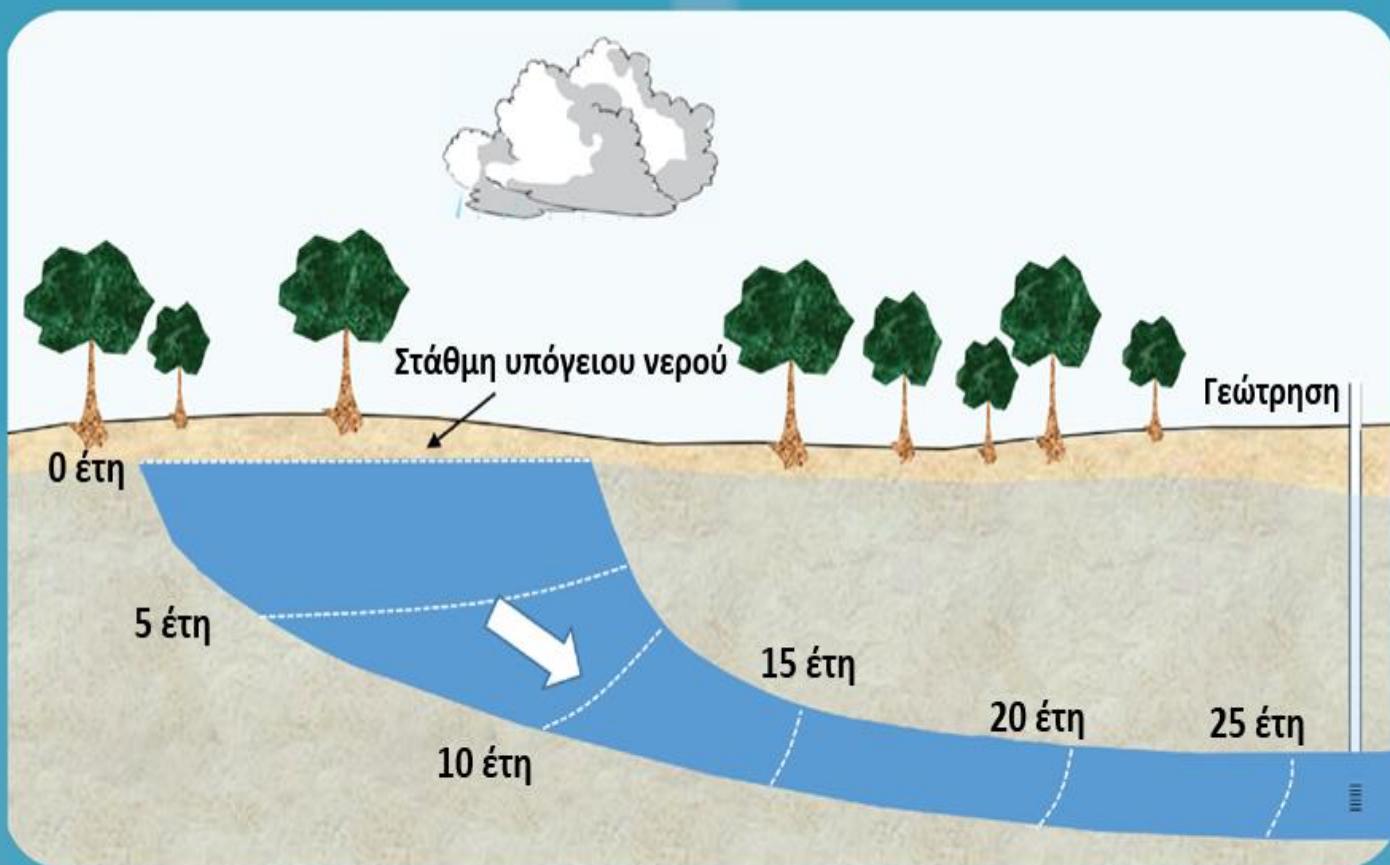




Εισαγωγή στα Ισότοπα και τους Περιβαλλοντικούς Ιχνηθέτες ως Δείκτες Υπόγειας Ροής

Peter Cook

Μετάφραση-Επιμέλεια: Κ. Βουδούρης και Ι. Ματιάτος

Εισαγωγή στα Ισότοπα και τους Περιβαλλοντικούς Ιχνηθέτες ως Δείκτες Υπόγειας Ροής

The Groundwater Project

Peter Cook

*Professorial Research Fellow,
National Center for Groundwater Research and Training,
Flinders University
Bedford Park, South Australia, Australia*

Μετάφραση-Επιμέλεια

*Dr. Κωνσταντίνος Βουδούρης
Καθηγητής Υδρογεωλογίας ΑΠΘ*

*Dr. Ιωάννης Ματιάτος
PhD Υδρογεωλογίας και Ισοτοπικής Υδρολογίας
Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ),
πρώην μέλος του International Atomic Energy Agency (IAEA)*

*Εισαγωγή στα Ισότοπα και τους
Περιβαλλοντικούς
Ιχνηθέτες ως δείκτες Υπόγειας
ροής*

*The Groundwater Project
Guelph, Ontario, Canada*

Όλα τα δικαιώματα είναι κατοχυρωμένα. Αυτή η έκδοση προστατεύεται από πνευματικά δικαιώματα. Κανένα μέρος αυτού του βιβλίου δεν επιτρέπεται να αναπαραχθεί σε οποιαδήποτε μορφή ή με οποιοδήποτε μέσο χωρίς γραπτή άδεια από τους συγγραφείς (για να ζητήσετε άδεια επικοινωνήστε με: permissions@gw-project.org). Απαγορεύεται αυστηρά η εμπορική διανομή και αναπαραγωγή.

Τα έργα του GW-Project μπορούν να ληφθούν δωρεάν από το gw-project.org. Οποιοσδήποτε μπορεί να χρησιμοποιήσει και να μοιραστεί συνδέσμους gw-project.org για να κατεβάσει τα έργα του GW-Project. Δεν επιτρέπεται να διατίθενται έγγραφα του GW-Project σε άλλους ιστότοπους, ούτε να αποστέλλονται αντίγραφα των εγγράφων απευθείας σε άλλους.

Copyright © 2020 Peter Cook (Ο Συγγραφέας)

Δημοσιεύτηκε από the Groundwater Project, Guelph, Ontario, Canada, 2020.

Cook, Peter

Introduction to Isotopes and Environmental Tracers as Indicators of Groundwater Flow /
Peter Cook - Guelph, Ontario, Canada, 2020.

74 pages

ISBN: 978-1-7770541-8-2

Κωνσταντίνος Βουδούρης και Ιωάννης Ματιάτος, 2022

88 σελίδες

ISBN: 978-1-77470-074-7

DOI: <https://doi.org/10.21083/978-1-7770541-8-2>.

Εξετάστε το ενδεχόμενο εγγραφής σας στη λίστα αλληλογραφίας του Groundwater Project και μείνετε ενημερωμένοι για τις νέες εκδόσεις βιβλίων, τις εκδηλώσεις και τους τρόπους συμμετοχής στο Groundwater Project. Όταν εγγραφείτε στη λίστα email μας, μας βοηθά να δημιουργήσουμε μια παγκόσμια κοινότητα υπογείων νερών.

[Εγγραφείτε](#).



Συντάκτες κυριότητας: John Cherry and Eileen Poeter

Επιτροπή: John Cherry, Paul Hsieh, Ineke Kalwij, Stephen Moran, Everton de Oliveira and Eileen Poeter

Συντονιστική Επιτροπή: John Cherry, Allan Freeze, Paul Hsieh, Ineke Kalwij, Douglas Mackay, Stephen Moran, Everton de Oliveira, Beth Parker, Eileen Poeter, Ying Fan, Warren Wood, and Yan Zheng.

Εξώφυλλο: Peter Cook, 2020

Μετάφραση στα Ελληνικά: Konstaninos Voudouris, Ioannis Matiatos

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	IV
ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ (THE GROUNDWATER PROJECT)	VI
ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΓΙΑ ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ “GROUNDWATER”	VII
ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΤΟΥ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ	VIII
ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΦΡΑΣΤΩΝ	IX
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	X
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ ΜΕΤΑΦΡΑΣΤΩΝ	XI
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2 ΤΥΠΟΙ ΙΧΝΗΘΕΤΩΝ	3
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
2.2 ΗΛΙΚΙΑ ΤΟΥ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ	4
2.3 ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΙ ΙΧΝΗΘΕΤΕΣ	6
2.4 ΡΑΔΙΟΓΕΝΕΙΣ ΙΧΝΗΘΕΤΕΣ	9
2.5 ΗΛΙΚΙΑΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ	10
2.6 ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ	12
2.7 ΕΥΓΕΝΗ ΑΕΡΙΑ	17
2.8 ΙΧΝΗΘΕΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΟΥ-ΑΤΜΟΥ	20
3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΧΝΗΘΕΤΩΝ	22
3.1 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ	22
3.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ	26
3.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΙΣ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΥΠΟ ΠΙΕΣΗ ΥΔΡΟΦΟΡΕΙΣ	33
3.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΕΝΟΣ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ	38
3.5 ΥΠΟΛΟΓΙΖΟΝΤΑΣ ΤΟΝ ΡΥΘΜΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΕΝΟΣ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ ΑΠΟ ΔΙΗΘΗΣΗ ΝΕΡΩΝ ΠΟΤΑΜΟΥ	42
3.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΝΤΑΣ ΕΚΦΟΡΤΙΣΕΙΣ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΠΟΤΑΜΟΥΣ	44
3.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΝΤΑΣ ΡΟΕΣ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΜΕΣΩ ΑΣΥΝΕΧΕΙΩΝ	46
3.8 ΑΝΑΠΑΡΙΣΤΑΝΟΝΤΑΣ ΤΙΣ ΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	49
3.9 ΑΝΑΠΑΡΙΣΤΑΝΟΝΤΑΣ ΤΗΝ ΙΣΤΟΡΙΑ ΕΠΕΙΣΟΔΙΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	51
3.10 ΡΥΘΜΙΖΟΝΤΑΣ ΜΟΝΤΕΛΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ	54
4 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΗΛΙΚΙΑΣ	58
4.1 ΔΙΑΧΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ	60
4.2 ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΜΕ ΗΜΙΠΕΡΑΤΑ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΛΟΓΩ ΔΙΑΧΥΣΗΣ	62
5 ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΘΕΩΡΗΣΕΙΣ	65
5.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΗ ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΩΝ ΙΧΝΗΘΕΤΩΝ	65
5.2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΕΥΝΩΝ ΠΕΔΙΟΥ	68
5.2.1 Διαθεσιμότητα πιεζομέτρων	68
5.2.2 Η αναμενόμενη ηλικία των υπόγειων νερών και η απαιτούμενη ακρίβεια	68
5.2.3 Τοπική Γεωλογία και Γεωχημικό Περιβάλλον	69
5.2.4 Απαιτήσεις δειγματοληψίας και αναλυτικές εγκαταστάσεις	69
5.2.5 Απαραίτητες συμπληρωματικές πληροφορίες	70
5.2.6 Ιχνηθέτες ως δείκτες ρύπανσης	71
6 ΑΣΚΗΣΕΙΣ	73
Άσκηση 1	73

Άσκηση 2.....	73
Άσκηση 3.....	74
Άσκηση 4.....	74
7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	75
8 ΛΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΣΚΗΣΕΩΝ	83
Λύση Άσκησης 1	83
Λύση Άσκησης 2	83
Λύση Άσκησης 3	83
Λύση Άσκησης 4	84
9 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟΝ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ	85
10 ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟΥΣ ΜΕΤΑΦΡΑΣΤΕΣ.....	86
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΡΧΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ ΣΤΑ ΑΓΓΛΙΚΑ	A

Το πρόγραμμα Υπόγειο Νερό (The Groundwater Project)

Τα μέλη και οι εταίροι των Ηνωμένων Εθνών καθιερώνουν το ετήσιο θέμα τους για το νερό λίγα χρόνια νωρίτερα. Το θέμα για την Παγκόσμια Ημέρα Νερού στις 22 Μαρτίου 2022, είναι «Υπόγειο νερό: κάνοντας το αόρατο ορατό» (Groundwater: making the invisible visible). Αυτό είναι το πλέον κατάλληλο για την έκδοση των πρώτων βιβλίων για τα υπόγεια νερά (GW Project) το 2020, τα οποία έχουν ως στόχο να κάνουν ορατά τα υπόγεια νερά.

Το GW Project, ένας μη κερδοσκοπικός οργανισμός που ιδρύθηκε στον Καναδά το 2019, δεσμεύεται να συμβάλει στην πρόοδο της εκπαίδευσης και φέρνει μια νέα προσέγγιση στη δημιουργία και τη διάδοση της γνώσης για την κατανόηση και επίλυση προβλημάτων. Το GW Project λειτουργεί στην ιστοσελίδα <https://gw-project.org>, ως μια παγκόσμια πλατφόρμα για τον εκδημοκρατισμό της γνώσης των υπόγειων νερών και βασίζεται στην αρχή ότι:

“Η γνώση πρέπει να είναι δωρεάν και η καλύτερη γνώση πρέπει να είναι δωρεάν γνώση.” Ανώνυμος.

Η αποστολή του GW Project είναι να παρέχει προσβάσιμο, ελκυστικό, υψηλής ποιότητας, εκπαιδευτικό υλικό, δωρεάν online σε πολλές γλώσσες, σε όλους όσους θέλουν να μάθουν για τα υπόγεια νερά και να κατανοήσουν πώς τα υπόγεια νερά σχετίζονται και διατηρούν τα οικολογικά συστήματα και την ανθρωπότητα. Πρόκειται για ένα νέο είδος παγκόσμιας εκπαιδευτικής προσπάθειας, καθώς βασίζεται στον εθελοντισμό επαγγελματιών από διαφορετικούς κλάδους και περιλαμβάνει ακαδημαϊκούς, συμβούλους και συνταξιούχους. Το GW περιλαμβάνει πολλές εκατοντάδες εθελοντές που σχετίζονται με περισσότερους από 20.000 οργανισμούς από περισσότερες από 14 χώρες στις έξι ηπείρους, με συνεχώς αυξανόμενη συμμετοχή.

Το GW Project είναι μια συνεχιζόμενη προσπάθεια που θα συνεχιστεί με εκατοντάδες βιβλία να δημοσιεύονται στο διαδίκτυο τα επόμενα χρόνια, πρώτα στα αγγλικά και στη συνέχεια σε άλλες γλώσσες, για ελεύθερη λήψη όπου υπάρχει διαθέσιμο διαδίκτυο. Οι εκδόσεις του GW Project περιλαμβάνουν επίσης υποστηρικτικό υλικό, όπως: βίντεο, διαλέξεις, εργαστηριακές επιδείξεις και εργαλεία εκμάθησης, επιπλέον από την παροχή ή σύνδεση με λογισμικό δημόσιου τομέα για διάφορες εφαρμογές υπόγειων νερών που υποστηρίζουν την εκπαιδευτική διαδικασία.

Το GW Project είναι μια ζωντανή οντότητα και ως εκ τούτου οι επόμενες εκδόσεις των βιβλίων θα δημοσιευθούν με τον χρόνο. Οι χρήστες καλούνται να προτείνουν αναθεωρήσεις και βελτιώσεις.

Σας ευχαριστούμε που συμμετέχετε στην ομάδα του προγράμματος GroundWater. Ελπίζουμε να ακούσουμε την εμπειρία σας από τη χρήση των βιβλίων, καθώς και του σχετικού υλικού. Καλωσορίζουμε ιδέες και εθελοντές!

Η διευθύνουσα επιτροπή του GW Project
Οκτώβριος 2020

Πρόλογος για το πρόγραμμα “Groundwater”

Αυτό το βιβλίο επικεντρώνεται στη χρήση ισοτοπικών αναλύσεων δειγμάτων υπόγειων νερών για καλύτερη κατανόηση της προέλευσης, του χρόνου μεταφοράς, του χρόνου παραμονής (συχνά αναφέρεται ως «ηλικία των υπόγειων νερών»), καθώς και του εμπλουτισμού των υπόγειων νερών. Τα ισότοπα χρησιμεύουν ως δείκτες ή ιχνηθέτες που εμφανίζονται σε όλα τα συστήματα υπόγειων νερών. Οι αναλύσεις γίνονται σε μόρια υπόγειων νερών ή σε διαλυμένα συστατικά στο νερό. Οι μέθοδοι δειγματοληψίας νερού από γεωτρήσεις και πηγές δεν είναι περίπλοκες και υπάρχουν πολλά εμπορικά και άλλα εργαστήρια ανά τον κόσμο, διαθέσιμα για ανάλυση των πιο χρήσιμων ισωτόπων. Τα ισότοπα για τη μελέτη των υπόγειων υδατικών συστημάτων ξεκίνησαν τη δεκαετία του 1950 και τώρα υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία που δείχνει πώς μπορούν να είναι χρήσιμα. Δεδομένου του σχετικά χαμηλού κόστους ανά ανάλυση και των πολλών τρόπων με τους οποίους τα δεδομένα ισωτόπων παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες που δεν είναι εφικτές με άλλους τρόπους, τα ισότοπα θα πρέπει να θεωρούνται απαραίτητα «εργαλεία» για σχεδόν όλους τους τύπους ερευνών που αφορούν τα υπόγεια νερά. Ωστόσο, στην καθημερινή πρακτική, τα ισότοπα δεν χρησιμοποιούνται ακόμη προς πλήρη αξιοποίηση. Ένας στόχος του έργου Groundwater είναι να διορθώσει αυτή την κατάσταση παρέχοντας εκπαίδευση για τα ισότοπα μέσω πολλών βιβλίων και σε διάφορα επίπεδα λεπτομερειών. Ο Peter Cook, συγγραφέας αυτού του βιβλίου παρέχει μια ευρεία επισκόπηση ως αφετηρία σε αυτό το θέμα. Είναι ένας πρωτεργάτης στον συγκεκριμένο τομέα, που έχει συντάξει πολλά άρθρα σε ένα ευρύ φάσμα ισοτοπικών εφαρμογών.

