



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Μοντελοποίηση της υπόγειας ροής και μεταφοράς εξασθενούς χρωμίου στη βιομηχανική περιοχή των Οινοφύτων



ΣΤΥΛΙΑΝΗ ΚΟΥΤΟΥΠΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Καθ. Καρατζάς Γεώργιος (επιβλέπων)

Καθ. Νικολαΐδης Νικόλαος

Δρ. Δόκου Ζωή

Αφιερώνεται
στην αγαπημένη
μου Κατερίνα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή και κοσμήτορα του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και επιβλέποντα στην εργασία, κ. Καρατζά Γεώργιο. Η εμπιστοσύνη και η ευκαιρία που μου έδωσε για την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας είναι πολύ σημαντική για εμένα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Νικολαΐδη Νικόλαο, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή της παρουσίασης της διπλωματικής μου εργασίας.

Το ευχαριστώ δεν είναι αρκετό προς τη Δρ. Δόκου Ζωή, για την πολύτιμη καθοδήγηση, βοήθεια και συμβολή στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Την ευχαριστώ για το χρόνο που διέθεσε στις απορίες μου. Χωρίς την πολύτιμη βοήθειά της, δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της εργασίας.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ στη Μαίρη για την αγάπη και τη στήριξη που μου προσφέρει απλόχερα, τη μητέρα μου για τη δύναμη και την αγάπη της, τον πατέρα μου και τον αδερφό μου που με στηρίζουν με κάθε δυνατό τρόπο. Επίσης στις φίλες μου Αναστασία και Άννα και τον φίλο μου Cristian που είναι πάντα δίπλα μου.

Περίληψη

Το υπόγειο νερό είναι μια σημαντική παράμετρος του υδρολογικού κύκλου, με άμεση σύνδεση με τα επιφανειακά νερά και την ατμόσφαιρα, ενώ παράλληλα αποτελεί πηγή τροφοδοσίας για την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών. Μεταφέρει διαλυμένες ουσίες στο έδαφος για τη συντήρηση των οικοσυστημάτων, όμως κάποιες φορές συμβάλλει στη μεταφορά διαλυμένων ρυπαντών.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη μοντελοποίηση της υπόγειας ροής και της μεταφοράς εξασθενούς χρωμίου στην βιομηχανική περιοχή των Οиноφύτων, που βρίσκεται εντός της λεκάνης απορροής του Ασωπού ποταμού.

Τα τελευταία χρόνια η υφιστάμενη κατάσταση ρύπανσης στον Ασωπό ποταμό, έχει γίνει αντικείμενο ερευνών και δημοσιεύσεων. Στο παρελθόν πραγματοποιήθηκαν μελέτες για την εξακρίβωση της φύσης της πηγής της ρύπανσης (ανθρωπογενούς ή γηγενούς). Στην ευρύτερη περιοχή έχει διαπιστωθεί και φυσική ρύπανση λόγω της ύπαρξης οφιολιθικών πετρωμάτων, ωστόσο στη συγκεκριμένη περιοχή μελέτης οι μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου ξεπερνούν κατά πολύ τις τιμές του γηγενούς χρωμίου. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ανθρωπογενή ρύπανση. Το βασικό ερώτημα που καλείται να απαντήσει η παρούσα διπλωματική εργασία, είναι η έκταση του πλουμίου του εξασθενούς χρωμίου, καθώς και η τοποθεσία της πηγής ρύπανσης.

Το εξασθενές χρώμιο αποτελεί μία από τις μορφές του χρωμίου που απαντάται ελεύθερο στη φύση σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε πολλές περιπτώσεις δημιουργείται μέσω συγκεκριμένων αντιδράσεων υπό τις κατάλληλες συνθήκες. Βρίσκει πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία, αλλά είναι ιδιαίτερα τοξικό και μπορεί να προκαλέσει ακόμη και το θάνατο.

Η μοντελοποίηση της υπόγειας ροής και της μεταφοράς του εξασθενούς χρωμίου, έγινε με τη χρήση του μοντέλου PTC (Princeton Transport Code), χρησιμοποιώντας την πλατφόρμα του Argus ONE. Η μοντελοποίηση της ροής πραγματοποιήθηκε για πέντε έτη (2008-2014) και εξήχθησαν συμπεράσματα τόσο για τη ροή του υπόγειου ύδατος όσο και για τη μεταφορά του ρύπου.

Αρχικά παρατίθενται στοιχεία γεωλογίας, υδρογεωλογίας και βροχομετρικά δεδομένα, ενώ παράλληλα αναφέρονται τα θεωρητικά στοιχεία στα οποία βασίζεται η μοντελοποίηση της υπόγειας ροής καθώς και της μεταφοράς του εξασθενούς χρωμίου. Στη συνέχεια περιγράφονται τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη μοντελοποίηση της περιοχής (PTC, Argus ONE, GEO 5).

Επιπρόσθετα, αναλύονται οι παράμετροι κατά την εισαγωγή των δεδομένων και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης του μοντέλου σε σχέση με τις τιμές που ελήφθησαν στο πεδίο. Βάσει των αποτελεσμάτων της βαθμονόμησης εξάγονται συμπεράσματα για την υφιστάμενη κατάσταση ρύπανσης της περιοχής.

Τέλος, από τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης γίνεται εμφανές ότι υπάρχει ανθρωπογενής πηγή ρύπανσης, η οποία τοποθετείται με τη βοήθεια του μοντέλου πολύ

κοντά στην πραγματική πηγή ρύπανσης. Για τον ακριβή προσδιορισμό της πηγής ρύπανσης προτείνεται συστηματική και συνεχής παρακολούθηση της ποιότητας των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων καθώς και των παραγόμενων αποβλήτων.

Abstract

Groundwater is a very important parameter of the hydrological circle, with immediate connection with the surface waters and the atmosphere, while it is a source for the human water needs. Groundwater can transfer dissolved substances to the ground that are important for sustaining the ecosystems, however sometimes it can also transfer dissolved pollutants.

The subject of this diploma thesis is the modelling of the groundwater flow and transport of hexavalent chromium in the industrial area of Oinofyta, in the river basin of Asopos.

In recent years the pollution of the Asopos River has become the subject of research and publications. In the past there had been studies for the identification of the source of the pollution (human or geogenic). In the wider area it has been found that there is natural pollution because of the ophiolitic formations, however in the study area the levels of hexavalent chromium are far higher than the ones resulting from the weathered rocks. This shows that the source of pollution is manmade. The basic question that the current diploma comes to, answer is the size of the plume of hexavalent chromium as well as the exact place of the source.

Hexavalent chromium is one of the forms of chromium which can be found free in nature in low concentrations, whilst in some cases it is a result of specific reactions. It is widely used in the industrial field but it is highly toxic and can become deadly.

The modelling of the groundwater flow and the transport of the hexavalent chromium, was performed using PTC (Princeton Transport Code), using the platform of Argus ONE. The simulation was performed for 5 years (2008-2014) and gave conclusions for the groundwater flow as well as the transport of the pollutant.

Initially, geology, hydrogeology and rain data are presented, while at the same time the theoretical background of groundwater flow and the hexavalent chromium transport is analyzed. Subsequently there is a description of the tools that were used during the simulation (PTC, Argus ONE, GEO 5).

Furthermore, there is an analysis of the parameters and the calibration results in comparison with the field data. Based on the calibration results, conclusions are drawn for the current pollution situation of the area.

Finally, according to the results of the calibration, it is obvious that the source of the pollution is because of human activity, placed through the simulation very close to the actual source of pollution. To determine the source of the pollution accurately, systematic and continuous monitoring of the groundwater as well as the surface water and waste disposal, is suggested.

Περιεχόμενα

1. ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ	13
1.1 Εισαγωγή	13
1.2 Εμφάνιση υπογείων υδάτων.....	14
1.3 Υδραυλικές παράμετροι.....	15
1.4 Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας	19
2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	22
2.1 Εισαγωγή	22
2.2 Γεωλογία.....	22
2.3 Γεωμορφολογία.....	23
2.4 Κλιματολογικά και βροχομετρικά στοιχεία.....	23
2.5 Βιομηχανικές εγκαταστάσεις	24
2.6 Υφιστάμενη κατάσταση ρύπανσης	26
3. ΧΡΩΜΙΟ	30
3.1 Εισαγωγή	30
3.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	31
3.3 Χρήσεις και έκθεση	31
3.4 Πηγές ρύπανσης εδάφους και υπόγειου νερού από χρώμιο	32
3.5 Επιπτώσεις στην υγεία	35
3.6 Χρώμιο και μηχανισμοί καρκινογένεσης	36
3.7 Μέθοδοι απορρύπανσης	37
3.8 Νομοθεσία.....	42
4. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΡΥΠΩΝ	43
4.1 Εισαγωγή	43
4.2 Βήματα σχεδιασμού μοντέλου	44
4.3 Μαθηματικά μοντέλα στο υπόγειο νερό	46
4.4 Αριθμητικές μέθοδοι.....	47
5. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ GeoGraphics 5	48
6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ PTC.....	50
6.1 Εισαγωγή	50
6.2 Θεμελιώδεις εξισώσεις	50
6.3 Επίλυση αλγορίθμου PTC.....	52

6.4	Οριακές συνθήκες	53
7.	ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ PTC.....	55
7.1	Προσδιορισμός περιοχής μελέτης	55
7.2	Γεωτρήσεις	56
7.3	Εισαγωγή δεδομένων στο PTC	61
7.4	Κατασκευή πλέγματος.....	62
7.5	Παράμετροι μοντέλου	63
7.6	Αρχικές συνθήκες	64
7.7	Οριακές συνθήκες ροής	65
7.8	Οριακές συνθήκες ρύπου.....	66
7.9	Βροχόπτωση	67
7.10	Βαθμονόμηση μοντέλου	68
8.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	74
9.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	79

1. ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ

1.1 Εισαγωγή

Το υπόγειο νερό είναι αυτό που βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, ανεξαρτήτως κατάστασης, βάθους και προέλευσης και αντιστοιχεί μόνο σε 0.61 % του συνολικού νερού. Το υπόγειο γλυκό νερό αντιστοιχεί περίπου στο 30.1 % του συνολικού γλυκού νερού στον πλανήτη μας.

Το υπόγειο νερό είναι αυτό που βρίσκεται στη ζώνη κορεσμού και σε άμεση επαφή με το έδαφος ή το υπέδαφος. Το νερό διαπερνά το πορώδες τμήμα του ανώτερου φλοιού της γης και είναι σε συνεχή κίνηση με πολύ διαφορετικό ρυθμό, που κυμαίνεται από 3.6 m/h κοντά στην επιφάνεια έως 3.6×10^{-6} m/h σε μεγάλα βάθη.

Το μεγαλύτερο μέρος του υπόγειου νερού μπορεί να θεωρηθεί μέρος του υδρολογικού κύκλου, συμπεριλαμβανομένου του επιφανειακού και του ατμοσφαιρικού νερού. Σχετικά μικρότερες ποσότητες υπόγειου νερού μπορούν να εισέλθουν σε αυτόν τον κύκλο από άλλες πηγές [Βουδούρης, 2015].

Ακόρεστη ή μη κορεσμένη ζώνη, χαρακτηρίζεται η ζώνη του υπεδάφους όπου οι εδαφικοί πόροι καταλαμβάνονται από αέρα και ύδωρ συγχρόνως (εκτός από περιπτώσεις που προσωρινά καταλαμβάνονται μόνο με ύδωρ- περίπτωση πλημμύρας). Στην ακόρεστη ζώνη διακρίνονται δύο υποζώνες :

- Ζώνη του εδαφικού ύδατος (Soil Water Zone) – επεκτείνεται από την εδαφική επιφάνεια μέχρι του τέλους της ζώνης του ριζικού συστήματος
- Ζώνη τριχοειδών φαινομένων (Capillary Zone) – επεκτείνεται από τον υδροφόρο ορίζοντα μέχρι του ορίου που παρατηρούνται τριχοειδή φαινόμενα

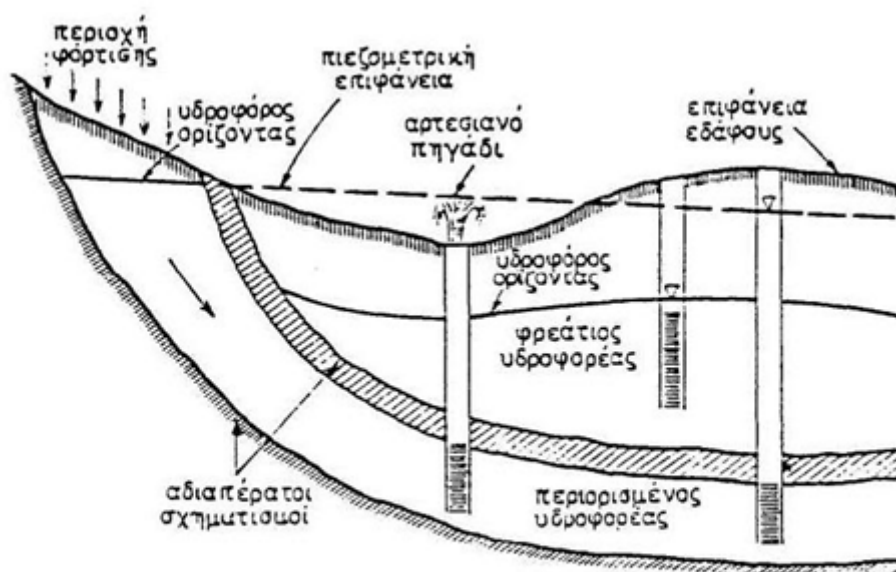
Κορεσμένη ζώνη – ζώνη του υπογείου ύδατος, ονομάζεται η ζώνη όπου όλοι οι πόροι είναι πλήρεις ύδατος και κάτω από υδροστατική πίεση. Ακόμη, η άνω επιφάνεια της κορεσμένης ζώνης είναι ο υδροφόρος ορίζοντας όπου η υδροστατική πίεση είναι ίση με την ατμοσφαιρική [Καρατζάς, 2003].

1.2 Εμφάνιση υπογείων υδάτων

Το υπόγειο νερό εμφανίζεται σε διάφορους τύπους γεωλογικών σχηματισμών, με τους υδροφορείς να αποτελούν το σημαντικότερο από αυτούς. Ένας υδροφορέας μπορεί να οριστεί ως σχηματισμός που περιέχει ικανή ποσότητα κορεσμένου διαπερατού υλικού για να αποδώσει σημαντικές ποσότητες νερού σε πηγάδια και πηγές. Αυτό υποδεικνύει την ικανότητα να αποθηκεύει και να μεταφέρει νερό [Todd & Mays, 2005].

Οι υδροφορείς ταξινομούνται σε ελεύθερους (unconfined) και περιορισμένους (confined). Η ταξινόμηση γίνεται με βάση τη θέση του υδροφόρου ορίζοντα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.

- Ελεύθερος υδροφορέας : η ανώτερη επιφάνειά του είναι ο υδροφόρος ορίζοντας.
- Περιορισμένος ή αρτεσιανός υδροφορέας : περιέχει νερό υπό πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής και περιορίζεται στην άνω και κάτω επιφάνεια από αδιαπέρατα στρώματα [Καρατζάς, 2003].



Εικόνα 1 Τύποι υπόγειων υδροφορέων [Todd & Mays, 1995]

1.3 Υδραυλικές παράμετροι

- **Πορώδες (Porosity)**

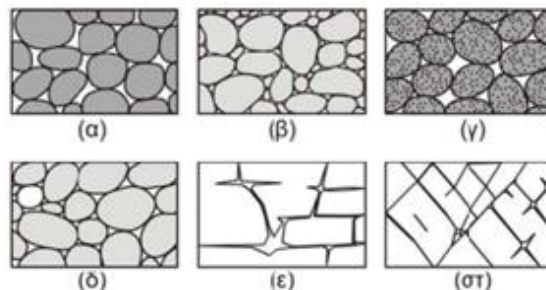
Τα μέρη ενός πετρώματος ή εδάφους που δεν καταλαμβάνονται από στερεά ύλη μπορούν να καταληφθούν από υπόγειο νερό. Επειδή τα διάκενα λειτουργούν ως αγωγοί του νερού, είναι πολύ σημαντικά για τη μελέτη του υπόγειου νερού.

Το πορώδες ενός πετρώματος ή εδάφους, είναι το μέτρο των περιεχόμενων διακενων ή κενών εκφρασμένων προς τον συνολικό όγκο.

$$\alpha = \frac{V_v}{V} \times 100$$

Οι τιμές του πορώδους κυμαίνονται συνήθως από μηδέν έως και 50 τοις εκατό, εξαρτώμενες από το σχήμα, το μέγεθος και το βαθμό συμπύκνωσης των σωματιδίων καθώς και τον τύπο του υλικού [Todd & Mays, 1995].

Το πορώδες χαρακτηρίζεται ως πρωτογενές, δηλαδή το πορώδες που οφείλεται στα διάκενα που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του πετρώματος και ως δευτερογενές, δηλαδή το πορώδες που οφείλεται στα διάκενα που δημιουργήθηκαν λόγω τεκτονισμού, αποσάθρωσης κ.α. (Εικόνα 2) [Βουδούρης, 2015].



Εικόνα 2 Παραδείγματα διακενων [Todd & Mays, 1995]

- **Υδραυλικό φορτίο (Hydraulic head)**

Τα υπόγεια νερά κινούνται με την επίδραση της συνολικής ενέργειας που φέρουν, η οποία ανά μονάδα όγκου ισούται με το άθροισμα της κινητικής, της δυναμικής και της υδροστατικής ενέργειας.

Πρακτικά η ενέργεια αυτή (H) ανά μονάδα βάρους (ή υδραυλικό φορτίο) είναι ίση με το άθροισμα του φορτίου πίεσης P/γ (pressure head) και του φορτίου ύψους, δηλαδή της απόστασης από το επίπεδο αναφοράς z (elevation head) :

$$H = P/\gamma + z$$

Όπου

P , η υδροστατική πίεση

γ , το ειδικό βάρος του νερού

z , απόσταση από το επίπεδο αναφοράς

Το φορτίο H αναφέρεται και ως πιεζομετρικό φορτίο ή πιεζομετρικό δυναμικό και ταυτίζεται με το απόλυτο υψόμετρο της στάθμης του υπόγειου νερού σε μια γεώτρηση ανορυγμένη σε ελεύθερο υδροφορέα [Βουδούρης, 2006].

- **Υδροπερατότητα-Υδραυλική αγωγιμότητα (Hydraulic conductivity) – Νόμος Darcy**

Το υπόγειο νερό στη φυσική του κατάσταση, κινείται ασταμάτητα. Αυτή η κίνηση περιγράφεται από καθιερωμένες αρχές υδραυλικής. Η ροή μέσα στους υδροφορείς, οι περισσότεροι από τους οποίους είναι φυσικά πορώδη μέσα, μπορεί να περιγραφεί από τον Νόμο του Darcy. Η υδραυλική αγωγιμότητα, που είναι μέτρο της διαπερατότητας του μέσου, είναι μια σημαντική σταθερά στην εξίσωση της ροής. Ο καθορισμός της υδραυλικής αγωγιμότητας μπορεί να γίνει μέσω διάφορων πειραματικών δοκιμών, ενώ ο Νόμος του Darcy επιτρέπει την εκτίμηση των ρυθμών ροής και των κατευθύνσεων των υπογείων υδάτων. Η διασπορά, που προκύπτει από τη ροή μέσω πορώδους υλικού, παράγει ανωμαλίες που μπορούν να μελετηθούν με ιχνηθέτες. Στη ζώνη αερισμού, η παρουσία αέρα προσθέτει έναν περίπλοκο παράγοντα στη ροή του νερού [Todd & Mays, 2005].

Η πειραματική επαλήθευση του Νόμου του Darcy μπορεί να λάβει χώρα με νερό το οποίο έχει ρυθμό ροής Q μέσω κυλίνδρου επιφάνειας εγκάρσιας διατομής A , γεμάτης άμμο και με πιεζόμετρα με διαφορά μεταξύ τους L (Εικόνα 3). Η συνολική ενέργεια πάνω από το επίπεδο αναφοράς, μπορεί να εκφραστεί ως

$$\frac{p_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} + z_1 = \frac{p_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + z_2 + h_L$$

Όπου

p = πίεση

γ = ειδικό βάρος νερού

v = ταχύτητα ροής

g =επιτάχυνση βαρύτητας

z = ανύψωση

h_L = απώλεια φορτίου

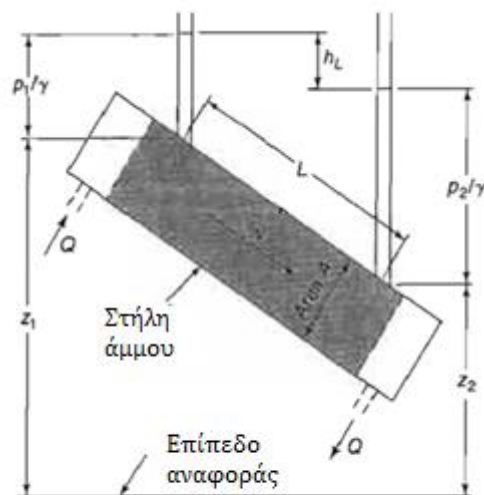
Επειδή οι ταχύτητες στα πορώδη μέσα είναι συνήθως μικρές, η απώλεια υδραυλικού ύψους μπορεί να γραφτεί ως

$$h_L = \left(\frac{p_1}{\gamma} + z_1 \right) - \left(\frac{p_2}{\gamma} + z_2 \right)$$

Συνεπώς, η απώλεια υδραυλικού ύψους αποτελεί την δυνατή απώλεια εντός του κυλίνδρου, μέσω τριβής αντίστασης η οποία διαχέεται ως θερμότητα. Η απώλεια υδραυλικού ύψους είναι ανεξάρτητη από την κλίση του κυλίνδρου.

Ο Νόμος του Darcy μπορεί να εκφραστεί ως παράγωγος του υδραυλικού ύψους :

$$Q = -KA \frac{dh}{dl}$$



Εικόνα 3 Το πείραμα του Darcy [Zheng & Bennett, 1995]

- **Συντελεστής μεταβασιμότητας (Transmissivity, T)**

Ο όρος της μεταβασιμότητας, T χρησιμοποιείται ευρύτατα στην υπόγεια υδραυλική. Ορίζεται σαν ο ρυθμός με τον οποίο νερό δεδομένου κινητικού ιξώδους μεταβιβάζεται δια μέσου μοναδιαίου πλάτους ενός υδροφορέα με μοναδιαία υδραυλική κλίση και εκφράζεται μαθηματικά ως :

$T=K b = \text{m}^2/\text{day}$, όπου b είναι το κορεσμένο βάθος του υδροφορέα [Καρατζάς, 2003].

- **Συντελεστής αποθηκευτικότητας (Storativity, S)**

Ο συντελεστής αποθηκευτικότητας είναι ο όγκος νερού που μπορεί να ληφθεί ή να αποθηκευτεί από ένα κατακόρυφο πρίσμα ενός υδροφόρου στρώματος με μοναδιαία επιφάνεια ανά μονάδα μεταβολής του φορτίου. Δίνεται από τη σχέση :

$$S = \frac{\Delta V}{A \Delta h}$$

ΔV = ο όγκος του νερού που απελευθερώνεται ή προστίθεται

A = οριζόντια επιφάνεια

Δh = υδραυλικό φορτίο [Καρατζάς, 2003]

Ο συντελεστής αποθηκευτικότητας είναι καθαρός αριθμός και στους ελεύθερους υδροφορείς παίρνει τιμές που κυμαίνονται από 1% - 30%, ενώ στους περιορισμένους 0.0001% - 0.5% [Βουδούρης, 2006].

1.4 Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας

- **Μεταφορά λόγω διαφοράς συγκεντρώσεων – Διάχυση**

Μια διαλυμένη ουσία στο νερό κινείται από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς μία άλλη χαμηλής συγκέντρωσης. Αυτό είναι γνωστό ως διάχυση. Διάχυση συμβαίνει όσο υπάρχει μεταβολή συγκέντρωσης ακόμη και αν το υγρό δεν κινείται. Η μάζα του υγρού που διαχέεται είναι ανάλογη της διαφοράς των συγκεντρώσεων και μπορεί να εκφραστεί από τον πρώτο νόμο του Fick :

$$F = -Dd \left(dC/dx \right)$$

Όπου

F= ροή μάζας της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου

Dd = σταθερά της διάχυσης (L^2/T)

C = η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (M/L^3)

dC/dx = μεταβολή της συγκέντρωσης (M/L^3)

το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η κίνηση γίνεται από περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προς περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης.

Για συστήματα όπου η συγκέντρωση αλλάζει με τον χρόνο, εφαρμόζεται ο δεύτερος νόμος του Fick :

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

Όπου $\frac{\partial C}{\partial t}$ η αλλαγή της συγκέντρωσης με τον χρόνο.

