

3.4.1. Parametri ai migrării fluidelor miscibile în acvifere

Fluidele și alte substanțe dizolvate în apele subterane (**fluide miscibile/solubile**) sunt supuse unor **proces**e complexe care au ca rezultat final **eliminarea** lor din acvifere.

Procesele complexe care conduc la eliminarea fluidelor dizolvate în apele subterane se desfășoară în ambianța curgerii apelor subterane care determină deplasarea continuă a fluidelor dizolvate (prin **advecție**) și continua lor dispersie (prin **difuzie**). Aceste procese sunt reprezentate de **sorbție, dezintegrare radioactivă, precipitare chimică, degradare biologică** etc.

Evaluarea modificării distribuției în timp și spațiu a concentrației fluidelor dizolvate în apă se bazează pe modele matematice care **cuplează** procesele de advecție, difuziune, sorbție, dezintegrare radioactivă precipitare chimică și degradare biologică prin intermediul parametrilor ce caracterizează:

- **mediul** prin care ale loc curgerea (porozitatea efectivă, tortuozitatea etc.);
- **fluidul** care este vehiculul de transport (vâscozitatea, compoziția chimică, conținutul în microorganisme, conținutul de suspensii solide etc.);
- **interacțiunea** fluidului miscibil cu apa subterană (difuzia, advecția, sorbția, retardarea etc.).

Într-o variantă **unidimensională**, un model utilizat pentru evaluarea variabilității spațio-temporale a concentrației fluidelor miscibile este (ec. Miller & Weber, 1984):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \alpha_L \cdot v_x \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_{acv}}{w_v} \cdot \frac{\partial C^*}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{bio_chim} \quad (3.145)$$

în care

C - concentrația fluidului miscibil;

t - timpul;

D^* - coeficientul de difuzie efectivă;

α_L - dispersivitatea longitudinală;

v_x - componenta vitezei medii a apelor subterane, orientată paralel cu direcția x ;

ρ_{acv} - densitatea acviferului;

w_v - umiditatea volumică a zonei nesaturate/porozitatea totală pentru zona saturată;

C^* - masa de fluid miscibil fixat pe unitatea de masă uscată de substrat solid;

$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{bio_chim}$ - reacții biochimice de transformare a fluidelor miscibile, altele decât sorbția.

Cei cinci termeni ai ecuației (3.141) reprezintă efectul a cinci procese care determină modificarea în timp, de-a lungul unei direcții, a concentrației unui fluid miscibil:

- difuzia moleculară (difuzia);
- dispersia;
- advecția;
- sorbția;
- reacțiile biochimice.

Evaluarea corectă a migrării fluidelor miscibile în acvifere cu ajutorul acestui model matematic este condiționată de **reprezentativitatea** parametrilor utilizați pentru caracterizarea condițiilor particulare ale fiecărui acvifer.

3.4.1.1. Parametri ai difuziei

Procesul de difuzie (difuzie moleculară) a fluidelor miscibile/solubile este declanșat de variația concentrației din apele subterane. Masa de fluid difuzat este proporțională cu gradientul concentrației și poate fi exprimat prin legea lui Fick:

$$F = -D_d \cdot \frac{dC}{dx} \quad (3.146)$$

în care

F - masa de fluid raportată la unitatea de suprafață și la unitatea de timp;

D_d - coeficientul de difuzie [L^2/T];

C - concentrația fluidului dizolvat;

$\frac{dC}{dx}$ - gradientul de concentrație.

Coeficient de difuzie

Coeficientul de difuzie cuantifică **suprafața** pe care se difuzează într-un fluid un contaminant în unitatea de **timp** și este influențat direct de **temperatura** acestuia.

Coeficientul de difuzie (D_d) are valori cuprinse între 1×10^{-9} și 2×10^{-9} m^2/sec la $t=25^{\circ}C$. Pentru $t=5^{\circ}C$ valorile lui se reduc cu 50% față de cele de la $t = 25^{\circ}C$.

Concentrația contaminantului influențează nesemnificativ valoarea coeficientului de difuzie, factorul determinant al procesului de difuzie fiind **gradientul de concentrație**.