John Cherry, The Groundwater Project Leader
Guelph, Ontario, Canada, October 2020

Πρόλογος του συγγραφέα

Αυτό το βιβλίο αναφέρεται στη χρήση περιβαλλοντικών ιχνηθετών και περιβαλλοντικών ισότοπων για τον εντοπισμό της προέλευσης των υπόγειων νερών, καθώς και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ποσοστών εμπλουτισμού, εκφόρτισης, ροής και ανάμειξης των υπόγειων νερών. Στόχος του είναι να παρουσιάσει την εφαρμογή των τεχνικών σε μια μορφή που να γίνεται εύκολα κατανοητή από τους επαγγελματίες των υπόγειων νερών που δεν έχουν υπόβαθρο στη χρήση ισότοπων ή άλλων ιχνηθετών περιβάλλοντος. Στόχος είναι η ευαισθητοποίηση σχετικά με τις δυνατότητες αυτών των εργαλείων και όχι η παρουσίαση όλων των πληροφοριών που απαιτούνται για την εφαρμογή τους σε συγκεκριμένες μελέτες. Κατά συνέπεια, οι λεπτομέρειες των απαιτήσεων δειγματοληψίας, οι οποίες ενίοτε περιλαμβάνουν εξειδικευμένο εξοπλισμό, δεν συζητούνται. Για τα περισσότερα παραδείγματα, οι τεχνικές εφαρμόστηκαν με επιτυχία. Ωστόσο, δεν είναι όλες οι μελέτες τόσο επιτυχημένες. Μερικοί από τους περιορισμούς των διαφόρων ιχνηθετών που συμβάλλουν σε αποτυχημένες μελέτες συζητούνται σύντομα προς το τέλος αυτού του βιβλίου και συζητούνται ευρύτερα σε άλλα εξειδικευμένα βιβλία.

Σε αυτό το βιβλίο, δίνεται έμφαση σε τεχνικές που παρέχουν πληροφορίες για τους χρόνους παραμονής, καθώς αυτές διευκολύνουν την εκτίμηση των ρυθμών ροής των υπόγειων νερών. Επίκεντρο είναι η ποσότητα του νερού και όχι η ποιότητα, οπότε η χρήση ειδικών ισοτοπικών τεχνικών για τον προσδιορισμό πηγών ανθρωπογενούς ρύπανσης δεν λαμβάνεται υπόψη. Επίσης, η χρήση ισότοπων για τον προσδιορισμό γεωχημικών αντιδράσεων και διαδρομών δεν είναι το επίκεντρο αυτού του βιβλίου, αν και μερικά από τα παραδείγματα καταδεικνύουν τον τρόπο με τον οποίο οι δείκτες χρόνου παραμονής έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τη μέτρηση της συγκέντρωσης ρυπαντικών ουσιών για τον προσδιορισμό των ρυθμών μεταφοράς του πλούμιου ρύπανσης ή των μεταβολών των ρυπαντικών ουσιών με την πάροδο του χρόνου. Αυτό το βιβλίο επικεντρώνεται στην κορεσμένη ζώνη, επομένως δεν συζητά τη χρήση περιβαλλοντικών ιχνηθετών για την εκτίμηση της εξάτμισης του εδάφους ή τα ποσοστά χρήσης των νερών από τα φυτά.

Αν και δεν είναι το επίκεντρο αυτού του βιβλίου, αυτά τα άλλα θέματα έχουν μεγάλο ενδιαφέρον. Τα ισότοπα και οι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες χρησιμοποιούνται ευρύτερα στην επιστήμη των υπόγειων νερών και το βιβλίο αυτό στοχεύει να διευκολύνει τη συνέχιση αυτής της αυξημένης χρήσης.

Πρόλογος των μεταφραστών

Το υπόγειο νερό είναι ένας ανανεώσιμος, αλλά και περιορισμένος πόρος. Η ορθή διαχείριση του υπόγειου νερού δεν απαιτεί μόνο την αξιοποίησή του με βιώσιμο τρόπο με στόχο την κάλυψη των αναγκών μιας περιοχής (υδρευτικών, αρδευτικών, βιομηχανικών), αλλά και τη συνεχή προστασία της ποιότητάς του από ρυπογόνα φορτία ώστε μην καταστεί ακατάλληλο για τις παραπάνω χρήσεις. Τα αποθέματα υπόγειου νερού ανανεώνονται μέσω του υδρολογικού κύκλου σε ετήσια και υπερετήσια βάση, ωστόσο η διαθέσιμη ποσότητά τους μπορεί να είναι άνιση χωρικά και χρονικά και η ορθή διαχείρισή τους προϋποθέτει τη γνώση της ηλικίας του υπόγειου νερού, του ρυθμού αναπλήρωσής του, καθώς και την κατανόηση της υπόγειας κυκλοφορίας του.

Οι τεχνικές της «Ισοτοπικής Υδρολογίας» βασίζονται στη μελέτη της παρουσίας των περιβαλλοντικών ισωτόπων στο περιβάλλον ως φυσικοί ιχνηθέτες για την επίλυση μιας σειράς προβλημάτων διαχείρισης των υπόγειων υδάτινων πόρων, μεταξύ των οποίων είναι η προέλευση, η αναπλήρωση, η κυκλοφορία και ο χρόνος παραμονής του υπόγειου νερού. Τα σταθερά ισότοπα του νερού ($\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^2\text{H}$) στα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα (βροχή) κάθε περιοχής έχουν μεγάλη σημασία στην εφαρμογή των μεθόδων της ισοτοπικής υδρολογίας, καθώς αποτελεί ισοτοπικό αποτύπωμα του ιχνηθέτη τον οποίο καλούμαστε να ανιχνεύσουμε στα υπόλοιπα στάδια του υδρολογικού κύκλου, όπως το υπόγειο νερό. Οι τεχνικές χρονολόγησης του υπόγειου νερού βασίζονται συνήθως σε ραδιενεργά ισότοπα, όπως το ^3H , ο ^{14}C , και το ^{81}Kr , τα οποία καλύπτουν μεγάλο εύρος ηλικιών, από μερικές δεκαετίες μέχρι εκατομμύρια χρόνια. Ανθρωπογενούς προέλευσης ιχνηθέτες, γνωστοί και ως ηλικιακοί δείκτες, όπως τα CFCs και το SF_6 , χρησιμοποιούνται επίσης για τη χρονολόγηση σύγχρονων κυρίως υπόγειων νερών. Τα ευγενή αέρια, όπως τα Ne, Xe, και Ar, είναι μια ειδική κατηγορία πολύ σταθερών ιχνηθετών, τα οποία έχουν ευρεία εφαρμογή στον προσδιορισμό του υψομέτρου τροφοδοσίας και της παλαιοθερμοκρασίας σε συνδυασμό με τεχνικές χρονολόγησης των υπόγειων νερών. Παρ' όλη την εξαιρετική σημασία τους, η χρήση των σταθερών και ραδιενεργών ισωτόπων έχει κάποιες προϋποθέσεις, οι οποίες θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, σε συνδυασμό με την καλή γνώση των υδρογεωλογικών συνθηκών της εκάστοτε περιοχής μελέτης.

Dr. Κωνσταντίνος Βουδούρης
Καθηγητής Υδρογεωλογίας ΑΠΘ

Dr. Ιωάννης Ματιάτος
Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ),
πρώην μέλος του International Atomic Energy Agency (IAEA)

Ευχαριστίες

Εκτιμώ βαθιά τις εμπειριστατωμένες και χρήσιμες κριτικές και τη συνεισφορά σε αυτό το βιβλίο από τα ακόλουθα άτομα:

- ❖ Warren Wood (Πανεπιστήμιο του Μίτσιγκαν, East Lansing, Μίτσιγκαν, ΗΠΑ);
- ❖ Kip Solomon (Πανεπιστήμιο της Γιούτα, Salt Lake City, Γιούτα, ΗΠΑ);
- ❖ Andrew Herczeg (Αδελαΐδα, Αυστραλία);
- ❖ Kamini Singha (Κολοράντο School of Mines, Golden, Κολοράντο, ΗΠΑ);
- ❖ Roger Diamond (Πανεπιστήμιο της Πρετόρια, Hatfield, Νότια Αφρική);
- ❖ Didier Gastmans (Πανεπιστήμιο του Σάο Πάολο, Rio Claro, Βραζιλία); και,
- ❖ David Poulsen (Πανεπιστήμιο του Flinders, Αδελαΐδα, Νότια Αυστραλία, Αυστραλία).

Εκτιμώ επίσης τη συμβολή των Eileen Poeter και John Cherry. Είμαι ευγνώμων για την εποπτεία της Amanda Sills σε αυτό το βιβλίο και την Elhana Dyck για την αντιγραφή, καθώς και των δύο ερευνητικών έργων υπόγειων νερών στο Guelph (Οντάριο, Καναδάς). Ευχαριστώ την Eileen Poeter (Κολοράντο School of Mines, Golden, Κολοράντο, ΗΠΑ) για την επιμέλεια, την επεξεργασία σελιδοποίησης και την παραγωγή αυτού του βιβλίου.

Ευχαριστίες Μεταφραστών

Εκτιμούμε τη συμβολή των Eileen Poeter και John Cherry στη συγγραφή του παρόντος βιβλίου. Είμαστε επίσης ευγνώμονες για την εποπτεία του Gabriel Amorim σε αυτό το βιβλίο, καθώς και το τεχνικό προσωπικό του οίκου Groundwater-Project για τη βοήθεια στην έκδοση αυτού του βιβλίου στα ελληνικά.

1 Εισαγωγή

Ο πιο άμεσος τρόπος για να συλλεχθούν πληροφορίες σχετικά με τη ροή των υπόγειων νερών είναι η παρακολούθηση της κίνησης μιας διαλυμένης ουσίας μέσα σε αυτά. Αυτή η προσέγγιση είναι πιο απλή όταν μια ουσία προστίθεται στα υπόγεια νερά που δεν υπήρχε αρχικά και ο ιχνηθέτης αυτός προστίθεται μόνο για μικρό χρονικό διάστημα. Ουσίες όπως αυτές που προστίθενται σκόπιμα με σκοπό τη μελέτη της κίνησης των υπόγειων νερών αναφέρονται ως *τεχνητοί ιχνηθέτες* (artificial tracers) και δεν συζητούνται εδώ. Ωστόσο, επειδή η κίνηση των υπόγειων νερών είναι συχνά πολύ αργή (μερικές φορές μόνο λίγα μέτρα το χρόνο ή λιγότερο), οι *τεχνητοί ιχνηθέτες* είναι περιορισμένης χρήσης για την κατανόηση μεγάλων συστημάτων υπόγειων νερών. Ευτυχώς, υπάρχουν αρκετοί *περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες* που μπορούν να παρέχουν παρόμοιες πληροφορίες. Συχνά, αυτοί οι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες έχουν προστεθεί στα υπόγεια νερά από φυσικές διαδικασίες που λειτουργούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Η μέτρηση αυτών των ιχνηθετών μπορεί επομένως να παρέχει πληροφορίες για διαδικασίες που έχουν λειτουργήσει σε μεγάλες χωρικές και χρονικές κλίμακες. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την κατανόηση των συστημάτων φυσικής ροής σε μεγάλες λεκάνες.

Οι *περιβαλλοντικοί ή φυσικοί ιχνηθέτες* (environmental tracers) ορίζονται ως γεωγενείς (από τη γη) ή ανθρωπογενείς (δημιουργημένα από τον άνθρωπο) ισότοπα, στοιχεία ή ενώσεις που κατανέμονται ευρέως στο κοντινό επιφανειακό περιβάλλον της γης, έτσι ώστε οι αλλαγές στην αφθονία τους να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διερεύνηση περιβαλλοντικών διεργασιών. Τα *ισότοπα* (isotopes) είναι μια συγκεκριμένη κατηγορία περιβαλλοντικών ιχνηθετών και είναι παραλλαγές χημικών στοιχείων που έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό αλλά διαφέρουν ως προς τη μάζα τους, λόγω του διαφορετικού αριθμού νετρονίων στον πυρήνα τους. Ένας ιδανικός ιχνηθέτης της ροής νερού είναι αυτός που είναι διαλυτός, κινητικός, σχετικά μη χημικά αντιδραστικός και εύκολα μετρήσιμος. Ωστόσο, ενώ οι ιχνηθέτες που συμπεριφέρονται συντηρητικά στο περιβάλλον (δηλαδή, δεν προσκολλώνται σε υλικά κάτω από την επιφάνεια ούτε υφίστανται χημική αλλαγή), δίνουν πληροφορίες σχετικά με την προέλευση του νερού ή τις διαδικασίες μεταφοράς, οι ιχνηθέτες που υποβάλλονται εύκολα σε χημικές αντιδράσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των υδροχημικών συνθηκών στους υπόγειους υδροφορείς και την πορεία των χημικών αντιδράσεων. Αρκετοί περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες παρέχουν επίσης πληροφορίες σχετικά με τη χρονική κλίμακα των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος. Αυτοί περιλαμβάνουν *ραδιενεργούς ιχνηθέτες* (radioactive tracers), οι οποίοι διασπώνται με συγκεκριμένο ρυθμό διάσπασης, *ραδιογενείς ιχνηθέτες* (radiogenic tracers), που παράγονται και συσσωρεύονται στο υπέδαφος, και *ηλικιακούς δείκτες ή μάρτυρες συμβάντων* (event markers), οι οποίοι δεν παράγονται ούτε καταναλώνονται

στο υπέδαφος, αλλά είναι γνωστό το πότε εισήλθαν στο υπόγειο νερό και από τότε πως μεταβάλλονται με τον χρόνο. Αυτοί οι ιχνηθέτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της ηλικίας των υπόγειων νερών, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ταχύτητάς (ροής) τους. Επομένως, οι εφαρμογές των περιβαλλοντικών ιχνηθετών στα υπόγεια νερά περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

- Ανάμειξη μεταξύ διαφορετικών νερών (Ενότητα 3.1),
- Διαδικασίες και ρυθμοί εμπλουτισμού των υπόγειων νερών (Ενότητες 3.2, 3.4 και 3.5),
- Ρυθμοί ροής των υπόγειων νερών (Ενότητα 3.3),
- Ροή υπόγειων υδάτων προς τα ποτάμια (Ενότητα 3.6),
- Ροή υπόγειων νερών μέσω ασυνεχειών (Ενότητα 3.7),
- Παλαιοκλίμα και παλαιοϋδρολογία (Ενότητα 3.8),
- Προέλευση αλατότητας και άλλων ρύπων (Ενότητα 3.9), και
- Βαθμονόμηση μοντέλων υπόγειων ροών (Ενότητα 3.10).

Η βασική παραδοχή για τη χρήση και ερμηνεία των περιβαλλοντικών ιχνηθετών είναι ότι η μεταφορά τους γίνεται μέσω μεταγωγής, δηλαδή μέσω της κίνησης της μάζας του υπόγειου νερού, παρά μέσω διάχυσης και διασποράς. Αυτή η παραδοχή σημαίνει ότι καθώς ο ιχνηθέτης κινείται κατά μήκος μιας γραμμής ροής, η ηλικία του νερού αυξάνεται σταδιακά. Μέσα σε έναν σχετικά ομοιογενή υδροφορέα, σημαίνει επίσης ότι η ηλικία του νερού αυξάνεται με το βάθος (Σχήμα 1). Παρόλο που υπάρχουν αρκετές εξαιρέσεις και αποκλίσεις από αυτήν τη γενική αρχή, αποτελεί μια καλή αφετηρία για να μελετήσουμε τη συμπεριφορά των ιχνηθετών.



Σχήμα 1 - Σχηματική απεικόνιση της διαστρωμάτωσης της ηλικίας των υπόγειων νερών σε ένα απλό υδροφόρο σύστημα. Η ηλικία των υπόγειων νερών αυξάνεται προς την κατεύθυνση της ροής των υπόγειων νερών, καθώς επίσης αυξάνεται και με το βάθος στον υπόγειο υδροφορέα (Cook, 2020).

2 Τύποι ιχνηθετών

2.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν πολυάριθμοι (φυσικοί) ιχνηθέτες που έχουν εφαρμογή στην Υδρογεωλογία. Τρεις ομάδες ιχνηθετών περιγράφονται εδώ:

- Ιχνηθέτες που παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την ηλικία των υπόγειων νερών και που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον προσδιορισμό της ταχύτητας ροής του νερού και του ρυθμού εμπλουτισμού (αναπλήρωσης) των υπόγειων υδροφορέων. Οι τύποι ιχνηθετών που εντάσσονται σε αυτήν την ομάδα περιλαμβάνουν τους ραδιενεργούς ιχνηθέτες (Ενότητα 2.3), ραδιογενείς ιχνηθέτες (Ενότητα 2.4) και τους ηλικιακούς δείκτες (μάρτυρες) βάσει γεγονότων (Ενότητα 2.5).
- Ιχνηθέτες που παρέχουν πληροφορίες για τις χημικές αντιδράσεις και τις αλλαγές φάσεων (π.χ. εξάτμιση και συμπύκνωση). Τα σταθερά ισότοπα (Ενότητα 2.6) είναι ένας από τους σημαντικότερους ιχνηθέτες αυτής της ομάδας.
- Ιχνηθέτες που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της προέλευσης του νερού, καθώς και της ροής και ανάμειξης των υπόγειων νερών. Εκτός από τους ιχνηθέτες που αναφέρονται παραπάνω, αυτή η ομάδα ιχνηθετών περιλαμβάνει τα ευγενή αέρια (Ενότητα 2.7) και τις συγκεντρώσεις ιόντων. Οι ιοντικοί ιχνηθέτες, όπως το ιόν χλωρίου, δεν συζητούνται στο παρόν τεύχος.

Οι παρακάτω ενότητες συνοψίζουν τις βασικές αρχές αυτών των διαφορετικών τύπων περιβαλλοντικών ιχνηθετών. Οι τεχνικές δειγματοληψίας και μέτρησης δεν συζητούνται σε αυτό το βιβλίο, αλλά μπορούν να αναζητηθούν σε διάφορα εξειδικευμένα άρθρα ή βιβλία (π.χ. Fritz & Fontes, 1980; Clark & Fritz, 1997; Cook and Herczeg, 2000; Clark, 2015). Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μονάδες μέτρησης για πολλούς από τους περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Γενικά, οι συγκεντρώσεις των σταθερών ισωτόπων αναφέρονται ως αποκλίσεις από την τιμή αναφοράς και όχι ως απόλυτες τιμές, ενώ οι ιχνηθέτες που χρησιμοποιούνται για τη χρονολόγηση υπόγειων νερών μπορούν να εκφραστούν σε μονάδες ραδιενέργειας ή συγκέντρωσης.