Σε πορώδη υλικά η διάχυση δεν μπορεί να προχωρήσει τόσο γρήγορα όσο το ύδωρ, επειδή τα ιόντα πρέπει να ακολουθήσουν μεγαλύτερες διαδρομές ταξιδεύοντας γύρω από τους πόρους. Για να εξηγηθεί αυτό χρησιμοποιείται η πραγματική σταθερά διάχυσης D^* (effective diffusion coefficient).

$$D^* = \omega D_d$$

Όπου ω είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την στροφική ή ελικοειδή κίνηση (στρεβλότητα, tortuosity) [Καρατζάς, 2003].

- **Συμμεταφορά (Transport by Advection)**

Διαλυμένες ουσίες μεταφέρονται με την ροή υπογείων υδάτων. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται συναγωγή. Η ποσότητα της ουσίας που μεταφέρεται είναι συνάρτηση της συγκέντρωσής της στα υπόγεια ύδατα και της ποσότητας του νερού της υπόγειας ροής.

Για μονοδιάστατη ροή σε μια κατά πλάτος τομή του πορώδους υλικού, η ποσότητα του νερού της υπόγειας ροής είναι ίση με την μέση γραμμική ταχύτητα πολλαπλασιασμένη με το ενεργό πορώδες. Μέση γραμμική ταχύτητα V_x (average linear velocity) είναι η τιμή της ροής (flux) του νερού σε κατά πλάτος τομή ενός πορώδους υλικού. Δεν είναι η μέση τιμή της ταχύτητας στην οποία τα μόρια του νερού κινούνται κατά μήκος των γραμμών ροής, η οποία είναι μεγαλύτερη από τη μέση γραμμική ταχύτητα που οφείλεται στη στρεβλότητα (Turtuosity).

Το ενεργό πορώδες (effective porosity) n_e , είναι το πορώδες δια μέσου του οποίου υφίσταται ροή. Νεκροί πόροι δεν περιλαμβάνονται στο ενεργό πορώδες.

$$V_x = \frac{K}{n_e} \frac{dh}{dl}$$

όπου

V_x = μέση γραμμική ταχύτητα (L/T)

K = υδραυλική αγωγιμότητα (L/T)

n_e = ενεργό πορώδες

$\frac{dh}{dl}$ = υδραυλική κλίση (L/L)

Η μονοδιάστατη ροή μάζας F_x , λόγω οριζόντιας μεταφοράς, είναι ίση με την ποσότητα του ύδατος που ρέει, πολλαπλασιασμένη με τη συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών και δίνεται από την εξίσωση

$$F_x = V_x n_e C$$

- **Διασπορά (Dispersion)**

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

- i. Η ταχύτητα του υγρού είναι μεγαλύτερη στο μέσο των πόρων απ'ότι κατά μήκος των πλευρών
- ii. Μερικά από τα μόρια του υγρού ταξιδεύουν στο πορώδες υλικό κατά μήκος μεγαλύτερων διαδρομών απ'ότι άλλα μόρια που εκτελούν την ίδια γραμμική απόσταση
- iii. Μερικοί πόροι είναι μεγαλύτεροι από τους άλλους και έτσι επιτρέπουν στο νερό να κινείται γρηγορότερα

Εξαιτίας των ουσιών που εισέρχονται και αναμιγνύονται στα μονοπάτια της ροής, το νερό δεν ταξιδεύει με την ίδια ταχύτητα. Αυτή η ανάμιξη ονομάζεται μηχανική διασπορά και έχει ως αποτέλεσμα τη διάλυση των ουσιών στη ροή. Η ανάμιξη που συμβαίνει κατά μήκος των διαδρομών της ροής, ονομάζεται διαμήκης διασπορά.

Ένα μέτωπο διαλυμένης ουσίας τείνει να απλώνεται σε διευθύνσεις κάθετα με την κατεύθυνση ροής, διότι στους πόρους τα μονοπάτια ροής αποκλίνουν. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εγκάρσια διασπορά [Καρατζάς, 2003].

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη της περιοχής των Οиноφύτων Βοιωτίας . Τα Οινόφυτα είναι κωμόπολη του νομού Βοιωτίας και δημοτική κοινότητα του Δήμου Τανάγρας. Βρίσκονται νοτιοανατολικά του νομού Βοιωτίας, στην κοιλάδα του Ασωπού ποταμού σε υψόμετρο 110 μέτρων. Η περιοχή Οινόφυτων-Σχηματαρίου-Τανάγρας αποτελεί τη μεγαλύτερη βιομηχανική συγκέντρωση στην περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας, η οποία έχει αναπτυχθεί σε έκταση 15000 στρεμμάτων, στα σύνορα του νομού Βοιωτίας με τον νομό Αττικής. Εκτιμάται ότι στην περιοχή είναι χωροθετημένες περίπου 200 μεταποιητικές μονάδες, οι περισσότερες από τις οποίες είναι μικρές. Οι μεγάλες μονάδες δραστηριοποιούνται κυρίως στους κλάδους της μεταλλουργίας, των μεταλλικών κατασκευών και της χημικής βιομηχανίας.

2.2 Γεωλογία

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που εμφανίζονται στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού διακρίνονται σε μη μεταμορφωμένους αλπικούς σχηματισμούς και μεταλπικές αποθέσεις. Οι αλπικοί σχηματισμοί είναι κυρίως ασβεστόλιθοι διάφορων ηλικιών, οφιόλιθοι και ραδιολαρίτες.

Ποταμοχερσαίες αποθέσεις Πλειστόκαινου (Pt): Τα πλειστοκαινικά ιζήματα της περιοχής Σχηματαρίου – Οινόφυτων χαρακτηρίζουν ένα παλαιό περιβάλλον ποταμοχερσαίας ιζηματογένεσης που εναλλασσόταν κατά περιόδους με εμφανίσεις πλημμυρικών φαινομένων, γεγονός που φαίνεται από τις ενστρώσεις άμμων και ερυθρών αργίλων.

Μάργες, άργιλοι, πηλοί, κροκάλες άμμοι : καλύπτουν πολύ μεγάλη έκταση στην ευρύτερη περιοχή Σχηματαρίου – Οινόφυτων, έχουν μεγάλο πάχος και ποικίλη λιθολογική σύσταση. Τα βαθύτερα μέλη των σχηματισμών αυτών αποτελούνται από πλακώδεις μάργες, αμμούχους πηλούς, λεπτά στρώματα αργίλων και πηλών υπόλευκου-τεφρόλευκου χρώματος. Μέσα στις αποθέσεις αυτές αναπτύχθηκαν κοιτάσματα λιγνιτών [Καλιστράτους, 2011].

Έχουν παρατηρηθεί πολλές περιοχές με υπερβασικά πετρώματα στη λεκάνη απορροής του Ασωπού, ειδικά στο ανατολικό τμήμα, κάτι που υποστηρίζει τη γηγενή προέλευση της ρύπανσης από χρώμιο στην περιοχή [Moraetis et al, 2012] [Dokou et al, 2015].

2.3 Γεωμορφολογία

Η γεωμορφολογική εικόνα της περιοχής είναι αποτέλεσμα της λιθολογικής σύστασης, της νεοτεκτονικής και της συνδυασμένης δράσης της διάβρωσης και της αποσάθρωσης. Το νότιο τμήμα της λεκάνης απορροής του Ασωπού ορίζεται από τις οροσειρές της Πάρνηθας και του Κιθαιρώνα. Το βόρειο τμήμα της λεκάνης χαρακτηρίζεται από χαμηλότερα υψόμετρα. Το ορεινό τμήμα της Πάρνηθας διαδέχεται η λεκάνη Οινοφύτων- Μαλακάσας, στην οποία παρατηρούνται μεμονωμένοι λόφοι των οποίων το ύψος κυμαίνεται από 150 έως 300 m.

2.4 Κλιματολογικά και βροχομετρικά στοιχεία

Στη νότια πλευρά του νομού Βοιωτίας, προς τον Κορινθιακό κόλπο, το κλίμα είναι μεσογειακό με ήπιο χειμώνα και δροσερό καλοκαίρι. Προχωρώντας προς το εσωτερικό, προς την εξεταζόμενη περιοχή, ο χειμώνας γίνεται δριμύτερος και το καλοκαίρι θερμότερο. Η υγρή περίοδος διαρκεί από το Νοέμβριο έως τον Απρίλιο, ενώ η ξηρή από το Μάιο έως τον Οκτώβριο. Παρακάτω παρατίθενται τα βροχομετρικά δεδομένα για τα έτη 2008-2013 από τον μετεωρολογικό σταθμό της Τανάγρας. Θεωρούμε ότι το 30% της συνολικής βροχόπτωσης διηθείται (Πίνακας 1).

Πίνακας 1 Βροχομετρικά στοιχεία περιοχής Οινοφύτων, Μετεωρολογικός Σταθμός Τανάγρας

ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΒΡΟΧΟΠΤΩΣΗ		ΔΙΗΘΟΥΜΕΝΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ	
	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ- ΑΠΡΙΛΙΟΣ (mm/d)	ΜΑΪΟΣ- ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ (mm/d)	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ- ΑΠΡΙΛΙΟΣ (m/d)	ΜΑΪΟΣ- ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ (m/d)
2008-2009	2,12	0,9906	0,0006	0,0003
2009-2010	2,7239	0,7828	0,0008	0,0002
2010-2011	2,1978	0,6052	0,0007	0,0002
2011-2012	2,3323	0,6052	0,0007	0,0002
2012-2013	2,3323	0,6052	0,0007	0,0002

2.5 Βιομηχανικές εγκαταστάσεις

Οι πρώτες εγκαταστάσεις της Βιομηχανικής Ζώνης της περιοχής, δημιουργήθηκαν κατά τη δεκαετία του 1950. Ωστόσο, η βιομηχανική περιοχή Οινοφύτων-Σχηματαρίου δεν δημιουργήθηκε στη βάση ενός σχεδίου δημιουργίας οργανωμένης βιομηχανικής περιοχής με κατάλληλες υποδομές. Κομβικό σημείο για την στρεβλή εκρηκτική ανάπτυξή της αποτελεί η θέσπιση του Π.Δ. 84/84, που απαγόρευε την ίδρυση και έβαζε ισχυρούς περιορισμούς στην επέκταση και τον εκσυγχρονισμό υφιστάμενων βιομηχανιών στην Αττική. Οι ισχυρές απαγορεύσεις στην Αττική και τα υφιστάμενα αναπτυξιακά κίνητρα εκτός Αττικής, ώθησαν πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες στην περιοχή αυτή, που βρίσκεται σε μικρή απόσταση από την Αθήνα και το λιμάνι του Πειραιά και σε άμεση γειτνίαση με τον κεντρικό οδικό άξονα της χώρας. Η έλλειψη υποδομών επισκιάστηκε από τα παραπάνω ισχυρά κίνητρα. Η ανάπτυξη της βιομηχανικής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή του ποταμού Ασωπού είχε ως συνέπεια την δημιουργία ρυπογόνων εστιών, μη καταγεγραμμένων, και την παραγωγή σημαντικού ρυπαντικού φορτίου που διοχετευόταν στους φυσικούς αποδέκτες της περιοχής, δηλαδή τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, τα επιφανειακά ύδατα και τελικά την πλησιέστερη θαλάσσια περιοχή μεταξύ Αυλίδας και Ωρωπού, μέσω γεωτρήσεων και φρεάτων.

Μέχρι σήμερα δεν εφαρμόστηκε ένα οργανωμένο σχέδιο για την δημιουργία των απαραίτητων υποδομών, που είναι αναγκαίες τόσο για την οικονομική λειτουργία των μονάδων, αλλά κυρίως για την προστασία του περιβάλλοντος, όπως η κατασκευή οδικού δικτύου, η χωροταξική οργάνωση της περιοχής, η κατασκευή αποχετευτικού δικτύου, η κατασκευή μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων και συστημάτων παρακολούθησης των περιβαλλοντικών παραμέτρων της περιοχής. Οι εκπρόσωποι των βιομηχανικών μονάδων παραδέχονται ότι δεν είναι βιώσιμο το μοντέλο ανάπτυξης στη βιομηχανική περιοχή Οινοφύτων, καθώς δεν υπάρχουν οι υποδομές για να λειτουργήσουν σωστά οι επιχειρήσεις. Στην ευρύτερη περιοχή Οινοφύτων-Σχηματαρίου δραστηριοποιούνται σήμερα περίπου 700 μονάδες του μεταποιητικού κλάδου. Στις 151 από αυτές, από την παραγωγική διαδικασία δημιουργούνται υγρά απόβλητα τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες και ιδιαίτερα εξασθενές χρώμιο (Πίνακας 2). Το εξασθενές χρώμιο προκύπτει από την κατεργασία μεταλλικών επιφανειών, κυρίως αλουμινίου. Μερικά βαφεία – φινιριστήρια, που επίσης δραστηριοποιούνται στην περιοχή, δεν ενοχοποιούνται πλέον για την απόρριψη αποβλήτων με εξασθενές χρώμιο, αφού οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούν σήμερα δεν περιέχουν το στοιχείο αυτό.

Σήμερα, η περιοχή ελέγχεται για την παράνομη απόρριψη υγρών αποβλήτων στα επιφανειακά νερά, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα την σχετική καθαρότητα των επιφανειακών υδάτων του Ασωπού ποταμού. Όμως, η ρύπανση των υπογείων υδάτων στην περιοχή συνεχίζεται, αφού από μετρήσεις σε γεωτρήσεις προκύπτουν κατά περιόδους πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Επίσης, η ανίχνευση χρωμίου ακόμα και σε περιοχές απομακρυσμένες από τις πηγές ρύπανσης και μάλιστα στα ανάντη του ποταμού αποτελούν σοβαρή ένδειξη ότι υγρά απόβλητα μεταφέρονται σε απομακρυσμένα σημεία ή σε ΧΑΔΑ, που υπάρχουν στην περιοχή, για να αποθεθούν. Σε κάποιες περιπτώσεις έχει αναφερθεί ότι βυτιοφόρα ρίχνουν απευθείας στον Ασωπό επικίνδυνα στερεά και υγρά απόβλητα από τις

βιομηχανίες της περιοχής των Οινοφύτων για να γλιτώσουν το κόστος της μεταφοράς τους σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού [ΤΕΕ, 2009].

Πίνακας 2 Βιομηχανική δραστηριότητα περιοχής [Τέττας, 2012]

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΟΝΑΔΩΝ
ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΗΡΙΚΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ	10
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΕΚΔΟΣΕΩΝ, ΕΚΤΥΠΩΣΕΩΝ, ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΡΟΕΓΓΕΓΡΑΜΜΕΝΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΓΓΡΑΦΗΣ ΗΧΟΥ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΑΣ	2
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΕΥΛΟΥ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΕΥΛΟ ΚΑΙ ΦΕΛΛΟ (ΕΚΤΟΣ ΕΠΙΠΛΩΝ)	1
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΛΩΣΤΟΫΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	3
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΠΙΠΛΩΝ	2
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	1
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	18
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	5
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΩΛΗΝΩΝ	3
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥΒΛΩΝ, ΠΛΑΚΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΛΟΙΠΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	1
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΧΑΛΥΒΔΙΝΩΝ ΣΩΛΗΝΩΝ, ΑΓΩΓΩΝ, ΚΟΙΛΩΝ ΜΕ ΚΑΘΟΡΙΣΜΕΝΗ ΜΟΡΦΗ ΚΑΙ ΣΥΝΑΦΩΝ ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΩΝ	2
ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΕΨΗ ΔΕΡΜΑΤΟΣ	2
ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΕΨΗ ΔΕΡΜΑΤΟΣ, ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΒΑΦΗ ΓΟΥΝΑΡΙΚΩΝ	1
ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ	1
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	4
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	40
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΜΗ ΣΙΔΗΡΟΥΧΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	5
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	1
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΚΡΗΚΤΙΚΩΝ	1
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΖΩΤΟΥΧΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	2
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥ, ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΙ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ	1
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΤΟΜΕΙΣ	1
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	31
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ, ΒΕΡΝΙΚΙΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΜΟΙΩΝ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΩΝ, ΜΕΛΑΝΙΩΝ ΤΥΠΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ ΜΑΣΤΙΧΩΝ	2
ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΝΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΥΦΑΝΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ	1
ΦΙΝΙΡΙΣΜΑ ΚΛΩΣΤΟΫΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	1
ΦΙΝΙΡΙΣΜΑ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	1
ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	3
ΣΥΝΟΛΟ	151

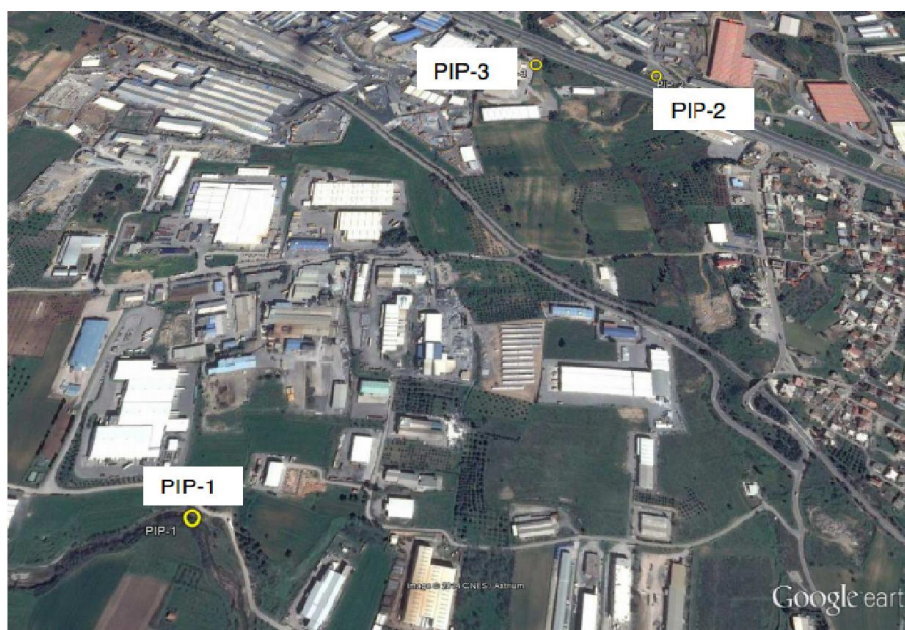
2.6 Υφιστάμενη κατάσταση ρύπανσης

Η υπόθεση της ρύπανσης του Ασωπού ποταμού ξεκίνησε πριν από περίπου σαράντα χρόνια, όταν με Προεδρικό Διάταγμα του 1969, επετράπη η εγκατάσταση βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή των Οиноφύτων. Η απόφαση αυτή δεν καθόριζε τον τρόπο λειτουργίας τους, ούτε έθετε όρια στις βιομηχανικές δραστηριότητες. Το 1979 με Διανομαρχιακή Απόφαση, επετράπη η ρίψη αποβλήτων στον Ασωπό με την προϋπόθεση να ελέγχονται για τις ποσότητες χρωμίου που περιέχουν. Μόλις το Νοέμβριο του 2004 ανιχνεύθηκαν για πρώτη φορά υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό. Από τον Ιανουάριο του 2007, με πρωτοβουλία του Δήμου Οиноφύτων, άρχισαν συστηματικές αναλύσεις και παρακολούθηση των νερών.

Μικρό χρονικό της ρύπανσης του Ασωπού ποταμού:

- 1969 : ένα κομμάτι του Ασωπού χαρακτηρίζεται αποδέκτης βιομηχανικών αποβλήτων
- 1979 : το σύνολο του ποταμού χαρακτηρίζεται αγωγός λυμάτων των βιομηχανιών που εδρεύουν στις γύρω περιοχές, ενώ την ίδια εποχή αγνοείται οδηγία της ΕΟΚ για τη διατήρηση των άγριων πτηνών.
- 1982 : στο Χαλκούτσι, το σημείο όπου εκβάλλει ο Ασωπός εμφανίζονται νεκρά ψάρια.
- 1996 : το ΥΠΕΧΩΔΕ αναθέτει στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο την εκπόνηση μελέτης για τη διάσωση του Ασωπού. Η μελέτη προβλέπει τη δημιουργία κοινού αγωγού που θα δεχόταν τα λύματα και θα τα οδηγούσε σε κεντρική μονάδα επεξεργασίας στην Αυλώνα. Όσα προβλέπονταν από τη μελέτη δεν υλοποιήθηκαν ποτέ.
- 2000 : μετά τα απογοητευτικά αποτελέσματα των αναλύσεων νερού, ο Δήμος Οиноφύτων ενημερώνει την ΕΥΔΑΠ για την επείγουσα ανάγκη υδροδότησης του Δήμου.
- 2007 : αποτελέσματα μετρήσεων δείχνουν ότι το χρώμιο ξεπερνά τα όρια και ρυπαίνει πλέον και το πόσιμο νερό της περιοχής των Οиноφύτων. Αρχίζουν οι συζητήσεις για την εξυγίανση του Ασωπού καθώς και για την υδροδότηση όλων των δήμων της περιοχής από την ΕΥΔΑΠ.

Σύμφωνα με στελέχη της Διεύθυνσης Ανάπτυξης Π.Ε. Βοιωτίας και της ΕΥΕΠ του ΥΠΕΚΑ, η πρώτη ένδειξη ύπαρξης υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) στο υπόγειο νερό της περιοχής, ήταν οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις που εντοπίστηκαν σε αγωγό που διέρχεται από την περιοχή μελέτης και εκβάλλει νοτιότερα στον Ασωπό ποταμό. Αν και ο συγκεκριμένος αγωγός (PIP-1)(Εικόνα 4) αποτελεί κατά κύριο λόγο αγωγό όμβριων υδάτων, η έλλειψη χαρτογράφησης της διέλευσής του και η πλήρης απουσία δεδομένων που σχετίζονται με τις βιομηχανίες που τον χρησιμοποιούν, δεν επέτρεψε την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για την πηγή του Cr(VI) που μετράται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στο νερό του PIP-1. Για το λόγο αυτό διανοίχθηκαν σκάμματα ανάντη του αγωγού, εντός βιομηχανίας τροφίμων και ποτών (Εικόνα 5).

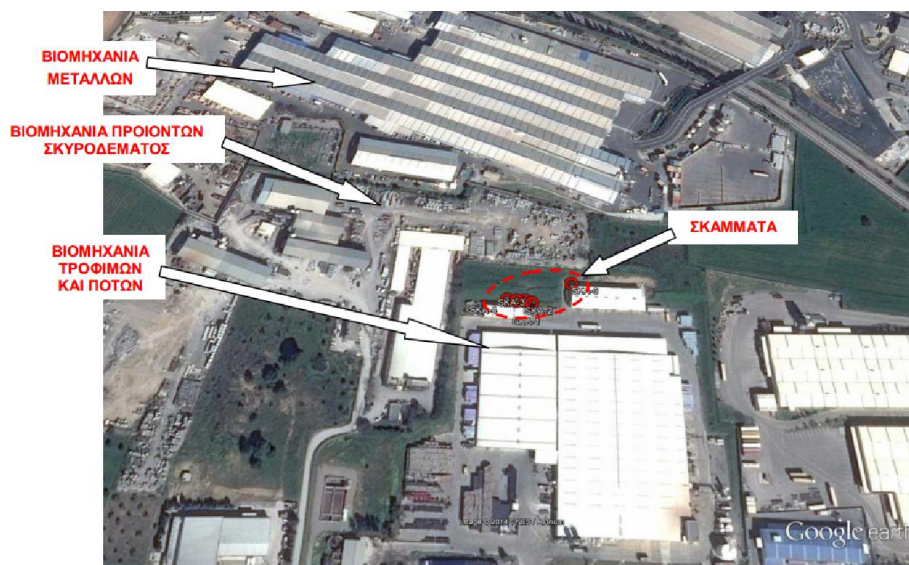


Εικόνα 4 Θέση αγωγών ομβρίων [Δερματάς και Μαμάης, 2014]



Εικόνα 5 Σκάμμα άναντη ΡΙΡ-1 [Δερματάς και Μαμάης, 2014]

Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του χρωμίου στην περιοχή που ανοίχθηκαν τα σκάμματα, δεν συμφωνεί με την παραγωγική διαδικασία των βιομηχανιών που τα περιβάλλουν (Εικόνα 6).



Εικόνα 6 Θέση βιομηχανιών και σκαμμάτων [Δερματάς και Μαμάης, 2014]

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε πέντε υφιστάμενες βιομηχανικές γεωτρήσεις και τρεις αγωγούς αποχέτευσης επεξεργασμένων αποβλήτων και όμβριων υδάτων που βρίσκονται στην περιοχή των Οиноφύτων, ώστε να συγκεντρωθούν περαιτέρω

δεδομένα για την ποιότητα του υπόγειου νερού της περιοχής. Στη συνέχεια, διανοίχθηκαν από το LIFE+CHARM έξι νέες διερευνητικές γεωτρήσεις κατάλληλου βάθους, προκειμένου να είναι λεπτομερής η διερεύνηση του φαινομένου ρύπανσης στην περιοχή [Δερματάς και Μαμάης, 2014].