Coeficient de difuzie efectivă

În **mediile poroase** difuzia este încetinită deoarece ionii trebuie să parcurgă traseul complicat determinat de **tortuozitate**. Pentru a cuantifica efectul tortuozității se utilizează **coeficientul de difuzie efectivă** (D^*), definit prin relația:

$$D^* = \omega \cdot D_d \quad (3.147)$$

în care

ω - coeficient de **tortuozitate**.

Valoarea lui ω este totdeauna mai mică decât 1 și poate fi determinată experimental. Pentru formațiunile geologice de tipul nisipurilor medii și nisipurilor fine valorile lui sunt cuprinse între 0,5 și 0,01 (Freeze și Cherry, 1979)

Difuzia unui contaminant se produce într-un mediu poros chiar dacă apa **nu curge**, dar există un gradient de concentrație. În această situație distribuția concentrației respectă o lege normală (gaussiană) (**Fig.3.49**; t_0 momentul la care se introduce contaminantul cu concentrația C_0 ; C este concentrația contaminantului la momentul t ; x - distanța pe care se difuzează contaminantul) care poate fi descrisă prin doi parametri:

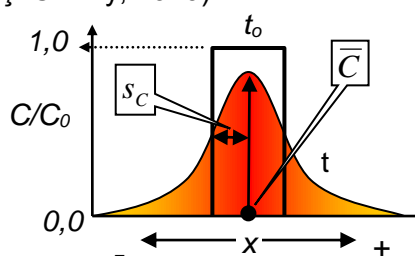


Fig. 3.49. Distribuția concentrației datorată difuziei.

- **media concentrației** (\bar{C});

- **dispersia concentrației** (s_c^2).

Utilizând acești parametri, **coeficientul de difuzie efectivă** (D^*) poate fi definit (De Josselin De Jong, 1958) și prin relația:

$$D^* = \frac{s_c^2}{2 \cdot t} \quad (3.148)$$

în care t este momentul la care se cunoaște distribuția contaminantului.

Procesul de difuzie este complicat de procesele chimice care obligă la menținerea neutralității electrice a ionilor care difuzează.

3.4.1.2. Parametri ai advecției

Contaminanții dizolvați sunt transportați datorită antrenării lor de curgerea apelor subterane. Acest proces este denumit **advecție** sau **convecție** iar cantitatea de contaminat transportată este în funcție de:

- concentrația fluidului miscibil;
- viteza de filtrare a apei subterane;
- porozitatea efectivă a acviferului.

Datorită eterogenității terenurilor permeabile forma frontului de deplasare a contaminantului este neregulată. Procesul de **dispersie** a frontului de deplasare a contaminantului este cuantificat prin doi parametri: **dispersia mecanică** și **dispersia hidrodinamică**.

Dispersione mecanică

Deplasarea apei în mediile poroase se face cu viteze diferite de-a lungul diferitelor linii de curent. Cauzele acestui fenomen sunt:

- **frecarea** dintre moleculele de apă și scheletul mineral solid: apa se deplasează mai repede în zona centrală a porilor decât în imediata vecinătate a pereților acestora (**Fig. 3.50 a**);
- **eterogenitatea** compoziției granulometrice sau a distribuției fisurilor prin care se deplasează apa: traseul pe care se deplasează apa între două secțiuni are lungimi și forme diferite (**Fig. 3.50b**);
- **variația** conductivității hidraulice materializată prin prezența lentilelor cu conductivitate mai mică (**Fig. 3.50c**) sau mai mare (**Fig. 3.50d**)

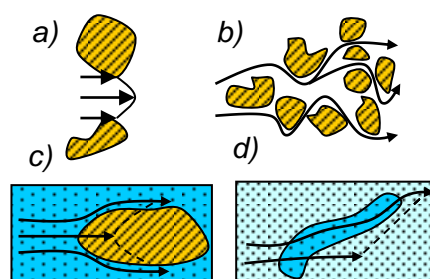


Fig.3.50. Cauzele dispersiei mecanice

Dispersione hidrodinamică

Procesul de **advecție** nu poate fi separat de cel de **difuzie moleculară** a contaminantului motiv pentru care este definit **coeficientul dispersiei hidrodinamice** (D) care le cuantifică pe ambele.