Πίνακας 1 - Διαφορετικές μέθοδοι αναφοράς των συγκεντρώσεων ενός ιχνηθέτη στα υπόγεια νερά, μαζί με τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μονάδες για τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους ιχνηθέτες. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν χημικά στοιχεία και ενώσεις, με τον αριθμό επάνω αριστερά να δείχνει τον αριθμό των πρωτονίων στον πυρήνα. Rn είναι το Ραδόνιο, Kr είναι το Κρυπτό, C είναι ο Άνθρακας, Ar είναι το Αργό, H είναι το Υδρογόνο (το ισότοπο με μαζικό αριθμό 3 ονομάζεται Τρίτιο και το ισότοπο με 1 πρωτόνιο και 1 νετρόνιο ονομάζεται Δευτέριο), Cl είναι το Χλώριο, Sr είναι το Στρόντιο, O είναι το Οξυγόνο, CFC είναι ο χλωροφθοράνθρακας, SF₆ είναι το εξαφθοριούχο θείο, N₂ είναι το αέριο Άζωτο, He είναι το Ήλιο. Οι συγκεντρώσεις CFC και SF₆ στο νερό συνήθως αναφέρονται ως γραμμάρια ή γραμμομόρια ουσίας ανά κιλό νερού. Ωστόσο, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις αναφέρονται σε μέρη ανά τρισεκατομμύριο, κατ' όγκο, συχνά συντομευμένες ως ppt ή pptv.

Αναφερόμενη Μέθοδος	Παράδειγμα	Μονάδα	Συντόμευση
Ραδιενέργεια ανά όγκο νερού	²²² Rn ⁸⁵ Kr	Becquerels per litre	Bq/L
Ραδιενέργεια σε σχέση με το πρότυπο	¹⁴ C ³⁹ Ar	Ποσοστό σύγχρονου C Ποσοστό σύγχρονου C	pmC pmA
Αναλογία ατόμων προς πιο άφθονο ισότοπο	³ H/ ¹ H ³⁶ Cl/ ³⁵ Cl ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Το τρίτιο (³ H) μετρίεται σε μονάδες τριτίου (TU), όπου μία μονάδα τριτίου αντιπροσωπεύει ένα άτομο τριτίου σε 10 ¹⁸ άτομα υδρογόνου. Για άλλους ιχνηθέτες, αυτή η αναλογία είναι αδιάστατη και δεν έχει μονάδες.	
Απόκλιση της αναλογίας ατόμων από το πρότυπο	² H/ ¹ H ¹⁸ O/ ¹⁶ O ¹³ C/ ¹² C	Per mille (per thousand)	‰
Μάζα ή γραμμομοριακή συγκέντρωση στο νερό	CFC SF ₆	Picograms per kilogram Picomoles per kilogram	pg/kg pmol/kg
Ατομική συγκέντρωση στο νερό	³⁶ Cl	Atoms per litre of water	atoms/L
Όγκος αερίου σε τυπική θερμοκρασία και πίεση (STP) ανά όγκο νερού	N ₂ Ar He	Micro-cm ³ at STP per m ³	μcm ³ (STP) m ⁻³

2.2 Ηλικία του υπόγειου νερού

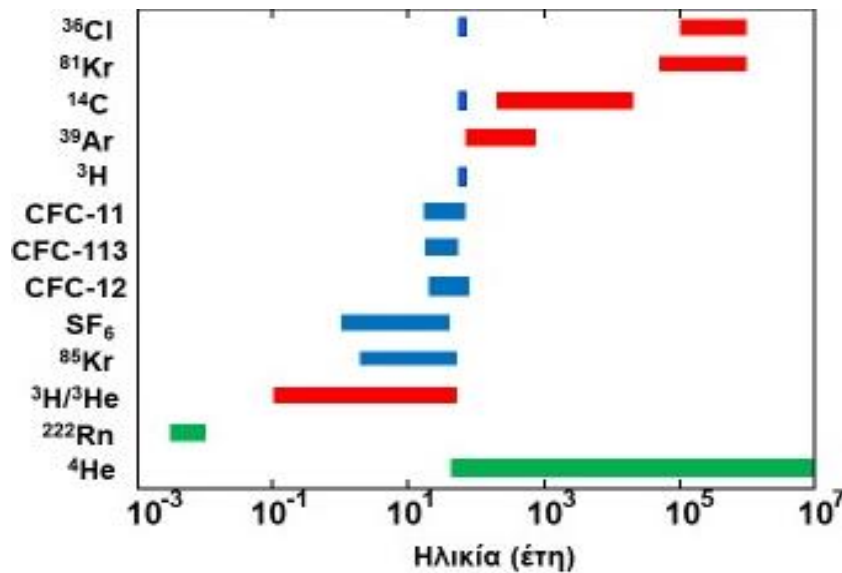
Η ηλικία των υπόγειων νερών αναφέρεται στον χρόνο που έχει παρέλθει από τότε που ένα μόριο νερού εισήλθε στην κορεσμένη ζώνη ως αποτέλεσμα της κατείσδυσης μέσω της ακόρεστης ζώνης. Ονομάζεται επίσης χρόνος παραμονής (residence time) του μορίου νερού στον υπόγειο υδροφορέα. Χρόνος μεταφοράς ή μεταγωγής (advective travel time) είναι ο χρόνος που απαιτείται για να μετακινηθεί ένα μόριο από τη μια θέση στην άλλη, λόγω υδραυλικής κλίσης. Ο χρόνος παραμονής και ο χρόνος μεταφοράς είναι ίσοι όταν το σημείο εκκίνησης για τον χρόνο μεταφοράς είναι το σημείο κατείσδυσης.

Η μέση ηλικία ή ο μέσος χρόνος παραμονής αναφέρεται σε μια ομάδα μορίων νερού. Αυτή μπορεί να είναι η μέση ηλικία ενός δείγματος νερού που αντλείται από μία γεώτρηση (δεν σημαίνει απαραίτητα ότι όλα τα μεμονωμένα μόρια νερού έχουν την ίδια ηλικία) ή ο μέσος χρόνος παραμονής του νερού σε ολόκληρο τον υδροφορέα.

Αυτό γίνεται καλύτερα αντιληπτό σε αναλογία με την ανθρώπινη ηλικία, όπου μπορούμε να μιλήσουμε για την ηλικία ενός ατόμου ή τη μέση ηλικία μιας ομάδας ατόμων. Ο μέσος χρόνος παραμονής του νερού στον υδροφορέα (μέση ηλικία στο σημείο εκφόρτισης) είναι τότε ανάλογος με το προσδόκιμο ζωής του πληθυσμού (μέση ηλικία κατά τη χρονική στιγμή του θανάτου).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι, ενώ η ηλικία των υπόγειων νερών μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες, αυτό γίνεται κατ' εκτίμηση επειδή οι συγκεντρώσεις του ιχνηθέτη επηρεάζονται και από άλλες διεργασίες. Για τον λόγο αυτόν, ορισμένοι συγγραφείς προτιμούν να χρησιμοποιούν όρους, όπως: *φαινομενική ηλικία των υπόγειων νερών* (apparent groundwater age) ή *ηλικία των υπόγειων νερών σε συνθήκες ροής τύπου εμβόλου* (piston-flow groundwater age), έτσι ώστε να υπάρχει σαφής διάκριση, αν και οι όροι αυτοί είναι σχετικά δυσνόητοι. Να τονισθεί ότι στη ροή τύπου εμβόλου δεν παρατηρείται καμία ανάμειξη και το νερό, αφού εισέλθει στον υδροφορέα, μεταφέρεται στα κατάντη. Στην περίπτωση αυτήν, ο χρόνος παραμονής ισούται με τη ραδιενεργή ηλικία του δείγματος (Σημείωση των Μεταφραστών, ΣτΜ). Ωστόσο, είναι χρήσιμο να αναφερόμαστε γενικά σε ηλικίες ιχνηθέτη, ή για παράδειγμα σε ηλικίες CFC-12 ή ηλικίες ^{14}C ειδικότερα, για να διαφοροποιήσουμε την έννοια της ηλικίας από την εκτίμηση που λαμβάνεται με έναν συγκεκριμένο ιχνηθέτη.

Οι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της ηλικίας των υπόγειων νερών μπορούν να χωριστούν σε ραδιενεργά ισότοπα, ηλικιακούς δείκτες και ραδιογενείς ιχνηθέτες. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι από αυτούς τους ιχνηθέτες, και τα κατά προσέγγιση ηλικιακά εύρη που μπορούν να καλύψουν, απεικονίζονται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2 - Τα ηλικιακά εύρη (κατά προσέγγιση), τα οποία καλύπτουν οι διάφοροι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες στο υπόγειο νερό. Οι ραδιενεργοί ιχνηθέτες απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα, οι ηλικιακοί δείκτες με μπλε και οι ραδιογενείς ιχνηθέτες με πράσινο χρώμα. Επισημαίνεται ότι ενώ τα ^{36}Cl και ^{14}C μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ραδιενεργοί ιχνηθέτες για τον προσδιορισμό της ηλικίας των υπόγειων νερών σε μεγάλες χρονικές περιόδους, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και ως ηλικιακοί δείκτες για τη χρονολόγηση υπόγειου νερού από τη δεκαετία του 1950 και του 1960, λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεών τους στην ατμόσφαιρα εκείνη την περίοδο εξαιτίας των θερμοπυρηνικών δοκιμών. Ενώ το ^4He μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη χρονολόγηση υπόγειων νερών σε μεγάλο εύρος ηλικιών, οι ραδιογενείς ιχνηθέτες, όπως το ^4He , προϋποθέτουν ακριβείς εκτιμήσεις των ποσοστών παραγωγής τους (Cook, 2020).

2.3 Ραδιενεργοί ιχνηθέτες

Ένας ραδιενεργός ιχνηθέτης (radioactive tracer) μπορεί να είναι οποιοδήποτε ισότοπο (με διαφορετική μάζα) ενός χημικού στοιχείου με ασταθή πυρήνα που εκπέμπει την περίσσεια ενέργειας με τη μορφή ακτινοβολίας άλφα (α), βήτα (β), και/ή γάμμα (γ).

Εάν η ραδιενεργή διάσπαση είναι η κυρίαρχη διαδικασία που προκαλεί μεταβολή της συγκέντρωσης ενός ιχνηθέτη, τότε αυτές οι μεταβολές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της ηλικίας του υπόγειου νερού. Εάν η συγκέντρωση του ραδιενεργού στοιχείου, που χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης κατά τον εμπλουτισμό/αναπλήρωση των υπόγειων νερών, ήταν σχετικά σταθερή, τότε η συγκέντρωσή του θα μειωθεί εκθετικά με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 3). Υποθέτοντας ότι καμία άλλη διαδικασία δεν μειώνει τη συγκέντρωση του ιχνηθέτη, η ηλικία ενός δείγματος υπόγειου νερού δίνεται από την εξίσωση 1.

$$t = -\lambda^{-1} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (1)$$

όπου:

c = μετρημένη συγκέντρωση του ραδιενεργού ιχνηθέτη

c_0 = αρχική συγκέντρωση του ραδιενεργού ιχνηθέτη (ίδια διάσταση με c)

λ = σταθερά διάσπασης ή αποσύνθεσης (T^{-1})

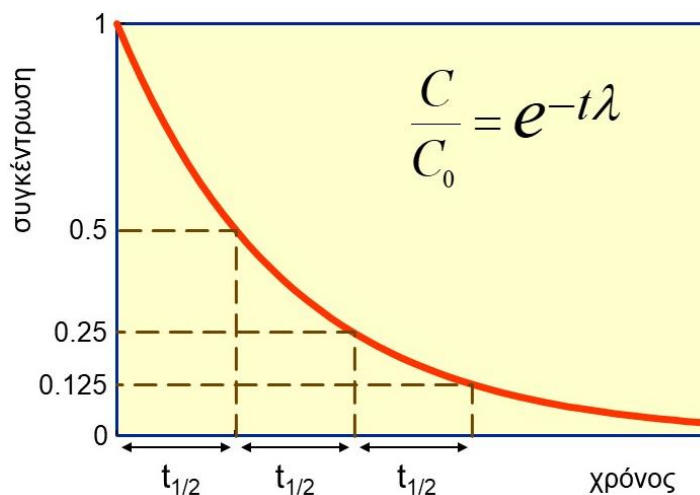
Η σταθερά διάσπασης και ο χρόνος ημιζωής συνδέονται με την εξίσωση 2.

$$\lambda = \frac{-\ln(0.5)}{t_{1/2}} \quad (2)$$

όπου:

$t_{1/2}$ = χρόνος ημιζωής (ή υποδιπλασιασμού) του ραδιενεργού ιχνηθέτη.

Μερικά από τα συνήθη ραδιενεργά ισότοπα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ηλικίας του υπόγειου νερού με αυτόν τον τρόπο είναι τα εξής: ^{14}C ($t_{1/2} = 5.730$ έτη), ^{32}Si ($t_{1/2} = 140$ έτη), ^{35}S ($t_{1/2} = 88$ ημέρες), ^{36}Cl ($t_{1/2} = 301.000$ έτη), ^{39}Ar ($t_{1/2} = 269$ έτη) και ^{81}Kr ($t_{1/2} = 229.000$ έτη), με τον ^{14}C να είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ισότοπο. Αυτά τα ισότοπα παράγονται από την αλληλεπίδραση της κοσμικής ακτινοβολίας με διάφορα χημικά στοιχεία στην ατμόσφαιρα, τα οποία εν συνεχεία εισέρχονται στον υδρολογικό κύκλο μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων.



Σχήμα 3 - Στη διαδικασία ραδιενεργού διάσπασης, η συγκέντρωση του ραδιενεργού στοιχείου θα μειωθεί στο μισό της αρχικής του τιμής μετά από ένα χρόνο ημιζωής και η συγκέντρωση θα συνεχίσει να μειώνεται στο μισό μετά από κάθε επόμενο χρόνο ημιζωής έως ότου η συγκέντρωσή του δεν είναι πλέον ανιχνεύσιμη. Η εξίσωση στο σχήμα είναι μια αναδιάταξη της εξίσωσης 1 στο κείμενο (Cook, 2020).

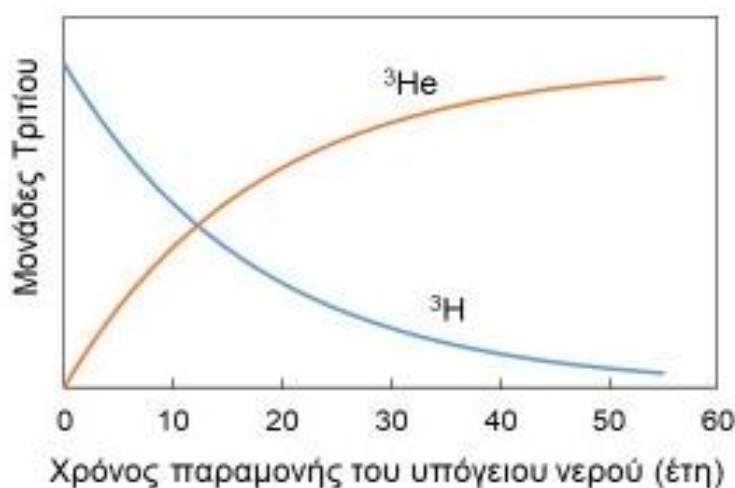
Εάν η αρχική συγκέντρωση ενός ραδιενεργού ιχνηθέτη δεν είναι σταθερή ή είναι άγνωστη, είναι δυνατόν να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις τόσο του μητρικού ραδιενεργού στοιχείου (του αρχικού ραδιενεργού στοιχείου που εισήλθε στο υπόγειο νερό), όσο και του θυγατρικού προϊόντος (του στοιχείου που παράγεται από τη ραδιενεργό διάσπαση), και να αθροίσουμε αυτά για να καθορίσουμε την αρχική συγκέντρωσή του. Αυτό είναι γενικά δυνατό μόνο όταν το θυγατρικό προϊόν δεν είναι το ίδιο ραδιενεργό. Αυτή είναι η βάση της μεθόδου χρονολόγησης $^3\text{H}/^3\text{He}$ των υπόγειων νερών (το αρχικό ^3H αποσυντίθεται στο σταθερό ^3He , Σχήμα 4), αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ορισμένους άλλους ραδιενεργούς ιχνηθέτες (π.χ. ^{14}C , ^{35}S , ^{36}Cl , ^{39}Ar), καθώς τα προϊόντα διάσπασής τους είναι δύσκολο να μετρηθούν, κυρίως λόγω υψηλών συγκεντρώσεων υποβάθρου (τα σύμβολα των στοιχείων καθορίζονται στη λεζάντα του Πίνακα 1). Η συγκέντρωση υποβάθρου (background concentration) είναι η συγκέντρωση μιας ουσίας που δεν σχετίζεται με τη διάσπαση του ιχνηθέτη (π.χ., ^{14}C διασπάται σε σταθερό άζωτο, το οποίο είναι ευρέως διαδεδομένο στο περιβάλλον).

Στις τεχνικές χρονολόγησης όπου μετρούνται οι συγκεντρώσεις των μητρικών και των θυγατρικών προϊόντων, τα θυγατρικά προϊόντα είναι σταθερά ισότοπα και οι συγκεντρώσεις υποβάθρου (περιβάλλον) είναι χαμηλές. Τότε η ηλικία ενός δείγματος υπόγειων νερών δίνεται από την εξίσωση 3.

$$t = -\lambda^{-1} \ln \left(\frac{c_p}{c_p + c_d} \right) \quad (3)$$

όπου:

- c_p = αρχική συγκέντρωση (συγκέντρωση γονέα)
- c_d = συγκέντρωση θυγατρικού προϊόντος (ίδια διάσταση με c_p)
- λ = σταθερά διάσπασης αρχικού (T^{-1}).



Σχήμα 4 - Σχηματική απεικόνιση της διάσπασης του ^3H και της ανάπτυξης του ^3He με την πάροδο του χρόνου. Ο λόγος $^3\text{He}/^3\text{H}$ αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της ηλικίας των υπόγειων νερών. Μετά από 12,3 χρόνια, που είναι ο χρόνος ημιζωής του ^3H , ακριβώς το ήμισυ του ^3H θα έχει διασπαστεί σε ^3He (Cook, 2020).