Στην περιοχή μελέτης παρατηρούνται οι παρακάτω περιοχές ρύπανσης :

- Σημειακές πηγές ρύπανσης

Αυτές οφείλονται κυρίως στην ανεξέλεγκτη διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων, αλλά και αστικών λυμάτων, σε επιφανειακούς και υπόγειους αποδέκτες. Σημειώνεται ότι η κύρια πηγή ρύπανσης των υπογείων υδάτων της ευρύτερης του Ασωπού περιοχής θεωρείται η βιομηχανική δραστηριότητα, που αναπτύχθηκε στην περιοχή Οινοφύτων-Σχηματαρίου από τη δεκαετία του 1960, άναρχα και χωρίς παραγωγικές υποδομές και υποδομές προστασίας του περιβάλλοντος.

- Φυσικές πηγές ρύπανσης

Εκτός από τις σημειακές και τις διάχυτες πηγές ρύπανσης από τις βιομηχανικές, αστικές και αγροτικές δραστηριότητες, η μελέτη του ΙΓΜΕ [Γιαννουλόπουλος, 2008] επιβεβαίωσε ότι υπάρχουν φυσικές πηγές ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή μελέτης (σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και οφιόλιθοι), οι οποίες περιορίζονται εκτός της στενής περιοχής της λεκάνης του Ασωπού, νότια στην ορεινή περιοχή της Πάρνηθας και βόρεια στην περιοχή του όρους Κτυπός [ΤΕΕ, 2009].

Στο ίδιο συμπέρασμα έχουν καταλήξει και άλλοι μελετητές για την περιοχή του Ωρωπού [Moreatis et al., 2012] [Dokou et al, 2015].

3. ΧΡΩΜΙΟ

3.1 Εισαγωγή

Το 1797 ο γάλλος χημικός Nicholas-Louis Vauquelin υπέθεσε ότι το χρώμιο είναι ένα ανεξάρτητο στοιχείο. Είχε απομονώσει το οξείδιο του στοιχείου, από ένα σιδηρικό πέτρωμα γνωστό ως κροκοΐτη (PbCrO_4). Το 1798 ο Vauquelin απομόνωσε επιτυχώς μεταλλικό χρώμιο, θερμαίνοντας χρωμικό οξύ (Cr_2O_3) με κάρβουνο. Το χρώμιο έχει υψηλό σημείο τήξης στους 1857°C και σημείο βρασμού στους 2672°C , ενώ έχει αριθμούς οξείδωσης από -2 έως το +6, με την πιο σταθερή του μορφή να εμφανίζεται στο +3 [IETEG, 2004].

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100 ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 $\mu\text{g/L}$, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 $\mu\text{g/L}$. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μικρότερες από $0.1 \mu\text{g/m}^3$. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 $\mu\text{g/kg}$. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 $\mu\text{g/kg}$). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0.19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι για αυτά απαραίτητο ιχνοστοιχείο [INCHEM, 1988].

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III) . Το εξαθενές χρώμιο, Cr(VI) , που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενές (προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI) . Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III) , όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς [INCHEM 1998, IPCS WHO, 1988].

3.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Το χρώμιο συναντάται στη φύση σε τρεις σταθερές μορφές: ως μεταλλικό χρώμιο, τρισθενές χρώμιο και εξασθενές χρώμιο. Είναι μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 24 στον περιοδικό πίνακα, ενώ συναντάται ευρέως στο ορυκτό χρωμίτης από το οποίο ανακτάται με τη διεργασία του εξευγενισμού. Το μεταλλικό χρώμιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό σε χημική προσβολή (διάβρωση και οξείδωση), γεγονός που εξηγεί και τη χρήση του ως επικάλυψη (επιχρωμίωση). Το χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως ως τρισθενές, με κυριότερο ορυκτό τον **χρωμίτη** $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Εικόνα 7), που αποτελεί το βασικό μετάλλευμα χρωμίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο **κροκοϊτης**, με χημικό τύπο PbCrO_4 (χρωμικός μόλυβδος)(Εικόνα 8).

Το τρισθενές χρώμιο είναι η μορφή που συναντάται ευρύτερα στο περιβάλλον. Είναι σταθερότερη μορφή από τις άλλες δύο, και είναι απαραίτητη για την ανθρώπινη υγεία γιατί συμβάλει μαζί με την ινσουλίνη στη διατήρηση των κατάλληλων επιπέδων σακχάρου στο αίμα. Το εξασθενές χρώμιο είναι η σημαντικότερη εμπορική μορφή λόγω των χημικών ιδιοτήτων, προκαλώντας όμως άμεσες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία [Θωμαΐδης κ.α., 2007].



Εικόνα 7 Δείγμα χρωμίτη, $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$, [Θωμαΐδης κ.α., 2007]



Εικόνα 8 Δείγμα κροκοϊτη, PbCrO_4 , [Θωμαΐδης κ.α., 2007]

3.3 Χρήσεις και έκθεση

Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο εξασθενές χρώμιο από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό, ενώ ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή.

Το στοιχειακό χρώμιο, $\text{Cr}(0)$, βρίσκεται σπάνια στη φύση. Παράγεται από το ορυκτό χρωμίτη. Το χρώμιο μπορεί να προκύψει σε οποιαδήποτε κατάσταση οξείδωσης από -2 έως +6. Οι πιο συχνές μορφές είναι οι $\text{Cr}(0)$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{VI})$. Το στοιχειακό χρώμιο χρησιμοποιείται

κυρίως στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα και άλλων κραμάτων. Το τρισθενές χρώμιο είναι η πιο κοινή μορφή και αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό της ανθρώπινης διατροφής, ενισχύοντας τη δράση της ινσουλίνης στο σώμα ώστε ο οργανισμός να μπορεί να χρησιμοποιεί σάκχαρα. Ακόμη το τρισθενές χρώμιο χρησιμοποιείται ως επένδυση τούβλων για υψηλές θερμοκρασίες.

Το εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται για τη βελτιστοποίηση επιφάνειας μετάλλων, την παραγωγή χημικών χρωμίου, τις χρωστικές ουσίες για τις υφάνσιμες ύλες, τη βυρσοδεψία και ορισμένα συντηρητικά ξύλου (χρωμιωμένος αρσενικός χαλκός). Χρησιμοποιείται στους πύργους ψύξης των εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για την αποφυγή της διάβρωσης στους σωλήνες ψύξης.

Χρώμιο ελευθερώνεται όταν αποτεφρώνονται απορρίμματα και όταν διατίθεται η ιλύς και τα απόβλητα λυμάτων από τις διεργασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης και εξευγενισμού του ορυκτού χρωμίτη. Τα στερεά απόβλητα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο αποτελούν κίνδυνο όταν απορρίπτονται στις περιοχές υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, καθώς η συγκεκριμένη μορφή χρωμίου είναι ιδιαίτερα ευκίνητη στα υπόγεια νερά [Agency for toxic substances and disease registry-U.S. Health Service, 1988].

3.4 Πηγές ρύπανσης εδάφους και υπόγειου νερού από χρώμιο

Οι διάφορες μορφές του χρωμίου στο περιβάλλον, είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με διάφορες διεργασίες μεταφοράς. Οι πιο σημαντικές είναι : κατακρήμνιση-διάλυση, ρόφηση εκρόφηση και οξειδοαναγωγή.

Όπως έχει προαναφερθεί, η ρύπανση από χρώμιο οφείλεται κυρίως στη χρήση του μετάλλου σε βιομηχανικές διεργασίες αλλά και στην φυσική παρουσία του σε υπερβασικά πετρώματα όπως ο σερπεντινίτης. Συγκριτικά με τα αποτελέσματα της ρύπανσης του εδάφους και του υπογείου νερού από βιομηχανικές διεργασίες, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου που οφείλεται σε γηγενείς παράγοντες, είναι σχετικά χαμηλές. Ωστόσο υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου χρωμίου γηγενούς προέλευσης έχουν παρατηρηθεί και συνδέονται με τα ιδιαίτερα διαλυτά, χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}) [IETEG, 2004].

Το χρώμιο που προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, απελευθερώνεται στο έδαφος και τις αποθέσεις, έμμεσα με ατμοσφαιρική εναπόθεση, αλλά πιο συχνά με την εναπόθεση υγρών ή στερεών αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο σε διάφορες μορφές, όπως χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}), λάσπη σιδηροχρωμίου ή απόβλητα επιχρωμίωσης. Τέτοια απόβλητα, μπορεί να περιέχουν διάφορους συνδυασμούς Cr(III) και Cr(VI) σε διάφορες διαλυτότητες. Η παρουσία, μορφή και συγκέντρωση του χρωμίου σε απόβλητα, εξαρτάται από τις ενώσεις

που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική διεργασία, το pH, και την παρουσία άλλων οργανικών και ανόργανων αποβλήτων επεξεργασίας.

Οι φυσικές αποθέσεις χρωμίου, σχετίζονται με μαγνήσιο και νικέλιο σε υπερβασικά πετρώματα. Σχεδόν όλες οι αποθέσεις χρωμίου δημιουργούνται μέσω μαγματικών διαχωρισμών σε υπερβασικά πετρώματα. Κατά τη διάρκεια που το μάγμα κρυσώνει, ο χρωμίτης δημιουργείται είτε ως πρώτη καθίζηση κρυστάλλων είτε ως βαρυτική συσσώρευση υγρού. Η συγκέντρωση του χρωμίου εξαρτάται από την σύνθεση του αρχικού πετρώματος. Ο γρανίτης, τα ανθρακικά και τα αμμώδη ιζήματα παρουσιάζουν την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε χρώμιο, ενώ οι σχιστόλιθοι εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Συνεπώς, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου που προκύπτει φυσικά διαφέρουν [IETEG, 2004].

Στο υπόγειο νερό και το έδαφος, το χρώμιο υπάρχει σε δύο κυρίως καταστάσεις οξείδωσης : το εξασθενές Cr(VI) και το τρισθενές Cr(III). Αυτές οι δύο διαφορετικές μορφές του χρωμίου, παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες ως προς το φορτίο, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, την ικανότητα μετακίνησης, τη χημική και βιοχημική συμπεριφορά, τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητα. Το Cr(III) θεωρείται ιχνοστοιχείο βασικό για τη σωστή λειτουργία των ζωντανών οργανισμών, ενώ το Cr(VI) προκαλεί τοξικές βλάβες σε βιολογικά συστήματα. Ακόμη, οι ενώσεις του Cr(VI) είναι περισσότερο διαλυτές και εμφανίζουν μεγαλύτερη κινητικότητα από τις ενώσεις του Cr(III). Σε οξειδωτικό περιβάλλον κυριαρχεί το τοξικό και ιδιαίτερα κινητικό Cr(VI), ενώ σε αναγωγικές συνθήκες επικρατεί το λιγότερο τοξικό και σταθερό Cr(III). Για τους παραπάνω λόγους, είναι ουσιαστικό να διαχωρίζονται αυτές οι μορφές χρωμίου.

Παρόλο που σε κανονικές συνθήκες ενεργού οξύτητας και ηλεκτρικής αγωγιμότητας το τρισθενές χρώμιο διαλύεται ελάχιστα στο νερό, το εξασθενές είναι ιδιαίτερα διαλυτό. Τα διαλύματα Cr(VI) είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα κάτω από όξινες συνθήκες, αλλά λιγότερο οξειδωτικά υπό βασικές συνθήκες. Το Cr(VI) μπορεί να υπάρξει ως χρωμικό ιόν (CrO_4^{2-}), ως διχρωμικό ιόν ($Cr_2O_7^{2-}$) είτε ως χρωμικά ιόντα υδρογόνου ($HCrO_4^-$). Το ποια μορφή επικρατεί σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, εξαρτάται από ορισμένες συνθήκες όπως η ενεργός οξύτητα (pH), η ηλεκτρική αγωγιμότητα (Eh) και η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου.

Για $pH > 6.5$, το CrO_4^{2-} υπερισχύει ενώ για $pH < 6.5$ και μικρές συγκεντρώσεις υπερισχύουν τα $HCrO_4^-$. Ωστόσο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0.001 mol/L, τα ιόντα μετατρέπονται σε $Cr_2O_7^{2-}$, το οποίο γίνεται η επικρατούσα ένωση για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0.03 mol/L.

- **Οξείδωση Cr(III) σε Cr(VI)**

Το χρώμιο στο περιβάλλον μεταβάλλεται από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, οι οποίες αλλάζουν τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες.

Στο περιβάλλον υπάρχουν πολλές πηγές οξυγόνου για την οξείδωση του χρωμίου, όπως διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Το διοξείδιο του

μαγγανίου εμφανίζεται υπεύθυνο για το μεγαλύτερο ποσοστό οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές σε υδάτινο περιβάλλον. Τα οξείδια του μαγγανίου βρίσκονται στο υπέδαφος ως επιστρώσεις σιτηρών ή ως αποθέσεις σε ρωγμές. Οι μηχανισμοί για την αντίδραση με διοξείδιο του μαγγανίου, αποτελούν μια ιδιαίτερα πολύπλοκη διεργασία. Ο ρυθμός οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου εξαρτάται από το ποσό και την επιφάνεια των οξειδίων του μαγγανίου [IETEG, 2004].

- **Αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III)**

Το Cr(VI) είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό και μπορεί να μειωθεί παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Οι κύριοι παράγοντες σε αυτή τη μείωση σε Cr(III) είναι ο διαλυμένος δισθενής σίδηρος (Fe(II)), ορυκτά με δισθενή σίδηρο και οργανική ύλη.

Ιόντα δισθενούς σιδήρου μπορούν να προκύψουν από τις αποθέσεις ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων αλλά και από την αποσάθρωση ορυκτών που περιέχουν δισθενή σίδηρο.

Κάτω από ουδέτερες έως αλκαλικές συνθήκες pH, ο δισθενής σίδηρος (Fe(II)) ελέγχει τη μείωση του Cr(VI) σε φυσικά αναερόβια συστήματα, ενώ σε όξινο pH άλλα αναγωγικά μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικά [IETEG, 2004].

- **Ρόφηση Cr(VI)**

Η ρόφηση των ιόντων του χρωμίου, εξαρτάται από το pH. Σε αραιές συγκεντρώσεις, η ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται όσο το pH μειώνεται, ανεξαρτήτως του ροφητή. Αυτό σημαίνει ότι ρόφηση του Cr(VI) ευνοείται σε ροφητές που είναι θετικά φορτισμένοι σε ουδέτερο pH. Η ρόφηση του Cr(VI) σε υπόγειους υδροφορείς από πηλώδη εδάφη είναι μεσαίου μεγέθους, ενώ μειώνεται χαρακτηριστικά με την αύξηση του pH, λόγω της μείωσης του θετικού φορτίου της επιφάνειας του απορροφητικού μέσου [IETEG, 2004].

3.5 Επιπτώσεις στην υγεία

Το μέταλλο χρώμιο είναι βιολογικά αδρανές και δεν έχει αναφερθεί κάποια επίπτωση. Το τρισθενές χρώμιο είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία ενώ όλες οι τυπικές εκθέσεις θεωρούνται ότι είναι ασφαλείς. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των επιπτώσεων του χρωμίου. Οι επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσει η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο εξαρτάται από τη διάρκεια και την συγκέντρωση της ένωσης.

Βάση της χρονικής διάρκειας της έκθεσης ενός οργανισμού σε μια επικίνδυνη ουσία έχουν αναγνωριστεί τρία είδη τοξικότητας:

- **Οξεία τοξικότητα(acute toxicity):** αναφέρεται σε σύντομη διάρκεια έκθεσης(<5% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού)
- **Υποχρόνια τοξικότητα(sub chronic toxicity):**αναφέρεται σε σχετικά μεγάλη διάρκεια έκθεσης (5-20% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού)
- **Χρόνια τοξικότητα(chronic toxicity):** αναφέρεται σε διάρκεια έκθεσης μεγαλύτερη του 20% της συνολικής διάρκειας ζωής του εκτιθέμενου οργανισμού[Γιδαράκος, 2006].

Οξεία τοξικότητα συμβαίνει συνήθως μέσω κατάποσης και μπορεί να προκαλέσει:

- Έντονο γαστροεντερικό ερεθισμό
- Ναυτία
- Εμετό
- Ζάλη
- Τοξική νεφρίτιδα
- Νεφρική ανεπάρκεια
- Οξεία πολλαπλή ανεπάρκεια οργάνων
- Κώμα
- Θάνατο

Η **χρόνια τοξικότητα** οφείλεται κυρίως στην εισπνοή και την δερματική επαφή και προκαλεί:

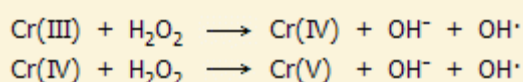
- Καρκίνο των πνευμόνων
- Απόφραξη της αναπνευστικής οδού
- Βρογχίτιδα
- Ρινίτιδα
- Εκζεματική δερματίτιδα
- Οίδημα
- Κερατίτιδα [Agency for toxic substances and disease registry-U.S. Health Service, 2012]

Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ, τοποθετεί το εξασθενές χρώμιο στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογένεση τους ισχύ και το ταξινομεί στην ομάδα A, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν στοιχεία που αποδεικνύουν ότι προκαλεί καρκίνο στους ανθρώπους. Τα περιστατικά που έχουν καταγραφεί σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου στις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Μεγάλη Βρετανία, την πρώην Δυτική Γερμανία και την Ιαπωνία αποδεικνύουν ότι υπάρχει σαφής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων. Εργαστηριακά πειράματα επιβεβαιώνουν περαιτέρω ότι οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στο γενετικό υλικό. Άλλες μελέτες σε πειραματόζωα δείχνουν ότι αυτή η μορφή χρωμίου μπορεί να προκαλέσει εμβρυϊκές δυσμορφίες και προβλήματα αναπαραγωγής [Agency for toxic substances and disease registry-U.S. Health Service, 1988].

3.6 Χρώμιο και μηχανισμοί καρκινογένεσης

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με αναγωγικές ουσίες και ανάγεται σε Cr(III).

Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)- DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών- DNA.



Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο

επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου OH^-), δηλαδή δημιουργούν δραστικά οξυγονούχα σωματίδια, τα ROS(Reactive Oxygen Species). Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H_2O_2 μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH^- με αντιδράσεις τύπου αντίδρασης Fenton [Stasinakis et al, 1988].

3.7 Μέθοδοι απορρύπανσης

Για τη μείωση των συνολικών συγκεντρώσεων του χρωμίου, χρησιμοποιούνται πολλές προσεγγίσεις. Απλές τεχνολογίες απομάκρυνσης περιλαμβάνουν καθιερωμένες μεθόδους όπως εκσκαφή και απόθεση του εδάφους ή άντληση και επεξεργασία του υπόγειου νερού. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του εδάφους πριν την απόθεσή του και η απομάκρυνση του υπογείου νερού πρέπει να ακολουθείται από ex-situ τεχνικές επεξεργασίας. Άλλες τεχνολογίες επικεντρώνονται στην αποτροπή της διασποράς της ρύπανσης σε μεγαλύτερη έκταση. Αυτές οι τεχνολογίες περιορισμού περιλαμβάνουν σταθεροποίηση ή στερεοποίηση, βιοσταθεροποίηση, φυτοεξυγίανση, κατακρήμνιση και υαλοποίηση του εδάφους. Τοίχοι βιοαποδόμησης ιλύος (slurry walls) και άλλα φυσικά εμπόδια χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό του υπογείου νερού.

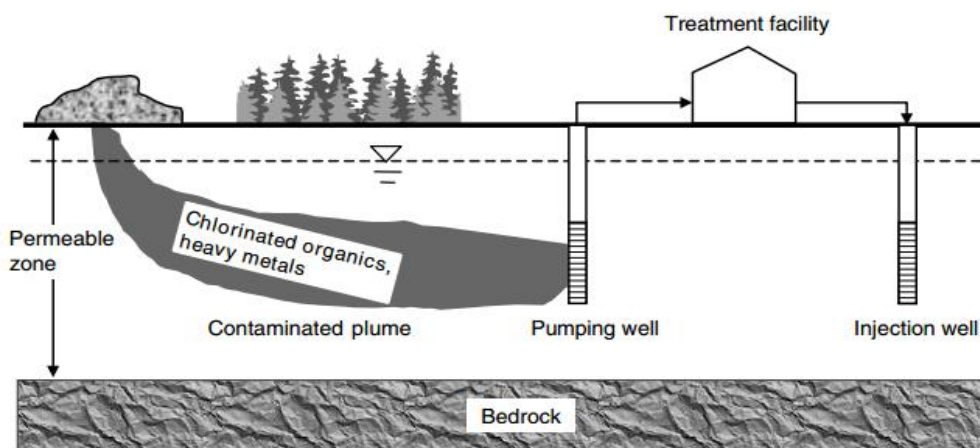
- **Τεχνική της άντλησης και επεξεργασίας (Pump & Treat systems)**

Τα συστήματα άντλησης και επεξεργασίας (Εικόνα 9) σχεδιάζονται με δύο τρόπους :

1. Ακινητοποίηση της ρυπασμένης ζώνης του υδροφόρου φορέα ώστε να μην υπάρξει περαιτέρω εξάπλωση των ρύπων
2. Απορρύπανση με απομάκρυνση του ρυπασμένου ύδατος από το υπέδαφος και στη συνέχεια επεξεργασία σε κατάλληλες μονάδες στην επιφάνεια.

Και οι δύο παραπάνω στόχοι επιτυγχάνονται με την χρήση πηγαδιών άντλησης. Η μόνη διαφορά είναι ότι εάν έχουμε σαν μοναδικό στόχο την ακινητοποίηση της ζώνης ρύπανσης, τότε το κόστος είναι πολύ λιγότερο διότι ο αριθμός των απαιτούμενων πηγαδιών άντλησης είναι μικρότερος [Καλογεράκης, 2013].

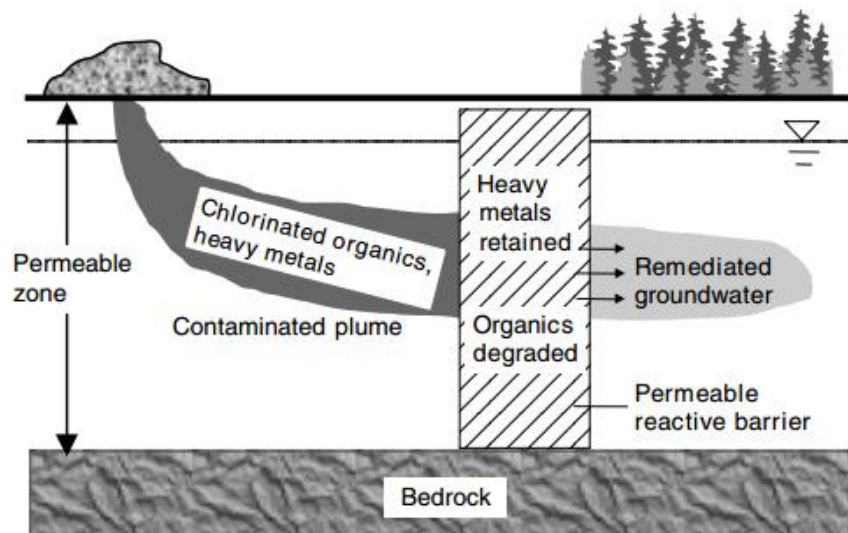
Ωστόσο, όταν η άντληση σταματά επειδή οι συγκεντρώσεις των ρύπων έχουν φθάσει σε χαμηλά επίπεδα, παρατηρείται συχνά ότι η συγκέντρωση των ρύπων αυξάνεται ξανά. Αυτό το φαινόμενο καλείται tailing and rebound [Simon et al, 2002].



Εικόνα 9 Τεχνική της άντλησης και επεξεργασίας [Simon et al, 2002]

- **Τεχνική Υπόγειων Αντιδρώντων Φραγμάτων (In situ Reactive Walls)**

1. *Ενεργή τάφρος υψηλής διαπερατότητας (Permeable reactive trench)*
Πρόκειται για το πιο απλό σχέδιο όπου ένα χαντάκι καλύπτει όλο το εύρος της ζώνης ρύπανσης. Το χαντάκι γεμίζεται με χαλίκια που έχουν μεγάλη διαπερατότητα και ο στόχος είναι να λειτουργεί σαν ένας αντιδραστήρας που επεξεργάζεται τους ρύπους όπως στο αντίστοιχο σύστημα επεξεργασίας σε ένα σύστημα άντλησης & επεξεργασίας (Εικόνα 10).