Coeficientul de dispersie hidrodinamică exprimă **suprafața** pe care se "împrăștie" contaminantul în unitatea de **timp** sub efectul **difuziei** și **dispersiei**.

Coeficientul dispersiei hidrodinamice are două componente:

- coeficientul dispersiei hidrodinamice longitudinale (D_L):

$$D_L = \alpha_L \cdot v_i + D^* \quad (3.149)$$

- coeficientul dispersiei hidrodinamice transversale (D_T):

$$D_T = \alpha_T \cdot v_i + D^* \quad (3.150)$$

în care

α_L - **dispersivitatea dinamică longitudinală** care cuantifică influența proprietăților acvifere asupra neregularităților frontului de deplasare a fluidului miscibil de-a lungul (paralel) direcției de curgere. Reprezintă configurația microscopică a fluidului în mediul poros iar pentru un mediu complet saturat este de ordinul de mărime al dimensiunii porilor [L].

α_T - **dispersivitatea dinamică transversală** care cuantifică influența proprietăților acvifere asupra neregularităților frontului de deplasare a fluidului miscibil, perpendicular pe direcția de curgere. Experimentele de laborator (Bera, 1961) și considerațiile teoretice (de Josselin de Jong, 1958) au arătat că α_T este de 8 până la 24 de ori mai mic decât α_L [L];

v_i - viteza de deplasare a fluidului care transportă contaminantul [L/T];

D^* - coeficientul de difuziune efectivă [L²/T];

Dispersionivitatea poate fi **determinată în laborator** utilizând coloane cilindrice (L - lungimea coloanei; A - suprafața transversală a coloanei) cu materialul filtrant (n - porozitatea totală a materialului) prin care se filtrează fluidul de concentrație dată (C_0).

Pentru evaluarea dispersionivității este necesară măsurarea concentrației soluției filtrate (C) la diferite viteze de filtrare (v_i). Pentru calcul se linearizează ecuația dispersiei unidimensionale (Brigham, 1974):

$$\frac{C}{C_0} = 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{1-U}{2(U \cdot D_L / v_i \cdot L)^{1/2}} \right) \right] \quad (3.151)$$

în care

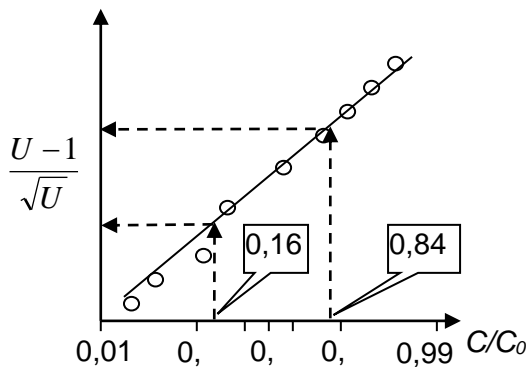


Fig.3.51. Reprezentarea datelor pentru calculul dispersivității longitudinale

$$U = \frac{v_i \cdot n \cdot A \cdot t}{A \cdot L \cdot n} = \frac{v_i \cdot t}{L} \quad (3.152)$$

Într-o diagramă de probabilitate normală (C/C_0 , $[(U-1)/U^{1/2}]$) în care punctele se colinearizează, se obține dispersia hidrodinamică longitudinală (D_L) din panta dreptei experimentale (Fig.3.51):

$$D_L = \left(\frac{v_i \cdot L}{8} \right) (J_{0,84} - J_{0,16})^2 \quad (3.153)$$

în care

$$J_{0,84} = \left[\frac{U-1}{\sqrt{U}} \right] \text{ pentru } \frac{C}{C_0} = 0,84 \quad (3.154)$$

și

$$J_{0,16} = \left[\frac{U-1}{\sqrt{U}} \right] \text{ pentru } \frac{C}{C_0} = 0,16 \quad (3.155)$$

