality and sediment
STCOR	Stage correction factor	feet	0.0	none	0.0	none	Topography	Dependent on elevation datum used
KS	Routing weighting factor	none	0.0	0.5	0.0	0.99	Channel slope, flow obstructions	Use KS = 0.5
DB50	Bed sediment diameter	inches	0.01	0.02	0.001	1.00	Channel bed properties	Used only in sediment calculations
ADCALC - DATA								
CRRAT	Ratio of maximum to mean flow velocity	none	1.5	2.0	1.0	3.5	Climate, vegetation	Only used with water quality
VOL	Initial stream channel water volume	acre-feet	0.0	none	0.0	none	Season, channel geometry, climate	Initial volume in reach channel

**Πίνακας Α.4. Παράμετροι για τη διάβρωση και την απόπλυση των εδαφών
(Bicknell et al., 2001).**

			Διάστημα τιμών					
ΟΝΟΜΑ	ΟΡΙΣΜΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	MIN	MAX	MIN	MAX	συνάρτηση ...	σχόλιο
PERLND SED - PARM2								
SMPF	Management Practice (P) factor from USLE	none	0.0	1.0	0.0	1.0	Land use, Ag practices	Use P factor from USLE
KRER	Coefficient in the soil detachment equation	complex	0.15	0.45	0.05	0.75	Soils	Estimate from soil erodibility factor (K) in USLE
JRER	Exponent in the soil detachment equation	none	1.5	2.5	1.0	3.0	Soils, climate	Usually start with value of 2.0
AFFIX	Daily reduction in detached sediment	per day	0.03	0.10	0.01	0.50	Soils, compaction, ag operations	Reduces fine sediments following tillage
COVER	Fraction land surface protected from rainfall	none	0.0	0.90	0.0	0.98	Vegetal cover, land use	Seasonal/monthly values often used
NVSI	Atmospheric additions to sediment storage	lb/ac-dy	0.0	5.0	0.0	20.0	Deposition, activities, etc.	Can be positive or negative
PERLND SED - PARM3								
KSER	Coefficient in the sediment washoff equation	complex	0.5	5.0	0.1	10.0	Soils, surface conditions	Primary sediment Calibration parameter
JSER	Exponent in the sediment washoff equation	none	1.5	2.5	1.0	3.0	Soils, surface conditions	Usually use value of about 2.0
KGER	Coefficient in soil matrix scour equation	complex	0.0	0.5	0.0	10.0	Soils, evidence of gullies	Calibration, only used if there is evidence of gullies
JGER	Exponent in soil matrix scour equation	none	1.0	3.0	1.0	5.0	Soils, evidence of gullies	Usually use value of about 2.5
IMPLND SLD – PARM2								
KEIM	Coefficient in the solids washoff equation	complex	0.5	5.0	0.1	10.0	Surface conditions, solids charac.	Primary solids Calibration parameter
JEIM	Exponent in the solids washoff equation	none	1.0	2.0	1.0	3.0	Surface conditions, solids charac.	Usually use value of about 1.8
ACCS DP	Solids accumulation rate on the land surface	lb/ac-dy	0.0	2.0	0.0	30.0	Land use, traffic, human activities	Calibration, primary source of solids from impervious areas
REMS DP	Fraction of solids removed per day	per day	0.03	0.2	0.01	1.0	Street sweeping, wind, traffic	Usually start with value of about 0.05, and calibrate

Πίνακας Α.5. Υδραυλικοί παράμετροι ιζήματος στο HSPF (Bicknell et al., 2001).

			Διάστημα τιμών					
ΟΝΟΜΑ	ΟΡΙΣΜΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	τυπικές		πιθανές		συνάρτηση ...	σχόλιο
			MIN	MAX	MIN	MAX		
RCHRES								
SANDFG								
SDFG	Indicates Method Used for Sandload Simulation	none	1	3	1	3	Type of stream; user experience.	1 - Toffaleti, 2 - Colby, 3 - Power Function
SED-GENPARM								
BEDWID	Width of cross-section over which HSPF will assume bed sediment is deposited	ft	10	500	5	1000	Reach \ Waterbody morphology	Constant regardless of stage, top-width, etc
BEDWRN	Bed depth which, if exceeded (i.e., through deposition) will cause a warning message to be printed	ft	0.5	10	0.5	20	Reach \ Waterbody morphology, User Needs	Only affects when warning messages will be printed about high bed depth/deposition. Lakes/reservoirs will have higher values.
POR	Porosity of the bed (volume voids/total volume)	none	0.3	0.6	0.25	0.9	Reach \ Sediment Bed Characteristics	Only affects bed depth calculation. Can set to 0.5 if no data are available.
SED-HYDPARM								
LEN	Length of the RCHRES	miles	0.1	1.0	0.01	100	Topography, stream morphology	If very large lengths are calculated, reach should be subdivided.
DELTH	Drop in water elevation from upstream to downstream extremities of the RCHRES	ft	5	50	0.1	100	Topography, stream morphology	If large drops are calculated, the reach should be subdivided into multiple separate reaches.
DB50	Median diameter of bed sediment (assumed constant)	in	0.01	0.02	0.001	1.0	Channel bed properties	Only used for lake shear stress and Toffaleti/Colby methods

Πίνακας Α.5. Υδραυλικοί παράμετροι ιζήματος στο HSPF (Bicknell et al., 2001)
(συνέχεια).

SAND-PM								
D	Effective diameter of the transported sand particles	in	.002	0.08	.0005	0.2	Sediment properties	Not used in calculations. Set to 0.01 in.
W	Fall velocity of transported sand particles in still water	in/sec	0.2	4.	0.1	10.	Particle diameter and density	Used for Toffaleti method.
RHO	Density of sand particles	g/cm ³	2.2	2.7	1.5	3.0	Sediment properties	Used for calculating bed depth.
KSAND	Coefficient in sandload power function formula	complex	0.01	0.5	0.001	10.	Sand properties and hydraulics	Calibration. Affects sand concentration.
EXPSND	Exponent in sandload power function formula	complex	1.5	3.5	1.0	6.0	Sand properties and hydraulics	Calibration. Affects sand scour. Usually start with 2.0
SILT-CLAY-PM								
D	Effective diameter of silt, or clay particles	in	.0002 .00001	.0025 .00015	.0001 .000005	.004 .00025	Sediment properties	Used for calculating bed depth.

W	Fall velocity of transported silt or clay particles in still water	in/sec	.0001	0.01	0.0	0.1	Particle diameter and density	Affects concentration during low flow.
RHO	Density of silt or clay particles	g/cm3	1.8	2.7	1.5	3.0	Sediment properties	Used for calculating bed depth.
TAUCD*	Critical bed shear stress for deposition	lb/ft2	0.01	0.3	0.001	1.0	Silt/clay properties and hydraulics	Calibration. Affects timing & magnitude of deposition. Initial values based on computed shear stress.
TAUCS*	Critical bed shear stress for scour	lb/ft2	0.05	0.5	0.01	3.0	Silt/clay properties and hydraulics	Calibration. Affects timing & magnitude of scour. Initial values based on computed shear stress.
M*	Erodibility coefficient	lb/ft2.d	0.01	2.	0.001	5.0	Silt/clay properties and hydraulics	Calibration. Affects magnitude of scour.

* - Minimum values for lakes and other waterbodies may be 2 to 3 orders of magnitude lower than the table ranges in order to represent reasonable sediment trapping efficiency

Πίνακας Α.6. Περιγραφή των παραμέτρων που βαθμονομούνται και των χρονοσειρών που απαιτούνται στο HSPF για την προσομοίωση της ποιότητας νερού (Bicknell et al., 2001).

ΟΝΟΜΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΣΜΟΣ	ΣΧΟΛΙΟ
Συγκέντρωση Οξυγόνου προσδιοριζόμενη από το HSPF			
BENOD	mg/m ² /interval	Απαίτηση του βένθους σε οξυγόνο στους 20°C	μετράται / βαθμονομείται
DOX	mg/l	Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου	Χρονοσειρά
BRBOD(1)	mg/m ² /interval	base ρυθμός παραγωγής BOD υλικών (αερόβιες συνθήκες)	μετράται / βαθμονομείται
KOREA	-	συντελεστής επανα-αιωρισμού	Προσδιορίζεται/βαθμονομείται
KBOD20	/interval	Ρυθμός μείωσης στους BOD 20°C	μετράται / βαθμονομείται
9.6.1.1.1BOD	mg/l	Συγκέντρωση BOD	Χρονοσειρά
Οργανική ύλη προσδιοριζόμενη από το HSPF			
BRCON(1)	mg/m ²	Ρυθμός παραγωγής βένθους για το συστατικό	μετράται / βαθμονομείται
KTAM20	°C / interval	Συντελεστής οξείδωσης της αμμωνίας στους 20°C	μετράται / βαθμονομείται
TW	°C	Θερμοκρασία νερού	Χρονοσειρά
TAM	(mg N/l)	Συγκέντρωση ολικής αμμωνίας	Χρονοσειρά
KNO220	/ interval	NO ₂ συντελεστής ρυθμού οξείδωσης στους 20°C	μετράται / βαθμονομείται
NO2	mg N/l	Συγκέντρωση νιτρωδών	Χρονοσειρά

Πίνακας Α.6. Περιγραφή των παραμέτρων...(συνέχεια).

KNO320	/interval	Συντελεστής ρυθμού απονιτροποίησης NO ₃ στους 20°C	μετράται / βαθμονομείται
NO3	mg N/l	Συγκέντρωση νιτρικών	Χρονοσειρά
DNUT	mg /l	Συγκέντρωση ισορροπίας θρεπτικών στη διαλυτή φάση	Χρονοσειρά
ADPM(J)	l/kg	Παράμετρος εκρόφησης (adsorption) parameter (or Kd) για την κατηγορία ιζήματος J	μετράται / βαθμονομείται
BNUT	mg/mg sediment	Σταθερή συγκέντρωση θρεπτικών στο ιζήμα της κοίτης	μετράται / βαθμονομείται
EXPVNL	-	Ορισμένος από το χρήστη εκθετικός συντελεστής	μετράται / βαθμονομείται
WINDSP	m/s	Ταχύτητα ανέμου	Χρονοσειρά
EXPVNG	-	Ορισμένος από το χρήστη εκθετικός συντελεστής	μετράται / βαθμονομείται
KNVOL	/interval	Πρώτης τάξης σταθερά ρυθμού αεριοποίησης	μετράται / βαθμονομείται
NH3VLT	mg N/l	Απώλειες αεριοποίησης κατά τη διάρκεια του χρονικού βήματος	μετράται / βαθμονομείται
TAM	mg N/l	Συγκέντρωση ολικής αμμωνίας	Χρονοσειρά

Πίνακας Α.6. Περιγραφή των παραμέτρων...(συνέχεια).

κύκλος άνθρακα			
ZCO₂	mg CO ₂ -C/l per interval	CO ₂ που παράγεται από το ζωοπλαγκτόν excretion και την αναπνοή	μετράται / βαθμονομείται
ALGCO₂	mg CO ₂ -C/l per interval	CO ₂ flux λόγω της καθαρής ανάπτυξης φύκους	μετράται / βαθμονομείται
DECCO₂	mg CO ₂ -C/l per interval	CO ₂ που παράγεται από τη μείωση του BOD	μετράται / βαθμονομείται
BENCO₂	mg CO ₂ -C/l per interval	Παραγωγή CO ₂ από το βένθος	μετράται / βαθμονομείται
Διεργασίες ιζημάτων που λαμβάνονται υπόψη από το HSPF			
Water temperature			Χρονοσειρά
pH (για υδρόλυση)			Χρονοσειρά
free radical oxygen (για οξειδωση)			Χρονοσειρά
Ολικά αιωρούμενα στερεά (για φωτόλυση)			Χρονοσειρά
Φυτοπλαγκτόν (για φωτόλυση)			Χρονοσειρά
Νεφοκάλυψη (για φωτόλυση)			Χρονοσειρά
Ταχύτητα ανέμου (για αεριοποίηση από λιμναίο περιβάλλον)			Χρονοσειρά

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β – ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

B.1 Χημικές αναλύσεις

Προσδιορίστηκε στο εργαστήριο η πυκνότητα των ιζημάτων, το πορώδες, η υγρασία, η κοκκομετρική κατανομή, το pH, η ορυκτολογική και χημική σύνθεση, η οργανική ύλη (απώλεια πύρωσης), ο ολικός άνθρακας, ολικό άζωτο και το ισοδύναμο σημείο. Ακολουθήθηκε έλεγχος αξιοπιστίας/ποιότητας σύμφωνα με τις οδηγίες της EPA. Η μεθοδολογία των αναλύσεων περιγράφεται παρακάτω.

B.1.1 Προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης (ash free dry mass)

Κατά την απώλεια πύρωσης προσδιορίζεται το ποσοστό του CO₂ που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης, των κρυσταλλικών νερών και των υδροξυλίων των ενώσεων, και των οργανικών ουσιών. Ζυγίζεται ποσότητα ξηραμένου δείγματος, τοποθετείται στο φούρνο και θερμαίνεται στην θερμοκρασία που επιλέγεται. Το δείγμα μετά το τέλος του πειράματος απομακρύνεται από το φούρνο, τοποθετείται σε αφυγραντήρα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας και στη συνέχεια με την πάροδο λίγων λεπτών επαναζυγίζεται αμέσως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η επί τοις εκατό απώλεια πύρωσης προκύπτει:

$$\% \text{ A.Π.} = (A - T) * 100 / A \quad (\text{B.1})$$

Όπου:

A = αρχικό βάρος του ξηρού δείγματος σε γραμμάρια

T = τελικό βάρος του δείγματος μετά την πύρωση επίσης σε γραμμάρια.

Οι απώλειες των πτητικών συστατικών λαμβάνουν χώρα στις παρακάτω θερμοκρασίες :

- 50 - 120°C : Απώλεια της υγρασίας και του διασπρωματικού νερού (δε συμβαίνει το ίδιο αν περιέχουν σμεκτίτες).
- 130 - 150°C : Ολοκληρώνεται η αφυδάτωση της γύψου.
- 200 - 500°C : Αφυδατώνονται οι αργιλοπυριτικές ενώσεις.
- 300 - 400°C : Καίγονται οι οργανικές ενώσεις.

- 45 °C : Αφυδατώνεται το $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 500 - 550°C : Αποσυντίθεται το MgCO_3 .
- 573°C : Αλλάζει ο κρυσταλλικός χαλαζίας από α- σε β-.
- 700 - 800°C : Αποσυντίθεται το CaCO_3 .

B.1.2 Κοκκομετρία

1. Ζυγίζουμε μία ποσότητα δείγματος περίπου 250gr.
2. Το δείγμα τοποθετείται σε κουβά μαζί με νερό και αναδεύεται μηχανικά. Η ποσότητα του νερού που προστίθεται δεν πρέπει να είναι συγκεκριμένη.
3. Όσο το δείγμα αναδεύεται, τοποθετούμε τα κόσκινα που επιθυμούμε το ένα πάνω στο άλλο σε αύξουσα σειρά. Για παράδειγμα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα κόσκινα, 2,1,0.5,0.25,0.125,0.63 mm.
4. Το μείγμα του νερού και χώματος το ρίχνουμε πάνω στα κόσκινα αργά, ώστε να αποφύγουμε φράξιμο των κοσκίων. Στη βάση των κοσκίων υπάρχει δοχείο με έξοδο από την οποία φεύγει το νερό μαζί με τους κόκκους του εδάφους <63μm. Το αιώρημα αυτό τοποθετείται σε κουβά και αφήνεται να ηρεμήσει, έως ότου το μεγαλύτερο ποσοστό των κόκκων καθιζήσουν και το νερό από επάνω είναι σχεδόν διαυγές.
5. Το περιεχόμενο του κάθε κοσκίνου μπαίνει σε μεταλλικό σκεύος και με την βοήθεια νερού υπό πίεση ρίχνουμε όσους κόκκους έχουν απομείνει στο κόσκινο. Στη συνέχεια γίνεται υπερχειλίση του νερού και τυχόντων επιπλεόντων σωματιδίων.
6. Στη συνέχεια το περιεχόμενο του σκεύους ξηραίνεται στους 110° C για περίπου 1 ώρα και ζυγίζεται.
7. Όταν το κλάσμα <63μm έχει καθιζήσει, υπερχειλίζεται το αιώρημα και το υπόλοιπο ξηραίνεται ομοίως και ζυγίζεται.
8. Υπολογισμοί

$$8.1. \quad \text{Ποσοστό κλάσματος } d_1 < d < d_2 = \frac{M_d}{M_{\text{total}}} \% \quad (\text{B.2})$$

B.1.3 Υγρασία

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έλαβε χώρα σύμφωνα με την μέθοδο D2216 της American Society for Testing and Materials (ASTM). Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα

του υλικού ξηραίνεται στους 110°C σε κλίβανο μέχρι να σταθεροποιηθεί η μάζα του (πρακτικά για 12 ώρες). Η απώλεια μάζας του δείγματος μετά την ξήρανση θεωρείται ότι οφείλεται στην απώλεια ελεύθερου νερού. Το περιεχόμενο σε νερό υπολογίζεται από την διαφορά των μαζών των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση.