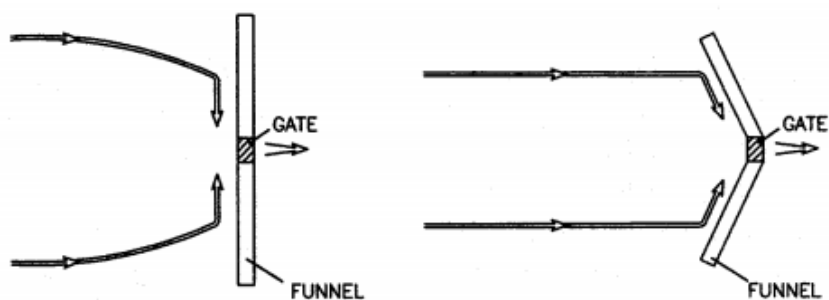


Εικόνα 10 Τεχνική Υπόγειων Αντιδρώντων Φραγμάτων [Simon et al, 2002]

2. Συστήματα συγκλίνων φραγμάτων & διόδου (Funnel and gate systems)

➤ Σύστημα με μία διόδο (Single gate system)

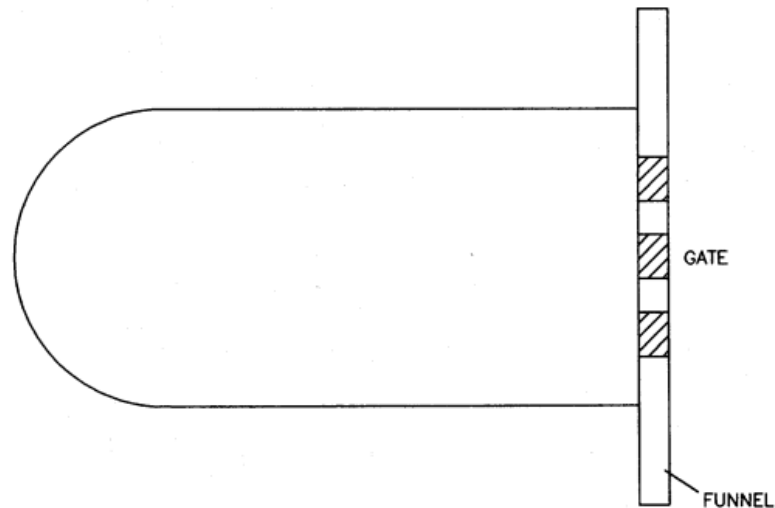
Είναι κατάλληλο για τις περιπτώσεις που έχουμε ένα στενό και επιμήκες πλούμιο (Εικόνα 11).



Εικόνα 11 Συστήματα συγκλίνων φραγμάτων με μια διόδο [Καλογεράκης, 2013]

➤ Σύστημα με πολλαπλές διόδους (Multiple gate system)

Αυτό το σύστημα είναι κατάλληλο για τις περιπτώσεις που ζώνη ρύπανσης έχει μεγάλο πλάτος (Εικόνα 12). Ο σχεδιασμός συστημάτων πολλαπλών διόδων γίνεται λαμβάνοντας υπόψη ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των διόδων, έχουμε καλύτερο έλεγχο της ροής, ενώ η μείωση του κόστους οδηγεί στον μικρότερο δυνατό αριθμό διόδων.



Εικόνα 12 Συστήματα συγκλίνων φραγμάτων με πολλαπλές διόδους [Καλογεράκης, 2013]

- **Χημική μείωση (Chemical reduction)**

Ο όρος αναφέρεται σε αβιοτικές in-situ ή ex-situ μείωση με δότη ηλεκτρονίων, όπως S, Fe(II), Fe. Η μέθοδος αυτή ακολουθεί μια διαδικασία δύο βημάτων σύμφωνα με την οποία εμφανίζονται διαδοχικά η αναγωγή και η κατακρήμνιση σε πολύ υψηλά όξινες και αλκαλικές συνθήκες συνθήκες pH, αντίστοιχα.

Στην ρυπασμένη από χρώμιο περιοχή του Ασωπού ποταμού, έχει χρησιμοποιηθεί η παρούσα μέθοδος με τη χρήση ρινισμάτων σιδήρου [Δημήτρουλα, 2009]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται μια στήλη ρινισμάτων σιδήρου, η οποία παρεμβάλλεται στη ροή του υπόγειου νερού. Το εξασθενές χρώμιο που υπάρχει στο νερό ανάγεται σε τρισθενές και καθιζάνει σε οξείδια που δημιουργούνται από τα ρινίσματα του σιδήρου. Ως αποτέλεσμα αυτού του φιλτραρίσματος, το νερό έχει κόκκινη απόχρωση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε και δεύτερο φίλτρο προκειμένου να καθαριστεί πλήρως. Παράλληλα, τα ρινίσματα σιδήρου θα μπορούσαν να αποτελέσουν ένα ομοιογενές μείγμα με τα εδάφη τα οποία περιέχουν χρώμιο προκειμένου οι ποσότητες χρωμίου να σταθεροποιηθούν στα εδάφη αυτά και να μην εκροφηθούν στα ύδατα τα οποία ξεπλένουν τις ρυπασμένες αυτές περιοχές [Παλαιογιάννη, 2010].

- **Μικροβιακή μείωση (Microbial reduction)**

Βασικό κριτήριο για την εφαρμογή της μεθόδου αποτελεί η επιδεκτικότητα του ρυπαντή στη βιοδιάσπαση από τους μικροοργανισμούς που ενδημούν ή εισάγονται στη θέση της ρύπανσης. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ως καταλύτες κατάλληλα ένζυμα που παράγουν οι ίδιοι. Η δράση των μικροοργανισμών εξαρτάται από το είδος και την πυκνότητα της μικροβιακής κοινότητας καθώς και τις συνθήκες που ευνοούν ή αναστέλλουν την ανάπτυξή τους (τοξικότητα, pH, θερμοκρασία κ.α.)

Οι μικροοργανισμοί που μπορούν να μειώσουν το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές, περιλαμβάνουν βακτήρια (*Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Escherichia*), άλγη και μύκητες. Επιπρόσθετα απαιτείται και η παρουσία εξωτερικού δότη ηλεκτρονίων όπως Fe, Mn [IETEG, 2004].

- **Φυτοεξυγίανση (Phytoremediation)**

Τα φυτά περιορίζουν το χρώμιο με το να το μετατρέπουν στο λιγότερο μεταφερόμενο τρισθενές χρώμιο, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την τοξικότητά του (Εικόνα 13). Επιπρόσθετα, η φυτοεξυγίανση μπορεί να αποτελέσει τεχνολογία απομάκρυνσης, εάν το χρώμιο απομονωθεί στον ιστό των φυτών, τα οποία στη συνέχεια συλλέγονται.

Η φυτοσυσσώρευση περιλαμβάνει την συλλογή του χρωμίου από το έδαφος στις ρίζες του φυτού, και τελικά στα υπέργεια μέρη του φυτού [IETEG, 2004].

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΦΥΤΟΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ



Εικόνα 13 Δεργασίες φυτοαπορρύπανσης [Καλογεράκης, 2013]

3.8 Νομοθεσία

Για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης η σημαντικότερη οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι η ντιρεκτίβα 98/83, η οποία έχει ως στόχο την προστασία της δημόσιας υγείας των καταναλωτών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η Ελληνική νομοθεσία εναρμονίστηκε με την Οδηγία το 2001 βάσει της υπ' αριθμ. Υ2/2600/2001, η οποία βρίσκεται σε ισχύ από τις 25-12-2003. Στην οδηγία περιλαμβάνεται το πόσιμο νερό ανεξάρτητα από το αν προέρχεται από δίκτυο διανομής, από βυτίο, φιάλες ή δοχεία, καθώς και το νερό που έχει υποστεί κατεργασία αποσκλήρυνσης, ενώ εξαιρούνται τα φυσικά μεταλλικά νερά και τα φαρμακευτικά ιδιοκατασκευάσματα. Στην οδηγία καθιερώνεται μία μόνο τιμή, καθώς και η κατάταξη των παραμέτρων σε τρεις επιμέρους κατηγορίες, μικροβιολογικές, χημικές και ενδεικτικές. Οι μικροβιολογικές και χημικές παράμετροι λαμβάνουν επιτακτικό χαρακτήρα, καθώς αποτελούν τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις

Στις ενδεικτικές παραμέτρους οι τιμές καθορίζονται για λόγους παρακολούθησης, ενώ τα κράτη μέλη έχουν την υποχρέωση να εξετάζουν κατά πόσον η μη τήρηση τους δημιουργεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Μία άλλη πολύ σημαντική παράμετρος της νέας οδηγίας είναι ότι απαγορεύει οποιαδήποτε παρέκκλιση για τις μικροβιολογικές παραμέτρους, ενώ για τις τοξικές παραμέτρους, για την εμφάνιση παρέκκλισης από τις επιτρεπόμενες μέγιστες συγκεντρώσεις θα πρέπει να διευκρινίζεται ο λόγος της παρέκκλισης, η συγκεκριμένη παράμετρος, η γεωγραφική περιοχή, η παροχή του νερού και ο θιγόμενος πληθυσμός.

Επίσης θα πρέπει να προσδιορίζεται το κατάλληλο σύστημα παρακολούθησης, οι απαιτούμενες διορθωτικές ενέργειες και η διάρκεια της παρέκκλισης.

Στο πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί με την οδηγία 98/83/EC ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου, τα 50 $\mu\text{g/L}$. Στην Ελλάδα με την ΚΥΑ4859/726 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται ανάλογα με τον αποδέκτη από 0,6 έως 3 $\mu\text{g/L}$. Οι εκπομπές των ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση και κυμαίνονται για το εξασθενές χρώμιο από 0,3 έως 1 $\mu\text{g/L}$ στα υγρά απόβλητα [ΦΕΚ253, Μάρτιος 2001].

Λόγω του υψηλού δείκτη τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου, η Ιταλία έχει θέσει ως όριο συγκέντρωσης τα 5 $\mu\text{g/L}$ στο πόσιμο νερό. Ωστόσο ηχηρή είναι η απουσία ορίων για τις συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό από την πλειοψηφία των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ανάμεσα τους και η Ελλάδα.[Vasilatos et al, 2008]

Με Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ 20488/10) περί "Καθορισμού ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού", ορίζεται ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση εκπομπής εξασθενούς χρωμίου τα 30 $\mu\text{g/L}$.

4. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΡΥΠΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Τα μοντέλα υπόγειας ροής αποτελούν μια προσπάθεια να αντικατοπτρίσουν τα ουσιαστικά χαρακτηριστικά του συστήματος υπόγειου νερού με μαθηματικές αντιστοιχίες. Η βασική φιλοσοφία είναι ότι η κατανόηση των βασικών νόμων της φυσικής, χημείας και βιολογίας που περιγράφουν τη ροή και μεταφορά υπόγειων υδάτων καθώς και μια ακριβή περιγραφή του συγκεκριμένου συστήματος στο πλαίσιο της μελέτης, θα επιτρέψουν μια ποσοτική αναπαράσταση των σχέσεων αιτίας και αποτελέσματος για το εν λόγω σύστημα.

Τα μοντέλα υπόγειας ροής μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες : σταθερής ροής ή παροδικά, περιορισμένα ή απεριόριστα, συνδυασμός περιορισμένου και απεριόριστου, μονοδιάστατα, δισδιάστατα, τρισδιάστατα. Μπορούν να δημιουργηθούν χρησιμοποιώντας μεθόδους πεπερασμένων διαφορών ή μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων ή και συνδυασμό αυτών των δύο [Todd & Mays, 2005].

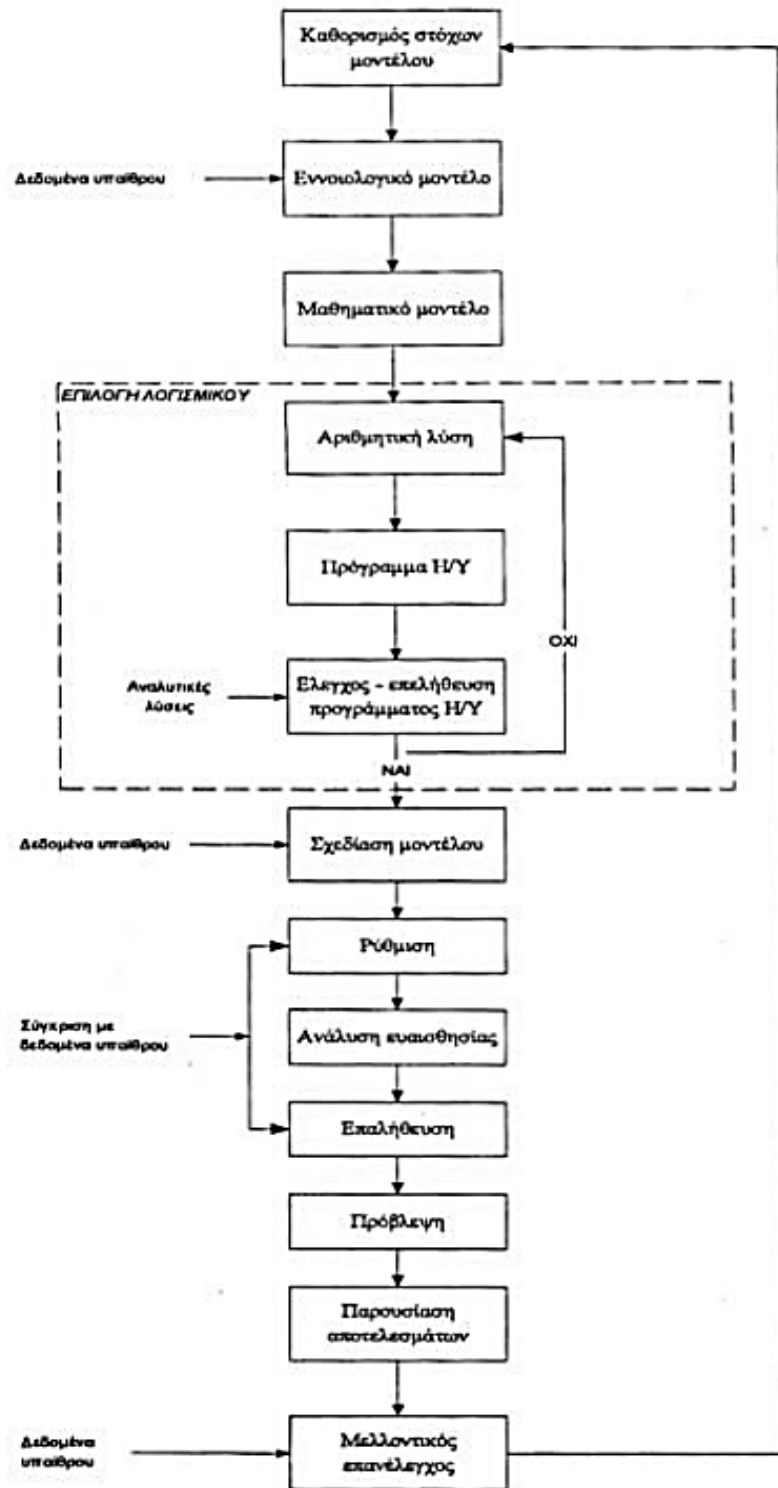
Η μοντελοποίηση της ρύπανσης των υπογείων νερών είναι δύσκολη εξαιτίας της αδυναμίας πρόσβασης στο πλούμιο κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και της ετερογένειας των πορώδων μέσων. Η μεταφορά των ρύπων καθίσταται πολυπλοκότερη λόγω της δαιδαλώδους διαδρομής μέσα από ετερογενή πορώδη μέσα και από τη δυνατότητα ύπαρξης πολλών ρυπαντικών φάσεων (διαλυμένη, προσροφημένη, αέρια και καθαρή οργανική φάση).

Ο πρώτος κανόνας για τη μοντελοποίηση της κίνησης του υπόγειου νερού είναι κυριότερα η γνώση της γεωλογίας της περιοχής. Χρειάζεται να προσδιοριστεί η κάθετη στρωματογραφία, που αποτελείται από κάθετα στρώματα χώματος, άμμου και βράχων τα οποία υπάρχουν στην περιοχή. Από την καλή στρωματογραφική καταγραφή και τη γνώση της υδραυλικής κλίσης μιας περιοχής μπορεί κάποιος να υποθέσει την πιθανή κίνηση των ρυπαντών και να αναπτύξει ένα σχέδιο για να δοκιμάσει την υπόθεση [Schnoor, 1996].

4.2 Βήματα σχεδιασμού μοντέλου

Ξεκινώντας τη διαδικασία της μοντελοποίησης θα πρέπει να ακολουθηθούν τα βήματα που περιγράφονται στη συνέχεια. Η αξιοπιστία του μαθηματικού μοντέλου εξαρτάται από την ορθή εφαρμογή αυτών των βημάτων (Εικόνα 14):

- i. Καθορισμός του στόχου του μοντέλου. Ο στόχος θα καθορίσει την κυρίαρχη εξίσωση και ποιος κώδικας θα επιλεγεί.
- ii. Ανάπτυξη εννοιολογικού μοντέλου του συστήματος. Προσδιορίζονται υδρογραφικές μονάδες και τα όρια του συστήματος. Συλλέγονται τα δεδομένα του πεδίου, οι πληροφορίες για το υδατικό ισοζύγιο και τα δεδομένα που χρειάζονται για τις παραμέτρους του υδροφορέα.
- iii. Επιλογή των κυρίαρχων εξισώσεων και του κώδικα. Ο κώδικας είναι η εφαρμογή του υπολογιστή που περιέχει ένα αλγόριθμο για τη λύση του μαθηματικού μοντέλου αριθμητικά.
- iv. Σχεδιασμός μοντέλου. Μετατροπή του εννοιολογικού μοντέλου σε μορφή κατάλληλη για μοντελοποίηση
- v. Βαθμονόμηση μοντέλου. Σκοπός της βαθμονόμησης είναι να επιβεβαιώσει ότι το μοντέλο μπορεί να αναπαράγει τις τιμές που έχουν μετρηθεί στο πεδίο.
- vi. Ανάλυση ευαισθησίας βαθμονόμησης. Γίνεται για να καθοριστεί η επιρροή της αβεβαιότητας στο βαθμονομημένο μοντέλο.
- vii. Επαλήθευση μοντέλου. Καθορισμός μεγαλύτερης εμπιστοσύνης στο μοντέλο με τη χρήση των βαθμονομημένων παραμέτρων για την δημιουργία μιας νέας σειράς δεδομένων πεδίου.
- viii. Πρόβλεψη. Ποσοτικοποιεί την απάντηση του συστήματος σε μελλοντικά γεγονότα.
- ix. Προγνωστική ανάλυση ευαισθησίας. Ποσοτικοποιεί την επίδραση της αβεβαιότητας στην πρόβλεψη.
- x. Παρουσίαση του σχεδιασμού μοντέλου και των αποτελεσμάτων
- xi. Μετέπειτα επεξεργασία. Λαμβάνει χώρα αρκετά χρόνια από την ολοκλήρωση του μοντέλου. Συγκεντρώνονται νέα δεδομένα πεδίου ώστε να καθοριστεί εάν η πρόβλεψη ήταν σωστή.
- xii. Επανασχεδιασμός μοντέλου. Μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές στο εννοιολογικό μοντέλο ή σε παραμέτρους [Anderson and Woessner, 2002].



Εικόνα 14 Βήματα σχεδιασμού μοντέλου [Anderson and Woessner, 2002]

4.3 Μαθηματικά μοντέλα στο υπόγειο νερό

Τα μοντέλα υπόγειας ροής είναι σε μαθηματικά μοντέλα με φυσική βάση και προέρχονται από το νόμο του Darcy και από το νόμο διατήρησης μάζας. Οι διάφορες καθιερωμένες τεχνικές επίλυσης, βασίζονται στη μέθοδο πεπερασμένων διαφορών ή στη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων ή και σε συνδυασμό τους και είναι ικανές για την επίλυση των εξισώσεων του μοντέλου. Η ακρίβεια των λύσεων είναι εξαρτώμενη από την αξιοπιστία των παραμέτρων του μοντέλου καθώς και την ακρίβεια των οριακών συνθηκών.

Με τα μαθηματικά μοντέλα γίνεται δυνατή η παρουσίαση μιας τεράστιας ποσότητας πληροφοριών με απλό και συνεκτικό τρόπο. Όμως σημείο εκκίνησης είναι η σαφής και πλήρης κατανόηση των διαδικασιών που καλείται να περιγράψει το μοντέλο.

Στην περίπτωση της ροής του υπόγειου νερού θα πρέπει να θεωρούνται ως βασικές οι εξής δύο διαδικασίες :

- i. Η ροή του υπόγειου νερού λόγω των υδραυλικών βαθμίδων
- ii. Η αφαίρεση (άντληση) ή προσθήκη νερού (εμπλουτισμός)

Στην περίπτωση όμως των μοντέλων της μεταφοράς της ρύπανσης παρεμβαίνει ένα μεγάλο πλήθος, διαφορετικών μεταξύ τους, διαδικασιών, οι οποίες μπορούν να καταταγούν σε δύο ομάδες :

- i. Στις διαδικασίες μεταφοράς με μοριακή διάχυση, μηχανική διασπορά και συμμεταφορά
- ii. Στις διαδικασίες που ευθύνονται για την παραγωγή ή την εξασθένιση του ρυπαντή, όπως είναι οι χημικές, βιολογικές, ακόμα και πυρηνικές διαδικασίες (ρόφηση, ιοντοανταλλαγή, οξειδοαναγωγή, ραδιενεργός θάνατος και βιοδιάσπαση)

Για την πλήρη περιγραφή του υδροφόρου συστήματος που θα παρουσιαστεί στο μοντέλο απαιτούνται πέρα από τις εξισώσεις που ελέγχουν τις διαδικασίες και :

- i. Ειδικές αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τις διαδικασίες καθώς και των παραμέτρων προσομοίωσης που εμπλέκονται στη διαδικασία επίλυσης των εξισώσεων
- ii. Πληροφορίες για την περιοχή, το σχήμα και τις συνθήκες κατά μήκος των ορίων του υδροφορέα

Το μεγαλύτερο πρόβλημα στη σύνταξη των μαθηματικών μοντέλων είναι η ετερογένεια στην κλίμακα του πεδίου (μακροετερογένεια) με αποτέλεσμα τα στοιχεία εισόδου να προέρχονται από εκτιμήσεις που συχνά απέχουν σημαντικά από την πραγματικότητα. Την ίδια αναξιопιστία παρουσιάζει και η προέκταση των πορισμάτων της εργαστηριακής έρευνας (μικροετερογένεια) στη φυσική κλίμακα [Καλλέργης, 2000].

4.4 Αριθμητικές μέθοδοι

Το πρόγραμμα ή κώδικας του Η/Υ λύνει ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων οι οποίες δημιουργούνται από προσέγγιση των επι-μέρους διαφορικών εξισώσεων (κυρίαρχη εξίσωση, οριακές συνθήκες και αρχικές συνθήκες) , οι οποίες συντελούν στη δημιουργία του μαθηματικού μοντέλου. Μέθοδοι προσέγγισης όπως αυτές των πεπερασμένων διαφορών (finite difference) και πεπερασμένων στοιχείων (finite elements), χρησιμοποιούνται στο μαθηματικό μοντέλο και το μετασχηματίζουν σε μια μορφή η οποία μπορεί να επιλυθεί γρήγορα από υπολογιστή.

Η επιλογή ανάμεσα στη μέθοδο πεπερασμένων διαφορών και στη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων, εξαρτάται από το πρόβλημα που πρέπει να επιλυθεί καθώς και στην προτίμηση του χρήστη.

- Μέθοδος πεπερασμένων διαφορών : αποτελούν μια πιο εύκολη στη χρήση μέθοδο καθώς απαιτείται μικρότερος αριθμός αρχικών δεδομένων. Σε αυτή υπολογίζεται η τιμή του υδραυλικού ύψους ακριβώς πάνω από τον κόμβο του πλέγματος και αυτή η τιμή αποτελεί τη μέση τιμή για το κελί το οποίο περικλείει τον κόμβο. Δεν λαμβάνεται υπ' όψιν καμία αλλαγή που μπορεί να υφίσταται το υδραυλικό ύψος από τον ένα κόμβο στον άλλο.
- Μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων : προσεγγίζονται καλύτερα τα απροσδιορίστου σχήματος όρια καθώς είναι πιο εύκολο να προσαρμοστεί το μέγεθος αυτών των στοιχείων στα όρια της περιοχής. Τα πεπερασμένα στοιχεία είναι σε θέση να ελέγξουν καλύτερα τα εσωτερικά όρια της περιοχής και τις ζώνες προβλημάτων που δημιουργούνται και να προσομοιώσουν καλύτερα τις σημειακές πηγές και τις διαρροές του υδροφορέα. Καθορίζεται ακριβώς η μεταβολή του υδραυλικού ύψους μέσα σε ένα στοιχείο με τη χρήση εξισώσεων παρεμβολής. Μπορεί τα υδραυλικά ύψη να υπολογίζονται πάνω στους κόμβους αλλά καθορίζονται παντού μέσω κάποιων βασικών εξισώσεων [Anderson and Woessner, 1992].

5. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ GeoGraphics 5

Η εφαρμογή GeoGraphics 5 στηρίζεται στο λογισμικό M-TECH το οποίο δημιουργήθηκε το 1988 από τον Marc Gleason. Οι δύο εφαρμογές του GeoGraphics 5 που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι οι εξής :

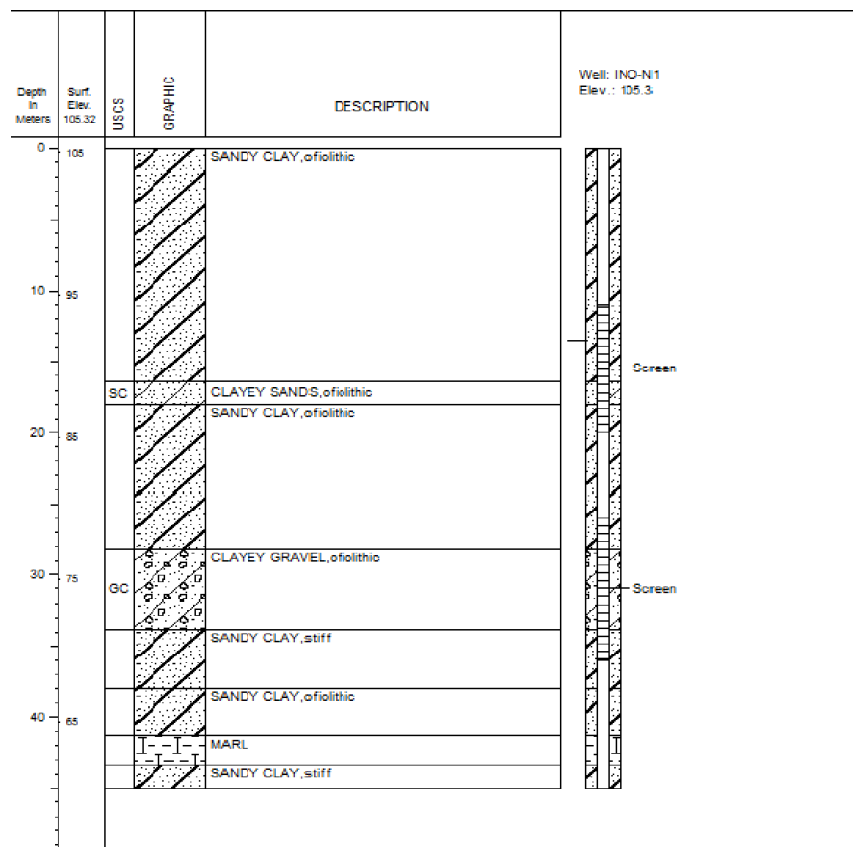
- QuickLog

Με τη βοήθεια του QuickLog απλοποιείται η διαδικασία δημιουργίας διαγραμμάτων που απεικονίζουν γεωτρήσεις.

- QuickCross/Fence

Οι εφαρμογές QuickCross και QuickFence χρησιμοποιούν δεδομένα τα οποία έχουν εισαχθεί ήδη στην εφαρμογή QuickLog με σκοπό τη δημιουργία τομών.

Με τα δεδομένα που δόθηκαν από τις ερευνητικές γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στη βιομηχανική περιοχή των Οινόφυτων, δημιουργήθηκαν λεπτομερείς στρωματογραφικές στήλες. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του GeoGraphics 5, δημιουργήθηκαν συνοπτικές στρωματογραφικές στήλες (Εικόνα 15).



Εικόνα 15 Συνοπτική στρωματογραφική στήλη

Οι στρωματογραφικές αυτές στήλες, δίνουν μια γραφική απεικόνιση της διαδοχής των λιθολογικών στοιχείων, καθώς και του πάχους τους.

Η απλοποίηση έγινε με βάση το πάχος των τμημάτων του κάθε λιθολογικού στοιχείου. Επειδή υπήρχε πληθώρα γεωλογικών στοιχείων, με πολύ μικρό πάχος σε σχέση με άλλα, κρατήθηκαν τα λιθολογικά στοιχεία αξιόλογου πάχους.

Τα κύρια είδη εδαφών που παρατηρήθηκαν και τελικά χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο είναι ο αμμώδης άργιλος και το κροκαλοπαγές.

▪ **Κροκαλοπαγές**

Το κροκαλοπαγές είναι ένας τύπος ιζηματογενούς πετρώματος που αποτελείται από μεγάλα κομμάτια πέτρας, τις κροκάλες. Οι κροκάλες είναι αποστρογγυλωμένα θραύσματα πετρωμάτων και συνδέονται μεταξύ τους με μικροκρυσταλλικό ή ασβεστικής σύστασης υλικό που μπορεί να αποτελείται από και από οξειδία και υδροξειδία σιδήρου. Η δημιουργία του κροκαλοπαγούς λαμβάνει χώρα κυρίως σε υδάτινο περιβάλλον, όπου επικρατεί ο συνδυασμός δυνατών ρευμάτων νερού και η ποικιλία ιζημάτων. Τα δυνατά ρεύματα νερού επιτρέπουν το στρογγύλευμα των κροκάλων. Η παρουσία του νερού βοηθά τη σύμπτυξη των μικρότερων κροκάλων σε λάσπη σχεδόν σταθερή που μπορεί αργότερα να σταθεροποιηθεί σε έδαφος.

▪ **Αμμώδης άργιλος**

i. Αμμώδη εδάφη

Λέγονται και ελαφρά εδάφη. Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει εδάφη στα οποία το ποσοστό της άμμου είναι μεγαλύτερο από 70% και το ποσοστό της αργίλου είναι μικρότερο από 15%. Στα εδάφη αυτά επικρατούν οι ιδιότητες της άμμου, δηλαδή έχουν μικρή συνεκτικότητα και το πορώδες κυμαίνεται στο 40-45%, ενώ παρουσιάζουν καλό αερισμό.

ii. Αργιλώδη εδάφη

Λέγονται και βαριά εδάφη. Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει τα εδάφη στα οποία το ποσοστό της αργίλου είναι τουλάχιστον 35%, αν και σε πολλές περιπτώσεις το ποσοστό αυτό είναι πάνω από 45%. Τα αργιλώδη εδάφη παρουσιάζουν υψηλές τιμές πορώδους (>55%) και κακό αερισμό.

iii. Πηλώδη εδάφη

Λέγονται και εδάφη μέσης σύστασης. Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει εδάφη όπου οι αναλογίες σε άμμο, άργιλο και ιλύ είναι περίπου ίσες. Αποτέλεσμα είναι μια μέση μηχανική σύσταση. Ανάλογα με τα ποσοστά της άμμου, αργίλου και ιλύος διακρίνονται σε :

- Πηλοαμμώδη : το ποσοστό της άμμου στο έδαφος είναι μεγαλύτερο έναντι της ιλύος και αργίλου
- Αμμοαργιλοπηλώδη : υπερτερούν τα ποσοστά της άμμου και της αργίλου έναντι της ιλύος.
- Ιλυοπηλώδη : το ποσοστό της ιλύος είναι μεγαλύτερο από εκείνα της άμμου και αργίλου.
- Ιλυοαργιλοπηλώδη : το ποσοστό της άμμου υστερεί σημαντικά έναντι της ιλύος και αργίλου
- Ιλυώδη : το ποσοστό της ιλύος υπερέχει συντριπτικά έναντι της άμμου και αργίλου.

6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΡΤC

6.1 Εισαγωγή

Το ΡΤC (Princeton Transport Code) είναι ένας κώδικας, γραμμένος σε FORTRAN 77, που προσομοιώνει την τρισδιάστατη ροή των υπόγειων υδάτων και τη μεταφορά του ρύπου που βρίσκεται σε αυτά.

Σε κάθε στρώμα γίνεται διακριτοποίηση με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, κάτι το οποίο επιτρέπει την ακριβή αναπαράσταση ακανόνιστων περιοχών. Τα στρώματα συνδέονται κάθετα με διακριτοποίηση πεπερασμένων διαφορών. Αυτός ο συνδυασμός των μεθόδων δίνει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί διαχωριστική διαδικασία. Κατά τη διάρκεια μιας χρονικής επανάληψης, όλοι οι υπολογισμοί χωρίζονται σε δύο βήματα. Στο πρώτο βήμα λύνονται όλες οι οριζόντιες διακριτοποιήσεις πεπερασμένων στοιχείων ανεξάρτητα η κάθε μία. Στο δεύτερο βήμα, λύνονται οι κάθετες εξισώσεις, οι οποίες ενώνουν τα στρώματα [Babu et al, 1997].

Το Argus ONE (Argus Open Numerical Environments) αποτελεί προηγμένο γραφικό λογισμικό επεξεργασίας πληροφοριών, το οποίο επιτρέπει την επίλυση σχεδόν κάθε τύπου προβλήματος χρησιμοποιώντας το ίδιο γραφικό μέσο αλληλεπίδρασης με τον χρήστη. Παρέχει με τρόπο κατάλληλο όλα τα απαραίτητα για τη μοντελοποίηση εργαλεία, όπως είναι η εισαγωγή και χρήση ψηφιακών χαρτών και ο καθορισμός και η διαχείριση των αρχικών και οριακών συνθηκών καθώς και των τιμών των συγκεντρώσεων.

6.2 Θεμελιώδεις εξισώσεις

Το μοντέλο ΡΤC χρησιμοποιεί το σύστημα διαφορικών εξισώσεων που ακολουθεί για την περιγραφή της υπόγειας ροής, η οποία περιγράφεται από :

- το υδραυλικό ύψος h :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) - S \frac{\partial h}{\partial t} + Q = 0$$

- τις συνιστώσες της ταχύτητας

$$V_x = -K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x}, V_y = -K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y}, V_z = -K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z}$$

Καθώς και τη μεταφορά ρύπων που περιγράφεται από τη συγκέντρωση

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_{xx} \frac{\partial c}{\partial x} + D_{xy} \frac{\partial c}{\partial y} + D_{xz} \frac{\partial c}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_{yx} \frac{\partial c}{\partial x} + D_{yy} \frac{\partial c}{\partial y} + D_{yz} \frac{\partial c}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{zx} \frac{\partial c}{\partial x} + D_{zy} \frac{\partial c}{\partial y} + D_{zz} \frac{\partial c}{\partial z} \right] - \left[V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} + V_z \frac{\partial c}{\partial z} \right] + Q(c^w - c) - \theta[1 + E(c)] \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = 0$$

Όπου

h : υδραυλικό ύψος [L]

K_{xx}, K_{yy}, K_{zz} : υδραυλική αγωγιμότητα στην x, y, z κατεύθυνση αντίστοιχα [LT^{-1}]

S : ειδικός συντελεστής αποθηκευτικότητας [L^{-1}]

Q : ρυθμός άντλησης [L^3T^{-1}]

V_x, V_y, V_z : συνιστώσες ταχύτητας στην x, y, z κατεύθυνση αντίστοιχα [LT^{-1}]

$D_{xx}, D_{xy}, D_{xz}, D_{yx}, D_{yy}, D_{yz}, D_{zx}, D_{zy}, D_{zz}$: συνιστώσες υδροδυναμικής διασποράς [L^2T^{-1}]

C : η συγκέντρωση του ρύπου στο σημείο (x, y, z) τη χρονική στιγμή t [ML^{-3}]

c^w : συγκέντρωση αντλούμενου νερού στο σημείο (x_i, y_i, z_i) [ML^{-3}]

θ : πορώδες υδροφορέα (αδιάστατο)

$E(c)$: όρος που αντιπροσωπεύει τις ιδιότητες της χημικής προσρόφησης

Οι εξισώσεις αυτές προκύπτουν από την αρχή διατήρησης της μάζας και το νόμο του Darcy.

Το PTC καθορίζει τα χαρακτηριστικά της ροής ενός συστήματος υπογείων υδάτων λύνοντας την παρακάτω μερική διαφορική εξίσωση ως προς την τιμή του υδραυλικού ύψους h :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) - S \frac{\partial h}{\partial t} + \sum_{i=1}^r Q \delta(x - x_i) \delta(y - y_i) \delta(z - z_i) = 0$$

Όπου

K_{xx}, K_{yy}, K_{zz} : υδραυλική αγωγιμότητα στην x, y, z κατεύθυνση αντίστοιχα [$L T^{-1}$]

S : συντελεστής αποθηκευτικότητας [L^{-1}]

Q : η παροχή της πηγής στο σημείο i [$L^3 T^{-1}$]

δ : η συνάρτηση δέλτα του Dirac

r : το πλήθος των πηγών

6.3 Επίλυση αλγορίθμου PTC

Η επίλυση του συστήματος των παραπάνω εξισώσεων απαιτεί την εφαρμογή αριθμητικών μεθόδων. Σε κάθε στρώμα γίνεται διακριτοποίηση με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, κάτι το οποίο επιτρέπει την ακριβή αναπαράσταση ακανόνιστων περιοχών. Τα στρώματα συνδέονται κάθετα με διακριτοποίηση πεπερασμένων διαφορών. Αυτός ο συνδυασμός των μεθόδων δίνει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί διαχωριστική διαδικασία. Κατά τη διάρκεια μιας χρονικής επανάληψης, όλοι οι υπολογισμοί χωρίζονται σε δύο βήματα. Στο πρώτο βήμα λύνονται όλες οι οριζόντιες διακριτοποιήσεις πεπερασμένων στοιχείων ανεξάρτητα η κάθε μία. Στο δεύτερο βήμα, λύνονται οι κάθετες εξισώσεις, οι οποίες ενώνουν τα στρώματα [Babu et al, 1997].

6.4 Οριακές συνθήκες

Το PTC χρησιμοποιεί τρεις τύπους οριακών συνθηκών στην εξίσωση της ροής. Οι τύποι αυτοί είναι οι συνθήκες Dirichlet (καθορισμένο υδραυλικό ύψος), Neumann (καθορισμένη ροή) και οι συνθήκες τρίτου τύπου (διαρροή). Οι οριακές συνθήκες μπορούν να μεταβληθούν από τον χρήστη κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, ενώ η προεπιλεγμένη συνθήκη για όλα τα όρια είναι μηδέν. Η επιλογή αυτή υποδηλώνει περιορισμένο υδροφορέα με αδιαπέρατο πυθμένα καθώς και αδιαπέρατα στρώματα γύρω από αυτόν. Επιλέγοντας διαφορετικές οριακές συνθήκες κατά μήκος της περιοχής μελέτης, ο χρήστης μπορεί να αναπαραστήσει άλλες υδρολογικές συνθήκες [Babu et al, 1997].

i. Καθορισμένο υδραυλικό ύψος

Οι οριακές συνθήκες αυτού του είδους καθορίζονται δηλώνοντας τους κόμβους και τις τιμές του υδραυλικού ύψους σε καθένα από αυτούς. Αυτόματα, το πρόγραμμα ορίζει τις γραμμές και τις στήλες του πίνακα των συντελεστών που σχετίζονται με αυτούς τους κόμβους, ως σταθερούς όρους. Επομένως, εφόσον οι κόμβοι με σταθερό υδραυλικό ύψος παραλείπονται από τη μαθηματική εξίσωση του πίνακα, τότε απομένουν $(N \times M - N_C)$ με $(N \times M - N_C)$ αγνώστους (N_C ο ολικός αριθμός κόμβων με σταθερό υδραυλικό ύψος στην περιοχή μελέτης) [Babu et al, 1997].

ii. Καθορισμένη ροή

Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων παρέχει ένα πολύ απλό μέσο καθορισμού των οριακών συνθηκών. Με την εφαρμογή του θεωρήματος του Green προκύπτει ένας οριακός όρος στις εξισώσεις του μοντέλου. Όταν η ροή θεωρείται σταθερή κατά μήκος ενός στοιχείου με μήκος L , η ολοκλήρωση των σχέσεων θα δίνεται από τις κομβικές κατανομές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο χρήστης να χρειάζεται μόνο να ορίσει την ογκομετρική ροή σε ένα κόμβο προκειμένου να αναπαραστήσει τη ροή κατά μήκος του ορίου. Από μαθηματικής πλευράς, η ροή λόγω άντλησης εισάγεται επίσης με τον ίδιο τρόπο. Για τη διευκόλυνση της εισαγωγής ομοιόμορφης διήθησης, ο κώδικας επιτρέπει τον καθορισμό μιας κομβικής ροής διήθησης και αυτόματα πραγματοποιείται ολοκλήρωση της περιοχής με σκοπό να καθοριστεί η ογκομετρική ροή [Babu et al, 1997].

iii. Τρίτου τύπου

Στις οριακές συνθήκες τρίτου τύπου εισάγεται ένας όρος αγωγιμότητας διαρροής (leakage conductance), ο οποίος είναι η υδραυλική αγωγιμότητα προς την απόσταση και ολοκληρώνεται στην περιοχή για να παραστήσει την κάθετη διαρροή. Με κατάλληλο προσδιορισμό της καθοριζόμενης από το χρήστη παραμέτρου, μπορεί να οριστεί η διαρροή προς οποιαδήποτε κατεύθυνση [Babu et al, 1997].

7. ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ PTC

7.1 Προσδιορισμός περιοχής μελέτης

Ως περιοχή μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, επιλέχθηκε η βιομηχανική περιοχή των Οиноφύτων που βρίσκεται στο νομό Βοιωτίας, βορειοανατολικά του νομού Αττικής.

Στην τεχνική μελέτη που ολοκληρώθηκε από το Μετσόβιο Πολυτεχνείο τον Απρίλιο του 2014 στην λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού με έμφαση στην περιοχή των Οиноφύτων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όπου στον υφιστάμενο αγωγό ΡΙΡ-1 ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) (που φθάνουν τα 4900 µg/L).

Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στο νερό του ΡΙΡ-1 μαρτυρούν την είσοδο ρυπασμένου νερού στον αγωγό σε ένα ή περισσότερα σημεία ανάντη της εκβολής του στον Ασωπό, γεγονός που επίσης ενισχύεται από τις υψηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων (>300 mg/L) και νικελίου (21,7 µg/L), που και στις δύο περιπτώσεις υπερβαίνουν τις ανώτερες αποδεκτές τιμές για το υπόγειο νερό(250 mg/L για τα χλωριόντα και 20 µg/L για το νικέλιο). Ωστόσο, δεδομένης της παρουσίας οφιολιθικών σχηματισμών στην ευρύτερη περιοχή, μέρος της συγκέντρωσης του νικελίου που μετράται στο υπόγειο νερό είναι δυνατόν να είναι γηγενούς προέλευσης.

Για τη διερεύνηση της πιθανότητας εισόδου ρυπασμένου νερού στον αγωγό, ανοίχθηκαν ρηχά σκάμματα άναντη της εκβολής του, εντός της βιομηχανίας τροφίμων και ποτών. Οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) που μετρήθηκαν στα σκάμματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι κύρια αιτία της παρουσίας Cr(VI) στον αγωγό είναι η είσοδος σε αυτόν ρυπασμένου υπόγειου νερού, πιθανότατα στο ύψος των σκαμμάτων, χωρίς να αποκλείεται και η περίπτωση συνεισφοράς στο φαινόμενο ρύπανσης από απευθείας διάθεση ανεπεξέργαστων αποβλήτων στον αγωγό από παρακείμενες βιομηχανίες [Δερματάς και Μαμάης, 2014].

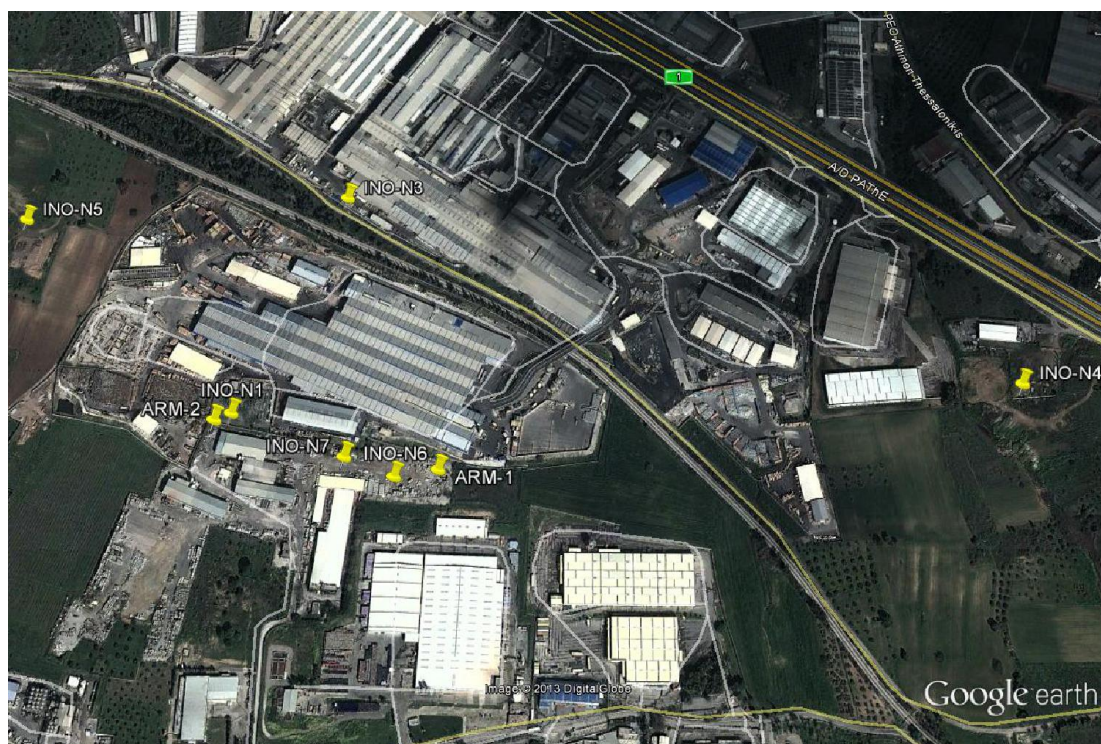
Για την προσομοίωση της περιοχής μελέτης, στο PTC ως πηγή ρύπανσης εισήχθη το σκάμμα εντός της βιομηχανίας τροφίμων και ποτών, ενώ μεταξύ άλλων, ο γεωλογικός χάρτης της περιοχής, αρχεία που περιλαμβάνουν ισοϋψείς γραμμές, γεωτρήσεις (αριθμός και ρυθμός άντλησης), βροχομετρικά δεδομένα και αρχικές και οριακές συνθήκες.

7.2 Γεωτρήσεις

Στην περιοχή των Οиноφύτων συγκεκριμένα, οι υφιστάμενες γεωτρήσεις αντλούν κυρίως από τον παραγωγικό υπόγειο υδροφόρο, ο οποίος βρίσκεται σε σχετικά μεγάλο βάθος (>100 m), με αποτέλεσμα τα δείγματα υπογείου νερού που κατά καιρούς λαμβάνονται από αυτές να μην αντικατοπτρίζουν φαινόμενα ρύπανσης, τα οποία συνήθως λαμβάνουν χώρα σε υπερκείμενα στρώματα πλησιέστερα στην εδαφική επιφάνεια. Ως εκ τούτου, οι συγκεντρώσεις των ρύπων που μετρώνται μέσω της συμβατικής μεθοδολογίας είναι τις περισσότερες φορές αποτέλεσμα αραίωσης των δειγμάτων που λαμβάνονται από τους ρυπασμένους μη παραγωγικούς υπερκείμενους υδροφορείς με υπόγειο νερό που υπεισέρχεται κατά τη δειγματοληψία από βαθείς και λιγότερο ευάλωτους σε ρύπανση παραγωγικούς υδροφορείς.

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται για τη δειγματοληψία υπογείου νερού στις γεωτρήσεις παρακολούθησης της υπό μελέτης ρυπασμένης περιοχής είναι αυτή του discrete sampling, κατά την οποία ο δειγματολήπτης έχει τη δυνατότητα να λαμβάνει νερό από συγκεκριμένο και γνωστό βάθος. Με αυτόν τον τρόπο, οι μετρήσεις αντικατοπτρίζουν τα πραγματικά επίπεδα ρύπανσης συναρτήσει του βάθους καθώς αποφεύγεται η αραίωση, ενώ είναι επίσης δυνατή η συσχέτιση ποιοτικών παραμέτρων με το βάθος λήψης του δείγματος υπογείου νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εντοπίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια το χωρικό εύρος της ρύπανσης και στην καλύτερη περίπτωση, η πηγή της [Δερματάς και Μαμάης 2014].