Dispersivitatea longitudinală (α_L) se calculează din relația sa cu **dispersia hidrodinamică longitudinală** (D_L):

$$\alpha_L = \frac{D_L - D^*}{v_i} \quad (3.156)$$

Dispersivitatea poate fi determinată și **in situ** prin două metode:

- modelarea matematică a **distribuției în spațiu** a unui contaminant la un moment dat, distribuție cunoscută pe baza monitorizării prin foraje (dezavantajul metodei este necunoașterea volumului și concentrației poluantului care a determinat distribuția cunoscută);
- **injectarea** unui **trasor conservativ** într-un acvifer prin intermediul unui foraj, urmată de măsurarea variației în timp a concentrației contaminatului în piezometre situate în aval.

Procesul de **dispersie hidrodinamică** conduce la deplasarea (prin **advecție**) a masei de fluid miscibil și la uniformizarea distribuției concentrației (pentru reducerea gradientului de concentrație) prin împrăștierea fluidului miscibil într-un volum mai mare de apă (prin **difuzie**).

O masă de fluid injectată la momentul t_0 , pe un interval $x = 0 + a$ este transportată prin advecție în sensul direcției de curgere a apelor subterane și datorită dispersării concentrația scade la momentele t_1 , respectiv t_2 când fluidul a ajuns până la distanțele x_1 , respectiv x_2 (**Fig.3.52**).

Dacă modelul dispersional este de tip **Gaussian** coeficienții **dispersiei hidrodinamice** sunt definiți cu relațiile:

- **coeficientul dispersiei hidrodinamice longitudinale** (D_L):

$$D_L = \frac{\sigma_L^2}{2 \cdot t} \quad (3.157)$$

- coeficientul dispersiei hidrodinamice transversale (D_L):

$$D_T = \frac{\sigma_T^2}{2 \cdot t} \quad (3.158)$$

în care

t - timpul;

σ_L^2 - dispersia longitudinală a fluidului;

σ_T^2 - dispersia transversala a fluidului.

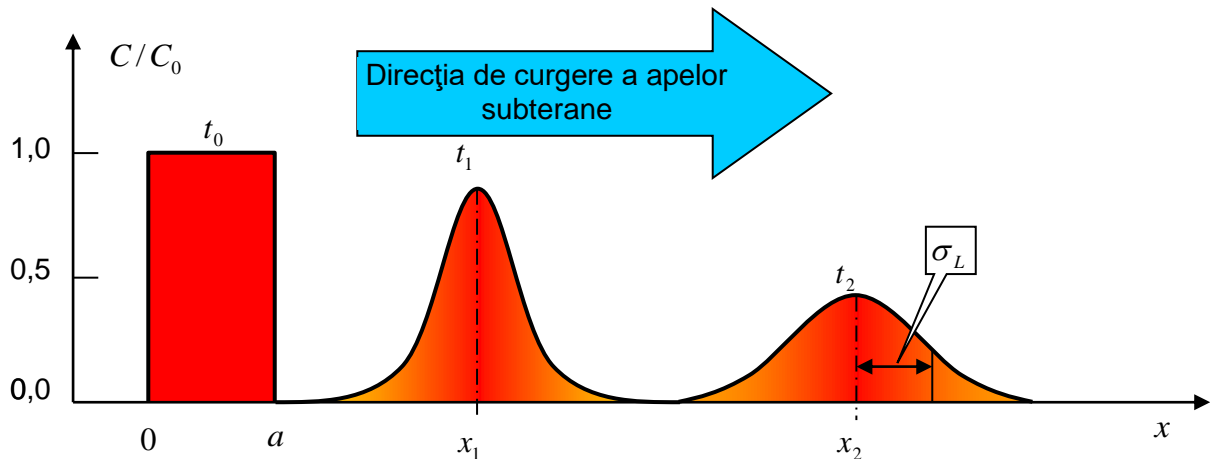


Fig.3.52. Transportul și dispersia unui fluid solubil injectat la momentul t_0 , pe intervalul $x = 0 + a$, datorită advecției și dispersiei.