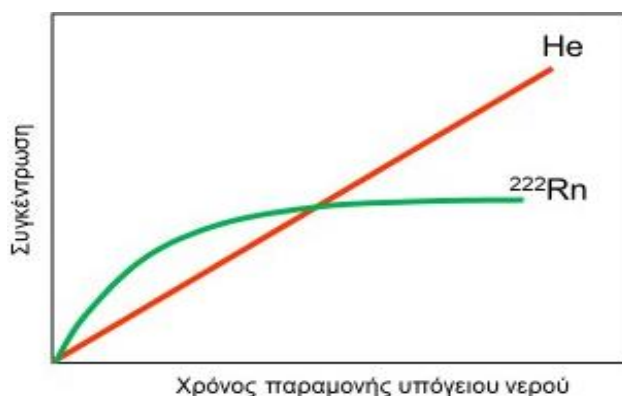
2.4 Ραδιογενείς Ιχνηθέτες

Οι ραδιογενείς ιχνηθέτες (radiogenic tracers) είναι ισότοπα ενός χημικού στοιχείου που παράγονται από ραδιενεργό διάσπαση και μπορεί τα ίδια να είναι ραδιενεργά ή σταθερά. Πληροφορίες σχετικά με τους χρόνους παραμονής των υπόγειων νερών μερικές φορές μπορούν να ληφθούν από τα ποσοστά συσσώρευσης ραδιογενών ισοτόπων με χαμηλές συγκεντρώσεις υποβάθρου. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να εφαρμοστεί σε υδροφορείς με σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής στα υπόγεια νερά που περιέχουν ^4He από ραδιενεργό διάσπαση ουρανίου (U) και θορίου (Th) (Mazor and Bosch, 1992; Solomon et al., 1996). Η τεχνική απαιτεί ανεξάρτητες εκτιμήσεις των τοπικών ρυθμών παραγωγής και απελευθέρωσης των ραδιογενών ισοτόπων. Ωστόσο, αυτό απαιτεί αρκετές μετρήσεις για την καταγραφή πιθανών χωρικών διακυμάνσεων στα ποσοστά παραγωγής, κάτι που είναι πρακτικά δύσκολο. Το ^{222}Rn παράγεται μέσω της διάσπασης U και Th, αλλά ο μικρός χρόνος ημιζωής του (3,8 ημέρες) υποδηλώνει ότι οι συγκεντρώσεις του έρχονται σε κοσμική ισορροπία σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (~20 ημέρες). Κοσμική ισορροπία (secular equilibrium) σημαίνει ότι ο ρυθμός παραγωγής εξισορροπείται ακριβώς από τον ρυθμό διάσπασης και επομένως η συγκέντρωση του ιχνηθέτη δεν αλλάζει. Έτσι, σε μεγαλύτερες χρονικές περιόδους, οι συγκεντρώσεις ^{222}Rn στα υπόγεια νερά ουσιαστικά δεν σχετίζονται με τον χρόνο παραμονής και καθορίζονται κυρίως από τον ρυθμό παραγωγής (Σχήμα 5).

Το ^{222}Rn παράγεται μόνο από ραδιενεργό διάσπαση ^{226}Ra , που αποτελεί μέρος της αλυσίδας διάσπασης U και Th. Επομένως, το ^{222}Rn μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη χρονολόγηση των υπόγειων νερών για περιόδους έως και περίπου 20 ημέρες. Το ήλιο

μπορεί να προέρχεται και από άλλες πηγές. Έχει σημαντική συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα, και επομένως στο νερό που εμπλουτίζει τους υπόγειους υδροφορείς. Κατά συνέπεια, το ήλιο είναι πιο χρήσιμο για τη χρονολόγηση των υπόγειων νερών σε μεγαλύτερες χρονικές περιόδους, όταν το He, το οποίο προέρχεται από τη ραδιενεργό διάσπαση των ισωτόπων του U και του Th εντός του υπόγειου υδροφορέα (αναφέρεται ως ραδιογενές ^4He), είναι πολύ περισσότερο σε σχέση με άλλες πηγές προέλευσης, συμπεριλαμβανομένης της διάχυσης από τα υποκείμενα πετρώματα.

Όταν τα υπόγεια νερά που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ραδιογενών ιχνηθετών λόγω συσσώρευσης εκφορτίζονται, για παράδειγμα σε ένα υδρόρευμα, τότε οι συγκεντρώσεις αυτών των ιχνηθετών σταματούν να αυξάνονται. Έτσι, οι συγκεντρώσεις ^{222}Rn θα μειωθούν λόγω ραδιενεργού διάσπασης αλλά και λόγω ανταλλαγής με την ατμόσφαιρα, όπως συμβαίνει και με το ^4He στη δεύτερη περίπτωση. Εάν αυτοί οι ρυθμοί ανταλλαγής είναι γνωστοί ή μπορούν να μετρηθούν, τότε οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων αερίων, που βρίσκονται εν διαλύσει στα επιφανειακά νερά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του χρόνου που πέρασε από την εκφόρτιση των υπόγειων νερών στην επιφάνεια (Ενότητα 3.6).



Σχήμα 5 - Σχηματική απεικόνιση των μεταβολών στη συγκέντρωση ήλιου και ραδονίου με την πάροδο του χρόνου μετά την είσοδο του νερού σε ένα υδροφόρο σύστημα. Και τα δύο παράγονται από τη ραδιενεργή διάσπαση άλλων στοιχείων. Ωστόσο, καθώς το ραδόνιο είναι το ίδιο ραδιενεργό, ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, έως ότου τελικά επιτευχθεί μια σταθερή συγκέντρωση (μετά από περίπου 20 ημέρες). Το ήλιο δεν διασπάται ή υποβαθμίζεται, επομένως η συγκέντρωσή του συνεχίζει να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου (Cook, 2020).

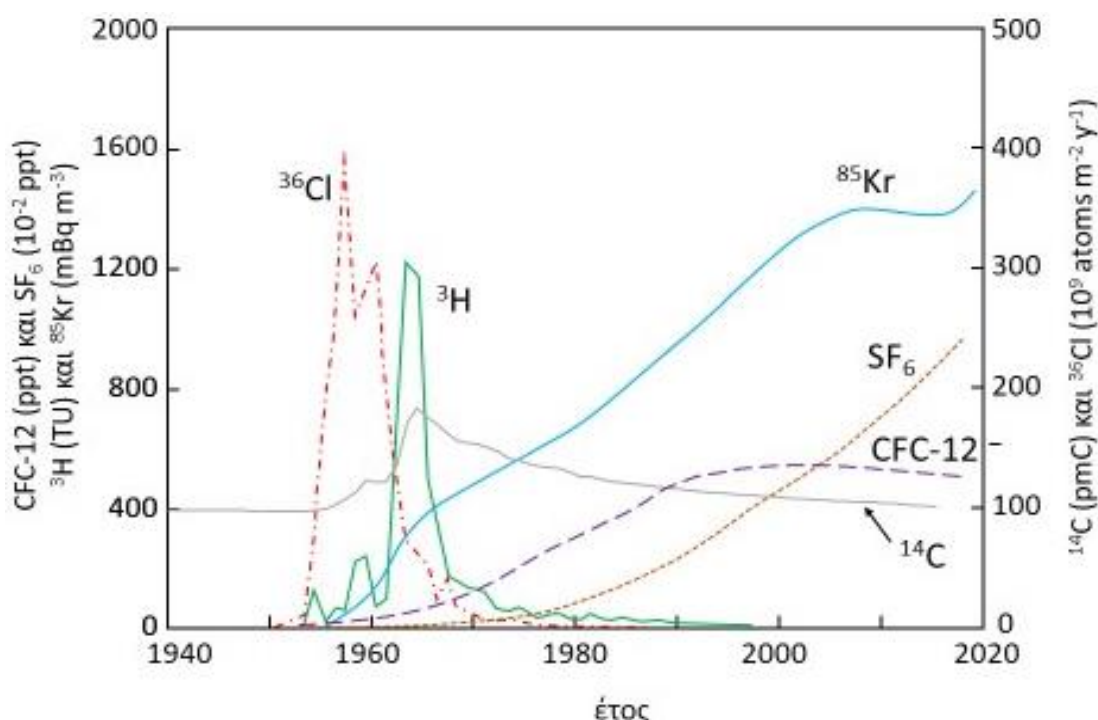
2.5 Ηλικιακοί δείκτες

Εάν η αρχική συγκέντρωση ενός περιβαλλοντικού ιχνηθέτη δεν είναι σταθερή, αλλά είναι γνωστή η μεταβολή της, τότε οι συγκεντρώσεις του στα υπόγεια νερά μπορούν να συγκριθούν με τις γνωστές συγκεντρώσεις της καμπύλης μεταβολής (ή

καμπύλης εισόδου) και έτσι να προσδιοριστεί η ηλικία των υπόγειων νερών. Οι συγκεντρώσεις των ^3H , ^{36}Cl , ^{85}Kr , CFC και SF_6 ερμηνεύονται συνήθως με αυτόν τον τρόπο. Φυσικά, αυτή η μέθοδος είναι αποτελεσματική μόνο κατά την περίοδο κατά την οποία οι συγκεντρώσεις της καμπύλης εισόδου έχουν μετρηθεί τακτικά για ικανοποιητικό χρονικό διάστημα ή μπορούν να προσομοιωθούν αξιόπιστα. Ως εκ τούτου, περιορίζεται γενικά στα υπόγεια νερά ηλικίας 100 ετών. Οι συγκεντρώσεις ^3H , ^{36}Cl και ^{14}C αυξήθηκαν στην ατμόσφαιρα κατά τη δεκαετία του 1950 και του 1960, ως αποτέλεσμα των θερμοπυρηνικών δοκιμών και μειώθηκαν σταδιακά προς τα φυσικά επίπεδα από τότε. Τα ^{85}Kr , CFC και SF_6 έχουν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα από διάφορες βιομηχανικές πηγές από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα (Σχήμα 6).

Οι χλωροφθοράνθρακες (CFC) ήταν χρήσιμα εργαλεία χρονολόγησης των υπόγειων νερών μέχρι τη δεκαετία του 1990, καθώς μέχρι τότε οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις αυτών των ενώσεων αυξάνονταν, και έτσι η συγκέντρωσή τους στα υπόγεια νερά αντιστοιχούσε σε μια μοναδική ημερομηνία εμπλουτισμού. Ωστόσο, οι διεθνείς συμφωνίες για τη μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών αυτών των ενώσεων έχουν μειώσει τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους, έτσι ώστε οι μετρημένες συγκεντρώσεις δεν μπορούν πλέον να αντιστοιχίζονται μοναδικά με μια ημερομηνία εμπλουτισμού. Για τα SF_6 και ^{85}Kr , ωστόσο, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις συνεχίζουν να αυξάνονται, επομένως αυτοί οι ιχνηθέτες εξακολουθούν να θεωρούνται καλοί ηλικιακοί δείκτες για σύγχρονα δείγματα νερού. Άλλοι ατμοσφαιρικοί ρύποι διερευνώνται επίσης ως πιθανοί ηλικιακοί δείκτες (Busenberg & Plummer, 2008; Beyer et al., 2017).

Ένα από τα πλεονεκτήματα των CFC και του SF_6 είναι ότι οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι σχετικά ομοιόμορφες σε παγκόσμιο επίπεδο, και έτσι η καμπύλη εισόδου είναι συνήθως καλά προσδιορισμένη. Το ^{85}Kr δείχνει μεγαλύτερη γεωγραφική διακύμανση. Τα ισότοπα ^3H και ^{36}Cl δείχνουν τη μεγαλύτερη χωρική διακύμανση των συγκεντρώσεών τους, αν και ο χρόνος καταγραφής των μέγιστων συγκεντρώσεων είναι λίγο-πολύ ο ίδιος σε όλες τις περιοχές.



Σχήμα 6 - Ο ετήσιος μέσος όρος των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων ορισμένων περιβαλλοντικών ιχνηθετών που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλικιακοί δείκτες για τον προσδιορισμό της ηλικίας των υπόγειων νερών. Σε αντίθεση με τα Σχήμα 4 και 5, η ηλικία των υπόγειων νερών μειώνεται προς τα δεξιά. Τα δεδομένα προέρχονται από τους Maiss & Brenninkmeifer (1998); Walker et al. (2000); Cook & Böhlke (2000); Graven et al. (2017); Bollhöfer et al. (2019) και HATS (Halocarbons and other Atmospheric Trace Species Group), Παγκόσμια βάση δεδομένων (Cook, 2020).

2.6 Σταθερά Ισότοπα

Σταθερά ισότοπα (stable isotopes) είναι άτομα του ίδιου χημικού στοιχείου (δηλαδή ίδιος αριθμός πρωτονίων και ηλεκτρονίων) με διαφορετικό αριθμό νετρονίων που δεν υφίστανται ραδιενεργό διάσπαση, αλλά μπορεί να υπάρχουν ως αποτέλεσμα ραδιενεργού διάσπασης. Οι λόγοι των διαφορετικών σταθερών ισοτόπων του ίδιου στοιχείου μπορούν να αποτελέσουν χρήσιμους δείκτες για την προέλευση νερού και των χημικών αντιδράσεων.

Οι λόγοι του λιγότερο άφθονου προς το πιο άφθονο σταθερό ισότοπο ενός στοιχείου (π.χ. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) ποικίλλουν ελαφρώς μεταξύ διαφορετικών υλικών και διαφέρουν χωρικά μέσα στο ίδιο υλικό. Οι διαφορές στην αφθονία των διαφορετικών ισοτόπων προκαλούνται συνήθως από τις μικρές διαφορές στη δραστηριότητα, λόγω διαφορών μάζας. Τα ελαφρύτερα ισότοπα είναι συνήθως πιο δραστικά (ενεργά, reactive) από τα βαρύτερα ισότοπα. Τα φυσικά υλικά θα έχουν επομένως διαφορετικούς ισοτοπικούς λόγους ή αφθονίες, λόγω διαφορετικών υλικών προέλευσης και διαφορετικών γεωχημικών διεργασιών στις οποίες έχουν εκτεθεί. Κατά συνέπεια, οι αλλαγές στην ισοτοπική σύσταση των φυσικών υλικών μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για την προέλευση των διαλυμένων ουσιών και τις χημικές αντιδράσεις που θα μπορούσαν να έχουν πραγματοποιηθεί μετά τη διάλυση. Οι

ισοτοπικοί λόγοι του μορίου του νερού ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ και $^2\text{H}/^1\text{H}$) είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι στην υδρολογία, καθώς μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για τις διαδικασίες συμπύκνωσης και εξάτμισης. Τα βιομηχανικά παραγόμενα χημικά μπορούν να έχουν διαφορετικούς ισοτοπικούς λόγους, λόγω διαφορών στα υλικά προέλευσης ή στις διαδικασίες παραγωγής. **Κλασμάτωση** (fractionation) είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγραφούν οι διαδικασίες που επηρεάζουν τη σχετική αφθονία ελαφρών και βαρέων σταθερών ισotόπων (τα ελαφρά ισότοπα έχουν λιγότερα νετρόνια).

Μερικά από τα βασικά σταθερά ισότοπα που έχουν εφαρμογή στην υδρολογία παρατίθενται στον Πίνακα 2, μαζί με τις σχετικές παγκόσμιες αφθονίες τους. Ο λόγος βαρέων προς ελαφρών ισotόπων μπορεί να μετρηθεί με υψηλή ακρίβεια και αξιοπιστία, επομένως οι διαφορές μεταξύ σχετικών αφθονιών σε τοπικό επίπεδο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της κίνησης των υπόγειων νερών και των γεωχημικών διεργασιών που συμβαίνουν κατά μήκος των διαδρομών ροής. Οι ισοτοπικοί λόγοι μπορούν να μετρηθούν είτε σε μεμονωμένα ιόντα, για παράδειγμα, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ και $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ του NO_3^- , $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ή $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ του SO_4^{2-} , $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ή $^2\text{H}/^1\text{H}$ του H_2O , ή σε ομάδες μορίων, όπως ο λόγος $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ του συνολικού διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (TDIC). Συνήθως, ο λόγος αυτός εκφράζεται σε σχέση με ένα πρότυπο αναφοράς χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό **δέλτα** (δ), όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$\delta = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \times 1000 \text{ ‰} \quad (4)$$

όπου:

R = ισοτοπικός λόγος (συνήθως το λιγότερο άφθονο προς το περισσότερο άφθονο ισotόπο)

Έτσι, η τιμή δ ενός δείγματος που είναι πανομοιότυπη με το πρότυπο αναφοράς θα είναι 0, οι θετικές τιμές υποδηλώνουν μεγαλύτερη αναλογία του λιγότερο άφθονου ισotόπου από το πρότυπο και οι αρνητικές τιμές υποδηλώνουν χαμηλότερη αναλογία του λιγότερο άφθονου ισotόπου (Πίνακας 1).

Δύο από τις πιο γνωστούς και ευρέως χρησιμοποιούμενους ισοτοπικούς λόγους είναι αυτοί του υδρογόνου και του οξυγόνου στο μόριο του νερού. Αν και υπάρχουν δύο κοινά σταθερά ισotόπα υδρογόνου και τρία οξυγόνου, που δίνουν συνολικά εννέα ισοτοπικά διαφορετικά μόρια νερού, μόνο τρία συνήθως μετρούνται στα φυσικά νερά: $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ και $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ με το πρώτο να είναι η πιο άφθονη μορφή. Παραλλαγές σε αναλογίες $^2\text{H}/^1\text{H}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ στα φυσικά νερά προέρχονται κυρίως από ισοτοπική κλασμάτωση κατά τις διαδικασίες εξάτμισης και συμπύκνωσης, οπότε τα βαριά ισotόπα του νερού συγκεντρώνονται κατά προτίμηση στην υγρή φάση κατά την εξάτμιση ή περνούν στην υγρή φάση κατά τη συμπύκνωση.

Πίνακας 2 - Σχετικές αφθονίες συχνά χρησιμοποιούμενων σταθερών ισωτόπων (Rosman & Taylor, 1998).