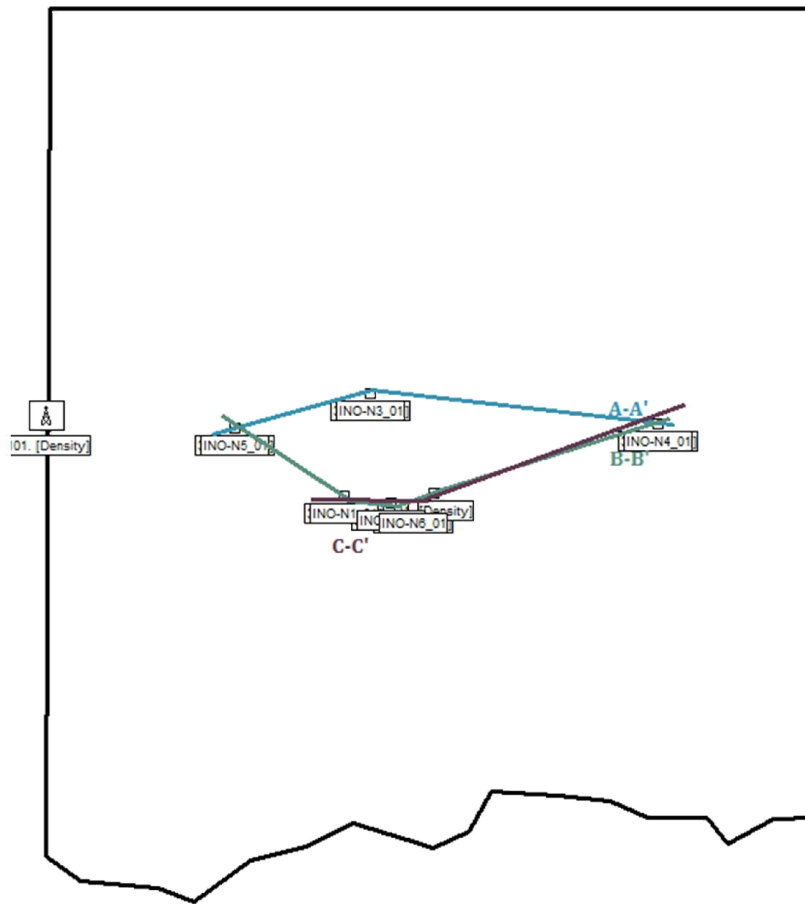
Κατά το τελευταίο στάδιο του προγράμματος της δειγματοληψίας στην περιοχή των Οиноφύτων διανοίχθηκαν έξι νέες διερευνητικές γεωτρήσεις γύρω από τα σκάμματα που είχαν ανοιχθεί ανάντη του PIP-1. Τρεις από τις γεωτρήσεις αυτές (INO-N1, INO-N6 & INO-N7) διανοίχθηκαν εντός των εγκαταστάσεων της βιομηχανίας προϊόντων σκυροδέματος και ανάντη των σκαμμάτων. Η INO-N6 διανοίχθηκε προκειμένου να αποκτηθεί μια λεπτομερέστερη εικόνα της παρουσίας του Cr(VI) στα σκάμματα. Οι γεωτρήσεις INO-N1 και INO-N7 διανοίχθηκαν σε μεγαλύτερες αποστάσεις από τα σκάμματα (100 και 250 m αντίστοιχα), προκειμένου να αποσαφηνιστεί η απόδοση της φυσικής εξασθένισης του ρύπου. Τέλος, οι γεωτρήσεις INO-N3, INO-N4, INO-N5, διανοίχθηκαν προκειμένου να οριοθετηθεί η έκταση της ρύπανσης προς τα βόρεια, τα ανατολικά και τα δυτικά αντίστοιχα [Δερματάς και Μαμάης, 2014].



Εικόνα 16 Θέσεις ερευνητικών γεωτρήσεων [Δερματάς και Μαμάης, 2014]

Η παρούσα διπλωματική εργασία βασίστηκε στα δεδομένα που ελήφθησαν από τις 6 αυτές ερευνητικές γεωτρήσεις που ανοίχθηκαν (INO-N1, INO-N3, INO-N4, INO-N5, INO-N6, INO-N7) (Εικόνα 16) και από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες το Μάιο του 2013, το Νοέμβριο του 2013 και τον Ιανουάριο του 2014.

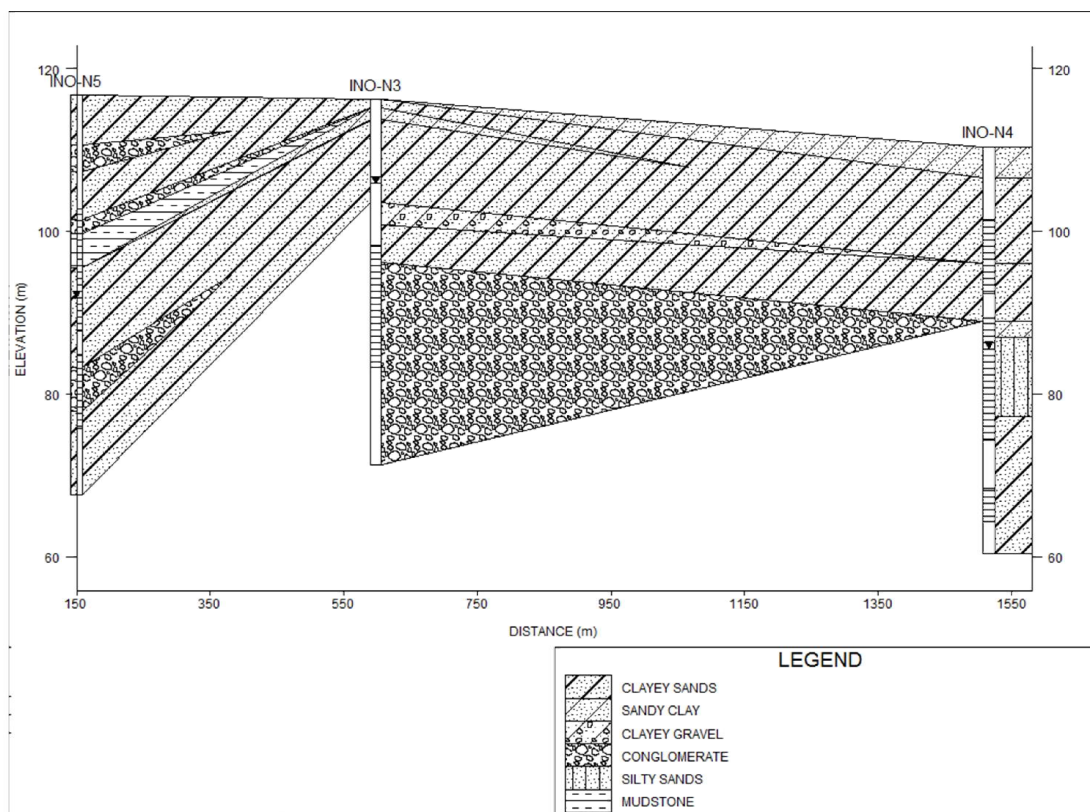
Με τη βοήθεια του GeoGraphics 5 δημιουργήθηκαν τομές του εδάφους (Εικόνα 17), οι οποίες βοήθησαν στην καλύτερη κατανόηση της στρωματογραφίας της περιοχής μελέτης.



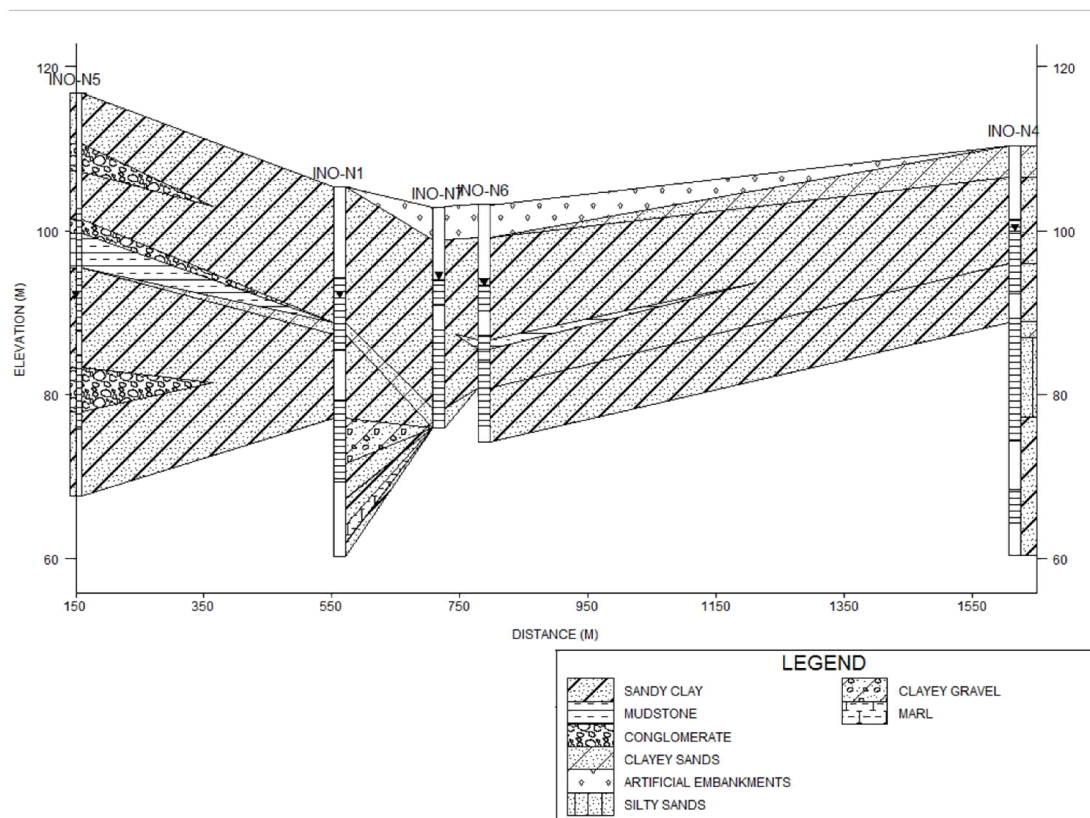
Εικόνα 17 Γεωλογικές τομές

Για τη δημιουργία των γεωλογικών τομών, χρησιμοποιήθηκαν οι γραφικές απεικονίσεις των στρωματογραφικών τομών, οι οποίες είχαν δημιουργηθεί με τη βοήθεια του GeoGraphics 5 σε προηγούμενο βήμα.

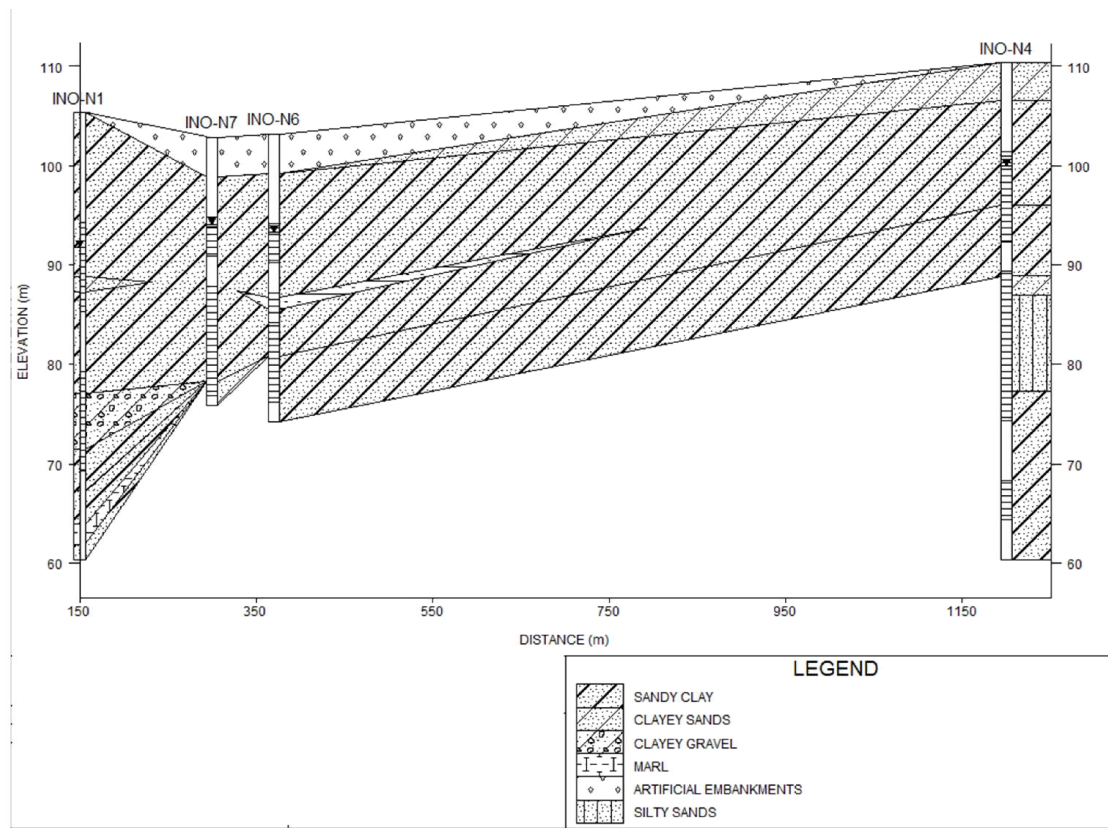
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τρεις γεωλογικές τομές που δημιουργήθηκαν στην περιοχή μελέτης (Εικόνες 18,19,20).



Εικόνα 18 Γεωλογική τομή A-A'



Εικόνα 19 Γεωλογική τομή B-B'

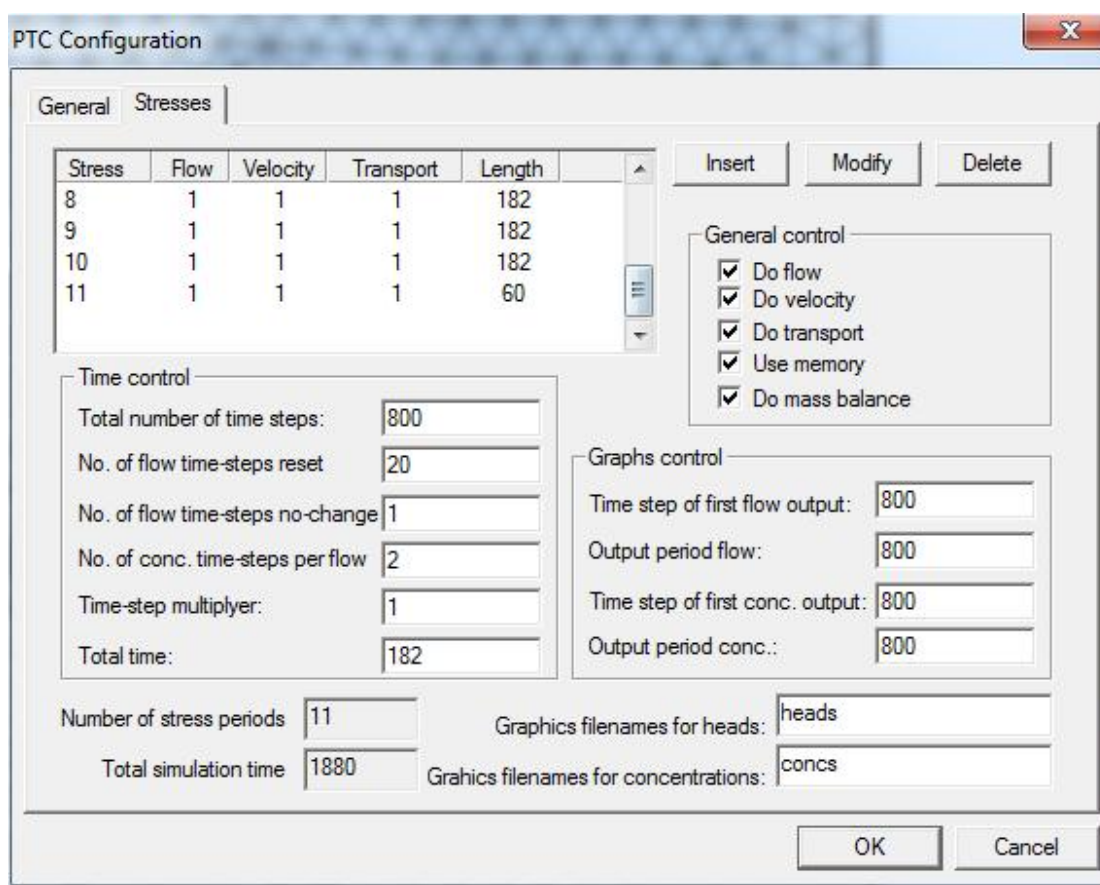


Εικόνα 20 Γεωλογική τομή C-C'

Όπως φαίνεται στις γεωλογικές τομές, το κυρίως μέρος του υδροφορέα αποτελείται από αμμώδη άργιλο. Στο ανατολικό τμήμα της περιοχής, γύρω από τη γεώτρηση INO-N4, υπάρχει ένα στρώμα κροκαλοπαγούς στο κατώτερο τμήμα (Εικόνα 18). Ωστόσο ο υδροφορέας υπό μελέτη θεωρείται ότι βρίσκεται στο ανώτερο τμήμα. Συνεπώς, το τμήμα του κροκαλοπαγούς δεν επηρεάζει τη μοντελοποίηση η οποία βασίστηκε σε παραμέτρους για τον αμμώδη άργιλο.

7.3 Εισαγωγή δεδομένων στο PTC

Αρχικά επιλέγουμε από την εργαλειοθήκη το “PIE’s” και στη συνέχεια “New PTC Project”. Ανοίγεται ένα παράθυρο διαλόγου το “PTC Configuration”, όπου είναι δυνατή η επιλογή του τύπου πλέγματος, του αριθμού των στρωμάτων του υδροφορέα, της μοριακής διάχυσης, των χρονικών περιόδων μελέτης κ.α.

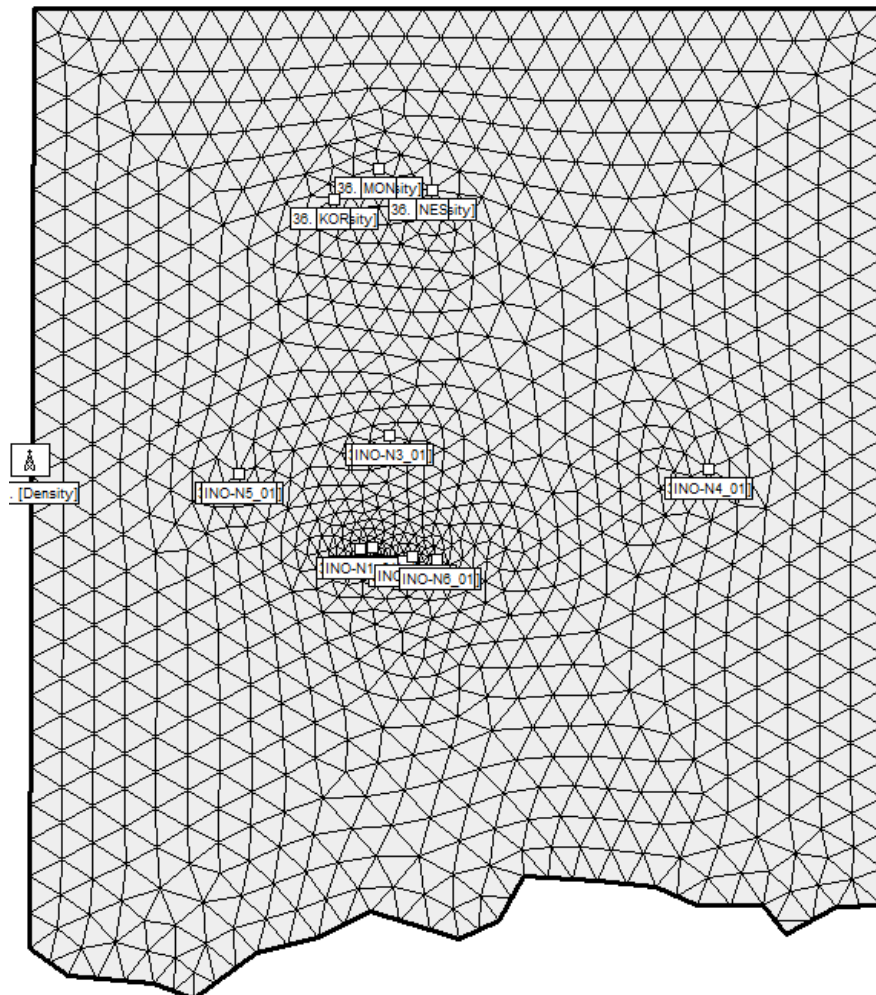


Εικόνα 21 PTC Configuration

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, δημιουργήθηκαν 11 περίοδοι (stresses), 5 για τις θερινές και 5 για τις χειμερινές περιόδους από το 2008 έως το 2014. Η τελευταία περίοδος αποτελεί το δίμηνο από το Νοέμβριο του 2013 έως τον Ιανουάριο του 2014. Η χρονική διάρκεια κάθε περιόδου είναι 182 ημέρες, εκτός της τελευταίας που είναι 60 ημέρες. Ο συνολικός χρονικός αριθμός των βημάτων που εκτελεί το μοντέλο σε κάθε περίοδο είναι 800 βήματα.

7.4 Κατασκευή πλέγματος

Μετά την εισαγωγή του περιγράμματος της περιοχής στο μοντέλο, σειρά έχει η δημιουργία πλέγματος. Η κατασκευή του πλέγματος της περιοχής βασίζεται στη θεωρία των πεπερασμένων στοιχείων. Στη συγκεκριμένη περιοχή λόγω του μικρού μεγέθους, χρησιμοποιήθηκαν 1981 στοιχεία. Μετά την εισαγωγή των πηγαδιών μαζί με τις θέσεις και τα υδραυλικά ύψη τους, μπορεί να σχηματιστεί το πλέγμα της περιοχής. Παρατηρούμε ότι γύρω από τα πηγάδια άντλησης το πλέγμα είναι πιο πυκνό για να έχουμε περισσότερα στοιχεία σχετικά με την πτώση στάθμης (Εικόνα 22).



Εικόνα 22 Πλέγμα περιοχής

7.5 Παράμετροι μοντέλου

Στη συνέχεια, εισάγονται οι παράμετροι του μοντέλου για κάθε γεωλογικό στρώμα. Οι παράμετροι αυτοί είναι η **υδραυλική αγωγιμότητα** (hydraulic conductivity), το **πορώδες**(porosity) και ο **συντελεστής διασποράς** (dispersivity).

➤ Η **υδραυλική αγωγιμότητα** έχει την ίδια τιμή στις κατευθύνσεις x και y, ενώ στην κατεύθυνση z ισούται με το 10% της τιμής της υδραυλικής αγωγιμότητας στις κατευθύνσεις x και y.

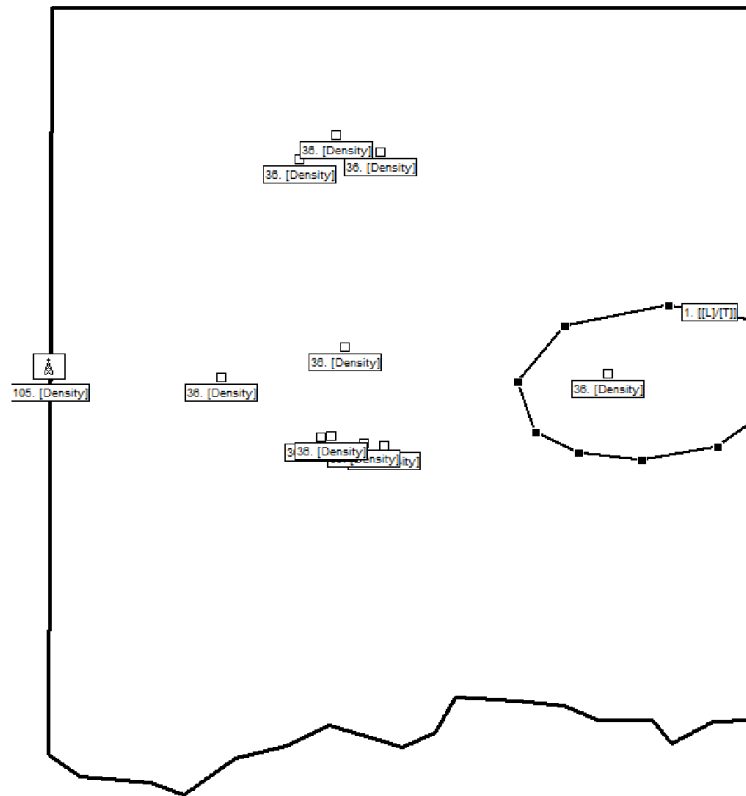
Στα δύο επίπεδα του μοντέλου στην συγκεκριμένη περιοχή έχουμε ένα κύριο γεωλογικό στρώμα, που αποτελείται από αμμώδη άργιλο, εκτός από ένα τμήμα στο κατώτατο στρώμα, το οποίο παρουσιάζει ακολούθως και διαφορετική υδραυλική αγωγιμότητα και τιμή πορώδους. Το τμήμα αυτό αποτελείται από κροκαλοπαγές. Το συγκεκριμένο στρώμα, παρουσιάζεται στο μοντέλο με τη μορφή ενός φακού, με διαφορετικές τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας και πορώδους (Πίνακας 3).

Πίνακας 3 Γεωλογικά χαρακτηριστικά περιοχής μελέτης[Marinos et al, 1997]

Πέτρωμα	Υδραυλική αγωγιμότητα (m/d)	Πορώδες (%)
Αμμώδης άργιλος	0,86	0,45
Κροκαλοπαγές	1	0,3

Το 1^ο στρώμα, το οποίο αποτελείται από αμμώδη άργιλο (sandy clay), περιλαμβάνει ένα φακό που αποτελείται από κροκαλοπαγές (Εικόνα 23).

Το 2^ο στρώμα αποτελείται αποκλειστικά από αμμώδη άργιλο.