Număr Peclet

Pentru evaluarea contribuției **dispersiei mecanice** și a **difuziei** în transportul fluidelor miscibile se utilizează un coeficient adimensional care exprimă raportul dintre masa de contaminant transportată prin **advecție** și cea transportată prin **difuzie**, numit **număr Peclet** (P) și definit prin relațiile:

$$P = \frac{v_x \cdot d}{D_d} \quad (3.159)$$

sau

$$P = \frac{v_x \cdot L}{D_L} \quad (3.160)$$

în care

v_x - viteza de advecție;

D_d - coeficientul de difuzie;

d - diametrul mediu al granulelor;

D_L - coeficientul dispersiei hidrodinamice longitudinale.

Valorile numărului Peclet au semnificații diferite în funcție de direcția pe care se analizează dispersia fluidului miscibil: **paralel** sau **perpendicular** pe direcția de curgere a apelor subterane.

Paralel cu direcția de curgere a apelor subterane, la viteză de curgere nulă, D_L este egal cu D^* (rezultă din ecuația 3.148). La viteze reduse, raportul D_L/D^* este constant și egal cu **0,7**, valoare egală cu **coeficientul de tortuozitate** (ω) determinat experimental pentru **nisip uniform**. Pentru astfel de situații numărul

Peclet este cuprins între **0,001 și 0,01**, transportul contaminanților fiind în principal controlat de **difuzie**.

Valorile numărului Peclet cuprinse între **0,4 și 6**, pentru același **nisip uniform**, indică o **zonă de tranziție** în care difuzia și advecția au contribuții egale în transportul contaminanților. Transportul contaminanților este controlat de **advecție** în totalitate pentru valori ale numărului Peclet mai mari de **6**.

Perpendicular pe direcția de curgere a apelor subterane difuzia are controlul preponderent asupra transportului contaminanților pentru valori ale numărului Peclet cuprinse între **0,1 și 1** (de 100 de ori mai mari decât în cazul dispersiei longitudinale). **Zona de tranziție** corespunde valorilor numărului Peclet cuprinse între **1 și 100**, iar **advecția** este predominantă la valori mai mari de **100**.

Toate valorile numărului Peclet au fost stabilite experimental, în laborator, pentru nisipuri uniforme (**Tabelul 3.16**).

Tabelul 3.16. Valori ale numărului Peclet determinate experimental în nisipuri fine (după Fetter, 1993)

Proces predominant	Număr Peclet	
	Paralel cu direcția de curgere	Perpendicular pe direcția de curgere
Difuzie	0,001-0,01	0,1-1,0
Zona de tranziție	0,4-0,6	1-100
Advecție	>6	>100

3.4.1.3. Parametri ai proceselor chimice și biochimice

Substanțele dizolvate în apă sunt supuse unui mare număr de procese care au ca efect îndepărtarea lor din apă. Ele pot fi fixate prin **sorbție** de granulele minerale ale terenurilor în care sunt acumulate acviferele, **fixate** de carbonul organic din apă, **precipitate** în reacție cu diverși compuși din apă, **degradate** biotic sau abiotic.

Efectul proceselor chimice asupra transportului contaminantului este determinat de compoziția chimică a apelor subterane, de condițiile de presiune și temperatură și au ca efect reducerea concentrației fluidului miscibil (contaminantului) sau degradarea lui până la dispariție

Procesele biochimice sunt de o mare importanță în degradarea moleculelor organice dizolvate în apele subterane, mecanismele lor fiind condiționate în principal de **viteza de filtrare** a apelor subterane și de **factorul de retardare** al contaminațiilor

Procesele de **sorbție** includ **adsorbția**, **chemosorbția** și **absorbția** care au ca efect:

- **îndepărtarea** din soluție a fluidului miscibil prin partiționarea lui între faza **solidă** de care rămâne fixat și cea **lichidă** cu care continuă deplasarea;
- **încetinirea** (*retardarea*) deplasării fluidului miscibil.