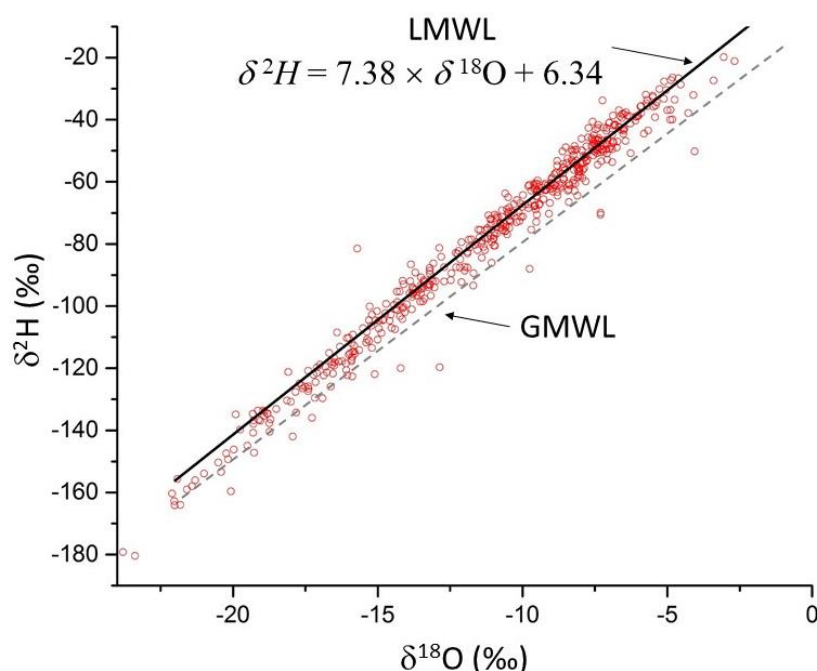
Υδρογόνο (%)	Ανθρακας (%)	Αζωτο (%)
¹ H 99.9885	¹² C 98.93	¹⁴ N 99.632
² H 0.0115	¹³ C 1.07	¹⁵ N 0.368
Οξυγόνο (%)	Θείο (%)	Στρόντιο (%)
¹⁶ O 99.757	³² S 94.93	⁸⁴ Sr 0.56
¹⁷ O 0.038	³³ S 0.76	⁸⁶ Sr 9.86
¹⁸ O 0.205	³⁴ S 4.29	⁸⁷ Sr 7.00
	³⁶ S 0.02	⁸⁸ Sr 82.58

Οι βροχοπτώσεις παντού στον κόσμο γίνονται πιο φτωχές σε βαριά ισότοπα του νερού σε σχέση με το θαλασσινό νερό μέσω μιας διαδικασίας γνωστής ως κλασμάτωση *Rayleigh* (ή ισοτοπική κλασμάτωση, isotopic fractionation). Το θαλασσινό νερό χρησιμοποιείται ως πρότυπο αναφοράς για τη μέτρηση δ²H και δ¹⁸O, επομένως έχει τιμές δ²H = δ¹⁸O = 0‰. Επειδή τα ελαφρά ισότοπα εξατμίζονται πιο εύκολα από τα βαρύτερα ισότοπα, τα σύννεφα θα περιέχουν μεγαλύτερη αναλογία ελαφρών ισωτόπων (και έτσι έχουν αρνητικές τιμές για δ²H και δ¹⁸O). Η ισοτοπική σύσταση των βροχοπτώσεων θα είναι πλουσιότερη σε βαριά ισότοπα από αυτή των σύννεφων, αλλά φτωχότερη από το θαλασσινό νερό που ήταν η αρχική πηγή των υδρατμών που σχηματίζουν τα σύννεφα. Καθώς οι αέριες μάζες κινούνται προοδευτικά στην ενδοχώρα, οι βροχοπτώσεις γίνονται προοδευτικά φτωχότερες σε βαριά ισότοπα (Coplen et al., 2000). Επειδή τα ²H και ¹⁸O επηρεάζονται με παρόμοιους τρόπους, οι τιμές δ²H και δ¹⁸O στα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα συσχετίζονται σε μεγάλο βαθμό.

Η παγκόσμια ευθεία μετεωρικού νερού (GMWL, global meteoric water line) είναι μια εμπειρική σχέση που εκφράζει τη μέση συσχέτιση μεταξύ των τιμών δ²H και δ¹⁸O στα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και δίνεται από την εξίσωση 5 (Craig, 1961).

$$\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10 \quad (5)$$

Συχνά, ωστόσο, η σταθερή ισοτοπική σύνθεση των τοπικών βροχοπτώσεων διαφέρει από την παγκόσμια μέση τιμή, και έτσι είναι χρήσιμο να καθοριστεί μια τοπική ευθεία μετεωρικού νερού (LMWL, local meteoric water line, Σχήμα 7).

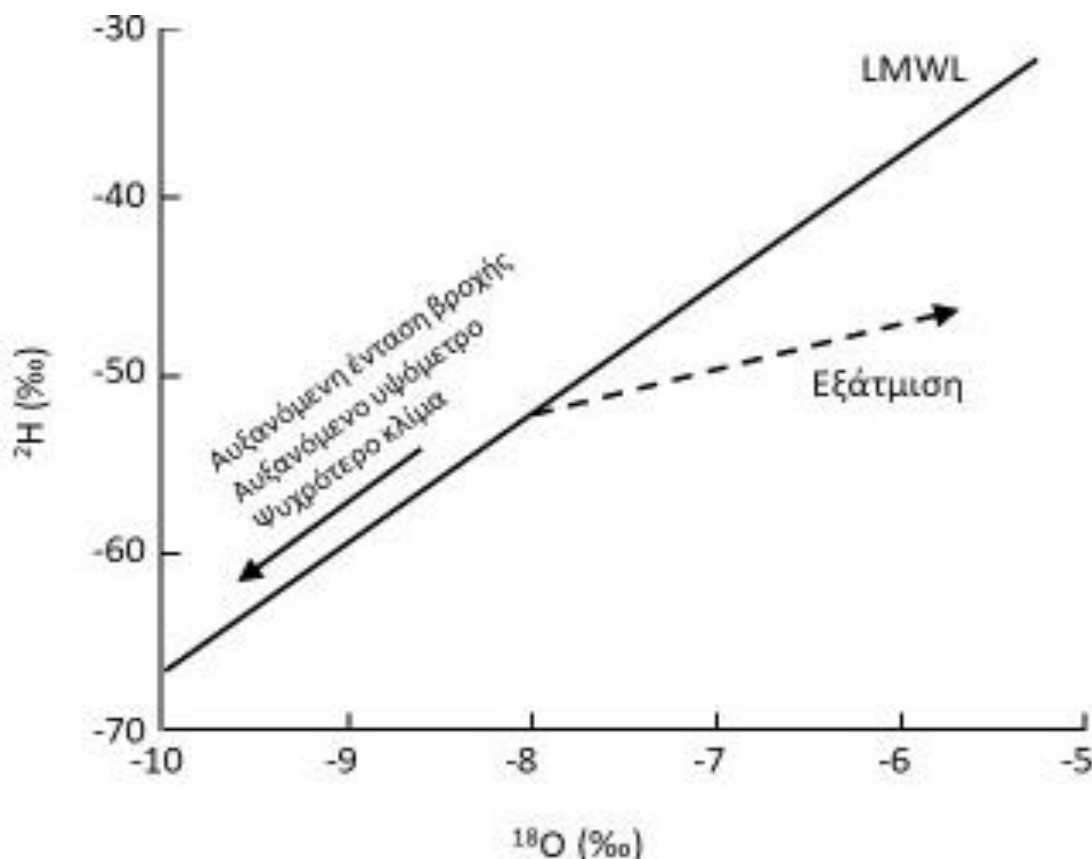


Σχήμα 7 - Μηνιαία δεδομένα βροχοπτώσεων για την Οπάβα του Καναδά, μεταξύ Δεκεμβρίου 1972 και Φεβρουαρίου 2017, μαζί με την τοπική ευθεία μετεωρικού νερού (LMWL) που προέκυψε με εφαρμογή γραμμικής παλινδρόμησης στα δεδομένα. Δεδομένα από τον IAEA/WMO (2018). Η παγκόσμια ευθεία μετεωρικού νερού (GMWL), που δίνεται από την εξίσωση 5, εμφανίζεται για σύγκριση (Cook, 2020).

Σε πολλές περιπτώσεις, η μέση σύσταση $\delta^2\text{H}$ και $\delta^{18}\text{O}$ των υπόγειων νερών θα είναι παρόμοια με τη μέση σύσταση $\delta^2\text{H}$ και $\delta^{18}\text{O}$ των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων στην περιοχή εμπλουτισμού, σταθμισμένη ως προς το ύψος των κατακρημνισμάτων. Ωστόσο, οι διαδικασίες κλασμάτωσης έχουν ως αποτέλεσμα τις μεταβολές στην ισοτοπική σύσταση των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων και μερικές φορές αυτές οι μεταβολές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των συνθηκών κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η αναπλήρωση (εμπλουτισμός) των υπόγειων νερών (Σχήμα 8).

Το νερό των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων αναμένεται να είναι φτωχότερο σε βαριά ισότοπα κατά τη διάρκεια ισχυρών καταιγίδων παρά κατά τη διάρκεια ήπιων καταιγίδων. Έτσι, εάν η αναπλήρωση των υπόγειων νερών συμβαίνει κυρίως κατά τη διάρκεια ισχυρών βροχοπτώσεων, αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα, η μέση ισοτοπική σύσταση των υπόγειων νερών να είναι φτωχότερη σε βαριά ισότοπα από εκείνη της μέσης βροχόπτωσης. Επίσης, οι βροχοπτώσεις σε μεγαλύτερα υψόμετρα είναι φτωχότερες σε βαριά ισότοπα από τις βροχοπτώσεις σε χαμηλότερα υψόμετρα και οι βροχοπτώσεις κατά τη διάρκεια ψυχρών κλιματικών περιόδων θα είναι φτωχότερες σε βαριά ισότοπα από τις βροχοπτώσεις σε θερμότερες περιόδους (Ingraham, 1998; Mazor, 2004). Μετά από ένα επεισόδιο βροχόπτωσης, η συγκέντρωση του νερού σε ^{18}O και ^2H μπορεί να μεταβληθεί περαιτέρω μέσω της εξάτμισης από το έδαφος ή από τα επιφανειακά νερά, κάτι που αναμένεται να είναι εντονότερο στα πιο

ξηρά κλίματα. Τα δείγματα νερού που υπόκεινται σε εξάτμιση τυπικά μετατοπίζονται στα δεξιά της ευθείας μετεωρικού νερού και συχνά απεικονίζονται σε μια ευθεία χαμηλότερης κλίσης (Σχήμα 8), ενώ η διαπνοή δεν κλασματοποιεί σημαντικά τα σταθερά ισότοπα. Ο Διεθνής Οργανισμός Ατομικής Ενέργειας (ΙΑΕΑ) διατηρεί ένα δίκτυο σταθμών συλλογής δειγμάτων βροχοπτώσεων σε όλο τον κόσμο, οπότε υπάρχει μια καλή βάση δεδομένων σχετικά με τη σύσταση των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων $\delta^2\text{H}$ και $\delta^{18}\text{O}$ για σύγκριση με δείγματα υπόγειων νερών.



Σχήμα 8 - Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διεργασιών που επηρεάζουν τη σύνθεση ^2H και ^{18}O των υπόγειων νερών. Η κλίση της ευθείας εξάτμισης είναι συνήθως μεταξύ 4 και 6 για εξάτμιση επιφανειακών νερών και μεταξύ 2 και 5 για εξάτμιση του εδάφους (Barnes & Allison, 1988) (Cook, 2020).

Άλλοι ισοτοπικοί λόγοι που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην Υδρογεωλογία είναι οι εξής:

- Ισοτοπικοί λόγοι του αζώτου ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) και του οξυγόνου ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό πηγών ρύπανσης από νιτρικά ιόντα στα υπόγεια νερά και τις βιογεωχημικές διεργασίες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις νιτρικών.
- Ισοτοπικοί λόγοι του στροντίου ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) για τον εντοπισμό πηγών νερού και τη γεωλογική προέλευση των υπόγειων νερών.

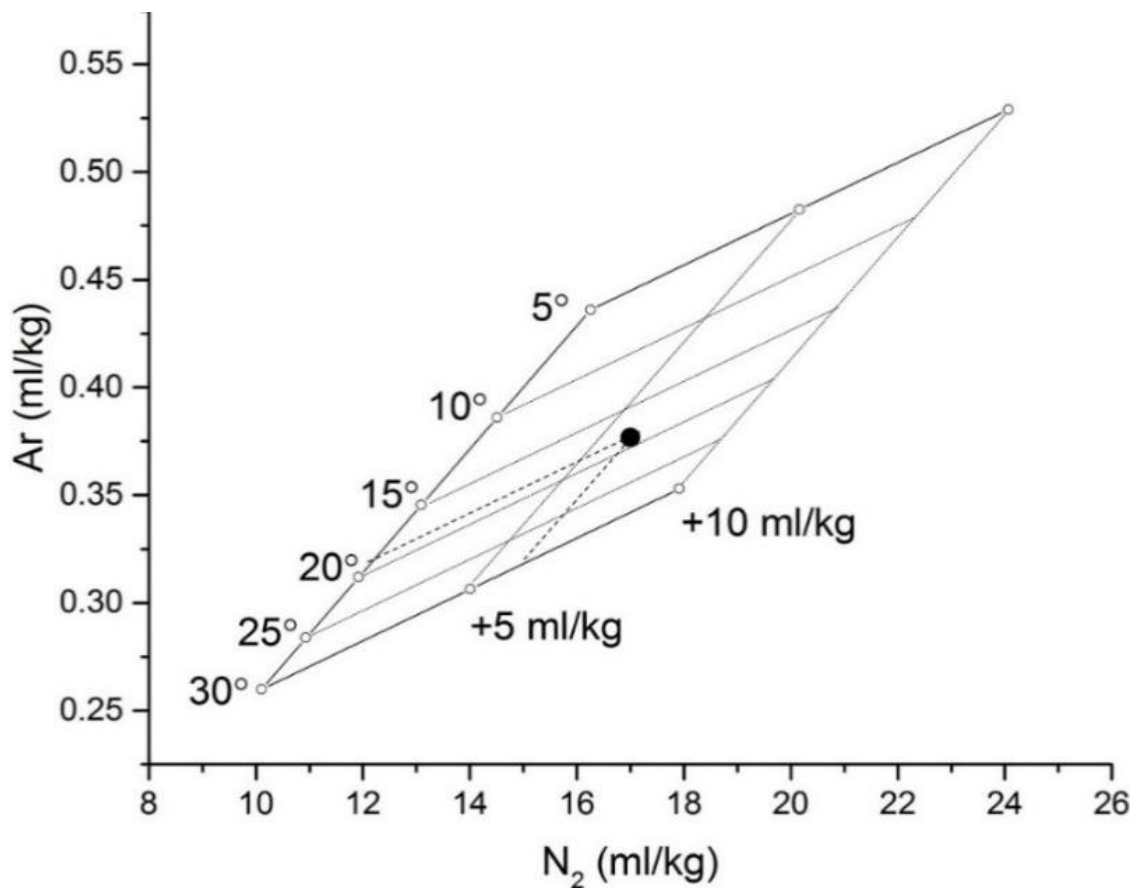
- Οι ισοτοπικοί λόγοι του θείου ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) και του οξυγόνου ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) σε SO_4^{2-} χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό φυσικών και ανθρωπογενών πηγών θείου και βιογεωχημικών διεργασιών που επηρεάζουν το θείο και τοθειικό άλας.
- Οι ισοτοπικοί λόγοι του άνθρακα ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν διαλυμένο οργανικό και ανόργανο άνθρακα. Οι τιμές του $\delta^{13}\text{C}$ επί διαλυμένου ανόργανου άνθρακα είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για τον προσδιορισμό των χημικών αντιδράσεων που έχουν επηρεάσει τη δραστηριότητα του ^{14}C και συνεπώς επηρέασαν την ικανότητα χρήσης του ^{14}C ως ιχνηθέτη της ηλικίας υπόγειων νερών. Ο δείκτης $\delta^{13}\text{C}$ οργανικών υλικών μπορεί να παράσχει ενδείξεις για τον εντοπισμό πηγών ρύπανσης.

2.7 Ευγενή Αέρια

Τα ευγενή αέρια είναι μια ομάδα χημικών στοιχείων που είναι σταθερά (δηλαδή μη δραστικά), επειδή η εξωτερική τους στοιβάδα είναι συμπληρωμένη από ηλεκτρόνια σθένους. Είναι επίσης άχρωμα, άοσμα, άγευστα και μη εύφλεκτα. Τα έξι ευγενή αέρια που απαντώνται στη φύση είναι τα χημικά στοιχεία: ήλιο (He), νέον (Ne), αργό (Ar), κρυπτό (Kr), ξένο (Xe) και ραδόνιο (Rn). Το ραδόνιο και το ήλιο συζητήθηκαν προηγούμενα στο πλαίσιο των ραδιογενών ιχνηθετών. Τα πιο γνωστά ισότοπα των άλλων ευγενών αερίων δεν είναι ούτε ραδιογενή ούτε ραδιενεργά, και ως εκ τούτου αντιπροσωπεύουν τους πιο σταθερούς από όλους τους ιχνηθέτες. Σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, οι συγκεντρώσεις αζώτου συχνά ερμηνεύονται μαζί με τις συγκεντρώσεις ευγενών αερίων, και αυτή είναι η προσέγγιση που παρουσιάζεται στο παρόν σύγγραμμα. Αν και το άζωτο (N_2) είναι πιο δραστικό από τα ευγενή αέρια, το διαλυμένο N_2 είναι σχετικά σταθερό και οι συγκεντρώσεις αζώτου στο νερό μετρώνται πιο εύκολα από τις συγκεντρώσεις πολλών ευγενών αερίων.