B.1.4 pH

Ο προσδιορισμός του pH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο 9045A της EPA και είναι ηλεκτρομετρική διαδικασία για την μέτρηση του pH σε ασβεστολιθικά και μη εδάφη. Η διαδικασία προσδιορισμού του pH διαφέρει ανάλογα με το είδος του εδάφους, του οποίου του pH ζητείται να προσδιοριστεί και συγκεκριμένα ανάλογα αν το έδαφος περιέχει μεγάλη ποσότητα ανθρακικών ή όχι. Για την κατάταξη του κάθε εδάφους στην μία ή την άλλη κατηγορία ακολουθείται η εξής διαδικασία: Σε μια μικρή ποσότητα εδάφους προστίθεται μία σταγόνα HCl 1:3. Η παρουσία CaCO₃ υποδεικνύεται από φυσαλίδες ή από αναβρασμό του δείγματος. Αν στο δείγμα δημιουργούνται φυσαλίδες ή αναβρασμός, το δείγμα εδάφους είναι καρστικό. Αν δεν εμφανίζονται φυσαλίδες το έδαφος δεν είναι καρστικό. Μετά από έλεγχο τα δείγματα προέκυψαν ανθρακικά.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση του pH για τα δείγματα αυτά είναι η εξής:

10gr δείγματος εδάφους εισάγονται σε πλαστικό φιαλίδιο 200mL και προστίθενται 20mL διαλύματος 0.01M CaCl₂. Το διάλυμα αναδεύεται για 30 λεπτά. Βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο μέσα στο αιώρημα πάνω από το ίζημα, ελέγχεται το pH του δείγματος. Ανάμεσα στις μετρήσεις, γίνεται έλεγχος της ακρίβειας του ηλεκτροδίου μετρώντας ένα από τα δύο πρότυπα διαλύματα pH=4 ή pH=7. Σε περίπτωση απόκλισης γίνεται βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου. Για την εξασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων, για κάθε δείγμα εδάφους λαμβάνονται 2 μετρήσεις pH από δύο ξεχωριστά πλαστικά φιαλίδια. Αν οι τιμές του pH προκύπτουν παραπλήσιες λαμβάνεται ο μέσος όρος τους. Αν όχι επαναλαμβάνεται η μέτρηση.

B.1.5 Πυκνότητα - Πορώδες

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας γίνεται βάσει των ογκομετρικών και βαρυτικών σχέσεων (Bowles, 1986). Η απαραίτητη ποσότητα υγρού εδαφικού δείγματος, ξηραίνεται στους 60°C σε κλίβανο για 24 ώρες και κοσκινίζεται με κόσκινο 2mm. Το κλάσμα κάτω από 2mm ομογενοποιείται ενώ το κλάσμα πάνω από 2mm απορρίπτεται. Η ξήρανση στη συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται στους 110°C με κίνδυνο όμως εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικών, αυτά να εξατμιστούν με την θερμοκρασία.

Βαθμονομείται ένας ογκομετρικός κύλινδρος σε γνωστό όγκο (200, 100 ή 50mL) προσθέτοντας νερό γνωστού όγκου. Καταγράφεται το ξηρό βάρος του κυλίνδρου και πληρώνεται με έδαφος μέχρι τον επιθυμητό όγκο, στη συγκεκριμένη περίπτωση μέχρι τα 50ml. Καταγράφεται το ξηρό βάρος του εδάφους. Στη συνέχεια προστίθεται νερό βρύσης στο beaker προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση νερού στην επιφάνεια του χώματος ή η παγίδευση αέρα μέσα στο έδαφος. Όταν επέλθει κορεσμός, γεμίσουν δηλαδή όλα τα κενά του εδάφους με νερό, διακόπτεται η προσθήκη νερού. Καταγράφεται ο όγκος του νερού που απαιτήθηκε για τον κορεσμό του δείγματος καθώς και το υγρό βάρος του δείγματος.

Οι Εξισώσεις, βάσει των οποίων υπολογίζονται τα χαρακτηριστικά του εδάφους είναι οι εξής:

$$\text{Ξηρή πυκνότητα} = \frac{M_{\text{dry soil}}}{V_{\text{beaker}}} \% = \frac{M_{\text{dry soil+beaker}} - M_{\text{beaker}}}{V_{\text{beaker}}} \% \quad (\text{B.3})$$

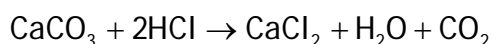
$$\text{Πορώδες} = \frac{V_{\text{water added}}}{V_{\text{beaker}}} \% \quad (\text{B.4}).$$

B.1.6 Ανάλυση CHN

Η ανάλυση αυτή έγινε για να διαπιστωθεί η περιεκτικότητα των δειγμάτων αυτών σε άνθρακα, σε υδρογόνο και σε άζωτο. Η προετοιμασία της μεθόδου περιλαμβάνει κονιορτοποίηση μικρής ποσότητας του δείγματος (1-2gr) και εισαγωγή της ποσότητας αυτής σε ειδικές κυψελίδες του οργάνου προς μέτρηση. Η τιμή που

προκύπτει για τον άνθρακα και το άζωτο, συμπεριλαμβάνει τόσο τον οργανικό όσο και τον ανόργανο άνθρακα και άζωτο.

Για να υπολογιστεί το ποσοστό του ανόργανου άνθρακα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Μία ποσότητα χώματος περίπου 4 gr, αντέδρασε με υδροχλωρικό οξύ 20%, μέχρι όλο το περιεχόμενο ανθρακικό ασβέστιο να μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση:



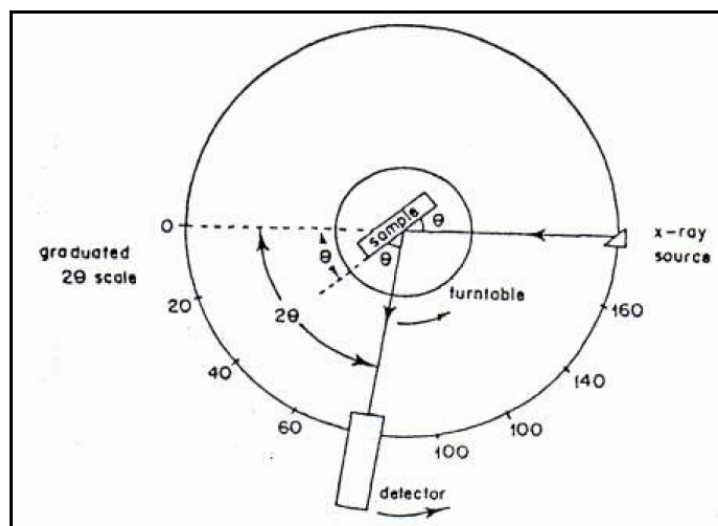
Στη συνέχεια, αφού αντιδράσει όλη η υπάρχουσα ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου και σταματήσουν να δημιουργούνται φυσαλίδες διοξειδίου του άνθρακα, το διάλυμα ξηραίνεται σε φούρνο και στο ξηρό δείγμα γίνεται ξανά η μέτρηση CHN.

B.1.7 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων των ιζημάτων έγινε με με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο ότι κάθε κρυσταλλική ουσία, όταν ακτινοβοληθεί με ακτίνες X, παράγει χαρακτηριστικό ακτινογράφημα, το οποίο αποτελεί ένα είδος «ταυτότητας», βάσει της οποίας προσδιορίζεται η ουσία. Η Κοινή Επιτροπή Προτύπων για Περιθλασιμετρία Κόνεως (JCPRS) έχει συγκεντρώσει δεδομένα ακτινογραφημάτων για πάνω από 40 000 ανόργανες κρυσταλλικές ουσίες (Κωστάκης, 1988). Βάσει λοιπόν των τιμών της απορρόφησης των προτύπων, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος. Για την ανάλυση αυτή, το δείγμα θα πρέπει να έχει κονιορτοποιηθεί. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε περίπου 1gr ιζήματος, το οποίο μετά από κονιορτοποίηση σε αχάτη τοποθετήθηκε μέσα στην κοιλότητα πλαστικού πλακιδίου και κατανεμήθηκε έτσι ώστε να σχηματίζει απόλυτα επίπεδη επιφάνεια. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε το πλακίδιο στον δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτινών X και έτσι ώστε το επίπεδο του πλακιδίου να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου (Σχήμα B.1). Καθώς περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα, καταγράφεται η ακτινοβολία που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος. Από την διαδικασία αυτή προκύπτει για το δείγμα ένα ακτινογράφημα από το οποίο με τη χρήση των προτύπων, προσδιορίζεται η

ορυκτολογική σύσταση του δείγματος. Τα μήκη κύματος, λ , που χαρακτηρίζουν την εκπεμπόμενη από το κάθε υλικό ακτινοβολία X, δείχνουν τα στοιχεία που υπάρχουν στο υλικό και οι εντάσεις αυτών των ακτινοβολιών, δείχνουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων. Με τον τρόπο αυτό εκτός από τη δομή προσδιορίζεται ημιοποσοτικά και η χημική σύσταση του υλικού.

Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων προσδιορίστηκε στο εργαστήριο ορυκτολογίας του καθηγητή Κωστάκη στο Πολυτεχνείο Κρήτης με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων X (Siemens D500, λυχνία Cu, ακτινοβολία CuK α , 35kV, 35mA, μονοχρωμάτορας γραφίτη). Οι συνθήκες μέτρησης για τους ορυκτολογικούς προσδιορισμούς ήταν 5°-70° με βήμα 0.03° και χρόνο 1 sec ανά βήμα.



Σχήμα Β.1. Σχηματική παράσταση περιθλασιμέτρου ακτίνων X (Κωστάκης Γ., 1995)

Β.1.8 Φασματοσκοπία Ακτίνων-X Φθορισμού (XRF)

Αναγνώριση στοιχείων μπορεί να επιτευχθεί από το χαρακτηριστικό φάσμα ακτίνων-X που εκπέμπουν τα στοιχεία αυτά, όταν τους προσδοθεί ενέργεια. Οι μέθοδοι μελέτης του εκπεμπόμενου φάσματος έχουν προοδεύσει σημαντικά σήμερα, αντικαθιστώντας με επιτυχία την κλασσική υδροχημική ανάλυση σε πάρα πολλές εφαρμογές. Η μέθοδος φασματοσκοπίας με ακτίνες X φθορισμού (X-Ray-Fluorences XRF) ανήκει στις μεθόδους αυτές (Γαλετάκης Μ., 1991).

Τα άτομα των στοιχείων διεγείρονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας και εκπέμπουν δευτερογενή ακτινοβολία (φθορισμός) ακτίνων X, το φάσμα της οποίας αναλύεται και μελετάται. Τα στοιχεία τα οποία μπορούν να μετρηθούν με την μέθοδο XRF ευρίσκονται μεταξύ του Βορίου (B) και του Ουρανίου (U). Όταν ένα στοιχειώδες σωματίδιο, που κατέχει υψηλή ενέργεια (ηλεκτρόνιο, ή φωτόνιο ακτίνων X), προσκρούσει σε ένα ηλεκτρόνιο μίας εσωτερικής στοιβάδας του ατόμου, τότε ένα μέρος της ενέργειας του αρχικού στοιχειώδους σωματιδίου προσλαμβάνεται από το ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα τον εξοστρακισμό του. Στη θέση αυτή το άτομο παραμένει για πολύ μικρό χρονικό διάστημα της τάξεως 10-15sec (ασταθής κατάσταση) και μεταπίπτει σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη με πλήρωση της κενής θέσεως με άλλο ηλεκτρόνιο κ.ο.κ. έως ότου επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάστασή του. Η δυνατότητα πλήρωσης της δημιουργούμενης κάθε φορά ελεύθερης θέσης παρέχεται σύμφωνα με τους νόμους της κβαντομηχανικής, σε ηλεκτρόνια που ο δεύτερος κβαντικός τους αριθμός (ο αριθμός I), διαφέρει κατά του μετατοπισθέντος. Η διαφορά ενεργειών κατά την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από μία ενεργειακή στάθμη E1 σε μία E2 εκπέμπεται υπό μορφή φωτονίων συγκεκριμένης ενέργειας σύμφωνα με τη σχέση:

$$E2 - E1 = h \cdot \nu \quad (B.5)$$

όπου ν συχνότητα εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και h η σταθερά του Planck.

Επειδή, όπως αναφέρθηκε, τα ηλεκτρόνια που μπορούν να καταλάβουν τη θέση μετατοπισθέντος ηλεκτρονίου είναι περισσότερα του ενός, είναι φανερό ότι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία θα αποτελείται από αρκετές γραμμές τις λεγόμενες χαρακτηριστικές, και τη συνεχή που οφείλεται στην πέδηση του εισερχόμενου σωματιδίου στον ηλεκτρονικό φλοιό του προς διέγερση ατόμου. Οι εντάσεις των εκπεμπομένων χαρακτηριστικών γραμμών αποτελούν μέτρο της πιθανότητας της συγκεκριμένης ηλεκτρονιακής μεταβολής. Η σειρά K είναι η πιο ισχυρή με σχέση γραμμών εντός αυτής, $K\gamma : K\beta : K\alpha_1 : K\alpha_2 = 15 : 35 : 100 : 50$ με δεύτερη την L, με σχέση $La_1 : La_2 = 10 : 1$ και με πολύ ασθενέστερες τις υπόλοιπες. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούνται στην ποσοτική ανάλυση σχεδόν αποκλειστικά οι γραμμές $K\alpha_{1,2}$ και La_1 . Η σχέση η οποία συνδέει το μήκος κύματος της χαρακτηριστικής γραμμής ενός στοιχείου με τον ατομικό αριθμό είναι γνωστή σαν νόμος του Moseley και είναι :

$$1/\lambda = K (Z - \sigma) \quad (B.6)$$

όπου K είναι μία σταθερά γνωστή για κάθε δεδομένη σειρά φασματικών γραμμών το σ είναι επίσης σταθερά και το Z είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου (Γαλετάκης Μ., 1991).

Διάταξη μέτρησης

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν σε αυτοματοποιημένο Σύστημα Φασματοσκοπίας Ακτίνων-Χ Φθορισμού τύπου SRS303 της Siemens του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το SRS303 διαθέτει λυχνία Rh, έχει σύστημα έξι κρυστάλλων, ανιχνευτές ροής αερίου και σπινθηροβολισμού με δυνατότητα μέτρησης στοιχείων με ατομικό αριθμό από 5(B) έως και 92(U). Οι μετρήσεις και διορθώσεις γίνονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με το σύστημα SRS303.

Η πρωτογενής ακτινοβολία X προσπίπτει στο δείγμα το οποίο στη συνέχεια λόγω διέγερσης εκπέμπει την ακτινοβολία φθορισμού- X . Η δέσμη των ακτίνων X φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή για να γίνει παράλληλη και προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο όπου και περιθλάται. Η περιθλώμενη ακτινοβολία μετριέται από τον ανιχνευτή που είναι τοποθετημένος σε κατάλληλη γωνία και καταγράφει την ένταση της συγκεκριμένης ακτινοβολίας (Γαλετάκης Μ., 1991).

B.1.9 Προσδιορισμός ποσοστού ασβεστίτη

Ο προσδιορισμός του ποσοστού ασβεστίτη έγινε με ασβεστίμετρο προσδιορισμού αερίου διοξειδίου του άνθρακα CO_2 με τη μέθοδο Dietrich-Fruhling. Το επί τις εκατό ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα ($\%\text{CO}_2$) ανάγεται στη συνέχεια σε ασβεστίτη CaCO_3 και υπολογίζεται το ποσοστό αυτό ($\%\text{CaCO}_3$). Αρχικά καταγράφονται οι συνθήκες πίεσης (mm Hg) και θερμοκρασίας ($^\circ\text{C}$) του χώρου που γίνεται η μέτρηση. Στη συνέχεια ζυγίζεται ποσότητα δείγματος βάρους 0.6-0.7 gr και τοποθετείται στη φιάλη του ασβεστίμετρου μαζί με δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει HCl 1:3. Το δείγμα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο καλά κονιοποιημένο και ξηρό (ενδείκνυται η από πριν ξήρανσή του στο φούρνο και τοποθέτησή του στον ξηραντήρα για να κρυώσει). Η φιάλη κλείνεται και ανακινείται μέχρι να σταματήσει η αντίδραση. Το εκλυόμενο αέριο κατεβάζει τη στάθμη του χρωματισμένου υγρού (νερό ελαφρά οξιτισμένο με HCl και ερυθρό του μεθυλίου) στο βαθμονομημένο σωλήνα. Αφού

εξισορροπηθεί η υδροστατική πίεση, σημειώνεται η ένδειξη σε ml του υγρού στον σωλήνα (Κωστάκης Γ., 1988).