Εικόνα 23 Γεωλογικός "φακός" 1ου στρώματος

7.6 Αρχικές συνθήκες

Για την επίλυση του μοντέλου, είναι απαραίτητες κάποιες αρχικές τιμές των μεταβλητών (Initial conditions). Όσον αφορά την ροή του υπόγειου νερού, ως αρχική συνθήκη ορίζεται το υδραυλικό ύψος των γεωτρήσεων (initial heads). Το υδραυλικό ύψος των γεωτρήσεων προκύπτει από την αφαίρεση του βάθους της στάθμης ηρεμίας (το βάθος στο οποίο εντοπίστηκε νερό) από το υψόμετρο στο οποίο βρίσκεται η γεώτρηση.

Αρχικά στο μοντέλο δεν εισήχθησαν αρχικές συγκεντρώσεις του ρύπου. Ωστόσο, λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος (5 έτη), το μοντέλο δεν παρήγαγε ικανοποιητικά

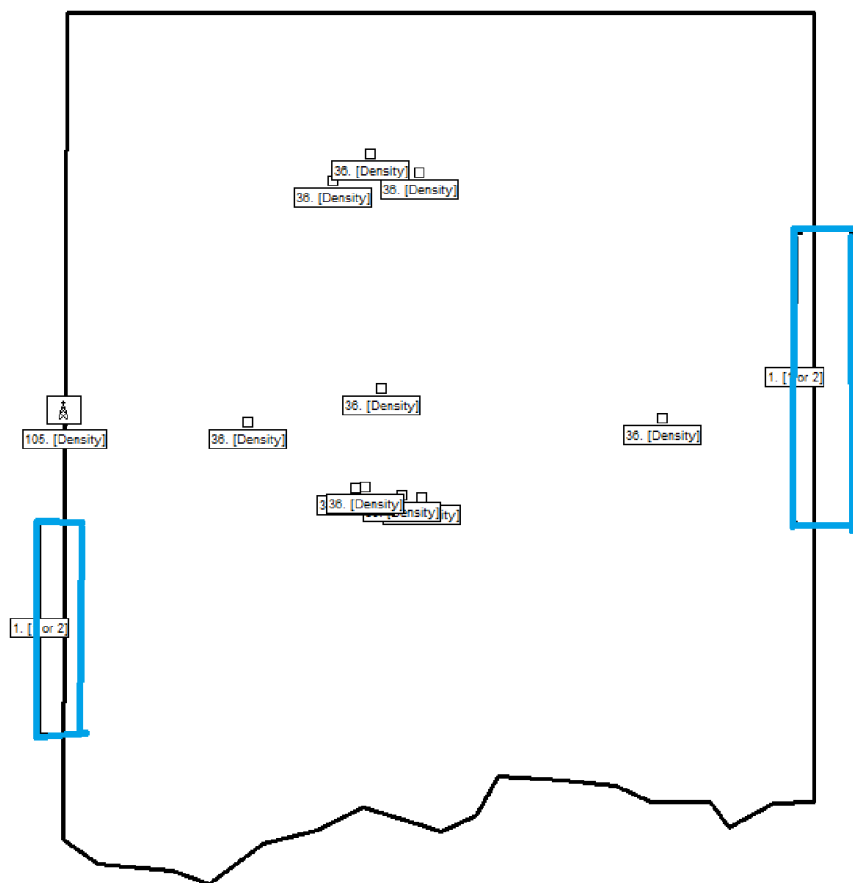
αποτελέσματα. Αυτό συνέβη επειδή ο ρύπος δεν είχε το χρονικό περιθώριο να μεταφερθεί, επομένως η ρύπανση πιθανόν προϋπήρχε.

Στη συνέχεια, εισήχθησαν στο μοντέλο αρχικές συγκεντρώσεις από μοντελοποίηση της ίδιας περιοχής, που είχε διεξαχθεί για διάστημα 30 χρόνων (1984-2014). Οι συγκεντρώσεις που εισήχθησαν αφορούν την περιοχή για το έτος 2008.

7.7 Οριακές συνθήκες ροής

Οι συνθήκες ροής εισήχθησαν με την επιλογή BC Flow και για τα δύο στρώματα. Δημιουργήθηκαν δύο πλευρικά όρια εντός της περιοχής, τα οποία καθορίζουν την εισροή και εκροή ύδατος από περιφερειακές πηγές (Εικόνα 24).

Αρχικά, θεωρήσαμε ότι οι εισροή είναι σταθερή από τις περιφερειακές πηγές και οι συνθήκες ορίστηκαν 2^{ου} είδους. Ωστόσο το μοντέλο δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, οπότε οι οριακές συνθήκες μετατράπηκαν σε 1^{ου} είδους (σταθερό υδραυλικό ύψος). Έγινε η παραδοχή ότι έχουμε διαφορετική εισροή ύδατος το χειμώνα και το καλοκαίρι, λόγω της βροχόπτωσης.



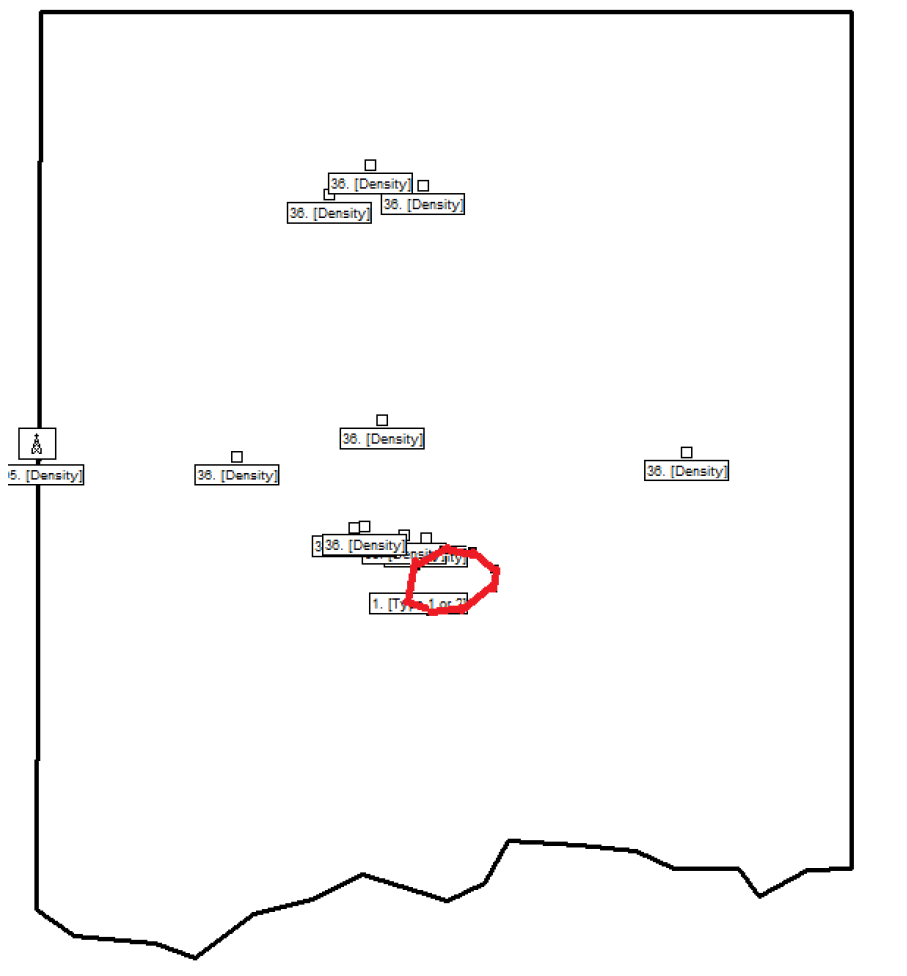
Εικόνα 24 Οριακές συνθήκες ροής

7.8 Οριακές συνθήκες ρύπου

Οι οριακές συνθήκες που αφορούν το ρύπο εισήχθησαν με την επιλογή BC Transport μόνο στο ανώτερο στρώμα του μοντέλου.

Η πηγή της σημειακής ρύπανσης εισήχθη με βάση τα αποτελέσματα μοντέλου που επεξεργάστηκε δεδομένα 30 ετών (Εικόνα 25).

Όλες οι συνθήκες για τη μεταφορά του ρύπου είναι 1^{ου} είδους, έτσι ώστε να μπορούν να προσεγγιστούν σταθερές και δεδομένες συγκεντρώσεις του ρύπου.



Εικόνα 25 Οριακές συνθήκες ρύπου

7.9 Βροχόπτωση

Για τον προσδιορισμό της βροχόπτωσης, εισήχθησαν στο μοντέλο δεδομένα από τον μετεωρολογικό σταθμό Τανάγρας για το χρονικό διάστημα 2008-2013. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές εναλλαγές στα ποσοστά βροχόπτωσης με την πάροδο των χρόνων.

Έγινε παραδοχή ότι από την ετήσια βροχόπτωση ένα ποσοστό 30% αυτής διηθείται στον υπόγειο υδροφόρα και το υπόλοιπο, είτε απορρέει επιφανειακά, είτε εξατμίζεται, είτε απορροφάται από τη χλωρίδα της περιοχής.

7.10 Βαθμονόμηση μοντέλου

Η βαθμονόμηση αποτελεί μια συστηματική διαδικασία εκτίμησης των τιμών και των παραμέτρων του μοντέλου, με τρόπο τέτοιο ώστε οι έξοδοι του μοντέλου ως προς ένα σύνολο εισόδων, να προσαρμόζονται όσο το δυνατό καλύτερα σε ένα αντίστοιχο σύνολο πραγματικών αποκρίσεων του φυσικού συστήματος. [Μακρόπουλος και Ευστρατιάδης, 2011]

■ Βαθμονόμηση για την υπόγεια ροή

Για τη βαθμονόμηση του μοντέλου με βάση την υπόγεια ροή, έγινε σύγκριση των υδραυλικών υψών που προέκυψαν κατά την εκτέλεση του μοντέλου με τα ύψη των γεωτρήσεων που είχαν μετρηθεί στο πεδίο. Προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη προσομοίωση των υδραυλικών υψών του μοντέλου με αυτών των πεδίου, έγιναν αλλαγές στις τιμές των οριακών συνθηκών και της υδραυλικής αγωγιμότητας

Η βαθμονόμηση έγινε για την περιοχή με δεδομένα από τον Μάιο του 2013, το Νοέμβριο του 2013 και τον Ιανουάριο του 2014.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές των γεωτρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη βαθμονόμηση του μοντέλου και η διαφορά τους με τις τιμές του πεδίου (Πίνακες 4,5,6) :

Πίνακας 4 Τιμές υδραυλικών υψών πεδίου-μοντέλου, Μάιος 2013

Όνομα γεώτρησης	Υδραυλικό ύψος πεδίου (m)	Υδραυλικό ύψος μοντέλου(m)	Διαφορά (m)
INO-N1	92,331	92,328	0,003
INO-N3	90,965	95,472	4,507
INO-N4	99,557	96,711	2,846
INO-N5	91,296	93,583	2,287
INO-N6	92,695	94,079	1,384
INO-N7	93,575	93,484	0,091

Πίνακας 5 Τιμές υδραυλικών υψών πεδίου-μοντέλου, Νοέμβριος 2013

Όνομα γεώτρησης	Υδραυλικό ύψος πεδίου (m)	Υδραυλικό ύψος μοντέλου(m)	Διαφορά (m)
INO-N1	91,181	90,437	0,744
INO-N3	89,285	92,643	3,358
INO-N4	98,857	95,287	3,57
INO-N5	89,426	91,089	1,663
INO-N6	92,325	91,782	0,543
INO-N7	92,615	91,324	1,291

Πίνακας 6 Τιμές υδραυλικών υψών πεδίου-μοντέλου, Ιανουάριος 2014

Όνομα γεώτρησης	Υδραυλικό ύψος πεδίου (m)	Υδραυλικό ύψος μοντέλου(m)	Διαφορά (m)
INO-N1	91,711	87,588	4,123
INO-N3	90,245	89,795	0,45
INO-N4	99,137	95,27	3,867
INO-N5	90,236	89,429	0,807
INO-N6	92,385	89,105	3,28
INO-N7	92,655	88,575	4,08

Για να διαπιστωθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του μοντέλου με μαθηματικές μεθόδους, χρησιμοποιήθηκε ο τύπος του RMSE (Root Mean Square Error), με τη βοήθεια του οποίου υπολογίζεται το σφάλμα που εμφανίζει το μοντέλο σε σχέση με τις παρατηρήσεις του πεδίου:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^n (H_{field} - H_{model})^2}{n}}$$

Όπου

H_{field} : οι τιμές που έχουν καταγραφεί στο πεδίο

H_{model} : οι τιμές που έχουν εξαχθεί από το μοντέλο

n : το πλήθος των παρατηρήσεων

Αρχικά υπολογίσθηκε το RMSE για κάθε μήνα:

$$RMSE_{Μαΐου} = 2,13 \text{ m}$$

$$RMSE_{\text{Νοεμβρίου}} = 0,46 \text{ m}$$

$$RMSE_{\text{Ιανουαρίου}} = 6,779 \text{ m}$$

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των υδραυλικών υψών που προκύπτουν από το μοντέλο και αυτών που έχουν εισαχθεί σε αυτό από το πεδίο. Ωστόσο παρατηρείται ένα μεγαλύτερο εύρος διαφορών την περίοδο του Ιανουαρίου, κάτι το οποίο φαίνεται και από την τιμή του RMSE για τη συγκεκριμένη περίοδο. Συγκεκριμένα, οι τιμές των υδραυλικών υψών που έδωσε το μοντέλο είναι μικρότερες από αυτές του πεδίου. Πολύ πιθανόν αυτό να οφείλεται στο μέγεθος των αρχικών οριακών τιμών που έχουν εισαχθεί, δηλαδή στις μειωμένες εισροές υδάτων στο ανατολικό τμήμα της περιοχής ή στις αυξημένες εκροές στο δυτικό τμήμα ή ακόμη και σε συνδυασμό και των δύο.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε το RMSE για όλες τις μετρήσεις των παραπάνω περιόδων :

$$RMSE_{\Sigma} = 2,945 \text{ m}$$

Επειδή το RMSE (Root Mean Square Error) μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για μοντέλα τα οποία έχουν ίδιες μονάδες μέτρησης, χρησιμοποιείται το Normalized RMSE, το οποίο δεν έχει διαστάσεις

$$NRMSE = \frac{RMSE}{X_{obs,max} - X_{obs,min}}$$

$$NRMSE = 0.286$$

Η παραπάνω τιμή θεωρείται ικανοποιητική. Συνεπώς η βαθμονόμηση της ροής θεωρήθηκε επιτυχής.

▪ **Βαθμονόμηση για τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου**

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη βαθμονόμηση της υπόγειας ροής, έγινε βαθμονόμηση του μοντέλου για τη ρύπανση της περιοχής από εξασθενές χρώμιο. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των τιμών του πεδίου με αυτών που προέκυψαν από το μοντέλο.

Η βαθμονόμηση έγινε για την περιοχή με δεδομένα από τον Μάιο του 2013, το Νοέμβριο του 2013 και τον Ιανουάριο του 2014.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές των γεωτρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη βαθμονόμηση του μοντέλου και η διαφορά τους με τις τιμές του πεδίου (Πίνακες 7, 8, 9):

Πίνακας 7 Τιμές συγκεντρώσεων χρωμίου πεδίου-μοντέλου, Μάιος 2013

Όνομα γεώτρησης	Τιμή συγκέντρωσης χρωμίου πεδίου (μg/l)	Τιμή συγκέντρωσης χρωμίου μοντέλου(μg/l)	Διαφορά (μg/l)
INO-N1	510	320,8	-189,2
INO-N3	<6	2,46	-3,54
INO-N4	<6	3,9	-2,1
INO-N5	159	33,1	-125,9
INO-N6	2870	4494,1	1624,1
INO-N7	1100	3950,3	2850,3

Πίνακας 8 Τιμές συγκεντρώσεων χρωμίου πεδίου-μοντέλου, Νοέμβριος 2013

Όνομα γεώτρησης	Τιμή συγκέντρωσης χρωμίου πεδίου (μg/l)	Τιμή συγκέντρωσης χρωμίου μοντέλου(μg/l)	Διαφορά (μg/l)
INO-N1	349,345	326	-23,345
INO-N3	<6	3,7	-2,3
INO-N4	<6	3,9	-2,1
INO-N5	34,9345	32	-2,9345
INO-N6	10103,06	4510,6	-5592,46
INO-N7	1119,651	3650,1	2530,449

Πίνακας 9 Τιμές συγκεντρώσεων χρωμίου πεδίου-μοντέλου, Ιανουάριος 2014

Όνομα γεώτρησης	Τιμή συγκέντρωσης χρωμίου πεδίου (μg/l)	Τιμή συγκέντρωσης χρωμίου μοντέλου(μg/l)	Διαφορά (μg/l)
INO-N1	569	323,5	-245,5
INO-N3	<6	2,7	-3,3
INO-N4	<6	3,9	-2,1
INO-N5	81,66	32,1	-49,56
INO-N6	7190	4723	-2467
INO-N7	999	3817,3	2818,3

Για να διαπιστωθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του μοντέλου με μαθηματικές μεθόδους, χρησιμοποιήθηκε ο τύπος του RMSE (Root Mean Square Error), με τη βοήθεια του οποίου υπολογίζεται το σφάλμα που εμφανίζει το μοντέλο σε σχέση με τις παρατηρήσεις του πεδίου:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^n (C_{field} - C_{model})^2}{n}}$$

Όπου

C_{field} : οι τιμές που έχουν καταγραφεί στο πεδίο

C_{model} : οι τιμές που έχουν εξαχθεί από το μοντέλο

n : το πλήθος των παρατηρήσεων

Αρχικά υπολογίσθηκε το RMSE για κάθε μήνα:

$$RMSE_{Μαΐου} = 1342,4 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$RMSE_{Νοεμβρίου} = 2505,9 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$RMSE_{Ιανουαρίου} = 1532,5 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Παρατηρούμε ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις τιμές που ελήφθησαν από το πεδίο με αυτές που έδωσε το μοντέλο. Συγκεκριμένα, η τιμή του RMSE της περιόδου του Νοεμβρίου εμφανίζεται αυξημένη σε σχέση με τις υπόλοιπες, κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται σε απόκλιση των αρχικών συνθηκών μεταφοράς του ρύπου από τις υφιστάμενες στην περιοχή. Γενικά, οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου στην περιοχή είναι σε

πολύ υψηλά επίπεδα και δεν κατέστη δυνατή η εισαγωγή όλων των πηγών ρύπανσης στο μοντέλο, καθώς δεν υπάρχει ξεκάθαρη εικόνα γι' αυτές. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μια μεγάλη διακύμανση των συγκεντρώσεων Cr(VI) παρά τη μικρή μεταξύ τους απόσταση. Το γεγονός αυτό ίσως υποδεικνύει ότι η πηγή της ρύπανσης βρίσκεται κοντά στα σκάμματα που ελήφθησαν ως πηγή ρύπανσης καθώς και ότι το τοπικό υδρογεωλογικό καθεστώς που επικρατεί στη μικρή αυτή περιοχή επιδρά σημαντικά στην κίνηση του υπόγειου νερού και στην παρουσία Cr(VI) σε αυτό.

Τέλος, παρατηρείται μια εποχιακή διακύμανση στις συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου, η οποία οφείλεται στη διήθηση.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε το RMSE για όλες τις μετρήσεις των παραπάνω περιόδων :

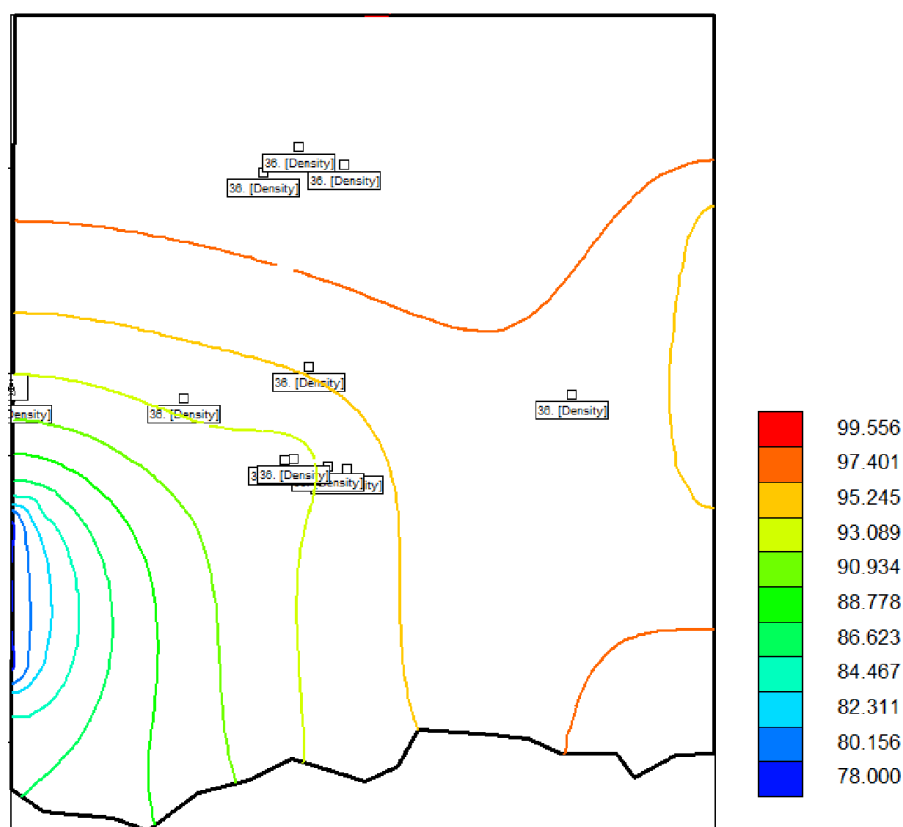
$$RMSE_{syn} = 1864,5 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$NRMSE=0.184$$

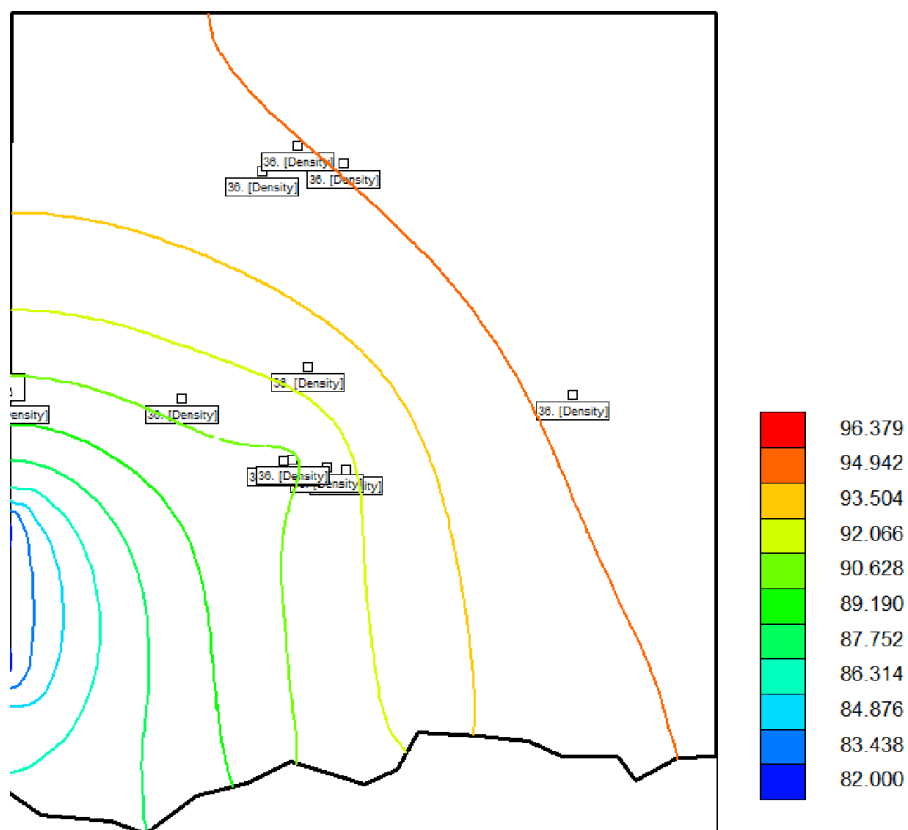
Η παραπάνω τιμή θεωρείται ικανοποιητική. Συνεπώς η βαθμονόμηση της ροής θεωρήθηκε επιτυχής.