Η αφθονία των ευγενών αερίων και του αζώτου στην ατμόσφαιρα είναι ουσιαστικά σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου, και έτσι για τα περισσότερα από αυτά τα αέρια οι διαφορές στις συγκεντρώσεις στο νερό οφείλονται κυρίως στις διαφορές στη διαλυτότητα των αερίων στο νερό, η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της αλατότητας (Ενότητα 2.8). Η διαλυτότητα είναι η ποσότητα μιας ουσίας (διαλυμένη ουσία) που διαλύεται στη μονάδα όγκου ενός υγρού (διαλύτης) για να σχηματίσει ένα κορεσμένο διάλυμα σε μια καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση. Οι εξαιρέσεις είναι το He και το Rn, τα οποία παράγονται από ραδιενεργό διάσπαση σε ποσότητες που μερικές φορές υπερκαλύπτουν εκείνες που προκύπτουν από τη διαλυτότητα ισορροπίας με την ατμόσφαιρα. Για τα άλλα ευγενή αέρια (Ne, Ar, Kr και Xe) και το N_2 , οι συγκεντρώσεις στο νερό παρέχουν πληροφορίες για τη θερμοκρασία και την πίεση κατά τον χρόνο του εμπλουτισμού.

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των ευγενών αερίων στα υπόγεια νερά έχουν δείξει ότι οι συγκεντρώσεις τους στο νερό είναι συχνά πολύ μεγαλύτερες από εκείνες που αναμένονται σε συνθήκες ισορροπίας διαλυτότητας με την ατμόσφαιρα. Τέτοιες αφύσικα «υψηλές» συγκεντρώσεις αερίου αναφέρονται ως “περίσσεια αέρα” (excess air) και πιστεύεται ότι οφείλονται στην προσθήκη αέρα, λόγω παγίδευσης φυσαλίδων αέρα κατά τον εμπλουτισμό και την επακόλουθη διάλυσή τους (Heaton & Vogel, 1981). Εάν όλες οι φυσαλίδες αέρα διαλυθούν τελείως, τότε η “περίσσεια αέρα” δεν είναι συνάρτηση της διαλυτότητας και οι αναλογίες των αερίων στην περίπτωση αυτή είναι διαφορετικές από εκείνες που οφείλονται στη διαλυτότητα ισορροπίας. Η μέτρηση τουλάχιστον δύο ευγενών αερίων τυπικά επιτρέπει την ανεξάρτητη ποσοτικοποίηση τόσο της θερμοκρασίας εμπλουτισμού, όσο και της περισσειας αέρα (Σχήμα 9). Σε ορεινές περιοχές, οι συγκεντρώσεις αερίων μπορούν να δώσουν πληροφορίες για το υψόμετρο (και ως εκ τούτου της περιοχής τροφοδοσίας (Peters et al., 2018), ενώ σε μεγάλης έκτασης υπόγειους υδροφορείς η μέτρηση των συγκεντρώσεων των ευγενών αερίων σε συνδυασμό με τη χρονολόγηση των υπόγειων νερών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των παλαιο-θερμοκρασιών (Aeschbach Hertig & Solomon, 2013; Ενότητα 3.8). Μερικές έρευνες έχουν δείξει ότι η “περίσσεια αέρα” μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις συνθήκες εμπλουτισμού (π.χ. Massmann & Sültenfuss, 2008; Hall et al., 2012).



Σχήμα 9 - Σύγκριση συγκεντρώσεων αργού και αζώτου στα υπόγεια νερά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας εμπλουτισμού και της περίσσειας αέρα. Οι ευθείες απεικονίζουν τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις στο νερό που βρίσκεται σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες μεταξύ 5 και 30 °C και με “περίσσεια αέρα” έως και 10 ml/kg. Το δείγμα που σημειώνεται με τον κύκλο αντιπροσωπεύει συνεπώς θερμοκρασία εμπλουτισμού 19 °C με 6 ml/kg περίσσειας αέρα. Αυτό το διάγραμμα προϋποθέτει πλήρη διάλυση της περίσσειας αέρα στα υπόγεια νερά. Για τα μοντέλα μερικής διάλυσης περισσότερες πληροφορίες υπάρχουν στις εργασίες των Aeschbach Hertig et al. (1999); Aeschbach Hertig & Solomon (2013); Aeschbach Hertig (2004) (Cook, 2020).

2.8 Ιχνηθέτες διαλυμένων αερίων και διαχωρισμός υγρού-ατμού

Αρκετοί από τους κοινά χρησιμοποιούμενους περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες είναι αέρια σε ατμοσφαιρικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ωστόσο, όλα τα αέρια διαλύονται στο νερό, και έτσι μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για τις συνθήκες εμπλουτισμού των υπόγειων νερών. Υπό συνθήκες ισορροπίας, η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του αερίου στον αέρα και της συγκέντρωσής του στο νερό δίνεται από τον νόμο του Henry. Ο νόμος αυτός εκφράζεται από την εξίσωση 6.

$$C_w = K_H \cdot C_a \cdot (P - p_{H_2O}) \quad (6)$$

όπου:

C_w = συγκέντρωση διαλυμένου αερίου στο νερό

C_a = συγκέντρωση στον ξηρό αέρα

K_H = σταθερά του νόμου Henry (διαλυτότητα του αερίου στο νερό)

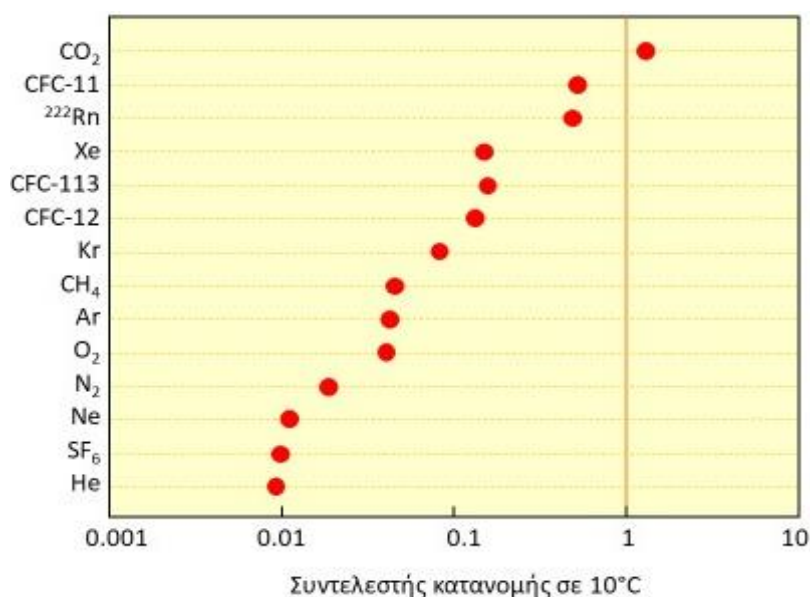
P = ολική ατμοσφαιρική πίεση

p_{H_2O} = πίεση υδρατμών

Η διαλυτότητα ενός αερίου στο νερό θα είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της αλατότητας του νερού και η προκύπτουσα συγκέντρωση ισορροπίας στο νερό θα είναι επίσης συνάρτηση της ατμοσφαιρικής πίεσης. Η πίεση των υδρατμών είναι επίσης συνάρτηση της θερμοκρασίας και της αλατότητας. Γενικά, οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων αερίων είναι υψηλότερες σε νερό χαμηλότερης θερμοκρασίας και αλατότητας. Η σχέση της διαλυτότητας αερίου με τη θερμοκρασία και την αλατότητα είναι πολύ γνωστή για τα περισσότερα αέρια που χρησιμοποιούνται στην υδρολογία. Τα δεδομένα για τη διαλυτότητα των αερίων έχουν διατεθεί από τους Cook & Herczeg (2000).

Η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης ενός αερίου στον ατμοσφαιρικό αέρα και της συγκέντρωσης ισορροπίας του στο νερό μπορεί επίσης να εκφραστεί με τον συντελεστή διαχωρισμού. Ο συντελεστής διαχωρισμού (partition coefficient) αντανακλά τη σχετική μάζα του ιχνηθέτη σε ισοδύναμους όγκους νερού και αέρα και θα ισούται με τη μονάδα όταν οι μάζες στις δύο φάσεις είναι ίσες. Οι συντελεστές διαχωρισμού σε συνθήκες θερμοκρασίας 10°C και πίεσης 1 atm για τους κοινούς ιχνηθέτες, κυμαίνονται από περίπου 0,01 για το ήλιο και SF₆ έως 0,5 για τα CFC-11 και ²²²Rn (Σχήμα 10). Αυτό σημαίνει ότι χρειάζεται μεγάλη προσοχή κατά τη δειγματοληψία ηλίου και SF₆, καθώς η επαφή του δείγματος με την ατμόσφαιρα μπορεί να αλλάξει γρήγορα και σημαντικά τις συγκεντρώσεις τους. Επιπλέον, σημαίνει επίσης ότι η μεταφορά του ηλίου και του SF₆ μέσω της ακόρεστης ζώνης πραγματοποιείται κυρίως εντός της αέριας φάσης, ενώ η μεταφορά των CFC-11 και ²²²Rn συμβαίνει τόσο στην

υγρή όσο και στην αέρια φάση. Αντίθετα, διαλυμένα ιόντα, όπως το χλώριο (Cl^-), μεταφέρονται αποκλειστικά στην υγρή φάση. Η ανάλυση ^{14}C σε ανόργανο άνθρακα που διαλύεται στο νερό περιλαμβάνει διαλυμένο CO_2 και ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα, οπότε ο συντελεστής διαχωρισμού για τον συνολικό ανόργανο άνθρακα θα είναι μεγαλύτερος από αυτόν του διαλυμένου CO_2 . Σε περιοχές με ακόρεστες ζώνες μεγάλου πάχους, οι ηλικίες των υπόγειων νερών που υπολογίζονται με CFCs, SF_6 και ^{85}Kr μπορεί να επηρεάζονται από τον χρόνο μεταφοράς μέσω της ακόρεστης ζώνης (Engesgaard et al., 2004). Ο χρόνος μεταφοράς είναι μεγαλύτερος για ιχνηθέτες με μεγάλους συντελεστές διαχωρισμού και αυτό μπορεί μερικές φορές να προκαλέσει διαφορές μεταξύ των ηλικιών νερού που προσδιορίζονται με αυτούς τους ιχνηθέτες (Cook & Solomon, 1997).



Σχήμα 10 - Συντελεστές διαχωρισμού (γραμμομόρια ανά cm^3 νερού διαιρούμενα με γραμμομόρια ανά cm^3 αέρα υπό συνθήκες ισορροπίας) σε πίεση 1 atm για μερικούς κοινά χρησιμοποιούμενους περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες. Οι χαμηλές τιμές του συντελεστή διαχωρισμού υποδηλώνουν ότι ο ιχνηθέτης εμφανίζεται κυρίως στην αέρια φάση εντός της ακόρεστης ζώνης (Cook, 2020).

3 Εφαρμογές Ιχνηθετών

3.1 Διερεύνηση της ανάμειξης υπόγειων νερών

Οι συντηρητικοί ή αδρανείς (conservative) ιχνηθέτες μπορούν να παρέχουν ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με την ανάμειξη νερών διαφορετικής προέλευσης. Όταν αναμειγνύονται δύο ή περισσότερα νερά από διαφορετικές πηγές προέλευσης, που συχνά ονομάζονται *τελικά μέλη* (end-members), με διαφορετική ισοτοπική ή χημική σύνθεση, τότε η χημική σύσταση του μείγματος θα εξαρτάται από τη σύσταση του κάθε τελικού μέλους και την αναλογία ανάμειξής τους. Έτσι, η εξίσωση 7 μπορεί να γραφτεί για την ανάμειξη νερών από δύο διαφορετικές πηγές προέλευσης ως εξής:

$$c_m = c_1 f + c_2(1 - f) \quad (7)$$

όπου:

c_m = συγκεντρώση του νερού ανάμειξης

c_1 = συγκεντρώση του συντηρητικού ιχνηθέτη στο τελικό μέλος 1

c_2 = συγκεντρώση του συντηρητικού ιχνηθέτη στο τελικό μέλος 2

f = αναλογία του τελικού μέλους 1 στο μείγμα

$1 - f$ = αναλογία του τελικού μέλους 2 στο μείγμα.

Στην εξίσωση 7, οι συγκεντρώσεις πρέπει να είναι εκφρασμένες σε απόλυτες συγκεντρώσεις και όχι σε αναλογίες ισότοπων, όπως θα δούμε παρακάτω. Έτσι, εάν οι συγκεντρώσεις των ιχνηθετών στις δύο πηγές νερού (τελικά μέλη) είναι γνωστές (ή θεωρούνται) και οι συγκεντρώσεις τους στο δείγμα ανάμειξης μπορούν να μετρηθούν, τότε η εξίσωση 7 μπορεί να αναδιαταχθεί στην εξίσωση 8 και επομένως οι αναλογίες κάθε τελικού μέλους στο μείγμα μπορεί να προσδιοριστούν.

$$f = \frac{c_m - c_2}{c_1 - c_2} \quad (8)$$

Παρόλο που για τον υπολογισμό των αναλογιών δύο τελικών μελών σε ένα μείγμα χρειάζεται να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις ενός μόνο συντηρητικού ιχνηθέτη, είναι προτιμότερο να μετρούνται οι συγκεντρώσεις περισσότερων του ενός ιχνηθέτη. Αυτό θα δώσει μεγαλύτερη αξιοπιστία στα αποτελέσματα των υπολογισμών ανάμειξης. Όταν μετρώνται δύο διαφορετικοί ιχνηθέτες, τότε μπορεί να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα ανάμειξης με τις συγκεντρώσεις των δύο τελικών μελών στο μείγμα στο οποίο προβάλλεται η συγκεντρώση του δείγματος ανάμειξης.

Η συγκεντρώση ενός συντηρητικού στοιχείου σε ένα μείγμα δύο τελικών μελών θα βρίσκεται πάνω στην ευθεία γραμμή που ενώνει τα τελικά μέλη (Σχήμα 11). Αυτή η ευθεία γραμμή καλείται συχνά *γραμμή ανάμειξης* (mixing line). Όταν πολλά δείγματα

προβάλλονται πάνω στη γραμμή ανάμειξης, τότε αυτό είναι ένδειξη ότι είναι προϊόντα ανάμειξης. Ωστόσο, εάν απεικονίσουμε τις αναλογίες των στοιχείων ή των ισοτόπων (π.χ. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), τότε η γραμμή ανάμειξης θα είναι καμπύλη παρά ευθεία. Σε αυτήν την περίπτωση, η εξίσωση 7 δεν θα είναι σωστή. Αυτό συμβαίνει συχνότερα όταν προβάλλεται ο λόγος των ισοτόπων έναντι της συνολικής συγκέντρωσης του στοιχείου (π.χ. λόγος $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ έναντι συνολικής συγκέντρωσης Sr). Αυτό συμβαίνει επειδή σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του στοιχείου (π.χ. Sr) απαιτείται μεγαλύτερη αλλαγή στη συγκέντρωση των ισοτόπων (π.χ. συγκέντρωση ^{87}Sr) για να αλλάξει ο ισοτοπικός λόγος, από ό,τι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις του στοιχείου (Ενότητα 2.5.3 των Kendall & Caldwell, 1998).

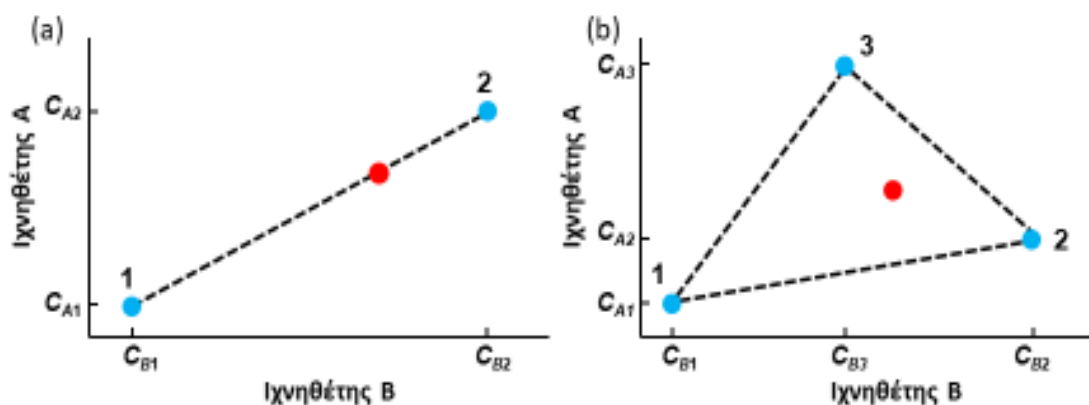
Μια παρόμοια προσέγγιση μπορεί να εφαρμοστεί όταν υπάρχουν περισσότερα από δύο τελικά μέλη, αν και στην περίπτωση αυτήν θα χρειαστούν περισσότεροι από ένας συντηρητικοί ιχνηθέτες. Η εξίσωση ανάμειξης για n τελικά μέλη φαίνεται στην εξίσωση 9.

$$c_{Am} = c_{A1}f_1 + c_{A2}f_2 + \dots + c_{An}f_n \quad (9)$$

όπου:

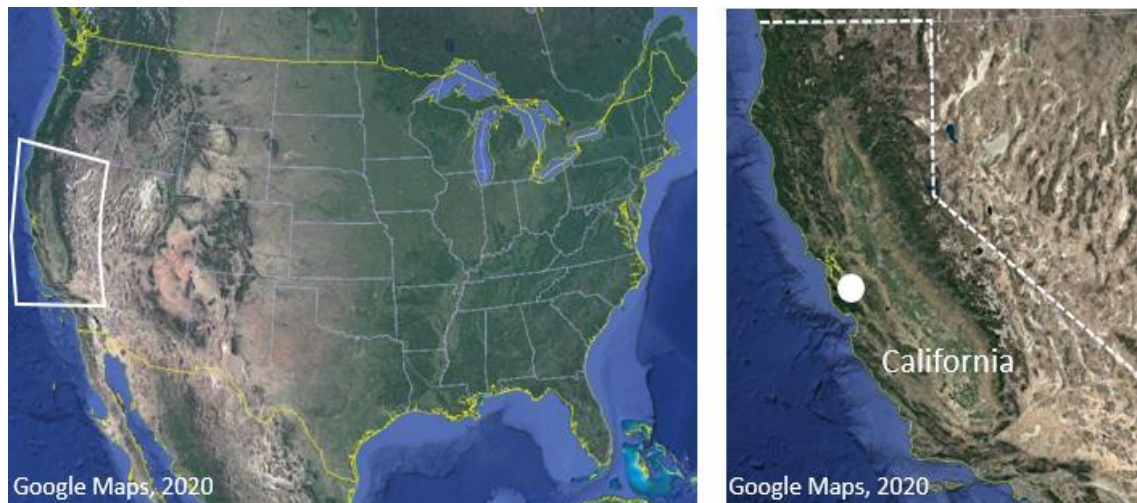
- c_{Am} == συγκέντρωση του ιχνηθέτη A στο μείγμα
- c_{Ai} == συγκέντρωση του ιχνηθέτη A στο τελικό μέλος n (ίδια διάσταση με c_{Am})
- f_n == αναλογία του τελικού μέλους n (αδιάστατο)

Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχουν n αναλογίες: $f_1, f_2, \dots, f_n$. Ωστόσο, δεδομένου ότι η αναλογία του τελευταίου τελικού μέλους f_n , μπορεί να υπολογιστεί από τις άλλες αναλογίες (δηλαδή, (π.χ., $f_n = 1 - f_1 - f_2 - \dots - f_{n-1}$), υπάρχουν μόνο $n-1$ άγνωστοι. Για να λυθεί αυτή η εξίσωση, χρειάζονται $n-1$ εξισώσεις, πράγμα που σημαίνει ότι πρέπει να μετρηθούν $n-1$ διαφορετικοί συντηρητικοί ιχνηθέτες. Οι εξισώσεις για τους διαφορετικούς ιχνηθέτες μπορούν στη συνέχεια να λυθούν ταυτόχρονα για να καθοριστούν οι αναλογίες των « n » διαφορετικών τελικών μελών στο μείγμα.