Στους υπολογισμούς λαμβάνεται υπ' όψη πρότυπο δείγμα γνωστής περιεκτικότητας σε ασβεστίτη (Cc: 99.01%, CO₂: 43.56%) ώστε να υπολογισθεί ο συντελεστής διόρθωσης (Σ.Δ.). Κάθε πέντε περίπου δείγματα επαναλαμβάνεται η διαδικασία με το πρότυπο δείγμα. Από συγκεκριμένο πίνακα φυσικών αντιδράσεων, λαμβάνεται η τάση ατμών P(H₂O) του νερού για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ο όγκος VCO₂ του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα σε κανονικές συνθήκες δίνεται από τον τύπο:

$$V \text{ CO}_2^{\text{K}\Sigma} = [\text{ένδειξη}] * (P - H_2O) * 273 / [760 * (273 + \Theta)] \quad (\text{B.7})$$

Η περιεκτικότητα Π% επί τις εκατό του προτύπου σε CO₂ είναι :

$$\Pi\% = [\text{ένδειξη}] / [\text{μάζα}] * 0,196 \quad (\text{B.8})$$

όπου $0,196 = M.B. \text{ CO}_2 / 22400 * 100 = 44 / 22400 * 100$.

Ο συντελεστής διόρθωσης είναι :

$$\Sigma\Delta = 43,56 / \Pi\% \quad (\text{B.9})$$

Τελικά, το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα είναι:

$$\text{CO}_2\% = V\text{CO}_2 * 0,196 * \Sigma\Delta / [\text{μάζα}] \quad (\text{B.10})$$

Και δεδομένου ότι σε 1 gr CO₂ αντιστοιχούν 2,273 gr CaCO₃ το ποσοστό του ασβεστίτη είναι :

$$\text{Ασβεστίτης \%} = \text{CO}_2 \% * 2,273 \quad (\text{B.11})$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι το ποσοστό του ασβεστίτη που υπολογίζεται συμπεριλαμβάνει και το δολομίτη, όπου θα πρέπει να υπολογιστεί με άλλη διαδικασία και να αφαιρεθεί (Κωστάκης, 1988).

B.1.10 Τιτλοδότηση

Ο όρος τιτλοδότηση υποδηλώνει τον υπολογισμό του όγκου ενός αντιδρώντος διαλύματος το οποίο θα είναι στοιχειομετρικά ισοδύναμο με ένα γνωστό όγκο κάποιου άλλου διαλύματος. Δηλαδή, υπολογίζεται ο όγκος ενός τιτλοδότη που

απαιτείται για να έχουμε ισοδύναμες ποσότητες οξέως και βάσεως μέσα στο διάλυμα. Στα ιζήματα του Κράθι πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση με οξύ HCl συγκεντρώσεως 1.2M, για την εύρεση της σταθεράς k_A . Από την γραφική παράσταση της μεταβολής του pH με την προσθήκη οξέος, υπολογίστηκε η τιμή του k_A , από την οποία μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την ύπαρξη οργανικών ενώσεων και οξειδίων των μετάλλων στο ίζημα. Οι σταθερές αυτές είναι απαραίτητες για την μοντελοποίηση της προσρόφησης και της εκρόφησης των φωσφορικών ανόργανων ενώσεων στα ιζήματα.

Το pH του διαλύματος στο οποίο υπάρχουν οι ισοδύναμες ποσότητες ονομάζεται *ισοδύναμο σημείο*, στο σημείο αυτό ισχύει $pH=pk_A$ (Νικολαΐδης, 2005) και οι ισοδύναμες ποσότητες υπολογίζονται σύμφωνα με την παρακάτω Εξίσωση:

$$N_{\text{οξύ}} V_{\text{οξύ}} = N_{\text{βάση}} V_{\text{β.αση}} \quad (\text{B.12})$$

όπου N είναι η κανονικότητα και V ο όγκος του διαλύματος και του διαλύτη.

Η συμπεριφορά του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο είναι διαφορετική από τα άλλα σημεία. Συνήθως, η αλλαγή του pH σε αυτό το σημείο είναι πιο αισθητή. Το σημείο στο οποίο η αλλαγή αυτή τελειώνει ονομάζεται *σημείο τελικό σημείο* ή (*end point*). Το τελικό σημείο της τιτλοδότησης είναι πλησίον του ισοδύναμου σημείου αλλά όχι και το ίδιο. Το ισοδύναμο σημείο είναι το θεωρητικό σημείο ισοδυναμίας και το τελικό σημείο είναι το πρακτικό.

Για τον υπολογισμό του ισοδύναμου σημείου, θα θεωρηθεί ότι υπάρχει ένα ασθενές οξύ και μία ισχυρή βάση και η αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Από την ισοστάθμιση του φορτίου: $[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [A^-]$

Εάν οριστεί C_a η συγκέντρωση του οξέος

C_b η συγκέντρωση της βάσης $[M^+]$, και

$$g = \frac{C_a}{C_b} \quad (\text{B.14})$$

το ισοδύναμο κλάσμα (equivalent fraction).

Η εξίσωση μετατρέπεται:

$$C_a = [\text{HA}^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (\text{B.15})$$

Επομένως:

$$g = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{C_b} \quad (\text{B.16})$$

Συγκεκριμένα, τα φωσφορικά έχουν σταθερά οξύτητας (acidity constant) κοντά στο 7. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 4.19. Το Διάγραμμα του Σχήματος 4.19 έχει κατασκευαστεί χρησιμοποιώντας τις σταθερές οξύτητας για ιοντική ισχύ 10^{-3} . Οι τιμές των σταθερών αυτών φαίνονται στον Πίνακα B.1.

Πίνακας B.1. Αντιδράσεις φωσφορικών

Reactions	(-logK) I=0	(-logK)I=0.5M
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	14.00	13.89
$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	2.15	1.87
$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	7.20	6.72
$\text{HPO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	12.35	11.89

B.2 Έλεγχος ποιότητας/έλεγχος αξιοπιστίας

Για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από όλων των ειδών τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, εκτελέστηκε έλεγχος αξιοπιστίας, σύμφωνα με τα κριτήρια της EPA. Συγκεκριμένα:

- Βαθμονόμηση οργάνων:

Το όργανο βαθμονομείται καθημερινά ή μια φορά κάθε 24 ώρες. Κάθε φορά το όργανο βαθμονομείται με τουλάχιστον τρία πρότυπα βαθμονόμησης. Η ώρα και η ημερομηνία της βαθμονόμησης καταγράφονται στο αρχείο, όπου

κρατούνται τα δεδομένα των αναλύσεων. Τα πρότυπα βαθμονόμησης προετοιμάζονται με σταδιακή αραίωση ενός πρότυπου διαλύματος κατά την διάρκεια της ανάλυσης.

- Συνεχής επαλήθευση βαθμονόμησης:

Για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια της βαθμονόμησης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, ένα εξωτερικό QC δείγμα αναλύεται με συχνότητα 10% και είναι δυνατόν να παρουσιάζει απόκλιση 90-110%.

- Αρχική βαθμονόμηση με τυφλό διάλυμα και συνεχής βαθμονόμηση με τυφλό διάλυμα:

Από το σύνολο των δειγμάτων αναλύεται ένα τυφλό διάλυμα βαθμονόμησης, αμέσως μετά από κάθε αρχική και συνεχή επαλήθευση βαθμονόμησης, με συχνότητα 10%. Το τυφλό αναλύεται στην αρχή και στο τέλος της διαδικασίας.

- Ανάκτηση Spike δειγμάτων: Η ανάκτηση Spike δειγμάτων διενεργείται με την προσθήκη γνωστής ποσότητας του μετρούμενου είδους σε διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης. Η ανάκτηση δίνεται από τον τύπο:

$$R = \frac{C_s - C}{S} \times 100 \quad (\text{B.17})$$

Όπου,

C_s η συγκέντρωση του spike δείγματος μετά την ανάλυση

C η συγκέντρωση του αρχικού δείγματος μετά την ανάλυση

S ισοδύναμο συγκέντρωσης του analyte spike.

Ο όγκος του spike δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 1% του όγκου των δειγμάτων. Η ανάκτηση του spike πρέπει να είναι μέσα στο εύρος του 75% με 125%.

- Διπλή Ανάλυση δειγμάτων: Ένα διπλό δείγμα πρέπει να αναλυθεί κάθε 10 δείγματα. Η σχετική διαφορά επί τοις εκατό (RPD) υπολογίζεται ως εξής:

$$RPD = \frac{(C - CD)}{(C + CD)/2} \times 100 \quad (B.18)$$

Όπου,

C η συγκέντρωση του δείγματος που αναλύθηκε,

CD η συγκέντρωση του αντιγράφου του δείγματος.

Για αποδοχή των αποτελεσμάτων θα πρέπει $RPD < 20\%$.

- Όριο ανίχνευσης μεθόδου (Method Detection Limit, MDL): Το MDL υπολογίζεται από την ανάλυση επτά πανομοιότυπων δειγμάτων με συγκέντρωση που υπερβαίνει πέντε φορές το ονομαστικό όριο ανίχνευσης. Το MDL υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$MDL = t \cdot S \quad (B.19)$$

όπου $t = 3.143$ είναι η τιμή Student για ένα 99% επίπεδο εμπιστοσύνης, με $n=7$, και S είναι η σταθερή τυπική απόκλιση των δειγμάτων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ

Γ.1 Προσρόφηση

Με τον όρο προσρόφηση εννοούμε την αύξηση της συγκέντρωσης σε μία διεπιφάνεια υγρού-στερεού ή αερίου - στερεού. Η χημική ουσία που προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται ‘προσρόφημα’ και το στερεό πάνω στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό υλικό ή ‘προσροφητής’. Υπάρχουν τρεις μηχανισμοί προσρόφησης, που ενεργούν για να μεταφέρουν τη διαλυτή ουσία στη διεπιφάνεια (Λέκκας Δ., 1996).

Φυσική προσρόφηση: Είναι η προσρόφηση στην οποία ενεργούν οι δυνάμεις Van der Waals. Σε αυτό το μηχανισμό προσρόφησης το προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν συγκρατούνται σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο. Αυτός ο μηχανισμός προσρόφησης παρατηρείται κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης.

Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Είναι ο μηχανισμός της προσρόφησης που οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης (περίπτωση ιονανταλλαγής). Τα ιόντα συγκρατούνται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Χημική προσρόφηση: Είναι ο μηχανισμός της προσρόφησης κατά την οποία το προσρόφημα αντιδρά χημικά με την επιφάνεια του προσροφητή και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και της επιφάνειας. Η χημική προσρόφηση παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες προσρόφησης.

Για τα περισσότερα συστήματα που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από το συνδυασμό των μηχανισμών αυτών. Η προσρόφηση είναι μία σημαντική διεργασία που συναντάται στα εδάφη και στα ιζήματα και επηρεάζει την κινητικότητα των θρεπτικών ουσιών και των ρύπων μέσα σε αυτά. Επομένως, συμβάλλει καθοριστικά στη γονιμότητα και τη ρύπανση των εδαφών και των υδάτων (υπόγειων και επιφανειακών) καθώς και τη χημική διάβρωση των ορυκτών στο υπέδαφος.

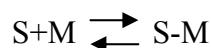
Στη διαδικασία της προσρόφησης καθοριστικό ρόλο παίζουν οι ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, όπως είναι η ειδική επιφάνεια, οι επιφανειακές ενεργές θέσεις, οι σταθερές πρόσληψης και αποβολής πρωτονίων από την επιφάνεια και η ανάπτυξη του φορτίου της επιφάνειας (Νικολαΐδης Ν., 2005).

Κατά την αλληλεπίδραση μιας ενεργής ομάδας της επιφάνειας με ένα ιόν ή μόριο που εμφανίζεται στο αιώρημα του ιζήματος, δημιουργείται μία σταθερή μοριακή οντότητα στην επιφάνεια του ιζήματος, η οποία ονομάζεται σύμπλοκο επιφανείας. Η συνολική αντίδραση αναφέρεται ως επιφανειακή συμπλοκοποίηση (Ιωάννου Δ., 2001). Η δημιουργία συμπλόκων έχει μεγάλη σημασία στην περιβαλλοντική χημεία. Η τοξικότητα των μετάλλων και ιχνοστοιχείων στους υδρόβιους οργανισμούς προσδιορίζεται από την ενεργότητα των ελεύθερων ιόντων και όχι από την ολική διαλυτή συγκέντρωση. Έτσι, η δημιουργία συμπλόκων μειώνει την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.

Γ.1.1 Μοντελοποίηση προσρόφησης σε σταθερό pH

Υπάρχουν δύο είδη μοντέλων, τα εμπειρικά μοντέλα και αυτά που στηρίζονται στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Τα εμπειρικά μοντέλα είναι εξισώσεις που περιγράφουν την προσρόφηση σε σταθερό pH, ενώ τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης περιγράφουν τη διαδικασία σε μεταβλητό pH (Νικολαΐδης Ν., 2005).

Η αντίδραση που περιγράφει την προσρόφηση δίνεται:



όπου M είναι η διαλυτή ουσία η οποία προσροφάται πάνω σε μία επιφάνεια με θέσεις (sites) προσρόφησης, S.

Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας θα αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της στο διάλυμα. Αυτή η κατάσταση περιγράφεται από τις ισόθερμους (Νικολαΐδης Ν., 2005). Υπάρχει μεγάλος αριθμός πρότυπων

ισόθερμων εξισώσεων που χρησιμοποιούνται για να συσχετιστούν τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης σε σταθερό pH. Στην απλούστερη μορφή τους οι εξισώσεις θεωρούν στιγμιαία προσέγγιση της ισορροπίας, αλλά μπορούν επίσης να τροποποιηθούν έτσι ώστε να παρουσιάζουν μία χρονικά μεταβαλλόμενη προσέγγιση (Κινητική) της ισορροπίας (McGechan and Lewis, 2002).

Μοντέλο Temkin

Η εξίσωση Temkin έχει ως ακολούθως:

$$Q = k_{T1} \ln(k_{T2}C) \quad (\Gamma.1)$$

Όπου Q είναι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας σε [g] ανά [kg] χώματος, C είναι η συγκέντρωση της ουσίας μέσα στο διάλυμα σε [mg/l] και k_{T1} και k_{T2} είναι συντελεστές (McGechan and Lewis, 2002).

Μοντέλο προσρόφησης K_d (Γραμμική κατανομή)

Αυτό το μοντέλο προσρόφησης χρησιμοποιείται κυρίως όταν οι συγκεντρώσεις της διαλυμένης ουσίας είναι χαμηλές στις οποίες παρατηρείται γραμμική συσχέτιση μεταξύ της προσρόφημένης και διαλυτής συγκέντρωσης. Ο συντελεστής κατανομής μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης είναι ο K_d και δίνεται από την εξίσωση (Νικολαΐδης N., 2005):

$$K_d = \frac{[S - M]}{[M]} \frac{\mu g/g}{\mu g/ml} \quad (\Gamma.2)$$

Όπου το S συμβολίζει την επιφάνεια του στερεού και το M την προσροφημένη ουσία. Ο συντελεστής K_d είναι μία εμπειρική έκφραση της προσρόφησης ισορροπίας.

Μοντέλο Freundlich

Η εξίσωση του Freundlich έχει τη γενική μορφή:

$$Q = k_F C^{1/n} \quad (\Gamma.3)$$

Η εξίσωση αυτή είναι μία μη γραμμική εξίσωση (λόγω του συντελεστή $1/n$) όπου K_F είναι μία σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού (m^3/kg), n η σταθερά προσρόφησης, q_e η προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή (kg/kg) και C_e είναι η συγκέντρωση της απομένουσας διαλυμένης ουσίας (kg/m^3). Η εξίσωση αυτή έχει τη δυνατότητα να συσχετίζει δεδομένα προσρόφησης σχεδόν σε όλα τα εδάφη. Παρ' όλα αυτά έχει το μειονέκτημα ότι δεν καθορίζει μία μέγιστη τιμή προσρόφησης. Πολλές φορές η εξίσωση του Freundlich χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή της.

Μοντέλο Langmuir

Η εξίσωση του Langmuir περιγράφεται από την εξίσωση:

$$Q = Q_{\max} \left[\frac{k_L C}{1 + k_L C} \right] \quad (\Gamma.4)$$

Όπου Q_{\max} (gr/Kg) είναι η μέγιστη τιμή του Q όταν αυξάνεται το C_e . Αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφώμενης ουσίας. Το k_L είναι μία σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης (Λέκκας Δ., 1996). Η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή της.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την εξίσωση του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Επίσης, συμπέραναν, ότι εάν τα δεδομένα της κατακράτησης προσαρμόζονται στην εξίσωση του Langmuir, τότε λαμβάνει χώρα προσρόφηση και οι αποκλίσεις που παρατηρούνται οφείλονται πιθανότατα σε κατακρήμνιση ή σε άλλους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Προκύπτει, επομένως, ότι η εξίσωση Langmuir μπορεί να περιγράψει τόσο την προσρόφησης όσο και την κατακρήμνιση (Veith and Sposito, 1977).