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

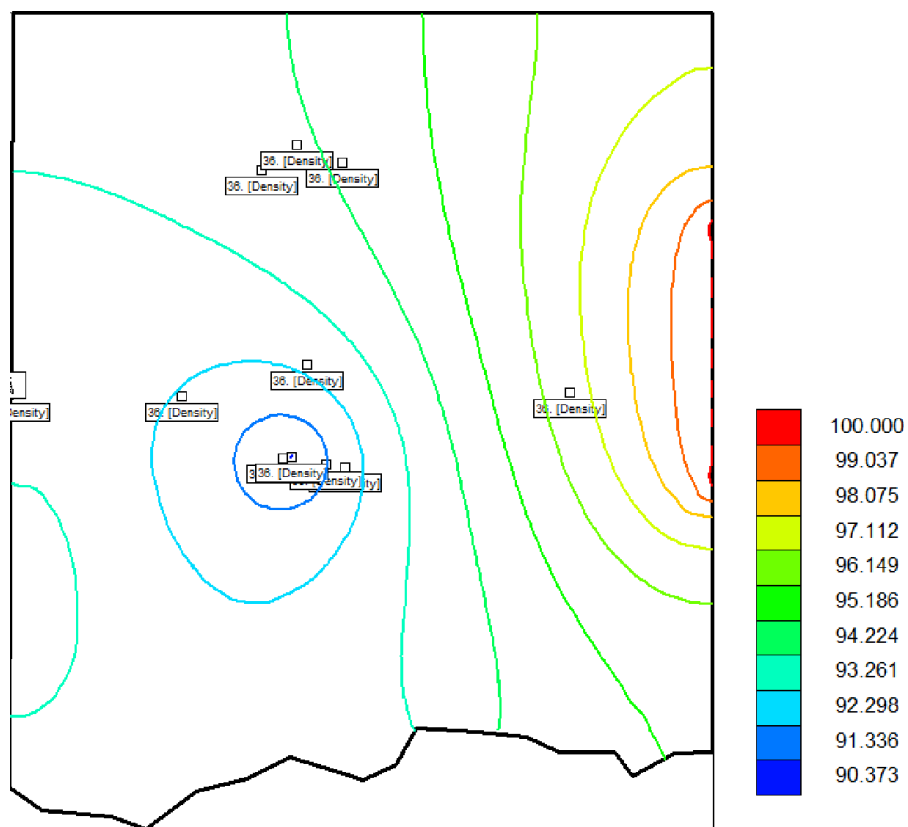
Οι τιμές των υδραυλικών υψών της περιοχής ακολουθούν τη ροή, η οποία καθορίστηκε με βάση τις πλευρικές εισροές. Οι ανώτερες τιμές εντοπίζονται στο βορειο-ανατολικό άκρο της περιοχής. Παρακάτω παρουσιάζονται τα γραφήματα των υδραυλικών υψών που εξήχθησαν από το μοντέλο κατά τις περιόδους του Μαΐου του 2013 (Εικόνα 14), του Νοεμβρίου του 2013 (Εικόνα 15) και του Ιανουαρίου του 2014 (Εικόνα 16).



Εικόνα 26 Γράφημα υδραυλικών υψών (m), Μάιος 2013



Εικόνα 27 Γράφημα υδραυλικών υψών(μ), Νοέμβριος 2013

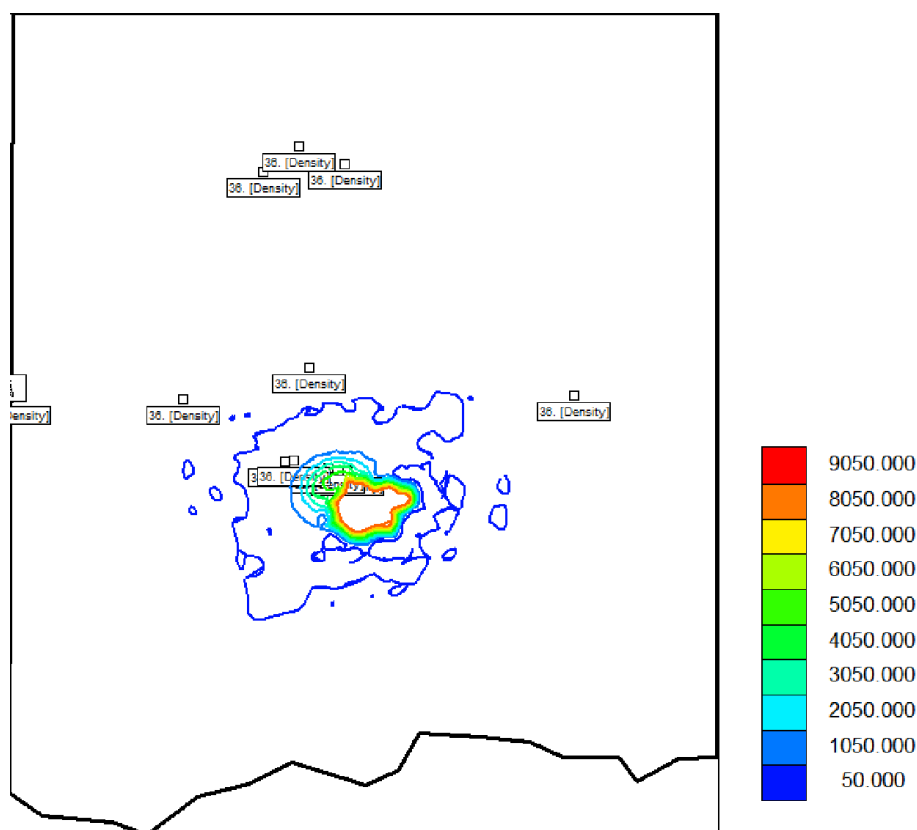


Εικόνα 28 Γράφημα υδραυλικών υψών, Ιανουάριος 2014

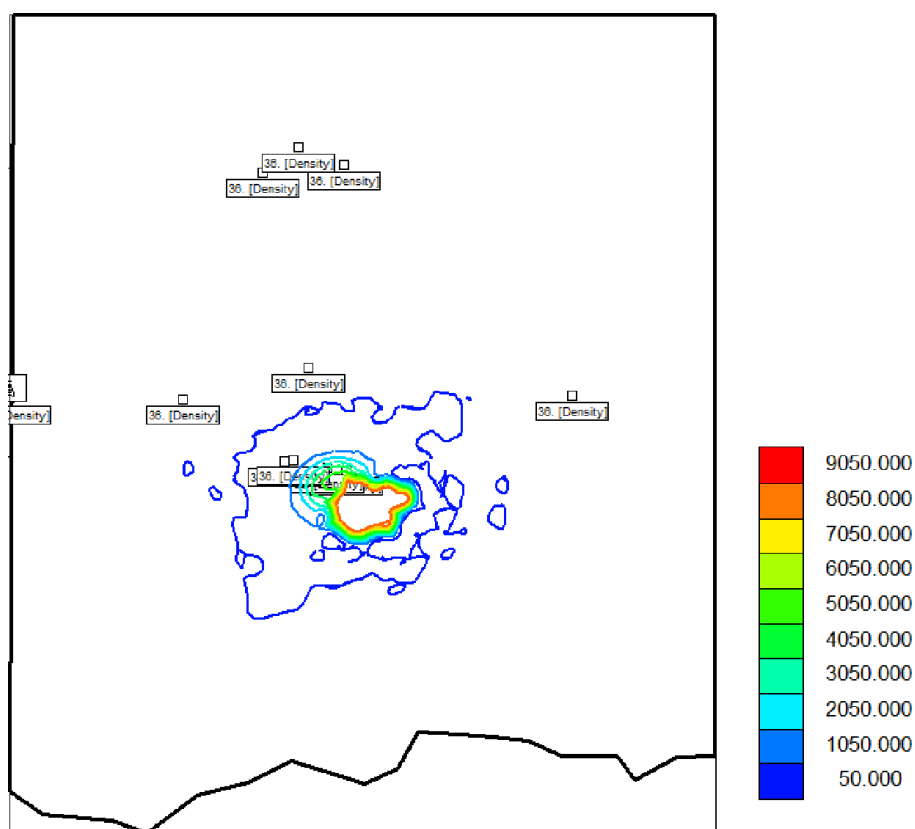
Στις παραπάνω χρονικές περιόδους, παρατηρείται μια διακύμανση η οποία μεταβάλλεται χρονικά και εξαρτάται από τις βροχοπτώσεις και την εξατμισοδιαπνοή. Έτσι, κατά την περίοδο του Μαΐου οι εισροές εμφανίζονται μηδενικές ενώ κατά την περίοδο του Ιανουαρίου οπότε οι βροχοπτώσεις είναι ιδιαίτερα συχνές, οι εισροές είναι σε υψηλά επίπεδα. Ωστόσο είναι εμφανές ότι η υδραυλική αγωγιμότητα δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη, κάτι που επηρεάζει την ταχύτητα του υπόγειου νερού όπως θα δούμε και σε επόμενο γράφημα (Εικόνα 32).

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του χρωμίου, αρχικά η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε για μικρό χρονικό διάστημα (2008-2014), με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό να παρατηρηθεί η εξάπλωση της ρύπανσης στην περιοχή. Στη συνέχεια, εισήχθησαν δεδομένα από μελέτη που είχε πραγματοποιηθεί για την ίδια ακριβώς περιοχή, στην οποία η προσομοίωση είχε πραγματοποιηθεί για τριάντα έτη (1984-2014). Συγκεκριμένα ως πηγή ρύπανσης εισήχθη το σκάμμα ανάντη του ΡΙΡ-1, ενώ ως αρχική συγκέντρωση θεωρήθηκε η τιμή για το Μάιο του 2008 από την προαναφερθείσα μελέτη.

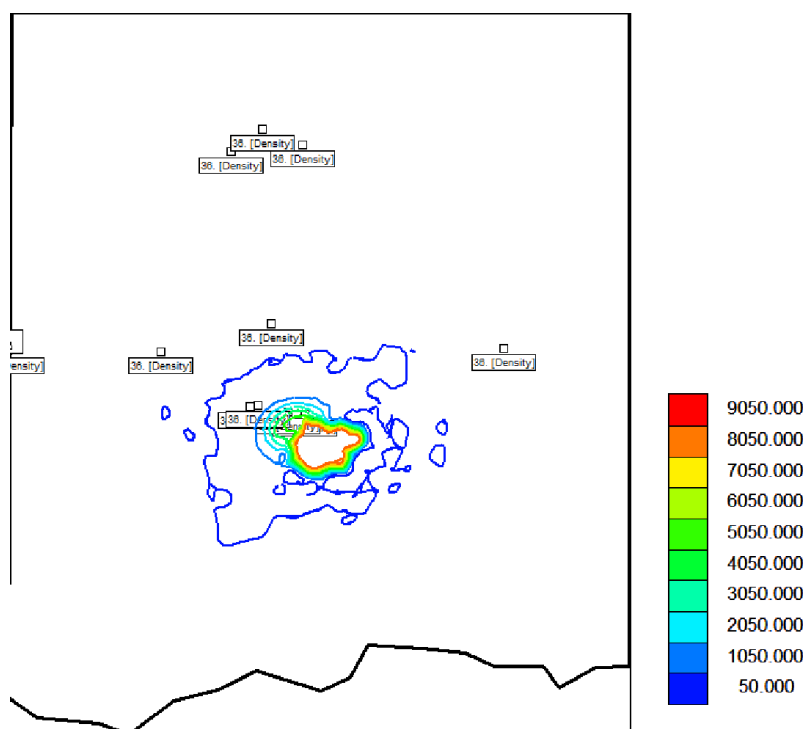
Παρακάτω παρουσιάζεται η εξάπλωση της ρύπανσης κατά τη διάρκεια των τριών διαφορετικών περιόδων του Μαΐου του 2013 (Εικόνα 29), του Νοεμβρίου του 2013 (Εικόνα 30) και του Ιανουαρίου του 2014 (Εικόνα 31).



Εικόνα 29 Γράφημα συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (µg/L), Μάιος 2013



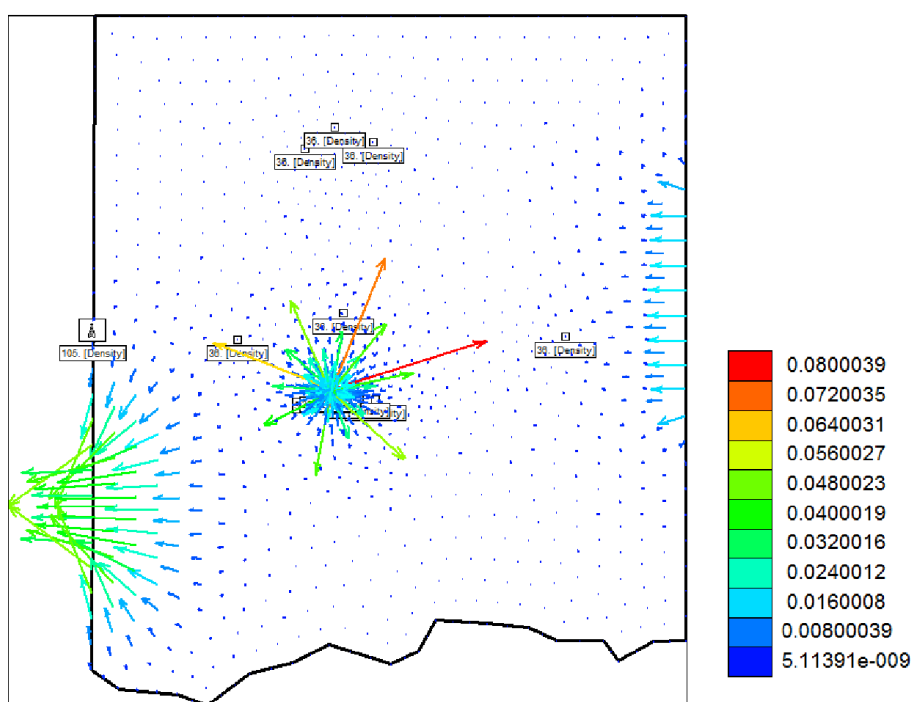
Εικόνα 30 Γράφημα συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (µg/L), Νοέμβριος 2013



Εικόνα 31 Γράφημα συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου (µg/L), Ιανουάριος 2014

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των τριών περιόδων καθώς πρόκειται για πολύ μικρά χρονικά διαστήματα και το πλούμιο δεν προλαβαίνει να εξαπλωθεί.

Η τιμές στο κέντρο της πηγής φθάνουν έως και 10000 $\mu\text{g/L}$, κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι η πηγή ρύπανσης είναι πολύ κοντά σε αυτό το σημείο. Οι τιμές που πήραμε τόσο από το μοντέλο όσο και από το πεδίο, υποδηλώνουν ανθρωπογενή ρύπανση, η οποία εκτιμάται ότι προκαλείται είτε από θαμμένα στερεά απόβλητα, με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr(VI) , ή υγρές διαρροές που φθάνουν στο υπόγειο νερό, αφού η παραγωγική διεργασία που συντελείται στη βιομηχανία σκυροδέματος δεν δικαιολογεί την ρύπανση με Cr(VI) .



Εικόνα 32 Γράφημα ταχυτήτων (m/d)

Τέλος όσον αφορά τις ταχύτητες του υπόγειου νερού στην περιοχή παρατηρούνται μικρές τιμές ($< 0.1 \text{ m/d}$), ενώ η εικόνα δεν είναι ξεκάθαρη στο κέντρο της περιοχής όπου υπάρχει πηγάδι άντλησης το οποίο αντλεί καθ'όλη τη διάρκεια του χρόνου. Η ύπαρξη του πηγαδιού άντλησης δημιουργεί κώνο πτώσης στάθμης γύρω από το πηγάδι, με αποτέλεσμα οι ταχύτητες να εμφανίζονται πολύ πυκνές στο παραπάνω γράφημα.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε παρουσίαση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος LIFE+CHARM στην λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού στην περιοχή των Οиноφύτων, με έμφαση στην παρουσία εξασθενούς χρωμίου(Cr(VI)).

Ο αποχετευτικός αγωγός PIP-1 αποτέλεσε μια αρχική ένδειξη για τις υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στην περιοχή καθ'όλη τη διάρκεια του έτους. Ωστόσο λόγω σημαντικής αραίωσης από το νερό του ποταμού, αλλά και σε μικρότερο βαθμό λόγω της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III), δεν εμφανίζονται υψηλές τιμές Cr(VI) στα νερά του Ασωπού.

Το υπόγειο νερό στις υφιστάμενες γεωτρήσεις στην περιοχή των Οиноφύτων παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις Cr(VI) , ακόμα και όταν οι γεωτρήσεις απέχουν μεταξύ τους μόλις μερικές εκατοντάδες μέτρα. Πιθανή αιτία αυτού του φαινομένου είναι η εφαρμογή της συμβατικής μεθόδου δειγματοληψίας υπόγειου νερού που ακολουθείται έως σήμερα στην περιοχή, κατά την οποία δείγματα υπόγειου νερού λαμβάνονται από υφιστάμενες υδρογεωτρήσεις, άγνωστης γεωλογικής τομής και τεχνικών χαρακτηριστικών, που αντλούν από τον παραγωγικό υδροφορέα. Ως αποτέλεσμα, η εικόνα που έχουμε έως σήμερα για την περιοχή βασίζεται σε αραιωμένα δείγματα που δεν εξασφαλίζουν πλήρη απεικόνιση της πραγματικότητας.

Η παρουσία των πολύ υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) (10100 $\mu\text{g/L}$) στις νέες ερευνητικές γεωτρήσεις οδηγεί στο συμπέρασμα της ύπαρξης ανθρωπογενούς ρύπανσης στην υποδειχθείσα ρυπασμένη περιοχή. Ωστόσο η ρύπανση δεν φαίνεται να συνδέεται με την παραγωγική διαδικασία των βιομηχανιών που περιβάλλουν τις γεωτρήσεις [Δερματάς και Μαμάης, 2014]. Η βεβαιότητα ύπαρξης ανθρωπογενούς ρύπανσης ενισχύεται από τις υψηλές συγκεντρώσεις άλλων παραμέτρων (χλωριόντων και νικελίου).

Οι πηγές της ανθρωπογενούς ρύπανσης πιθανόν είναι θαμμένα στερεά απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr(VI) ή υγρές διαρροές που ακολουθούν τις υπόγειες ροές.

Το μέγεθος των συγκεντρώσεων γύρω από τις ερευνητικές γεωτρήσεις INO-N6 και INO-N7, καθώς και το γεγονός ότι υπάρχει σημαντική μείωση όσο απομακρυνόμαστε από την περιοχή γύρω από αυτές, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πηγή της ρύπανσης είναι πολύ κοντά σε αυτές τις γεωτρήσεις.

Η μετακίνηση του πλουμίου του Cr(VI) είναι αργή λόγω της σχετικά μικρής υδραυλικής αγωγιμότητας των πετρωμάτων της περιοχής, κάτι το οποίο οδηγεί σε χαμηλές ταχύτητες του υπόγειου νερού.

Το όριο που έχει τεθεί από τη νομοθεσία σχετικά με τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στη λεκάνη 5 $\mu\text{g/L}$, κάτι το οποίο καθιστά άμεση τη λήψη μέτρων για τον περιορισμό του πλουμίου το οποίο φθάνει συγκεντρώσεις έως και 200 φορές μεγαλύτερες από τα ασφαλή όρια. Η ανάγκη για θέσπιση ορίου για το εξασθενές χρώμιο καθώς και για επεξεργασία των αποβλήτων πριν από την απόθεσή τους καθίσταται αναγκαία.

Προτείνεται εντοπισμός της εστίας ρύπανσης και αδρανοποίησής της, παράλληλη διαμόρφωση συστηματικού και συνεχούς προγράμματος παρακολούθησης της ποιότητας των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και παρακολούθηση των παραγόμενων αποβλήτων από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες στην περιοχή μελέτης.

Δυνατές μέθοδοι απορρύπανσης που μελετήθηκαν και προτείνονται από το πρόγραμμα LIFE10 ENV/GR/00601, περιλαμβάνουν τη χρήση ριτισμάτων σιδήρου μηδενικού σθένους [Lilli et al, 2013], ανοξικά –αναερόβια βιολογικά συστήματα [Panousi et al, 2013] και φυτοαποκατάσταση με ενδοφυτικά βακτήρια [Dimitroula et al 2015].

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Βουδούρης Κ., 2015, “Εκμετάλλευση και διαχείριση υπογείου νερού”, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας
2. Βουδούρης Κ., 2006, “Θέματα υδρογεωλογίας περιβάλλοντος”, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας
3. Γιαννουλόπουλος, Π., 2008, “Αναγνωριστική υδρογεωλογική-υδροχημική έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπογείων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας”, Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών
4. Γιδαράκος Ε., 2006, “Τοξικά Απόβλητα, Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
5. Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007, “Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr(VI) στα υπόγεια νερά”, Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας
6. Καλιστράτους, Κ., 2011, “Χρήση τεχνικών G.I.S. για τη μελέτη της μορφολογικής εξέλιξης της υδρολογικής λεκάνης του Ασωπού”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών
7. Καλλέργης, Α., 2000, “Εφαρμοσμένη – Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία”, Τόμος Β΄, Έκδοση Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος
8. Καλογεράκης, Ν., 2006, “Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος”, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
9. Καραγιώργη Β., 2013, “Χαρακτηρισμός-Μοντελοποίηση και Προσομοίωση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στην περιοχή του Ασωπού ποταμού στην Βορειο-Ανατολική Αττική”, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
10. Καρατζάς, Γ., 2003, “Ροή Υπογείων Υδάτων και Μεταφορά Ρύπων”, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

11. Μακρόπουλος, Χ., Ευστρατιάδης, Α., 2011 “Σημειώσεις Βελτιστοποίησης Συστημάτων Υδατικών Πόρων και Υδροπληροφορικής”, Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
12. Παλαιογιάννη-Μπέλλου, Α., 2010, “Μοντελοποίηση της υπόγειας ροής και της μεταφοράς του εξασθενούς χρωμίου στην περιοχή του Ασωπού ποταμού, νομού Αττικής”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
13. ΤΕΕ, 2009, “Το πρόβλημα του Ασωπού ποταμού, προτάσεις αντιμετώπισής του”, Ομάδα εργασίας: Ζιώγας Χ., Θεοχάρη Χ., Λειβαδάρος Ρ., Μπούρα Α., Παντελάρας Π., Παπαδοπούλου Μ., Στάμου Α.
14. Τέττας, Κ., 2012, “Γηγενές χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών
15. ΦΕΚ 892/11.7.2001, Κοινή Υπουργική Απόφαση Υ2/2600/2001, “Ποιότητα του Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης”

Ξένη Βιβλιογραφία

1. Agency for toxic substances and disease registry-U.S. Health Service, 2012, "Toxicological profile for chromium", Atlanta, Georgia
2. Anderson, M., and Woessner, W., 1992, "Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport", Academic Press, London
3. ArgusOne User's Guide, 1997, Jericho, NY 11753, USA
4. Babu, D., Pinder, G., Niemi A., Ahlfeld D., and Stothoff S., 1997, "Chemical Transport by Three-Dimensional Groundwater Flows", Manual of the Princeton Transport Code (PTC)
5. Dimitroula H., Syranidou E., Manousaki E., Nikolaidis N., Karatzas G., Kalogerakis N., " Migration measures for chromium-VI contaminated groundwater- The role of endophytic bacteria in rhizofiltration", 2015, Journal of Hazardous Materials Volume 281
6. Dokou Z., Karagiorgi V., Karatzas G., Nikolaidis N.P., Kalogerakis N., 2015, " Groundwater flow and hexavalent chromium transport modeling under current and future climatic conditions : the case of Asopos River Basin", Springer
7. Fetter, C., 1993, " Contaminant hydrogeology", Prentice-Hall inc, New Jersey, USA
8. Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), 2004, "Chromium Handbook", CRC Press
9. Moraetis D., Nikolaidis N.P., Karatzas G.P, Dokou Z, Kalogerakis N., Winkel L. Palaioigianni-Bellou A., 2012, "Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece" , Applied Geochemistry 27, 1170-1178.
10. Lilli M., Moraetis D., Nikolaidis N., Karatzas G., Kalogerakis N., " Characterisation and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin", 2015, Journal of Hazardous Materials Volume 281
11. Marinos P., Koukis G., Tsambaos G., Stournaras G., 1997, "Engineering Geology and the Environment, Volume 2", A.A. Balkema, Rotterdam, Netherlands
12. M-TECH Software Tutorial, v.5.0.26, CA,US

13. Stasinakis A., Mamais D., Thomaidis N., Lekkas T., 1999, "Evaluation of kinetic parameters estimation methods in activated sludge systems", 6th International Conference on Environmental Science and Technology, Samos, Greece
14. Todd, D., and Mays, L., 2005, "Groundwater Hydrology", Wiley, New York, USA
15. Vasilatos C., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., Mitsis I., 2008, "Hexvalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva-Tanagra-Malakasa Basin, Greece", Departement of Economic Geology & Geochemistry, Faculty of Geology & Geoenvironment, University of Athens, Panepistimiopolis, 15784 Athens
16. World Health Organization (WHO), 1996, "Guidelines for Drinking-water Quality", Geneva
17. Zheng, C., Bennett, G., 1995, "Applied Contaminant Transport Modeling", ITP, New York, USA

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

- Θωμαΐδης Ν., Βαλαβανίδης Θ., Ευσταθίου Κ., "Χρώμιο, η χημική ένωση του μήνα", 2007, http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
- http://kapodistriako.uoa.gr/stories/124_th_01/index.php?m=2
- <http://www.co.portage.wi.us/groundwater/undrstnd/soil.htm>