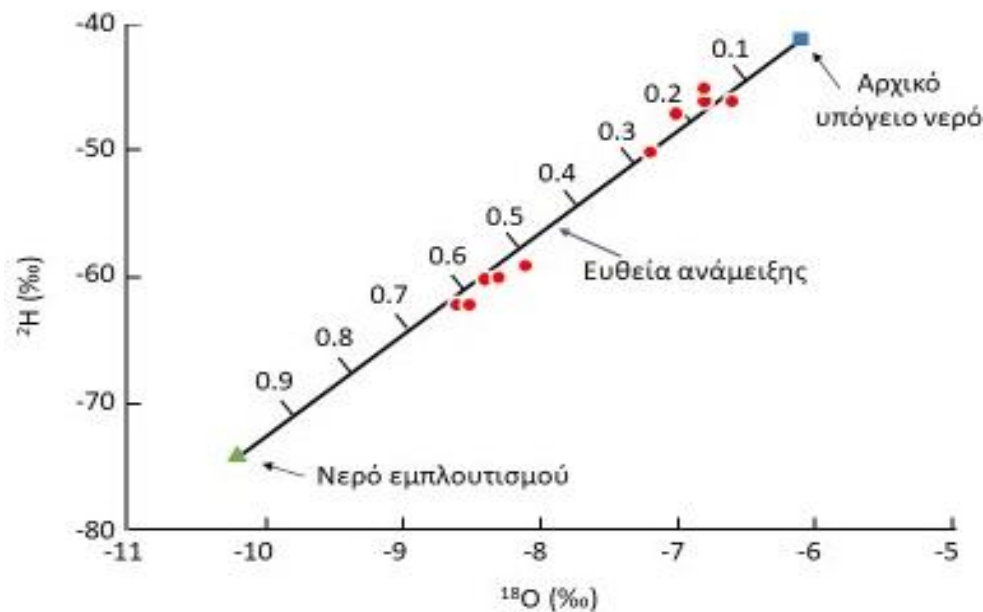


Σχήμα 11 - Επίδραση της ανάμειξης δειγμάτων νερού στις συγκεντρώσεις του ιχνηθέτη. (α) Αν συμβαίνει ανάμειξη μεταξύ δύο διακριτών πηγών νερού, τότε το δείγμα, ως προϊόν ανάμειξης, και με βάση τις συγκεντρώσεις των συντηρητικών στοιχείων θα προβάλλεται πάνω στην ευθεία γραμμή που ενώνει τα τελικά μέλη. (β) Όταν συμβαίνει ανάμειξη μεταξύ τριών διακριτών πηγών νερού, τότε με βάση τις συγκεντρώσεις των συντηρητικών στοιχείων, το δείγμα θα προβάλλεται μέσα σε ένα τρίγωνο που οριοθετείται από τις συγκεντρώσεις των τριών τελικών μελών. Οι μπλε κύκλοι αντιπροσωπεύουν συγκεντρώσεις τελικών μελών και οι κόκκινοι κύκλοι τα δείγματα (Cook, 2020).

Ένα καλό παράδειγμα της χρήσης περιβαλλοντικών ιχνηθετών για τον προσδιορισμό κλασμάτων ανάμειξης προέρχεται από μια μελέτη τεχνητού εμπλουτισμού στην κοιλάδα Santa Clara, Καλιφόρνια (Σχήμα 12, Muir and Coplen, 1981; Coplen et al., 2000). Η εντατική χρήση υπόγειων νερών στην κοιλάδα της Santa Clara οδήγησε στην εξάντλησή τους και κατασκευάστηκε ένα υδραγωγείο για τη μεταφορά νερού από τη βόρεια Καλιφόρνια. Το εισαγόμενο νερό παροχετεύτηκε σε ρέματα και δεξαμενές διήθησης (percolation ponds) για τεχνητό εμπλουτισμό των υπόγειων νερών. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη για τον προσδιορισμό της εξάπλωσης του εισαγόμενου νερού (νερό εμπλουτισμού) από τις περιοχές όπου εισήχθη και τη συμβολή του στα υπόγεια νερά που αντλούνται από κατάντη γεωτρήσεις και πηγάδια. Η σύνθεση $\delta^2\text{H}$ και $\delta^{18}\text{O}$ των φυσικών υπόγειων νερών προσδιορίστηκε ότι είναι -41‰ και $-6,1\text{‰}$, αντίστοιχα, με βάση δείγματα υπόγειων νερών που συλλέχθηκαν σε περιοχές που δεν επηρεάστηκαν από το εισαγόμενο νερό. Η μέση τιμή του εισαγόμενου νερού (νερό εμπλουτισμού) ήταν -74‰ και $-10,2\text{‰}$ για $\delta^2\text{H}$ και $\delta^{18}\text{O}$, αντίστοιχα. Τα δείγματα υπόγειων νερών κατάντη των θέσεων τεχνητού εμπλουτισμού κυμαίνονταν μεταξύ των τιμών -45‰ και -62‰ για το $\delta^2\text{H}$, και μεταξύ $6,6\text{‰}$ και $8,6\text{‰}$ για το $\delta^{18}\text{O}$, και έτσι η ισοτοπική τους σύσταση ήταν μεταξύ των τιμών των τοπικών φυσικών υπόγειων νερών και των τιμών του εισαγόμενου νερού εμπλουτισμού (Σχήμα 13). Οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν την εξίσωση 8 για να εκτιμήσουν τη συμβολή του εισαγόμενου νερού εμπλουτισμού στα κατάντη πηγάδια και βρήκαν ότι αυτή κυμαινόταν μεταξύ 10% και 70%. Τα χαμηλότερα κλάσματα του εισαγόμενου νερού εκτιμήθηκαν για τα πηγάδια που βρίσκονται πιο μακριά από τους χώρους τεχνητού εμπλουτισμού, με κλάσματα μεταξύ 10 και 20% να καταγράφονται για πηγάδια που βρίσκονται έως και 4 - 5 km κατάντη.



Σχήμα 12 - Τοποθεσία της κοιλάδας Santa Clara, Καλιφόρνια, ΗΠΑ, στην οποία μεταφέρθηκε νερό για τον εμπλουτισμό των τοπικών υδροφορέων από τη δεκαετία του 1960. Σταθερά ισότοπα χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της απόδοσης αυτών των σχεδίων διαχείρισης και εμπλουτισμού του υδροφορέα (Εικόνα 13). Ο χάρτης στα αριστερά δείχνει τη θέση του ένθετου στα δεξιά.



Σχήμα 13 - Ανάμειξη μεταξύ φυσικών υπόγειων νερών στην κοιλάδα της Σάντα Κλάρα, Καλιφόρνια (μπλε τετράγωνο) και εισαγόμενο νερό από τη βόρεια Καλιφόρνια (πράσινο τρίγωνο) που εμπλουτίστηκε τεχνητά μέσω υδρορευμάτων και δεξαμενών διήθησης. Τα υπόγεια νερά κατόντη των περιοχών τεχνητού εμπλουτισμού (κόκκινοι κύκλοι) είχαν σταθερή ισοτοπική σύσταση μεταξύ των δύο τελικών μελών. Οι αριθμοί υποδεικνύουν το κλάσμα του εισαγόμενου νερού στα κατόντη πηγάδια. Με βάση τις τιμές των $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^2\text{H}$, η συμβολή του νερού της βόρειας Καλιφόρνιας στα κατόντη πηγάδια κυμαίνεται μεταξύ 10 και 70%, με τις χαμηλότερες τιμές να εντοπίζονται στα πηγάδια που βρίσκονται πιο μακριά από τις θέσεις του τεχνητού εμπλουτισμού. Βασίζεται σε δεδομένα των Muir & Coplen (1981) (Cook, 2020).

3.2 Ποσοτικοποίηση του ρυθμού εμπλουτισμού των υπόγειων νερών

Σε έναν υπό πίεση υδροφορέα, η ηλικία των υπόγειων νερών αυξάνεται γενικά με το βάθος. Εάν ο ρυθμός εμπλουτισμού είναι υψηλός, τότε η ηλικία θα αυξάνεται αργά με το βάθος και εάν ο ρυθμός εμπλουτισμού είναι χαμηλός, η ηλικία θα αυξάνεται γρήγορα με το βάθος. Αν και δεν είναι απαραίτητα αυτονόητο, ο Vogel (1967) έδειξε ότι εάν ο εμπλουτισμός (αναπλήρωση) είναι σταθερός σε έναν υδροφορέα, τότε το προφίλ ηλικίας θα είναι επίσης σταθερό και οι γραμμές ίσων ηλικιών των υπόγειων νερών θα είναι οριζόντιες (Σχήμα 14). Η καμπυλότητα των γραμμών ροής σημαίνει ότι η κάθετη ταχύτητα του νερού μειώνεται με το βάθος (και είναι μηδέν στη βάση του υπόγειου υδροφορέα). Έτσι, όχι μόνο η ηλικία των υπόγειων νερών αυξάνεται με το βάθος, αλλά αυτό γίνεται πιο γρήγορα προς τη βάση του υδροφορέα. Το προφίλ ηλικίας των υπόγειων νερών θα είναι επομένως κοίλο προς τα πάνω (Σχήμα 15).

Για έναν ομοιόμορφο γεωλογικά υπόγειο υδροφορέα, σταθερού πάχους (H) που δέχεται σταθερό εμπλουτισμό (R), η ηλικία των υπόγειων νερών (t) σε συνάρτηση με το βάθος, κάτω από τη στάθμη του υπόγειου νερού (z), θα δίνεται από την εξίσωση 10.

$$t = \frac{H\theta}{R} \ln\left(\frac{H}{H-z}\right) \quad (10)$$

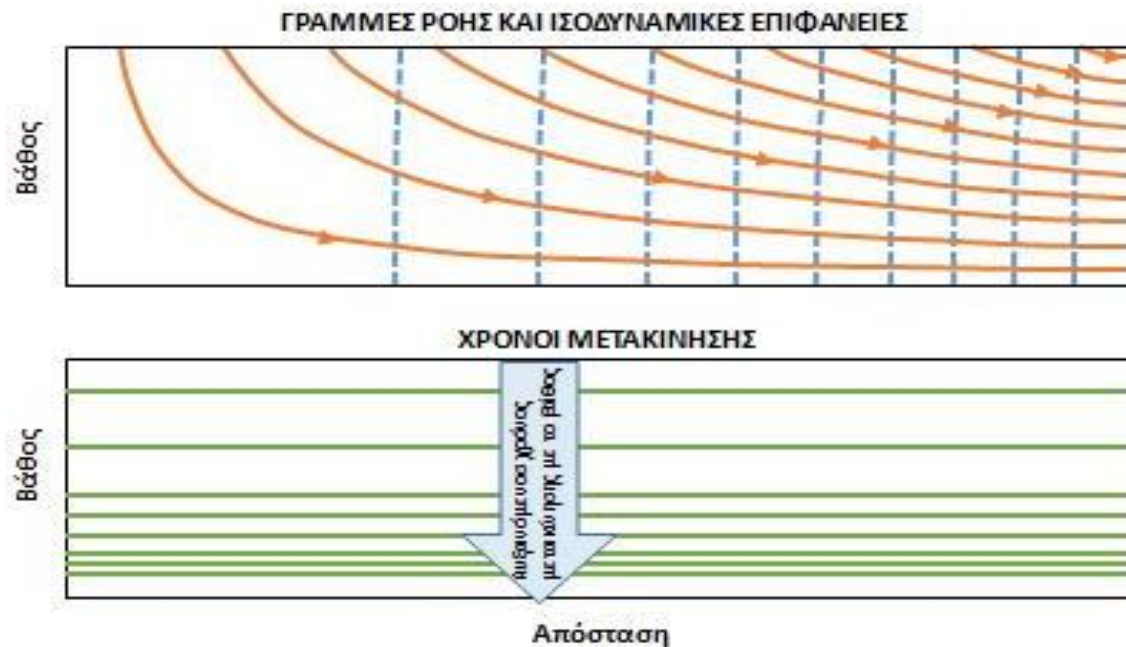
όπου: θ = το πορώδες

Η κατακόρυφη συνιστώσα της ταχύτητας των υπόγειων νερών θα μειωθεί από το R/θ στο επίπεδο του νερού στο μηδέν (0) στη βάση του υδροφορέα. Εάν η ηλικία των υπόγειων νερών μετριέται σε οποιοδήποτε διακριτό βάθος, τότε ο ρυθμός εμπλουτισμού μπορεί να προσδιοριστεί με αναδιάταξη της εξίσωσης 10. Ωστόσο, εάν η δειγματοληψία πραγματοποιηθεί κοντά στη στάθμη του υπόγειου νερού (z/H μικρή), τότε ο ρυθμός εμπλουτισμού μπορεί να προσεγγιστεί με την εξίσωση 11.

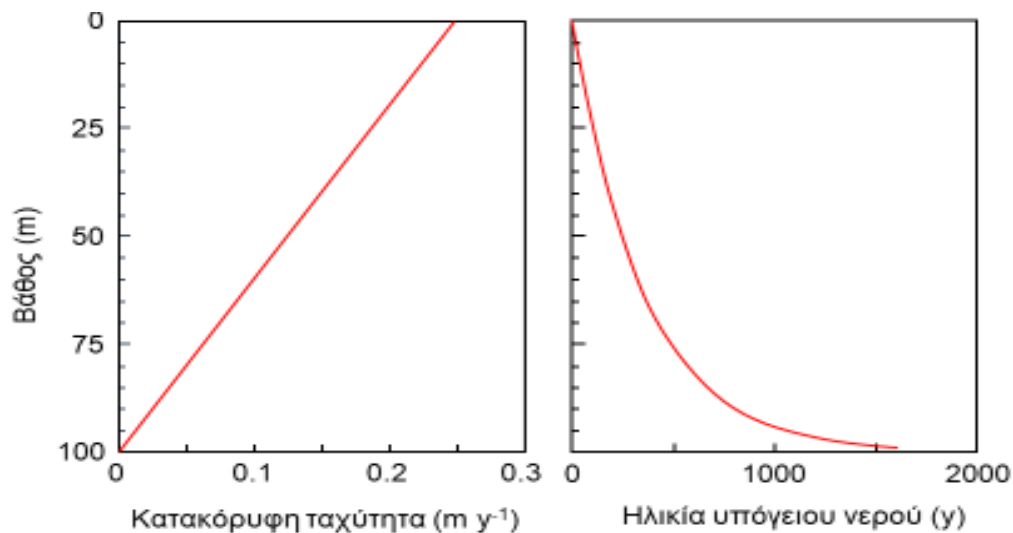
$$R = \frac{z \cdot \theta}{t} \quad (11)$$

όπου: z = το βάθος κάτω από τη στάθμη του υπόγειου νερού (L^1)

Στην πραγματικότητα, η σύγκριση των αποτελεσμάτων των εξισώσεων 10 και 11 αποκαλύπτει ότι το σφάλμα που προκύπτει από τη χρήση της εξίσωσης 11 αντί της εξίσωσης 10 θα είναι μικρότερο από 20% εάν τα δείγματα για τη μέτρηση της ηλικίας συλλέγονται από το επάνω ένα τρίτο ($1/3$) του υδροφορέα.



Σχήμα 14 - Γραμμές ροής (πορτοκαλί), ισοδυναμικές γραμμές (μπλε) και κατανομή των χρόνων μεταφοράς (πράσινο) σε ομοιογενή ελεύθερο υδροφόρα σταθερού πάχους, που επιδέχεται ομοιόμορφο εμπλουτισμό. Η ηλικία αυξάνεται με το βάθος και η πύκνωση των καμπυλών της ηλικίας των υπόγειων νερών με το βάθος είναι επειδή αυτή αυξάνεται ταχύτερα με το βάθος προς τη βάση του υδροφόρα. Σε αυτό το παράδειγμα, η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφόρα είναι πολύ υψηλή, έτσι ώστε η καμπυλότητα της στάθμης από αριστερά προς τα δεξιά να μην διακρίνεται στην κλίμακα του σχήματος. Οι τιμές δεν εμφανίζονται για τις ισοδυναμικές γραμμές ή τους χρόνους μεταφοράς, επειδή στόχος ήταν να παρουσιασθεί το σχήμα των γραμμών και όχι η τιμή τους. Το αριστερό και το κάτω όριο για την προσομοίωση είναι μηδενικής ροής και το δεξί όριο είναι σταθερού φορτίου (από Cook and Solomon, 1997).