Η κινητική εκδοχή της εξίσωσης του Langmuir μπορεί να παρουσιαστεί με την παρακάτω πρώτου βαθμού διαφορική εξίσωση (McGechan and Lewis, 2002):

$$Q = Q_{\max} \left[\frac{k_L C - (1/\beta)(\partial Q / \partial t)}{1 + k_L} \right] \quad (\Gamma.5)$$

Σε κάποιες περιπτώσεις, όπου η απλή εξίσωση του Langmuir δεν συσχετίζει απόλυτα τα δεδομένα της προσρόφησης, χρησιμοποιείται το μοντέλο της διπλής επιφανείας. Η εξίσωση διπλής επιφανείας του Langmuir περιλαμβάνει δύο όρους ο καθένας με διαφορετικούς συντελεστές όπως δίνεται παρακάτω:

$$Q = Q_{\max,1} \left[\frac{K_{L1} C}{1 + K_{L1} C} \right] + Q_{\max,2} \left[\frac{K_{L2} C}{1 + K_{L2} C} \right] \quad (\Gamma.6)$$

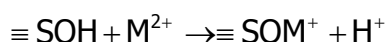
Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν δύο μέγιστα προσρόφησης $Q_{\max,1}$ και $Q_{\max,2}$ με συνέπεια ο κορεσμός να προσδιορίζεται σαν το άθροισμα αυτών ($Q_{\max,1} + Q_{\max,2}$). Αυτό αναπαριστά την προσρόφηση από ένα στερεό (ή το έδαφος) το οποίο περιέχει δύο ευδιάκριτους πληθυσμούς από θέσεις προσρόφησης. Ο ένας πληθυσμός δημιουργεί ισχυρούς χημικούς δεσμούς ενώ ο άλλος πολύ πιο αδύναμους (τυπικά γύρω στις 100 φορές της δύναμης, δηλαδή $K_{L1} \approx 100 \times K_{L2}$, αλλά με πληθυσμό τρεις φορές μεγαλύτερο των ισχυρών χημικών δεσμών, δηλαδή $Q_{\max,2} \approx 3 \times Q_{\max,1}$) (McGechan and Lewis, 2002). Σχηματικά, η ισόθερμος αυτής της εξίσωσης παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την ισόθερμο του Freundlich, αλλά και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζεται μέγιστο προσρόφησης.

Γ.1.2 Μοντελοποίηση προσρόφησης σε μεταβλητό pH

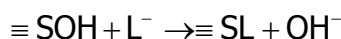
Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης περιγράφουν τη διαδικασία προσρόφησης σε μεταβλητό pH. Τα πρότυπα αυτά χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μία σειρά χημικών αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν αποχωρισμό των

πρωτονίων, αντιδράσεις προσρόφησης ανιόντων και κατιόντων μετάλλων πάνω σε οξείδια και αργιλικά ορυκτά, προσρόφηση οργανικών υποκαταστατών σε οξείδια καθώς και ανταγωνιστικές αντιδράσεις προσρόφησης σε οξείδια (Ιωάννου Δ., 2001).

Σε χαμηλά pH οι επιφάνειες είναι θετικά φορτισμένες και σε υψηλά pH αρνητικά φορτισμένες. Οι φορτισμένες επιφάνειες έχουν τη δυνατότητα να συμπλοκοποιήσουν κατιόντα και ανιόντα και να δημιουργήσουν επιφανειακά σύμπλοκα. Για παράδειγμα, η επιφάνεια μπορεί να λειτουργήσει σαν ένας μονοδοντικός υποκαταστάτης και να συμπλοκοποιήσει ένα μέταλλο.

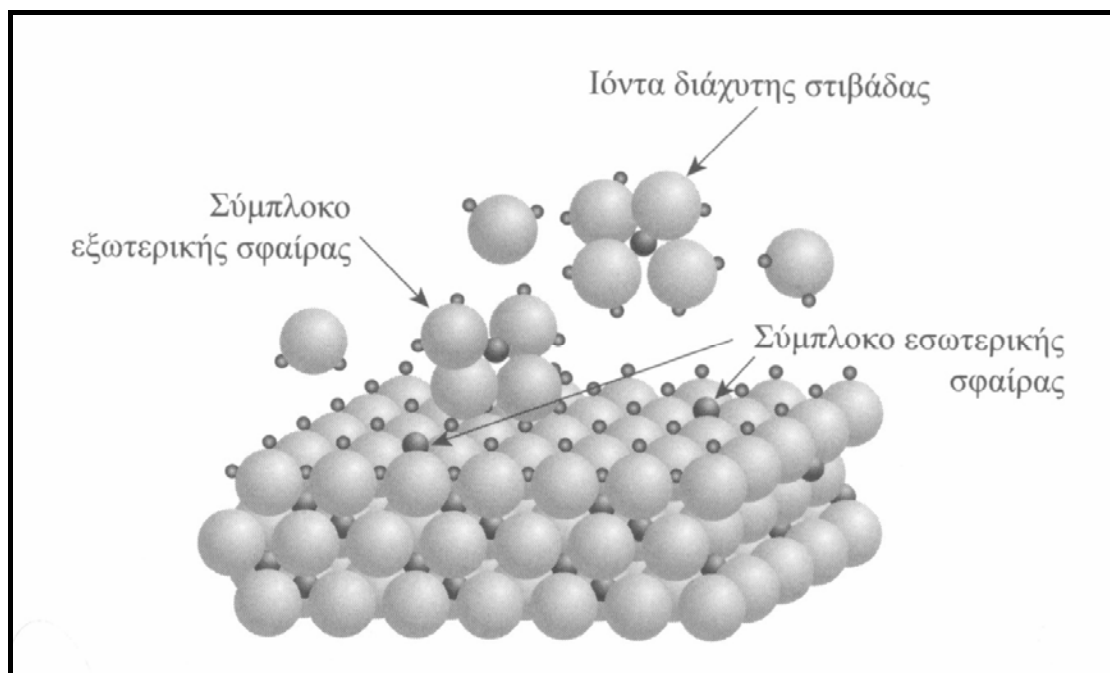


ή να ανταλλάξει υδροξύλιο με έναν υποκαταστάτη, L, σύμφωνα με την αντίδραση:



Με αυτό τον τρόπο θεωρείται η προσροφημένη ουσία ως ένα επιφανειακό σύμπλοκο που προήλθε από την αντίδραση της προσρόφησης (Νικολαΐδης Ν., 2005).

Στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση, θεωρείται ότι υπάρχουν στιβάδες γύρω από την επιφάνεια. Συνεπώς, προκύπτουν τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (inner sphere complex), της εξωτερικής σφαίρας (outer sphere complex) και της διάχυτης στιβάδας (diffuse layer) (Σχήμα Γ.1). Τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας έχουν άμεση επαφή με την επιφάνεια, όπου συγκρατούνται λόγω δημιουργίας ομοιοπολικού δεσμού. Στα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας, η διαλυμένη ουσία πλησιάζει αρκετά, ώστε να σχηματίσει μία συντονισμένη διάταξη, αλλά όχι τόσο κοντά ώστε να χάσει όλα τα συντονισμένα της μόρια νερού. Ορισμένα ιόντα, λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, μπορεί να μην πλησιάσουν αρκετά κοντά στην επιφάνεια ώστε να ενσωματωθούν στα συντονισμένα άτομα εσωτερικής ή εξωτερικής σφαίρας. Τα ιόντα αυτά αποτελούν τη διάχυτη στοιβάδα (Νικολαΐδης Ν., 2005).



Σχήμα Γ.1. Σχηματική αναπαράσταση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης ιόντων (Νικολαΐδης Ν., 2005).

Τα μοντέλα των συμπλόκων επιφανείας είναι χημικά μοντέλα, που βασίζονται σε μοριακές περιγραφές του ηλεκτρικού διπλού στρώματος, όπως αυτό που προκύπτει από τα δεδομένα της προσρόφησης στην κατάσταση ισορροπίας (Goldberg, 1992). Περιλαμβάνουν το μοντέλο της Διάχυτης Διπλής στιβάδας (Diffuse Double Layer Model-DDLM), το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model-CCM) και το μοντέλο του Τριπλού στρώματος (Triple Layer Model-TLM). Οι διαφορές μεταξύ αυτών των πρότυπων μοντέλων βρίσκεται στη διπλή ηλεκτρική στιβάδα, δηλαδή στον προσδιορισμό των ιόντων και στις ηλεκτροστατικές εξισώσεις που διέπουν το δυναμικό της επιφάνειας και το φορτίο αυτής (Νικολαΐδης Ν., 2005).

Υπολογισμός της σταθεράς προσρόφησης

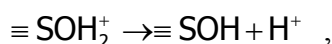
Το μοντέλο της επιφανειακής συμπλοκοποίησης συμπεριλαμβάνει τη δημιουργία χημικών δεσμών με την επιφάνεια καθώς και την ηλεκτροστατική εξάρτηση των ιόντων του διαλύματος με αυτή. Συνεπώς, η ελεύθερη ενέργεια της προσρόφησης, $\Delta G_{\pi\rho}$, είναι το άθροισμα δύο όρων: α) της συμπλοκοποίησης (ή ενδογενής

προσρόφηση), ΔG_{ev} , και β) της ηλεκτροστατικής (ή κολουμβικής) προσρόφησης, $\Delta G_{\text{ηλ}}$, (Νικολαΐδης Ν., 2005).

$$\Delta G_{\text{np}} = \Delta G_{\text{ev}} + \Delta G_{\text{ηλ}} \quad (\Gamma.7)$$

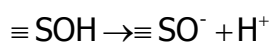
Ο όρος της ενδογενούς προσρόφησης αναφέρεται στο βαθμό έλξης της διαλυτής ουσίας προς προσρόφηση με την επιφάνεια και ο ηλεκτροστατικός όρος με το βαθμό πρόσληψης υδρογόνων στην επιφάνεια, δηλαδή το ηλεκτροστατικό έργο που παράγεται κατά την μεταφορά ιόντων μέσω της κλίσης του δυναμικού της διεπιφάνειας. Επειδή αυτά τα δύο φαινόμενα είναι αδύνατο να διαχωριστούν, γι' αυτό πάντα μελετάται η αθροιστική συνεισφορά και των δύο διαδικασιών στη συνολική προσρόφηση. Μία θεωρητική προσέγγιση, θα μπορούσε να βοηθήσει στους υπολογισμούς της σταθεράς της προσρόφησης που είναι ανεξάρτητη του pH (Νικολαΐδης Ν., 2005).

Για τις αντιδράσεις πρόσληψης και αποβολής ηλεκτρονίων (που φαίνονται παρακάτω), οι σταθερές ισορροπίας είναι:



$$K_{a1}^{\text{np}} = \frac{(\equiv \text{SOH})\{\text{H}^+\}}{(\equiv \text{SOH}_2^+)} \quad (\Gamma.8)$$

Και



$$K_{a2}^{\text{np}} = \frac{(\equiv \text{SO}^-)\{\text{H}^+\}}{(\equiv \text{SOH})} \quad (\Gamma.9)$$

Αυτές οι σταθερές ισορροπίας εξαρτώνται από το pH και το βαθμό κάλυψης των επιφανειακών θέσεων από πρωτόνια. Συνεπώς, δεν είναι σταθερές. Μπορούν, όμως, να εκφραστούν συναρτήσει των εγγενών σταθερών τους, που αντιστοιχούν στην προσρόφηση.

Η ηλεκτροστατική ελεύθερη ενέργεια είναι το ηλεκτροστατικό έργο που παράγεται κατά τη μεταφορά ιόντων μέσω της κλίσης του δυναμικού της διεπιφάνειας. Συνεπώς:

$$\Delta G_{\eta\lambda} = F\psi\Delta = -RT\ln K^{\eta\lambda} \Rightarrow K^{\eta\lambda} = \exp\left(-\frac{F\psi\Delta}{RT}\right) \quad (\Gamma.10)$$

όπου F είναι η σταθερά Faraday (96485 C/mol), ψ είναι το επιφανειακό δυναμικό (volt) και Δz είναι η αλλαγή του επιφανειακού φορτίου λόγω της προσρόφησης, που στην περίπτωση του υδρογόνου είναι +1.

Σύμφωνα με την εξίσωση της ελεύθερης επιφάνειας:

$$-RT\ln K^{np} = -RT\ln K^{ev} + F\psi\Delta \quad (\Gamma.11)$$

Άρα, η σταθερά της ενδογενούς προσρόφησης μπορεί να υπολογιστεί:

$$K^{ev} = K^{np} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right) \quad (\Gamma.12)$$

Μπορεί, συνεπώς, οι ενδογενείς σταθερές της οξύτητας της επιφάνειας να υπολογιστούν ως:

$$K_{a1}^{ev} = \frac{(\equiv SOH)\{H_{\varepsilon}^{+}\}}{(\equiv SOH_2^{+})} = K_{a1}^{np} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right) \quad (\Gamma.13)$$

$$K_{a2}^{ev} = \frac{(\equiv SO^{-})\{H_{\varepsilon}^{+}\}}{(\equiv SOH)} = K_{a2}^{np} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right) \quad (\Gamma.14)$$

όπου H_{Σ}^{+} είναι η συγκέντρωση των υδρογόνων στην επιφάνεια. Όταν τα αρνητικά φορτία της επιφάνειας, $\equiv SO^{-}$ είναι ίσα με τα θετικά φορτία, $\equiv SOH_2^{+}$, τότε το καθαρό φορτίο επιφάνειας, σ , είναι ίσο με το μηδέν καθώς και το δυναμικό ψ είναι μηδέν. Από αυτές τις εξισώσεις, μπορεί να υπολογιστεί το pH του μηδενικού φορτίου:

$$pH_{PZC} = 0.5(pK_{a1}^{ev} + pK_{a2}^{ev}) \quad (\Gamma.15)$$

Συνεπώς, για να υπολογιστεί η σταθερά προσρόφησης, θα πρέπει να υπολογιστεί το δυναμικό ψ , το οποίο σχετίζεται με το φορτίο επιφανείας, σ . Αυτή τη συσχέτιση έχουν μοντελοποιήσει τα τρία μοντέλα επιφανειακή συμπλοκοποίησης.

Γ.1.3 Μοντέλο Τριπλού Στρώματος (Triple Layer Model-TLM)

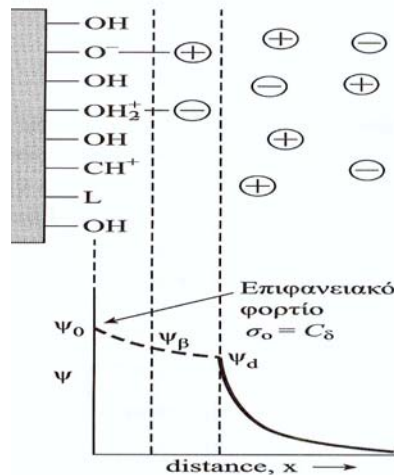
Το TLM αναπτύχθηκε από τους Yates et. al. και τους Davis και Leckie. Το μοντέλο αυτό, περιλαμβάνει ένα πρόσθετο επιφανειακό επίπεδο για την προσρόφηση. Το τρίτο στρώμα του μοντέλου είναι το στρώμα διάχυσης των αντίθετων ιόντων και των όμοια φορτισμένων ιόντων. Η επιφανειακή στιβάδα του μοντέλου DLM έχει χωριστεί σε δύο επίπεδα, το επίπεδο-ο και το επίπεδο-β. Τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας λειτουργούν στο επίπεδο-ο που βρίσκεται στην επιφάνεια, ενώ τα σύμπλοκα της εξωτερικής σφαίρας λειτουργούν στο επίπεδο-β. Τέλος υπάρχει και η διάχυτη στιβάδα, όπου τα ιόντα προσροφώνται λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων (Σχήμα Γ2). Οι συσχετίσεις δυναμικού και φορτίου είναι:

$$\sigma_o = C_1(\Psi_o - \Psi_\beta) \quad (\Gamma.16)$$

$$\sigma_\beta = C_1(\Psi_\beta - \Psi_o) + C_2(\Psi_\beta - \Psi_d) \quad (\Gamma.17)$$

$$\sigma_d = C_2(\Psi_d - \Psi_\beta) \quad (\Gamma.18).$$

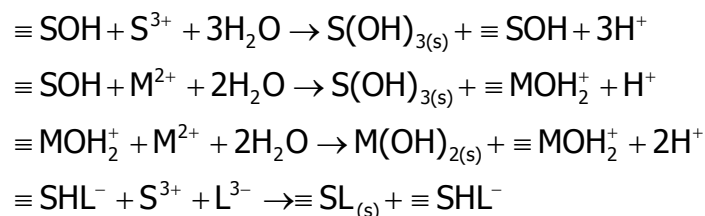
Οι παράμετροι C_1 και C_2 είναι οι σταθερές ηλεκτρικής χωρητικότητας (F/m^2) και ουσιαστικά αποτελούν παραμέτρους βαθμονόμησης του μοντέλου. Το μοντέλο TLM υπάρχει σε διάφορες παραλλαγές. Παραπάνω περιγράφηκε μία παραλλαγή στην οποία η τρεις επιφάνειες λειτουργούν σαν τρία CCM μοντέλα (Νικολαΐδης Ν., 2005).