Procesele de sorbție pot fi de două tipuri:

- **staționare** atunci când reacția de fixare este suficient de rapidă în raport cu viteza de curgere a apei pentru ca substanța fixată (fluidul miscibil) să intre în echilibru cu cea care fixează (sorbantul, adică substratul solid);
- **cinetice**, atunci când reacțiile de fixare sunt lente în raport cu viteza de curgere a apei, faza fixată neajungând în echilibru cu cea sorbantă.

Izoterme de sorbție

Sorbția este determinată experimental prin măsurarea cantității din fluid care este fixată de un anumit sediment, sol sau rocă. Capacitatea de sorbție este determinată și de concentrația fluidului miscibil. Rezultatul experimentului este reprezentat sub forma unei diagrame binare rectangulare (**izotermă de sorbție**) în care pe o axă este reprezentată concentrația fluidului iar pe cealaltă cantitatea fixată prin sorbție pe substratul solid.

Procesele de sorbție staționare sunt reprezentate prin izoterme lineare sau neliniare. Izotermele de sorbție au forma:

$$C^* = K_d \cdot C^\lambda \quad (3.161)$$

în care

C^* - masa de contaminant fixat pe unitatea de masă uscată de substrat solid [mg/kg];
 C - concentrația contaminantului în soluție, în echilibru cu masa contaminantului sorbit pe faza solidă [mg/litru];

K_d - coeficient de distribuție [litru/kg];

λ - coeficient numeric adimensional.

Cele mai cunoscute izoterme de sorbție pentru procesele de tip **staționar** sunt **izoterma Freundlich** și **izoterma Langmuir**.

Izoterma Freundlich

Izoterma de sorbție Freundlich este definită de relația neliniară de forma:

$$C^* = K \cdot C^N \quad (3.162)$$

în care K și N sunt constante adimensionale care depind de caracteristicile acviferului și de concentrația fluidului/ contaminantului miscibil.

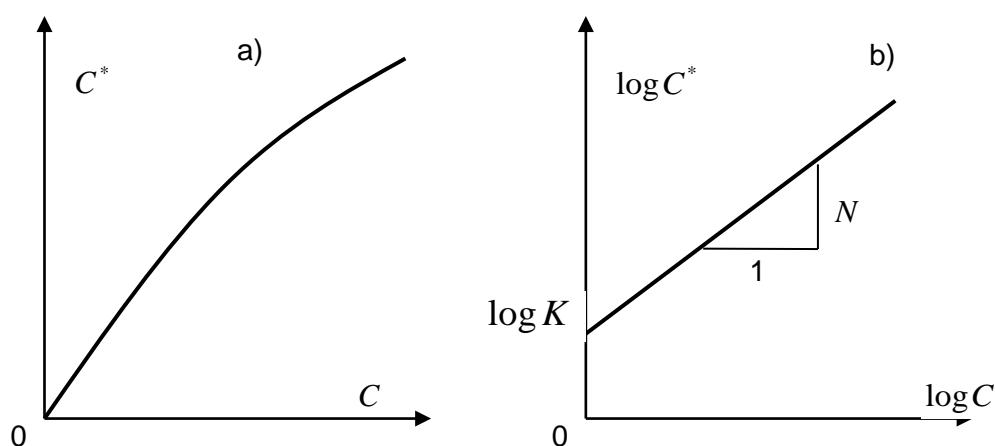


Fig.3.53. Izotermă Freundlich: a) neliniară, în coordonate (C^*, C) și b) liniarizată, în coordonate $(\log C^*, \log C)$

Acest model este unul din cele mai vechi modele neliniare și a fost utilizat frecvent pentru a descrie fixarea contaminanților în sol. Pentru determinarea parametrilor el poate fi liniarizat prin logaritmare (**Fig.3.53**):

$$\log C^* = \log K + N \cdot \log C \quad (3.163)$$

Flexibilitatea modelului dată de prezența celor doi coeficienți numerici care permit calarea comodă a curbelor experimentale nu garantează acuratețea modelului.

Izoterma Langmuir

Izoterma de sorbție Langmuir a fost stabilită (Langmuir, 1918) pentru a descrie adsorbția **gazelor** pe substratul solid.