Σχήμα Γ.2. Μοντέλο Τριπλού Στρώματος (TLM) (Νικολαΐδης Ν., 2005)

Γ.1.4 Κατακρήμνιση Ανιόντων και κατιόντων στην επιφάνεια οξειδίων

Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανιόντων και μετάλλων υπάρχει περίπτωση τα ιόντα αυτά να κατακρημνιστούν στην επιφάνεια των οξειδίων. Είναι δυνατόν να διαχωριστεί η προσρόφηση από την κατακρήμνιση σαν διαδικασίες, αλλά για να γίνει η μοντελοποίηση της διαδικασίας χρησιμοποιούνται οι έννοιες της επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Στην περίπτωση των ανιόντων το προσροφημένο ανιόν μπορεί κατακρημνιστεί στην επιφάνεια των οξειδίων, ενώ στην περίπτωση των μετάλλων η διαδικασία ακολουθεί τρία στάδια. Πρώτα γίνεται η κατακρήμνιση του οξειδίου στην επιφάνεια, μετά συμβαίνει η προσρόφηση του μετάλλου στο στερεό και τέλος η κατακρήμνιση του προσροφημένου μετάλλου στην επιφάνεια (Νικολαΐδης Ν., 2005). Οι ακόλουθες αντιδράσεις ισχύουν για τη μοντελοποίηση της επιφανειακής κατακρήμνισης:



Γ.2 Μοντελοποίηση προσρόφησης των φωσφορικών στα ιζήματα του Κράθι με το μοντέλο Mineql

Το μοντέλο MINEQL⁺, είναι ένα μοντέλο χημικής ισορροπίας. Παρέχει την δυνατότητα προσομοίωσης της χημικής ισορροπίας σε υδατικά συστήματα. Μπορεί να προσομοιάσει από απλά υδατικά συστήματα με ένα συστατικό και να υπολογίσει την κατανομή του και τα χαρακτηριστικά του διαλύματος σε ισορροπία, μέχρι και πολύπλοκα συστήματα, των οποίων τα χαρακτηριστικά εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους. Παρέχει την δυνατότητα χρήσης μοντέλων προσρόφησης, επιφανειακής συμπλοκοποίησης, ιοντανταλλαγής κτλ. Η προσομοίωση γίνεται με βάση τις αρχές της χημικής ισορροπίας, επιλύοντας δηλαδή τις εξισώσεις διατήρησης της μάζας για τις εκάστοτε αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, ο χρήστης καθορίζει τα συστατικά (components) του υδατικού διαλύματος το οποίο προσομοιώνεται, τις ολικές τους συγκεντρώσεις καθώς και κάποιες συνθήκες του πειράματος, όπως το pH, η ιοντική ισχύς, η θερμοκρασία κ.α. Στη συνέχεια, για τους υπολογισμούς, το πρόγραμμα χρησιμοποιεί την θερμοδυναμική βάση δεδομένων MINTEQ⁺, η οποία παρέχει τις σταθερές ισορροπίας για πλήθος αντιδράσεων. Το πρόγραμμα παρέχει την δυνατότητα στον χρήστη εισαγωγής επιπλέον συστατικών και αντιδράσεων, στην περίπτωση που αυτές δεν υπάρχουν ήδη στην θερμοδυναμική βάση δεδομένων. Τα συστατικά του διαλύματος μετά την επίτευξη ισορροπίας, ταξινομούνται σε επτά είδη: (1 & 2) Διαλυτά είδη (2) Σταθερές ποσότητες (π.χ. pH), (3) Στερεά που κατακρημνίζονται, (4) Στερεά που έχουν το δυναμικό να καθιζάνουν αλλά δεν καθιζάνουν γιατί δεν συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς, (5) Είδη που δεν συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς, (6) Ψευδο-είδη (π.χ. ολικές συγκεντρώσεις).

Γ.2.1 Διαδικασία μοντελοποίησης

Για την μοντελοποίηση της προσρόφησης του φωσφόρου, ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

A. Επιλογή συστατικών

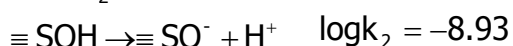
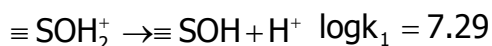
Αρχικά γίνεται η επιλογή των συστατικών του διαλύματος. Όπως περιγράφηκε και στην πειραματική διαδικασία τα μοναδικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο ηλεκτρολύτης NaNO₃, το HCl και το NaOH για την ρύθμιση του pH.

Θεωρούμε ότι η θέσεις προσρόφησης στις οποίες προσροφάται ο φώσφορος στο ιζημα είναι τα οξείδια των μετάλλων (SOH), η επιφάνεια του ανθρακικού ασβεστόλιθου (calcite), ενώ δε λαμβάνονται υπόψη οι οργανικές ουσίες που υπάρχουν (ROH) γιατί από την τιτλοδότηση του ιζήματος δε προέκυψε δεύτερο σημείο αλλαγής της κυρτότητας της καμπύλης. Συγκεκριμένα επιλέγονται τα εξής συστατικά: Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- , Na^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , X, PSIO, PSIB και H^+ , H_2O που είναι προεπιλεγμένα από το μοντέλο. Το συστατικό X είναι υποκαταστάτης του calcite, το οποίο μοντελοποιεί τη συμπλοκοποίηση των διαλυτών φωσφορικών.

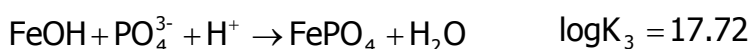
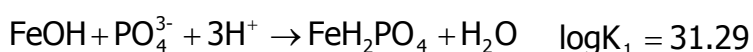
B. Εισαγωγή αντιδράσεων επιφανειακής συμπλοκοποίησης

Στη συνέχεια, αφού επιλεγεί η εντολή Scan Thermo ώστε να εξαχθούν τα απαραίτητα θερμοδυναμικά δεδομένα βάσει των συστατικών που έχουν επιλεγεί, θα πρέπει να εισαχθούν οι επιπλέον αντιδράσεις για την επιφανειακή συμπλοκοποίηση και για την υδρόλυση των οξειδίων των μετάλλων. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι εξής:

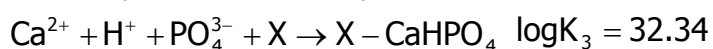
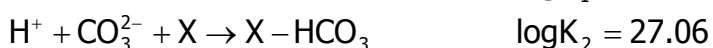
Αντιδράσεις επιφανειακής οξύτητας (Dzombak and Morel, 1990) όπου είναι οι αντιδράσεις των οξειδίων των μετάλλων.



Χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές αντιδράσεων των φωσφορικών με τα οξείδια του σιδήρου, οι οποίες είναι:



Επιπλέον, προστέθηκαν οι αντιδράσεις, σύμφωνα με τις οποίες γίνεται η συμπλοκοποίηση πάνω στον calcite (Zachara et al, 1991):



Γ. Προσδιορισμός αρχικών συγκεντρώσεων

Ακολουθεί ο καθορισμός των αρχικών συγκεντρώσεων σε όσα συστατικά τις γνωρίζουμε. Στον Πίνακα Γ.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις αυτές.

Πίνακας Γ.1. Αρχικές συγκεντρώσεις συστατικών στο μοντέλο Mineql

Συστατικό	Αρχική συγκέντρωση (M)
PSIO	10^{-5}
PSIB	10^{-5}
SOH	$2 \cdot 10^{-5}$
Ca^{2+}	10^{-7}
Cl^-	10^{-8}
Na^+	10^{-1}
NO_3^-	10^{-1}
PO_4^{3-}	$3.1 \cdot 10^{-6}$
X	10^{-5}

Επίσης, καθορίζεται το $\text{pH}=8.5$ και η θερμοκρασία 20°C . Για την εύρεση της προσρόφησης κάθε χημικού είδους, των ανιόντων φωσφόρου στο διάλυμα, σε σχέση με τη συγκέντρωση ισορροπίας εφαρμόστηκε η διαδικασία της τιτλοδότησης για τη συγκέντρωση. Τα όρια τιμών της συγκέντρωσης ήταν από $3.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ μέχρι $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Δ. Τρέξιμο μοντέλου

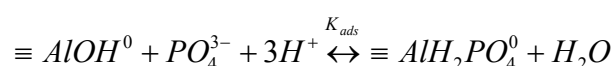
Στο τελικό στάδιο, επιλέγονται οι παράμετροι του μοντέλου επιφανειακής συμπλοκοποίησης που θα χρησιμοποιηθούν, καθώς και κάποιοι άλλοι παράμετροι, όπως η διόρθωση της ιοντικής ισχύς και ο τύπος υπολογισμού που θα κάνει το μοντέλο. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Triple layer model (surface area = $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$, solid concentration = 100 g/L , $C_1=8.86 \cdot 10^{-1} \text{ F/m}^2$ και $C_2=1.48 \cdot 10^{-1} \text{ F/m}^2$) και οι παράμετροι που βαθμονομήθηκαν ήταν η αρχική συγκέντρωση SOH, η συγκέντρωση του calcite X, καθώς και οι σταθερές των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης του φωσφόρου στα οξείδια του σιδήρου και συγκεκριμένα οι $\log K_1=31.29$ και $\log K_2=25.39$.

Γ.2.2 Αποτελέσματα μοντελοποίησης

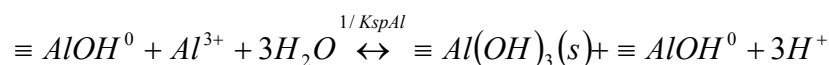
Στα Σχήματα Γ3, Γ4 και Γ5 απεικονίζεται η μοντελοποίηση των φωσφορικών σύμφωνα με το μοντέλο Triple Layer model και η σύγκρισή τους με τα πειραματικά αποτελέσματα σε τιμές του pH 6.5, 7.5 και 8.5. Για να επιτευχθεί η καλύτερη προσομοίωση των αποτελεσμάτων, μεταβλήθηκαν οι βιβλιογραφικές τιμές των σταθερών των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης στα οξείδια και συγκεκριμένα $\log K_1=32.29$ και $\log K_2=25.29$, επίσης η συγκέντρωση του calcite X υπολογίστηκε σε 10^{-5} M, ενώ για να επιτευχθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα η συγκέντρωση του SOH μεταβλήθηκε $7 \cdot 10^{-6}$, $8 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-5}$ στις αντίστοιχες τιμές του pH 6.5, 7.5 και 8.5.

Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των πειραματικών τιμών με τις κατανομές χ^2 , t-test και με την εύρεση του σφάλματος RMSE βγήκε το συμπέρασμα ότι το Triple Layer model δεν προσομοιώνει ικανοποιητικά την προσρόφηση του φωσφόρου. Μια πιθανή λύση είναι η χρήση του constant capacitance model που στη βιβλιογραφία έχει δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα σύμφωνα με τους Hinedi et al. (1992) (αν και δεν έλαβαν υπόψη τα οξείδια αργιλίου και σιδήρου). Επίσης θα έπρεπε να προστεθεί η προσρόφηση των φωσφορικών πάνω στα οξείδια του αργιλίου και συγκεκριμένα οι ακόλουθες αντιδράσεις

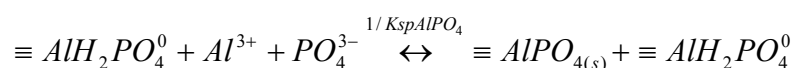
Εξισώσεις προσρόφησης πάνω στο υδροξείδιο του αργιλίου



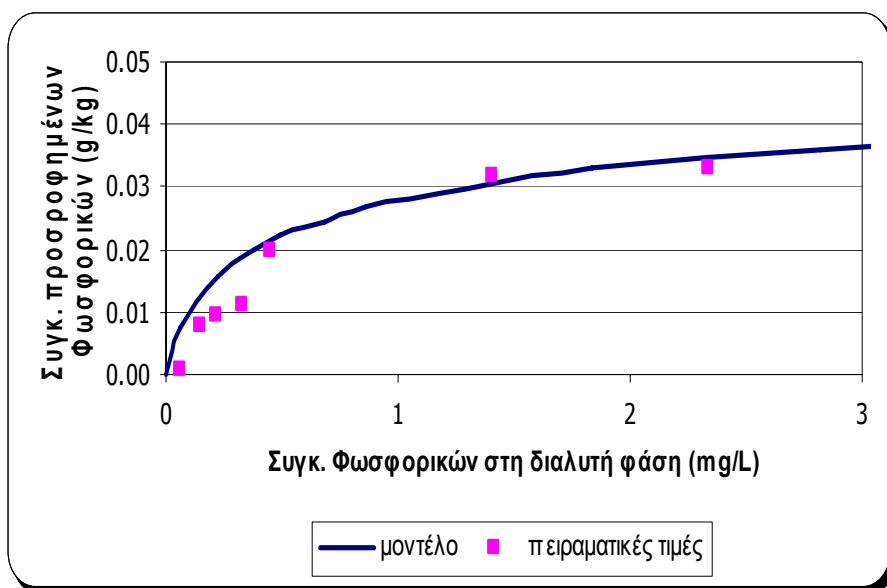
Εξ. Προσρόφησης των PO_4^{3-}



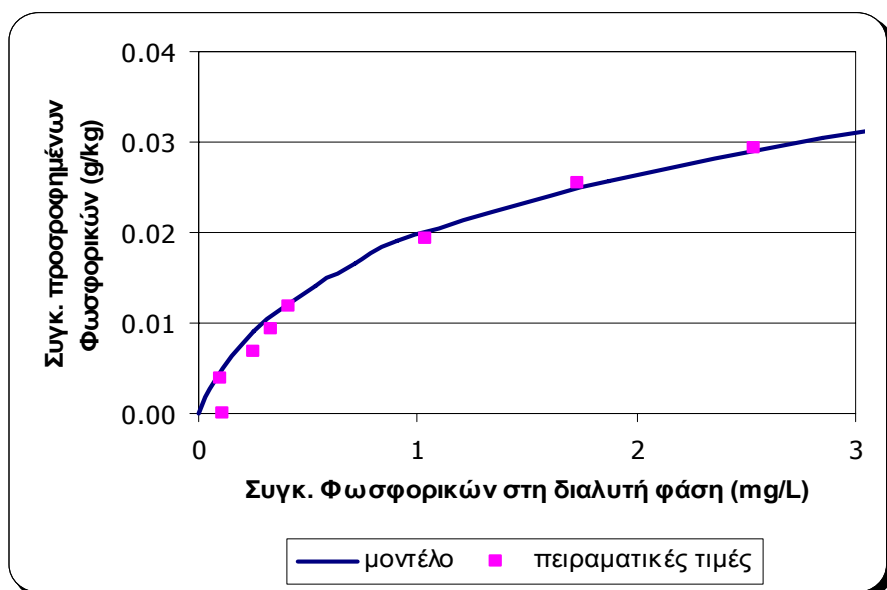
Εξ. Κατακρήμνισης $\equiv Al(OH)_3(s)$



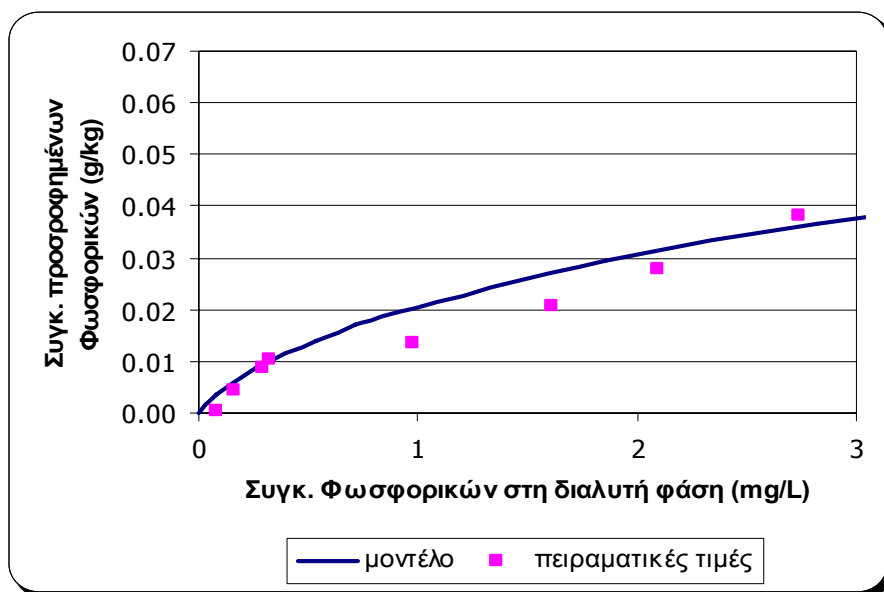
Εξ. Κατακρήμνισης $AlPO_4(s)$.



Σχήμα Γ.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντελοποίησης και πειραματικών τιμών προσρόφησης φωσφορικών στα ιζήματα σε pH 6.5.



Σχήμα Γ.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντελοποίησης και πειραματικών τιμών προσρόφησης φωσφορικών στα ιζήματα σε pH 7.5 (Γεωργακοπούλου, 2005).



Σχήμα Γ.5. Σύγκριση αποτελεσμάτων μοντελοποίησης και πειραματικών τιμών προσρόφησης φωσφορικών στα ιζήματα σε pH 8.5.

Αναφερόμενη Βιβλιογραφία

Dzombak D.A. and Morel F. (1990) Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxide. Wiley Intersciences, New York.

Hinedi Z.R., Goldberg S., Chang A.C., Yesinowski J.P. (1992) $A^{31}P$ and 1H MAS NMR study of phosphate sorption onto calcium carbonate. Journal of Colloid and Interface Science, 152, 141-160.

McGechan M.B. and Lewis D.R. (2002) Sorption of phosphorus by soils. Part1: Principles, equation and model. Biosystem Engineering, 82(1), 1-24.,

Veith, J.A. and Sposito G. (1977) On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena. Soil. Sci. Soc. Am J.,41, 497-502.

Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 1549-1562.

Ιωάννου Δ. (2001) Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου, με τη χρήση μαθηματικών προτύπων επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Λέκκας Δ.Θ. (1996) Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, τμήμα Περιβάλλοντος.

Νικολαΐδης, Ν.Π., 2005. Υδατική Χημεία, Θεωρία, Μοντέλα Και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, Εκδόσεις Ζήτη.

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ-
ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ**

**Reach – Scale Tempqsim Biogeochemical Model
(RSTM)**



TempQsim

(EVK1/2001/005100)



**Evaluation and Improvement of Water Quality Models for Application to Temporary
Waters in Southern European Catchments**

Reach – Scale tempQsim Biogeochemical Model

-User's Manual-



TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

Introduction

The Reach Scale tempQsim Model (RSTM) works in the framework of Mohid Water Modelling System, specifically in MOHID River. A brief description of MOHID main framework follows.

MOHID System is a physical model that computes water, sediments and properties transport in water systems (ocean, estuaries, watersheds, aquifers, soil). It is written in FORTRAN 95 and follows an object oriented programming philosophy with a finite volume approach. The different processes occurring in a water body are programmed in different modules, allowing simulation of the desired ones only. Actually MOHID model is composed by over 50 modules which complete over 260 000 code lines. Each module is responsible to manage a certain kind of information, and due to its wide range of application, it has been presented in two main core tools:

- **MOHID Water** – simulates surface water bodies (3D);
- **MOHID Land** – watershed model / Numerical program to simulate hydrographic basin (2D), channels transport (1D) and unsaturated porous media (3D);

MOHID Land computes main processes in the basin such as runoff, infiltration and saturated and unsaturated porous media transport, and dynamically exchanges this fluxes with the drainage network (Figure 1). Due to its modular structure, the drainage network model can be used as a standalone model, which is called **MOHID River**. The same applies to the unsaturated porous media, giving **MOHID Porous Media**.

The RSTM was developed within MOHID River. If MOHID River is used independently of MOHID Land, it can import results of the catchment as point discharges in the format of time series. This can be provided both by other models, such as SWAT and HSPF, and station data.

A pre-processing tool, **MOHID GIS**, is used for generating the grid for MOHID Land and the drainage network for MOHID River. This tool is also used for filling the

space distributed variables in the grid and for generating the cross sections and slopes in the river network.

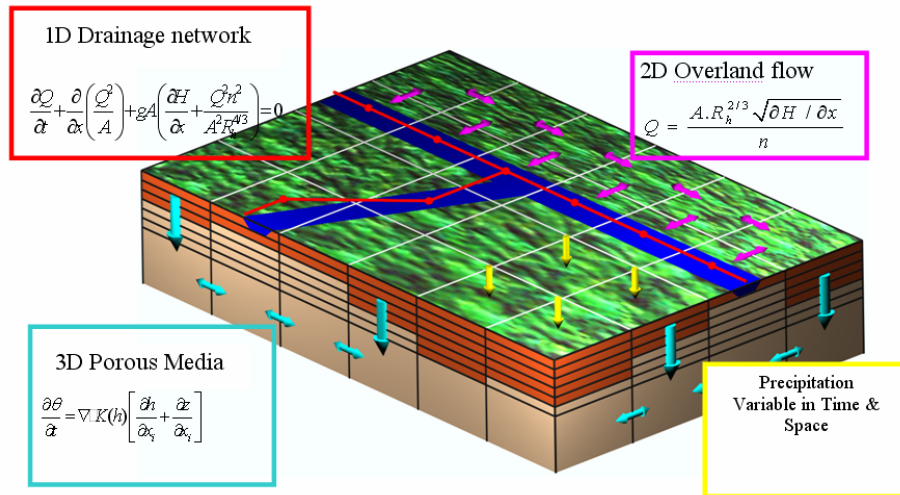


Figure 1: Schematic representation of MOHID Land.

Post-Processing of model results can be done by **MOHID Pos-Processor** for spatial distributions and by **MOHID Time Series Editor** or simple graphics software (e.g. EXCEL) for the time series. Model results are written in HDF format and can be visualized by any other software.

The organization of the simulations and the creation of the necessary input data files can be done with **MOHID Graphical User Interface (GUI)**. This tool is the main framework for MOHID Interfaces, because it integrates MOHID GIS, MOHID Pos-Processor and other tools that can reveal to be useful.

The MOHID System package (executable and graphical interfaces) can be downloaded in www.mohid.com, as well as other manuals, case studies and other publications. The FORTRAN code and libraries necessary to compile the model are open-source and can also be downloaded from the site. The site also has a discussion forum used frequently by both end users and developers.

This document describes the necessary steps to create an application to run RSTM, and to visualize the outputs. A general description of MOHID GUI, GIS and Post-Processor is presented along the text.

Preprocessing data

MOHID GUI is used to create the project directory. A project can have several simulations and a simulation can include several runs (shown by the left tree control in (Figure 2)). For each simulation MOHID GUI creates a directory, containing three subdirectories:

- “data”: where input files should be placed;
- “exe”: where errors and messages will be placed when running the model;
- “results”: where model output results will be recorded.

To start, open MOHID GUI and create a new project by going to menu **Project** and selecting **New**. You have to choose a working directory, which from now on will be designated as *WD* (e.g. “C:\Mohid-Applications\KrathisReach”). Then in menu **Edit**, select **Insert Simulation**, choose MOHID River. Then select the Simulation created and go to menu **Edit** and select **Insert Run**. A window appears where you can choose the start and end dates of simulation and the time step (DT) in seconds (Figure 3a) and the modules that you want to run (Figure 3b). The default modules for MOHID River are Model, Drainage Network and Discharges. To run RSTM, modules tempQsim and benthic tempQsim must also be selected.

Each module will create an input data files, saved in your *WD\data* directory. These files are listed on the right in Figure 2 and their content will be explained in the following sub sections.

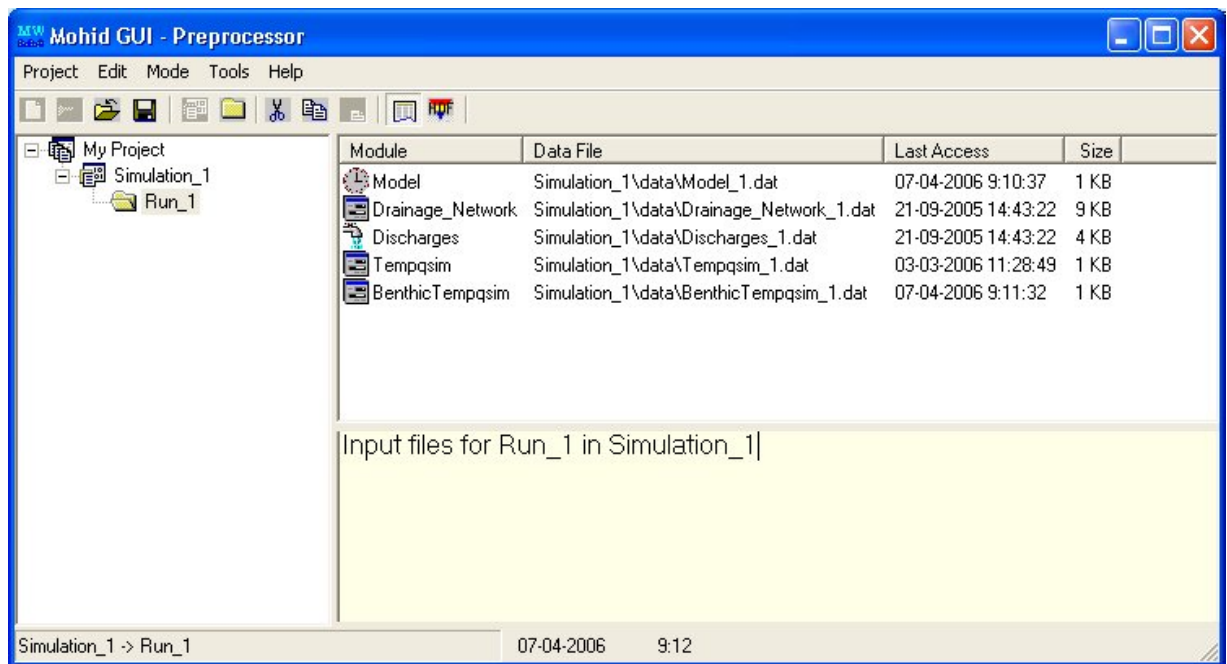


Figure 2: MOHID GUI Project – Pre-processing mode

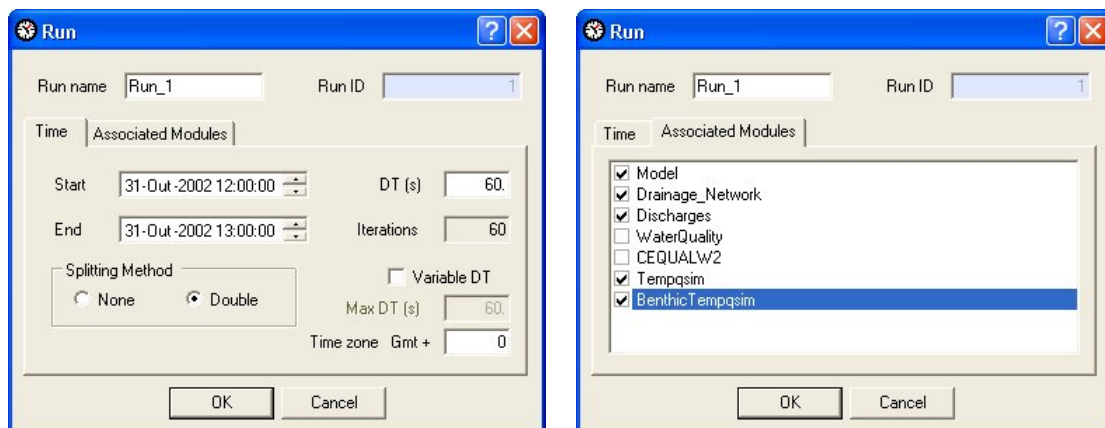


Figure 3: Insert Run – a) tab Time and b) tab Associated Modules

Model

Keywords START and END define the period of simulation. The format is YYYY MM DD HH MM SS. The time interval (DT) can be variable if we choose 1 in keyword VARIABLEDT.

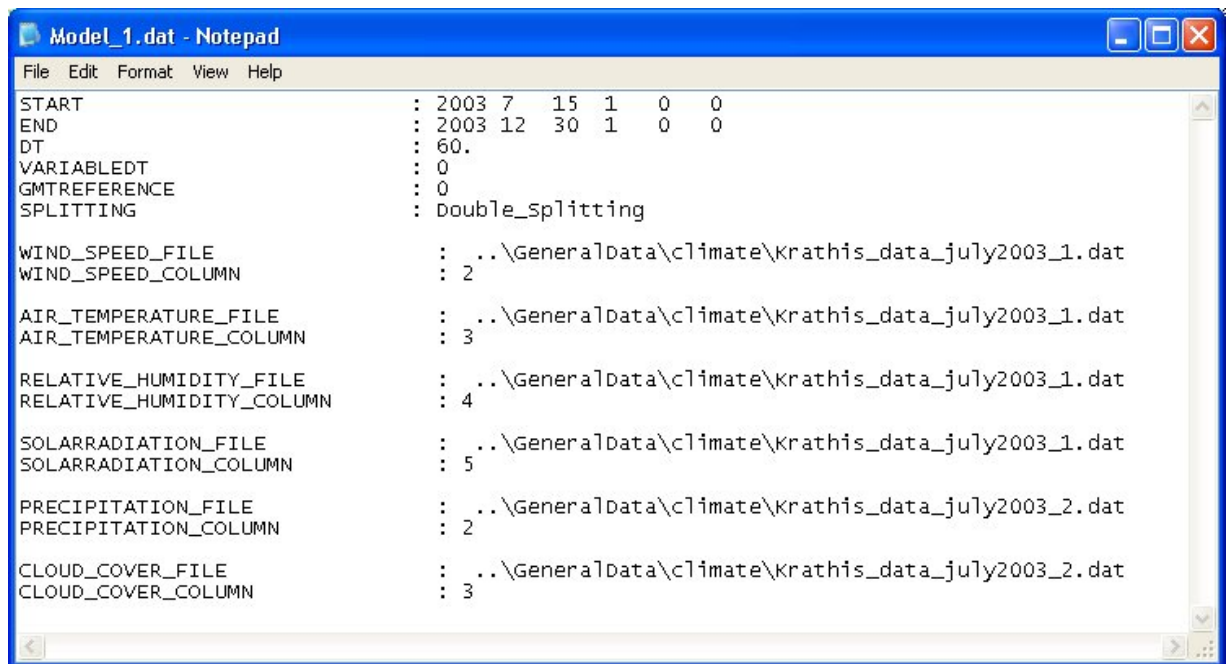


Figure 4: Model input file

To run RSTM input properties such as wind speed, air temperature, relative humidity, solar radiation, precipitation and cloud cover have to be defined. These properties should be in the format of time series (Figure 5) and in International System units, except for temperature (°C) and precipitation (mm/day).