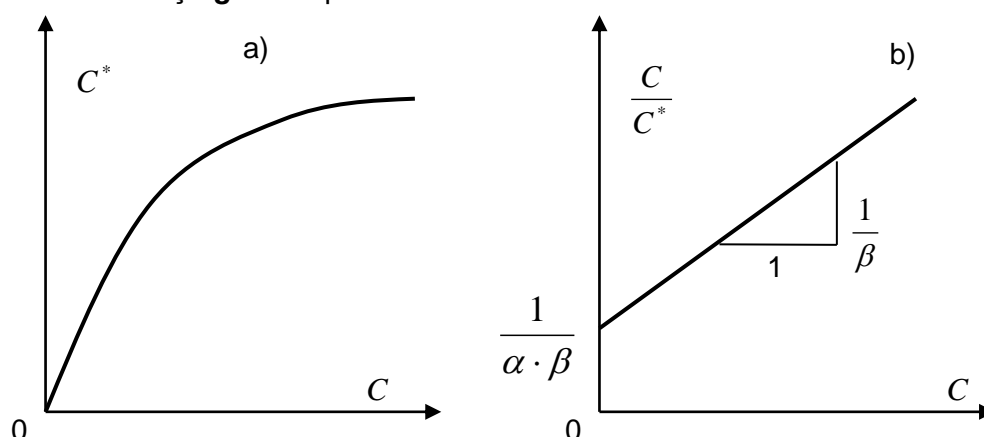


Fig.3.54. Izotermă Langmuir: a) nelineară și b) linearizată

Ipoteza de bază este că suprafața solidă posedă un număr limitat de poziții pentru adsorbție. Dacă pozițiile de adsorbție sunt ocupate substratul solid nu mai poate adsorbi contaminantul din soluție, caracteristica evidențiată de palierul atins de izotermă (**Fig.3.54**).

Cele două forme sub care se exprimă modelul Langmuir sunt:

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\alpha \cdot \beta} + \frac{C}{\beta} \quad (3.164)$$

și

$$C^* = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot C}{1 + \alpha \cdot C} \quad (3.165)$$

în care

α - constantă de adsorbție [litru/mg];

β - cantitatea maximă de contaminant care poate fi adsorbită [mg/kg].

Liniarizarea izotermei Langmuir pentru estimarea parametrilor α, β se face în coordonate $\frac{C}{C^*}, C$ (**Fig.3.54**).

Factor de retardare

Ca efect a proceselor de **fixare (sorbție)** unii contaminanți se deplasează mai încet decât apa care-i transportă. Acest proces de încetinire a deplasării contaminanților poartă denumirea de **retardare** și este cuantificat printr-un **factor de retardare** (r_f) care depinde de caracteristicile acviferului și contaminantului.

Celelalte procese de transformare și degradare a contaminanților conduc la *reducerea* concentrației acestora și cu totul ne semnificativ la încetinirea deplasării lor.

Factorul de retardare (r_f) depinde de modelul izotermei de sorbție:

- pentru o izoterma de sorbție de tip linear ($\lambda = 1$) este dat de relația:

$$r_f = 1 + \frac{\rho_{acv}}{n} \cdot K_d \quad (3.166)$$

- pentru izoterma Freundlich este dat de relația:

$$r_{ff} = 1 + \frac{\rho_{acv} \cdot K \cdot N \cdot C^{N-1}}{n} \quad (3.167)$$

- pentru izoterma Langmuir este dat de relația:

$$r_{fl} = 1 + \frac{\rho_{acv}}{n} \left(\frac{\alpha \cdot \beta}{(1 + \alpha \cdot C)^2} \right) \quad (3.168)$$

în care

ρ_{acv} - densitatea acviferului;

n - porozitatea totală a acviferului sau umiditatea volumetrică în cazul formațiunilor nesaturate.

Factorul de retardare este utilizat pentru calculul vitezei de deplasare a frontului de contaminant într-un acvifer (v_f). Dacă viteza medie de curgere a curentului acvifer este v_x , viteza medie de deplasare a frontului contaminant, unde concentrația este jumătate din cea inițială, este dată de:

$$v_f = \frac{v_x}{r_f} \quad (3.169)$$