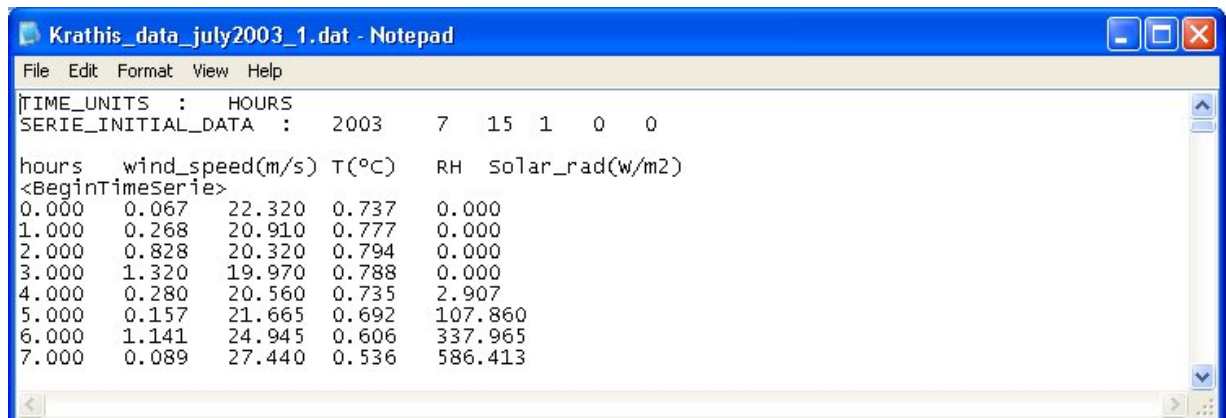


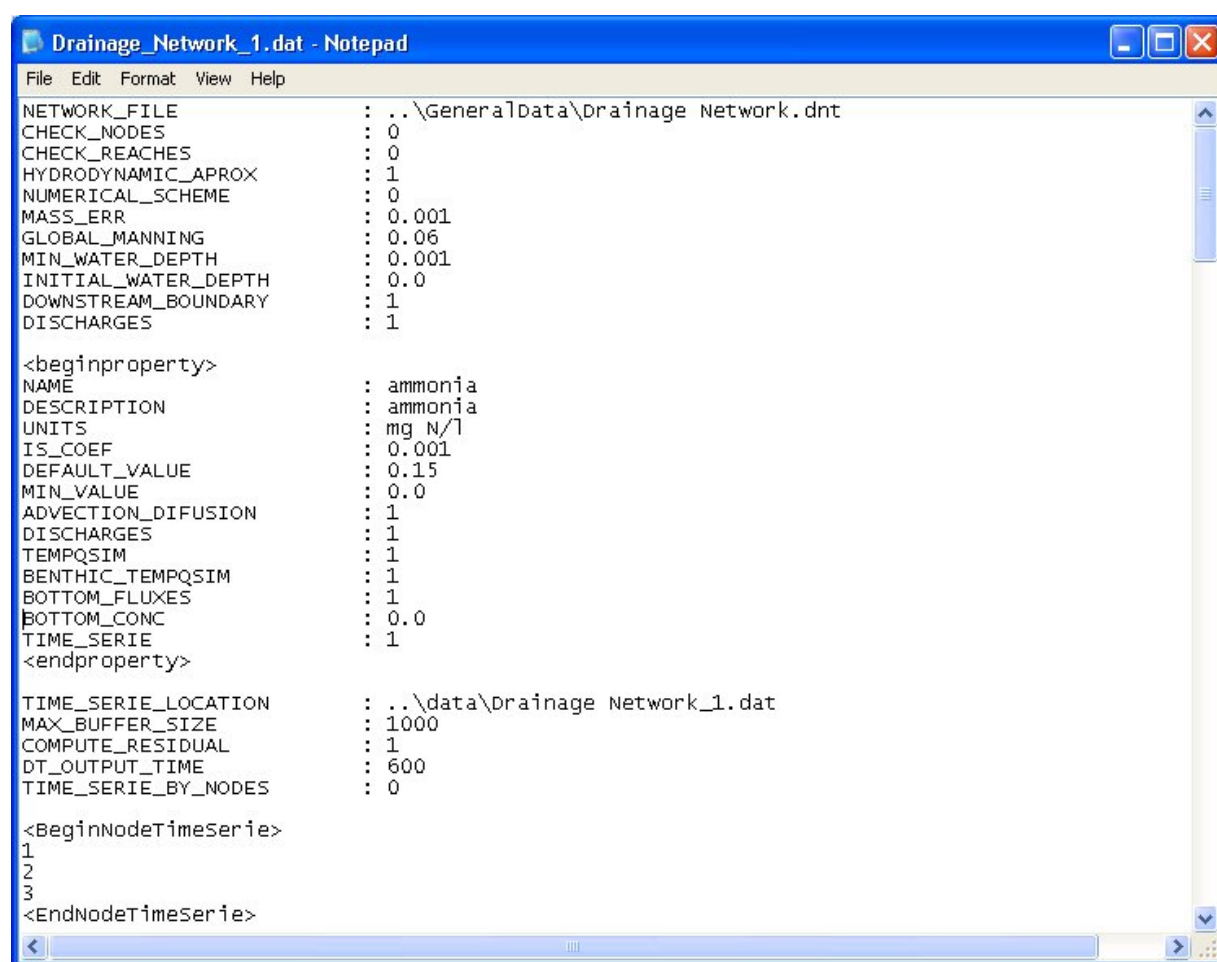
Figure 5: Property time series variation file

Drainage Network

Information about the hydrodynamic and property transport options is given in the Drainage Network data file (Figure 6). The keyword NETWORK_FILE is the path to

the file (extension.dnt) that has the information about nodes, reaches and cross sections (see Figure 7). The user can choose to CHECK_NODES and/or CHECK_REACHES to verify if the network is well constructed (e. g. duplicated nodes). In the keyword HYDRODYNAMIC_APROX the user can choose if hydrodynamics are to be computed with the (1) kinematic wave, or (2) RSTM hydrology. DOWNSTREAM_BOUNDARY can be null gradient (1), a dam (0), or imposed level at the outlet node (2).

In this file several properties can be defined. Properties to be simulated are grouped in blocks, defined with in the blocks <beginproperty>/<endproperty>.



```

Drainage_Network_1.dat - Notepad
File Edit Format View Help
NETWORK_FILE      : ..\GeneralData\Drainage Network.dnt
CHECK_NODES       : 0
CHECK_REACHES     : 0
HYDRODYNAMIC_APROX : 1
NUMERICAL_SCHEME  : 0
MASS_ERR          : 0.001
GLOBAL_MANNING    : 0.06
MIN_WATER_DEPTH   : 0.001
INITIAL_WATER_DEPTH : 0.0
DOWNSTREAM_BOUNDARY : 1
DISCHARGES        : 1

<beginproperty>
NAME              : ammonia
DESCRIPTION       : ammonia
UNITS             : mg N/l
IS_COEF           : 0.001
DEFAULT_VALUE     : 0.15
MIN_VALUE         : 0.0
ADVECTION_DIFUSION : 1
DISCHARGES        : 1
TEMPQSIM          : 1
BENTHIC_TEMPQSIM  : 1
BOTTOM_FLUXES     : 1
BOTTOM_CONC       : 0.0
TIME_SERIE        : 1
<endproperty>

TIME_SERIE_LOCATION : ..\data\Drainage Network_1.dat
MAX_BUFFER_SIZE     : 1000
COMPUTE_RESIDUAL    : 1
DT_OUTPUT_TIME      : 600
TIME_SERIE_BY_NODES : 0

<BeginNodeTimeSerie>
1
2
3
<EndNodeTimeSerie>

```

Figure 6: Drainage network data file

To run the **RSTM hydrological parameterization**, you have to add to the keywords in Table 1 to the Drainage Network data file. To run the **RSTM biogeochemical parametrizations**, the properties in Table 2 can be defined, with TEMPQSIM, BOTTOM_FLUXES and BENTHIC_TEMPQSIM keywords equal to 1, inside each

property block. Detailed information about the processes in RSTM can be found in [1].

Table 1 : Keywords for RSTM hydrology

Keyword	Description	Units	Default Value
TEMPQSIM_HYDRO	If 1 the RSTM hydrology is will be computed.		0
K	Flow calibration parameter		0.1
N	Flow calibration parameter		1.0
BOTTOM_DEPTH	Depth of sediment below reaches	m	1.0
POROSITY	Porosity	-	0.3
KNICK_FRACTION	Maximum sediment capacity for water	-	0.7
BOTTOM_VOL_INI	Sediment initial volume of water	m ³	0.5
INF_COEF	Infiltration coefficient	-	0.2
INF_VELOCITY	Infiltration velocity	m/s	1E-5
TRANSM_CTE	Transmission constant (fraction of downwelling flow that goes to a virtual aquifer)	-	0.5
INUNDATION_INI	Initial value for inundation fraction of reaches horizontal area.		0.5
N_VALUES	Number of pair values that define the flow relation Inundation Flow	-	2 *
INUNDATION	Array with inundation fraction values	-	0.01 13.8 *
FLOW	Array with flow values	m ³ /s	0.01 0.80 *

(*) These keywords don't have default values. These are example values for the Krathis Reach.

```

<BeginNode>
ID                : 3503
GRID_I           : 235
GRID_J           : 231
COORDINATES      : 239775 198225
CROSS_SECTION_TYPE : 1
DRAINED_AREA     : 105000
BOTTOM_LEVEL     : 449.7011
BOTTOM_WIDTH     : 1.003027
TOP_WIDTH        : 4.004541
HEIGHT           : 1.001514
<EndNode>
<BeginReach>
ID                : 1
DOWNSTREAM_NODE   : 2
UPSTREAM_NODE     : 1
<EndReach>

```

Figure 7: Drainage network descriptions file (extension .dnt)

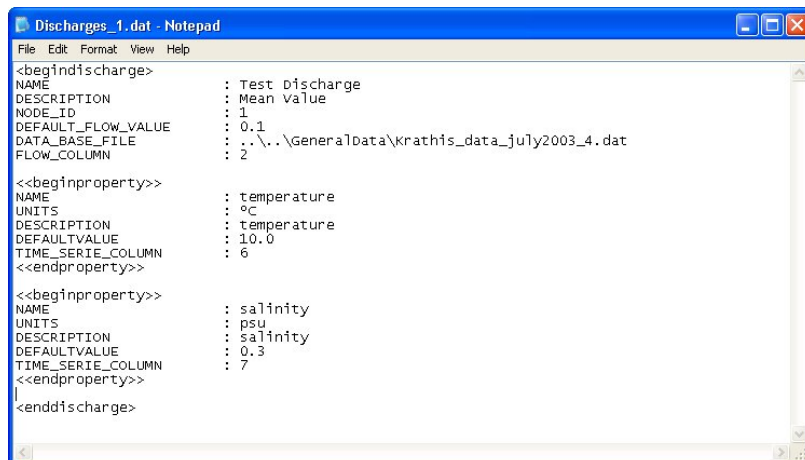
Table 2 : Properties for RSTM biogeochemical model.

Variable	Default Units
Temperature	°C
Ammonia	mg/L
Nitrate	mg/L
Dissolved organic nitrogen	mg/L
Particulate Nitrogen	mg/L
Dissolved Inorganic Phosphorous	mg/L
Particulate Phosphorous	mg/L
Dissolved Inorganic Carbon	mg/L
Dissolved Organic Carbon	mg/L
Particulate Carbon in water	mg/L
Cohesive sediments	mg/L

Discharges

Each discharge is identified by a name and a spatial location (NODE_ID from Figure 7) and can include several properties. Each property and also can be given in several ways. (i) remain constant in time and space (REMAIN_CONSTANT : 1), (ii) variable

in time (FILE_IN_TIME : TIMESERIE). Flow can also be given as a time series with keywords DATA_BASE_FILE and FLOW_COLUMN in m3/s.



```

<begindischarge>
NAME           : Test Discharge
DESCRIPTION    : Mean Value
NODE_ID       : 1
DEFAULT_FLOW_VALUE : 0.1
DATA_BASE_FILE : ..\..\Generaldata\krathis_data_july2003_4.dat
FLOW_COLUMN    : 2

<<beginproperty>>
NAME           : temperature
UNITS          : °C
DESCRIPTION    : temperature
DEFAULTVALUE   : 10.0
TIME_SERIE_COLUMN : 6
<<endproperty>>

<<beginproperty>>
NAME           : salinity
UNITS          : psu
DESCRIPTION    : salinity
DEFAULTVALUE   : 0.3
TIME_SERIE_COLUMN : 7
<<endproperty>>

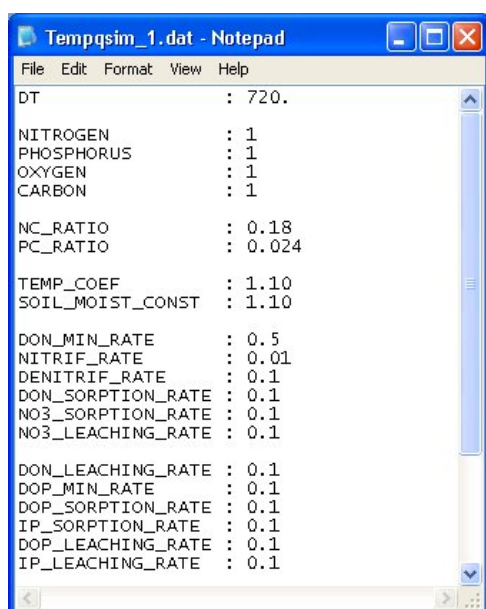
<enddischarge>

```

Figure 8: Discharges input file

Tempqsim and Benthic Tempqsim

These files contain the rate values associated to the reactions in properties defined in Drainage Network file (see section 0) that have the keywords TEMPQSIM and BENTHIC_TEMPQSIM equal to 1. In these files you can assign a time step (DT) greater or equal than the model time step. Keywords NITROGEN, PHOSPHOROUS and CARBON refer to the cycles we want to simulate, and they correspond to the properties in Table 2.



```

DT           : 720.

NITROGEN     : 1
PHOSPHORUS   : 1
OXYGEN       : 1
CARBON       : 1

NC_RATIO     : 0.18
PC_RATIO     : 0.024

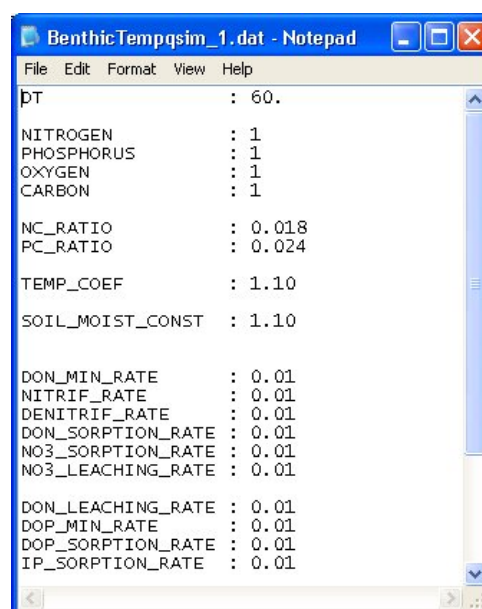
TEMP_COEF    : 1.10
SOIL_MOIST_CONST : 1.10

DON_MIN_RATE : 0.5
NITRIF_RATE  : 0.01
DENITRIF_RATE : 0.1
DON_SORPTION_RATE : 0.1
NO3_SORPTION_RATE : 0.1
NO3_LEACHING_RATE : 0.1

DON_LEACHING_RATE : 0.1
DOP_MIN_RATE     : 0.1
DOP_SORPTION_RATE : 0.1
IP_SORPTION_RATE  : 0.1
DOP_LEACHING_RATE : 0.1
IP_LEACHING_RATE  : 0.1

```

a)



```

DT           : 60.

NITROGEN     : 1
PHOSPHORUS   : 1
OXYGEN       : 1
CARBON       : 1

NC_RATIO     : 0.018
PC_RATIO     : 0.024

TEMP_COEF    : 1.10
SOIL_MOIST_CONST : 1.10

DON_MIN_RATE : 0.01
NITRIF_RATE  : 0.01
DENITRIF_RATE : 0.01
DON_SORPTION_RATE : 0.01
NO3_SORPTION_RATE : 0.01
NO3_LEACHING_RATE : 0.01

DON_LEACHING_RATE : 0.01
DOP_MIN_RATE     : 0.01
DOP_SORPTION_RATE : 0.01
IP_SORPTION_RATE  : 0.01
DOP_LEACHING_RATE : 0.01
IP_LEACHING_RATE  : 0.01

```

b)

Figure 9: (a) TempQsim and (b) Benthic TempQsim data files

MOHID GIS

MOHID GIS is a very useful tool that works similar to ArcView that allows formatting the input files for the simulations, as well as visualizing results varying in time. MOHID GIS helps the user constructing the Drainage Network description file (Figure 7) from a given digital terrain model. To create the drainage network, create a project in MOHID GIS, add the digital terrain model theme and select Tools/Delineate Basin. Then choose outlet coordinates and a threshold area. The drainage network will be created but cross sections are still not defined. To do this, select Tools/AutoCrossSections and insert cross sections for a several threshold areas. Then they will be interpolated for the entire network. Trapezoidal or irregular cross sections can be defined (Figure 10). The user has the option to modify individual cross-sections to consider flood plains. By now Manning's coefficient is the same for the whole drainage network, but the code is easily modified in order to specify a Manning coefficient for each cross section (or several if there are flood plans with different hydraulic properties).

Recent tests have shown that the threshold area of the drainage network, since chosen within a feasible range, does not change much the behaviour of the system. This should be expected, since overland routing and inland routing follow the same governing equation. Figure 11 shows the digital terrain model, the drainage network (in blue) and the delineation of the watershed (in black), using MOHID GIS.

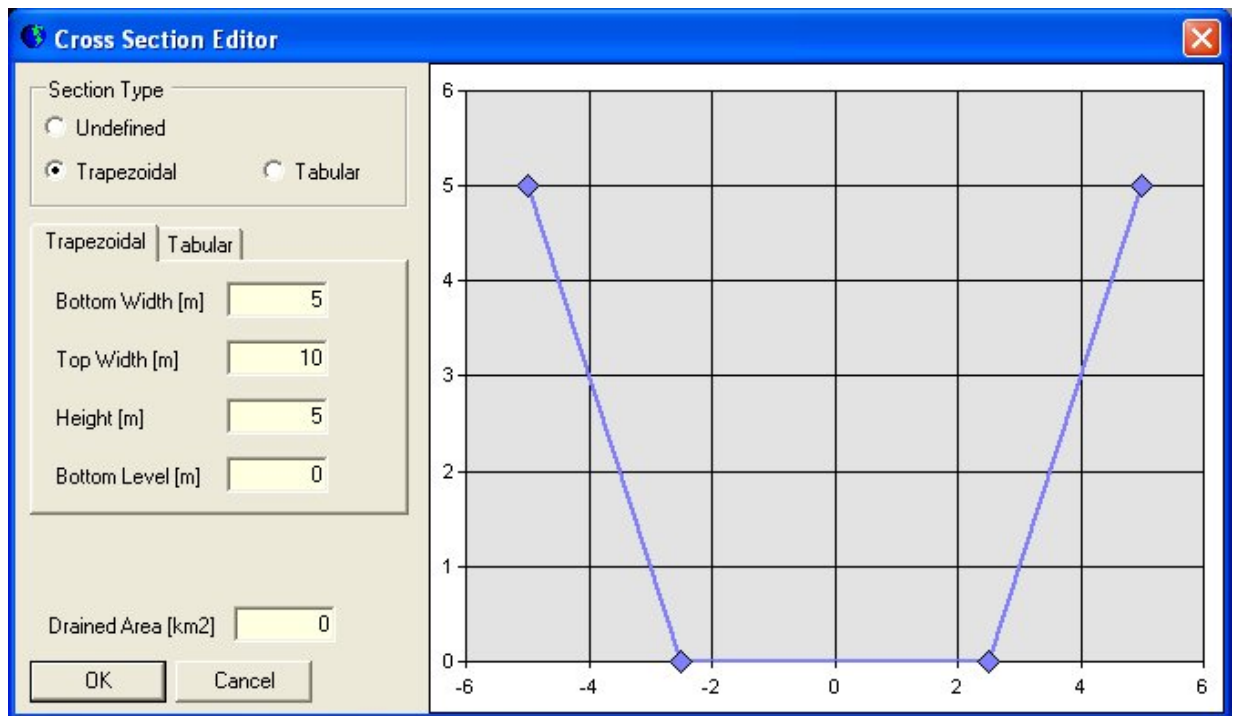


Figure 10: Main window of the MOHID's Cross Section Editor

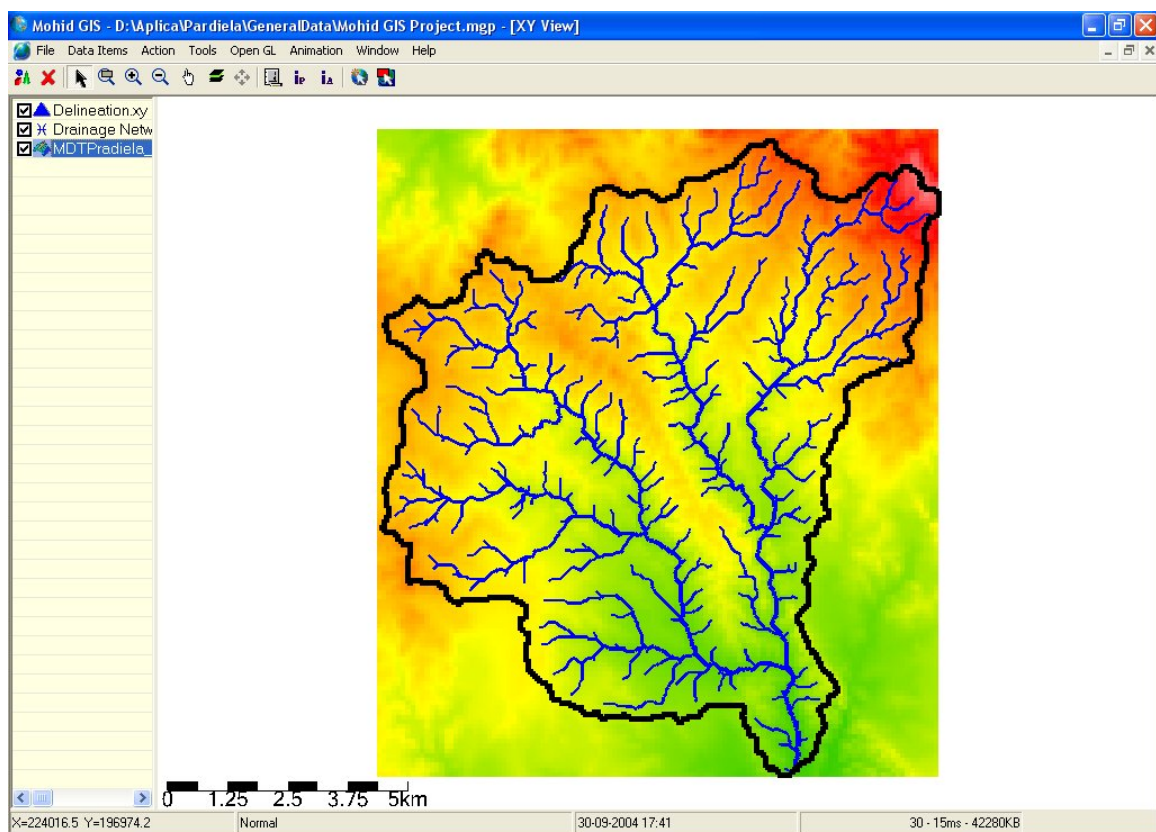


Figure 11: Main window of MOHID GIS, showing the Pardielas Catchment (Portugal) and the associated Drainage Network system

Results

The MOHID Land produces results of two types: (i) time series at a given point and (ii) matrix data of the whole river system. They contain the same type of information, the difference being the frequency with which they are plotted. Matrix data requires much more space than time series, so it is usually plotted with a lower frequency.

The result files are listed in MOHID GUI, by switching from the “Pre-processing Mode” to the “Post-processing Mode”. All result files are stored in the subfolder “\res” of the directory where the simulation was created.

Time Series

Module Drainage Network writes time series in ASCII files. These files have the same format as the input files (e.g. rainfall data input fall). Figure 12 shows an example of a time series result file produced by Module Drainage Network.

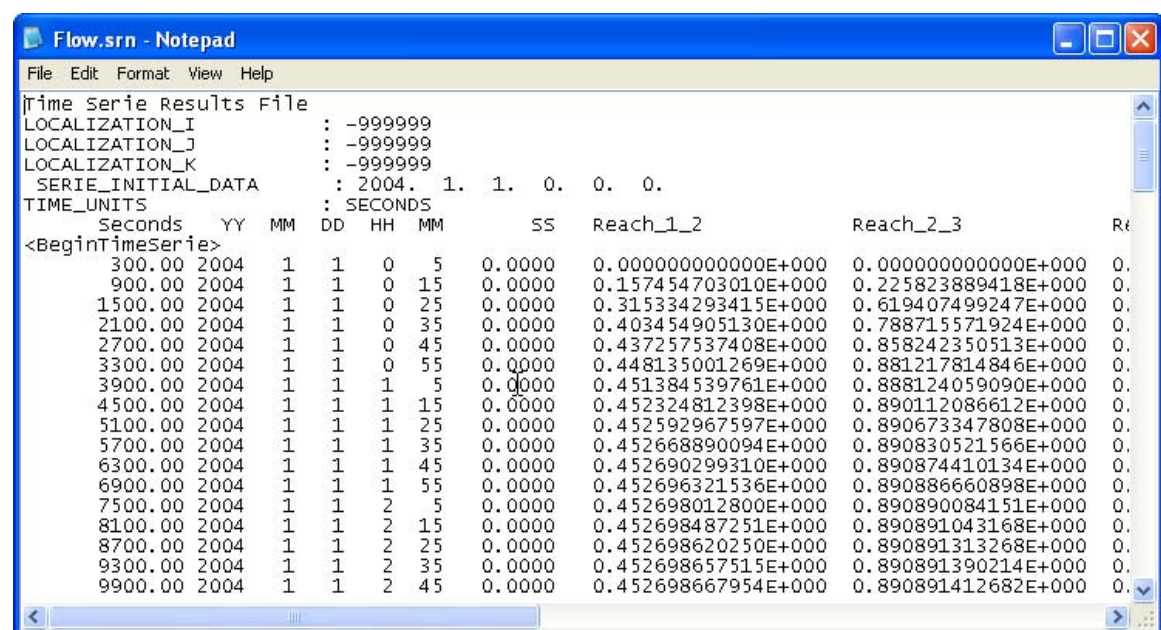


Figure 12: Example of a time series results file produced by Module Drainage Network

The result files can be open by any spreadsheet application or directly by the MOHID Time Series Editor. Figure 13 shows a screenshot of MOHID’s Time Series Editor.

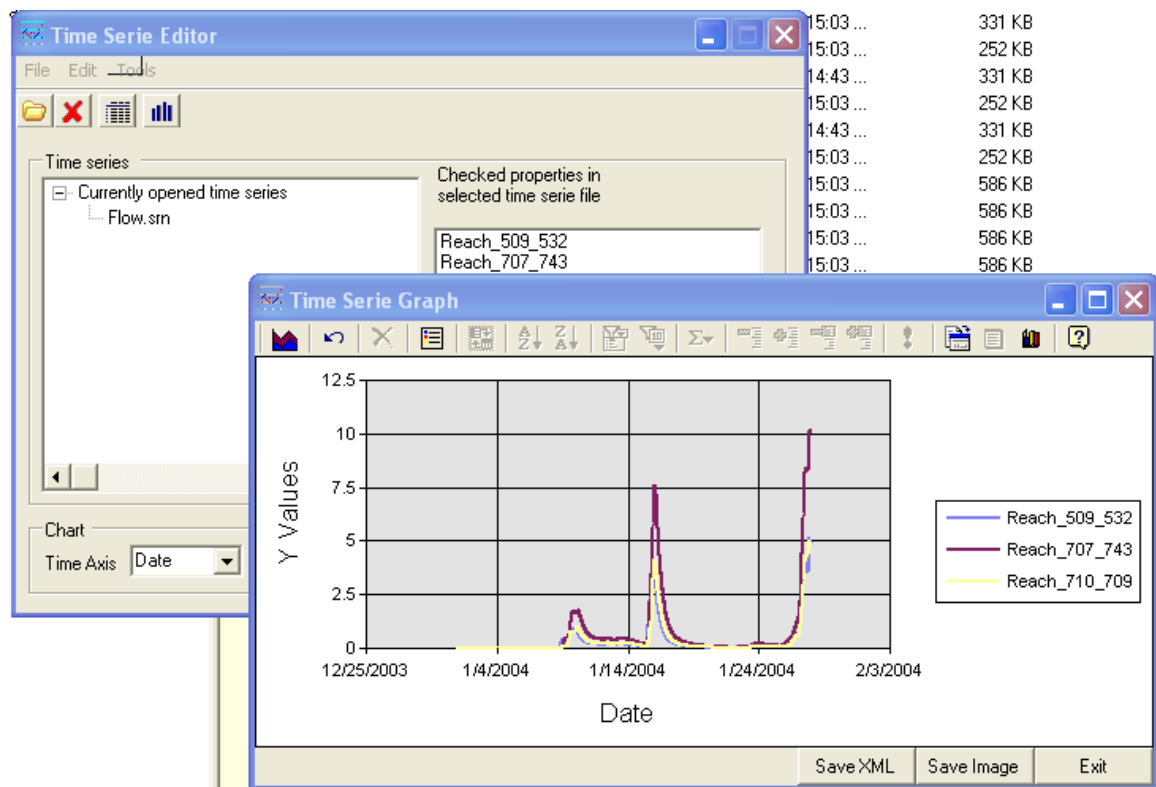


Figure 13: Screenshot of MOHID Time Series Editor.

Matrix Data

At the present time, MOHID River just prints Matrix Data when it runs coupled to a grid (integrated with MOHID Land). The Matrix Data is stored in the HDF format developed by the National Center for Supercomputing Applications, Illinois. It is a platform independent compressed binary file format which stores matrix data in a hierarchical format. The results files produced by Module Drainage Network can be opened and analyzed with the MOHID Postprocessor and MOHID GIS. Figure 14 shows the main window where the user selects the (matrix) information to represent and Figure 15 shows a window which displays (continuous in time) the selected information.

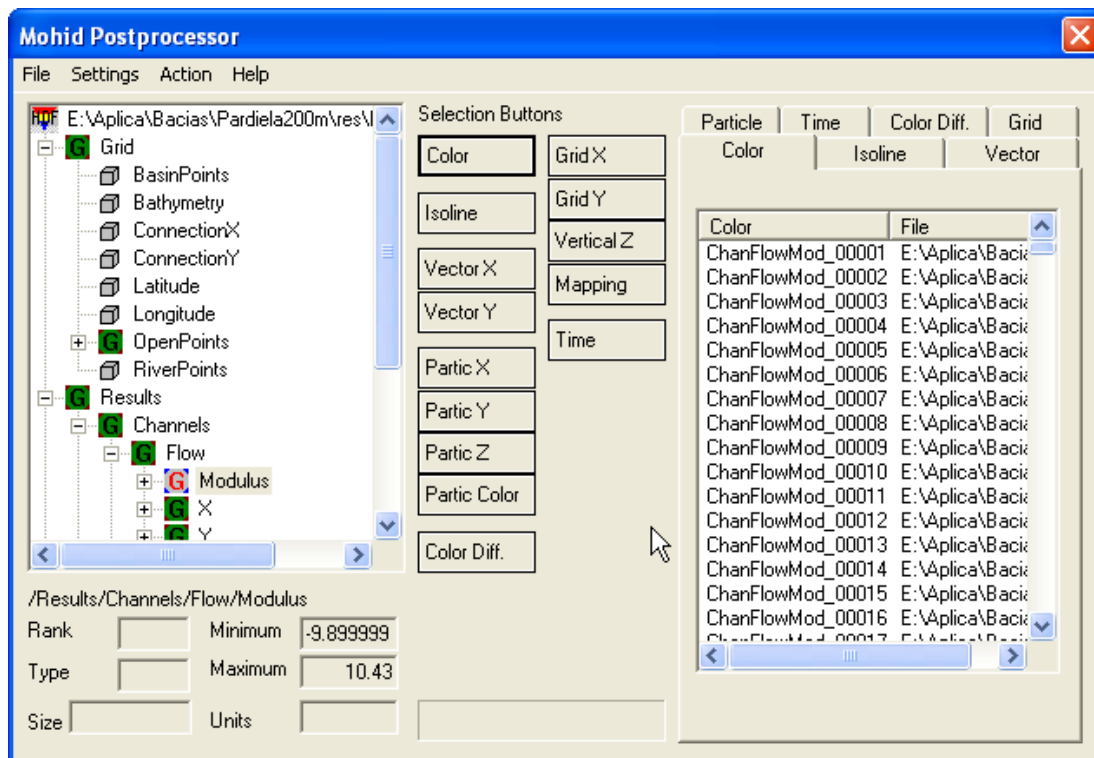


Figure 14: Main Window of MOHID Post-Processor. Selecting Information

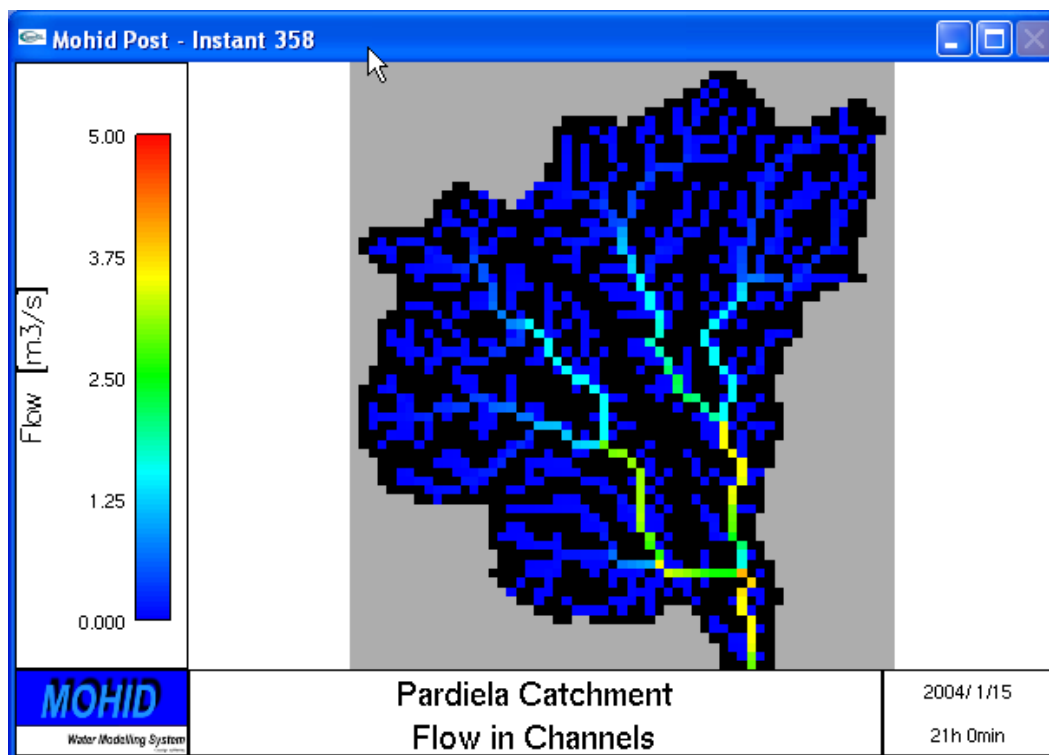


Figure 15: MOHID Post-Processor. Displaying the selected information

References

- [1] Braunschweig F., Chambel P., Fernandes L., Pina P., Neves R. (2004) The object-oriented design of the integrated Water Modelling System MOHID. Computational Methods in Water Resources International Conference, Chapel Hill, North Carolina, USA.

- [2] Tzoraki O., Nikolaidis N., Trancoso A.R., Braunschweig F., Neves R. (2005) Reach Scale TempQsim Biogeochemical Model. TempQsim Interim report.