Σχήμα 15 - Κατακόρυφη ταχύτητα νερού και ηλικία των υπόγειων νερών σε συνάρτηση με το βάθος σε ομοιογενή ελεύθερο υδροφόρα σταθερού πάχους (100 m), με πορώδες $\theta = 0,35$ και ρυθμό εμπλουτισμού $R = 0,1$ m/y. Η ταχύτητα στη στάθμη του νερού είναι R/θ και μειώνεται γραμμικά με το βάθος, ώστε να μηδενίζεται στη βάση του υδροφόρα. Η καμπύλη ηλικίας των υπόγειων νερών υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση 10 (Cook, 2020).

Γενικά, μια μοναδική μέτρηση της ηλικίας των υπόγειων νερών σε ένα διακριτό βάθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του ρυθμού εμπλουτισμού, ωστόσο η ακρίβεια βελτιώνεται σημαντικά εάν μπορούν να ληφθούν κατακόρυφα

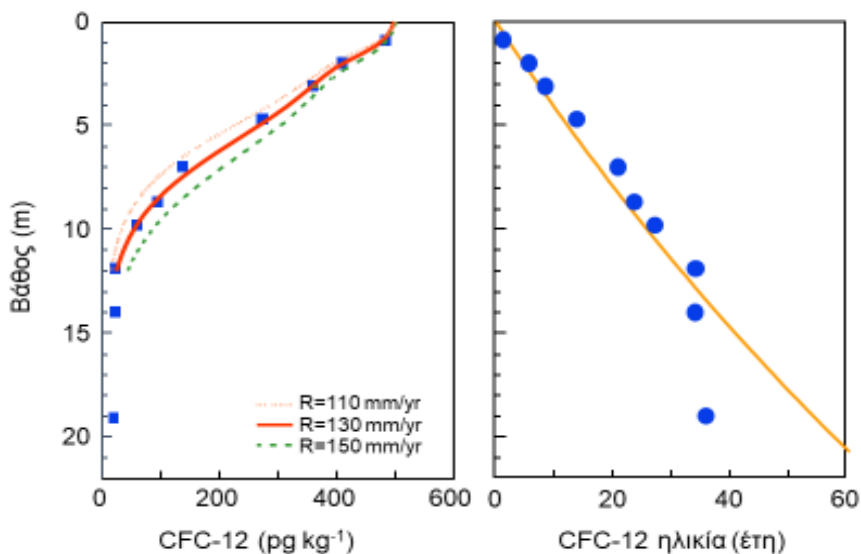
προφίλ ηλικιών. Για παράδειγμα, ένα λεπτομερές κατακόρυφο προφίλ συγκεντρώσεων CFC-12 από έναν ρηχό ψαμμιτικό υδροφορέα κοντά στο Sturgeon Falls, Οντάριο, Καναδάς (Σχήμα 16), οδήγησε στην εκτίμηση του ρυθμού εμπλουτισμού με μεγάλη ακρίβεια. Στη συγκεκριμένη θέση, ο κορεσμένος ελεύθερος υδροφορέας έχει πάχος περίπου 35 m και το βάθος της στάθμης του υπόγειου νερού ποικίλλει εποχικά μεταξύ περίπου 0,2 m την άνοιξη και 2 m στα τέλη του καλοκαιριού. Τα πιεζόμετρα βρίσκονται σε βάθος μεταξύ 1 και 20 m περίπου, με μήκος φίλτρων 15 cm. Δείγματα από τα πηγάδια ελήφθησαν το 1993 για μέτρηση των συγκεντρώσεων CFC-11, CFC-12 και CFC-113, αν και εδώ συζητούνται μόνο τα αποτελέσματα από το CFC-12, το πιο συντηρητικό από τα CFC. Το προφίλ του CFC-12 δείχνει μια σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής του με το βάθος, αντανακλώντας μια προοδευτική αύξηση της ηλικίας των υπόγειων νερών με το βάθος (Σχήμα 17). Η ηλικία των υπόγειων νερών στα 12 m εκτιμάται ότι είναι περίπου 34 έτη, αντιστοιχώντας σε εμπλουτισμό που έλαβε χώρα το έτος 1959. Οι ηλικίες σε βάθη μικρότερα των 13 m είναι χαμηλότερες από το αναμενόμενο, λόγω “μόλυνσης” του του ιχνηθέτη (πιθανά κατά τη δειγματοληψία) και χαμηλών μετρημένων συγκεντρώσεων. Το έτος 1960 μερικές φορές θεωρείται ότι είναι το όριο της χρονολόγησης των υπόγειων νερών με CFCs, αν και μερικές φορές μπορούν να ληφθούν αξιόπιστες ημερομηνίες από τα τέλη της δεκαετίας του 1950.



Σχήμα 16 - Τοποθεσία Sturgeon Falls, Οντάριο του Καναδά, μια από τις πρώτες περιοχές στις οποίες εφαρμόστηκαν οι τεχνικές χρονολόγησης με CFCs για τον υπολογισμό του εμπλουτισμού των υπόγειων νερών (Σχ. 17).

Τα δεδομένα από τις μετρήσεις CFC-12 χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση ενός διδιάστατου αριθμητικού μοντέλου ροής και μεταφοράς διαλυμένης ουσίας για αυτήν την τοποθεσία, με τη βοήθεια του οποίου υπολογίστηκε ένας κατακόρυφος ρυθμός εμπλουτισμού περίπου 130 mm/έτος. Το αποτέλεσμα είναι ρεαλιστικό, καθώς αντιστοιχεί περίπου στο 14% της μέσης ετήσιας βροχόπτωσης (περίπου 900 mm/έτος) για την περιοχή αυτήν. Ένα παρόμοιο ποσοστό εμπλουτισμού θα είχε προκύψει από την εφαρμογή της εξίσωσης 10 ή 11 σε μετρημένες ηλικίες CFC-12. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις χρησιμοποιώντας ρυθμούς εμπλουτισμού 110 mm/y και 150 mm/y, αλλά αυτές υποεκτιμούν και υπερεκτιμούν σημαντικά τις

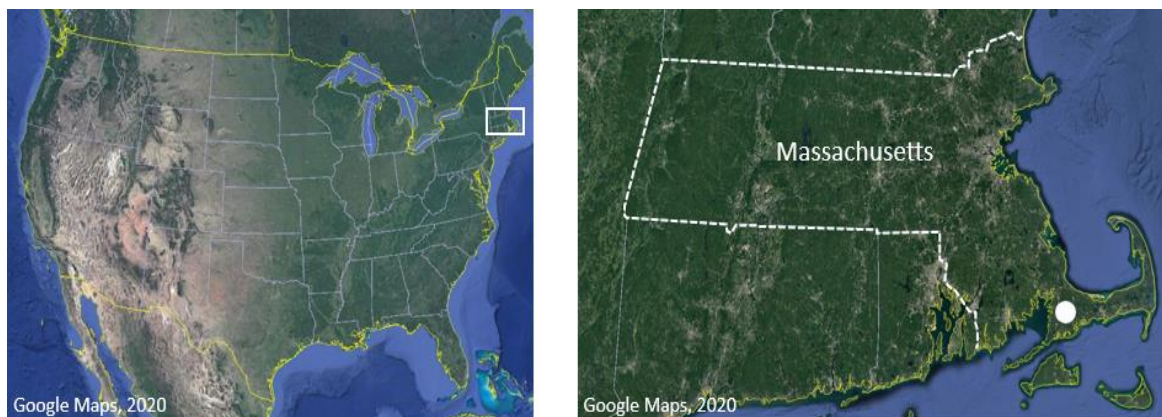
μετρημένες τιμές, αντίστοιχα, υποδηλώνοντας μια αβεβαιότητα του εκτιμώμενου εμπλουτισμού καλύτερη από 15% (Cook et al., 1995).



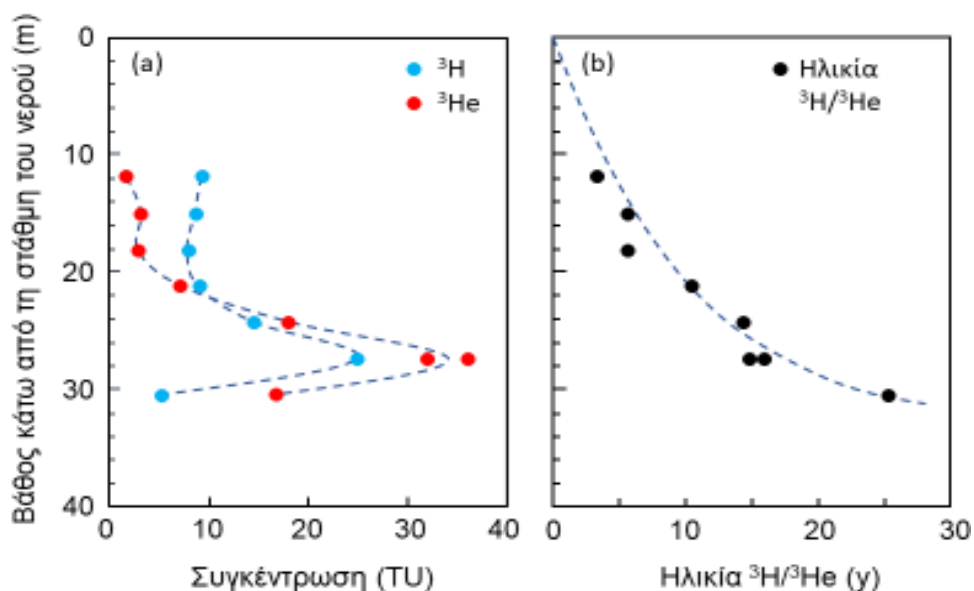
Σχήμα 17 - Μετρημένες συγκεντρώσεις CFC-12 και φαινόμενες ηλικίες CFC-12 μετρημένες σε κατακόρυφο προφίλ που ελήφθη από τον υδροφόρο Sturgeon Falls, Καναδάς, το 1993. Οι εκτιμώμενες ηλικίες CFC-12 αυξάνονται περίπου γραμμικά με το βάθος, αν και κάτω από τα 13 m οι υπολογισμένες ηλικίες είναι χαμηλότερες του αναμενόμενου, λόγω μόλυνσης και χαμηλών μετρημένων συγκεντρώσεων. Ένα 2-διάστατο μοντέλο αριθμητικής ροής και μεταφοράς βαθμονομήθηκε σε μετρημένες συγκεντρώσεις και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό ενός κατακόρυφου ρυθμού εμπλουτισμού περίπου 130 mm/y (Cook et al., 1995).

Σε ένα άλλο παράδειγμα, στα πλαίσια μιας έρευνας για τη μεταφορά οργανικών ρυπαντών, προσδιορίστηκε το κατακόρυφο προφίλ συγκέντρωσης ³H και ³He στο υπόγειο νερό του ρηχού ψαμμιτικού υδροφορέα στο Cape Cod της Μασαχουσέτης (ΗΠΑ) (Σχήμα 18) μέσω άντλησης από ένα πηγάδι πολλαπλών επιπέδων (Solomon et al., 1995). Η στάθμη του νερού κυμαινόταν από περίπου 20 έως 30 μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ³H και ³He καταγράφηκαν περίπου στα 27 μέτρα κάτω από την επιφάνεια του νερού (Σχήμα 19). Η αύξηση της φαινομενικής ηλικίας ³H/³He με το βάθος μπορεί να αναπαραχθεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση 10. Υποθέτοντας πάχος υδροφόρου στρώματος 33 m και με βάση τις μετρηθείσες ηλικίες, η κατακόρυφη ταχύτητα του νερού στο επίπεδο του υπόγειου νερού (R/θ) είναι περίπου 3,3 m/y. Υποθέτοντας ένα πορώδες θ=0,35 και λύνοντας ως προς τον εμπλουτισμό, προκύπτει R = 115 mm/y. Αυτή είναι μια λογική τιμή, δεδομένης της μέσης ετήσιας βροχοπτώσης που είναι περίπου 1000 mm/έτος. Σε αυτήν την περιοχή, η δειγματοληψία έγινε το 1993, περίπου 30 χρόνια μετά την ανώτερη συγκέντρωση του ³H στις βροχοπτώσεις. Η ηλικία του υπόγειου νερού, με βάση τον λόγο ³H/³He, στο βάθος της μέγιστης συγκέντρωσης ³H

είναι περίπου 16 χρόνια, και επομένως ο χρόνος μεταφοράς του νερού μέσω της ακόρεστης ζώνης πρέπει να είναι περίπου 14 χρόνια. Με βάση τον ρυθμό αναπλήρωσης του υδροφορέα εκτιμήθηκε η οριζόντια ταχύτητα ροής του νερού, και ως εκ τούτου εκτιμήθηκε ο ρυθμός κίνησης του πλούμιου ρύπανσης (plume) στη θέση αυτή, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 3.9.



Σχήμα 18 - Τοποθεσία Cape Cod, Μασαχουσέτη, ΗΠΑ, στην οποία χρησιμοποιήθηκε το προφίλ ^3H και ^3He για να υπολογισθεί ο ρυθμός εμπλουτισμού και να ιχνηλατηθεί η κίνηση ρυπασμένου υπόγειου νερού (Σχήμα 19 και Σχήμα 43).



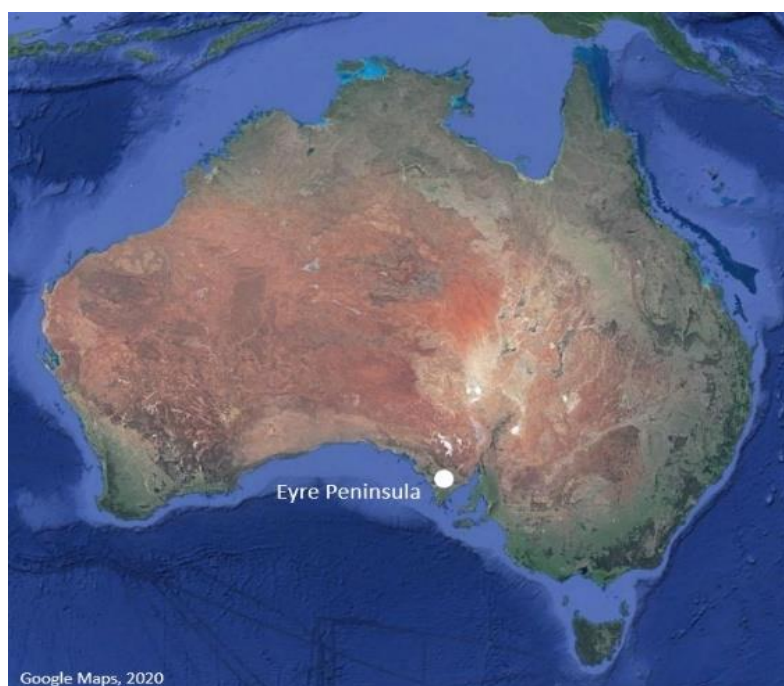
Σχήμα 19 - Προφίλ συγκέντρωσης ^3H , ^3He και ηλικίας με βάση τον λόγο $^3\text{H}/^3\text{He}$ στο Cape Cod, Μασαχουσέτη, ΗΠΑ, το 1992–93. Άλλες πηγές ^3He έχουν εκτιμηθεί και έχουν αφαιρεθεί. Το «σπάσιμο» της ευθείας στο (β) αντιπροσωπεύει το προφίλ ηλικίας που αναμένεται σε έναν υπό πίεση υδροφορέα με σταθερό πάχος $H = 33 \text{ m}$, πορώδες 0,35 και ρυθμό εμπλουτισμού 115 mm/y (Solomon et al., 1995).

Τέτοιες εκτιμήσεις υψηλής ακρίβειας για τον εμπλουτισμό των υπόγειων νερών είναι δυνατές μόνο όταν μπορούν να ληφθούν κατακόρυφα προφίλ χρησιμοποιώντας πηγάδια με μικρά τμήματα φιλτροσωλήνων. Τυπικά, τα υπάρχοντα πηγάδια χρησιμοποιούνται για τη συλλογή δειγμάτων υπόγειων νερών και τέτοια πηγάδια

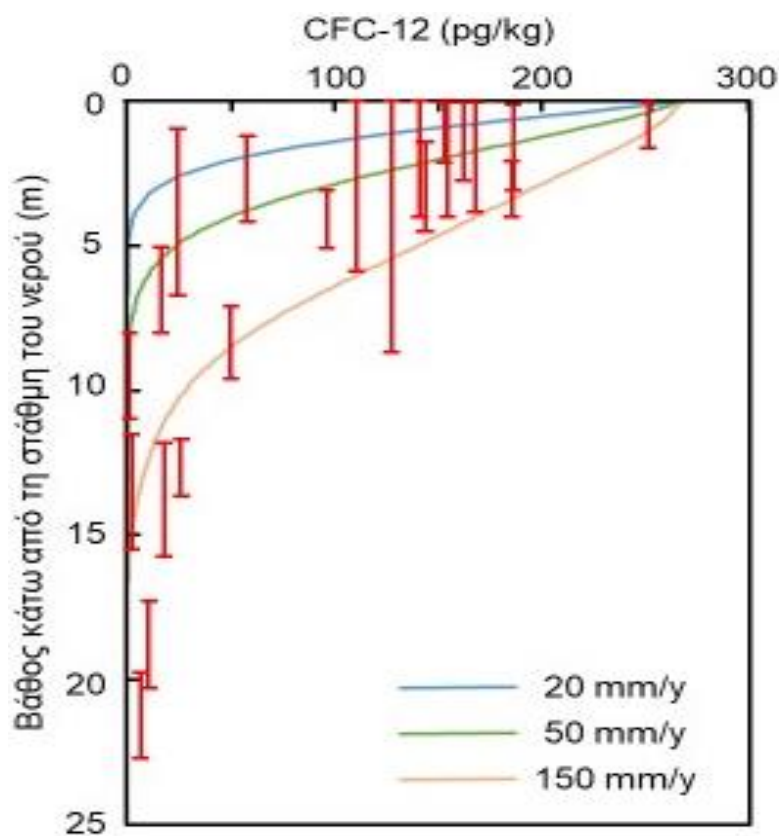
έχουν γενικά μεγάλο μήκος φιλτροσωλήνων. Στη χερσόνησο Eyre, στη Νότια Αυστραλία (Σχήμα 20), τα υπόγεια νερά χρησιμοποιούνται για άρδευση και πόσιμο νερό. Από περίπου 20 πηγάδια, με μήκη φιλτροσωλήνων που κυμαίνονται μεταξύ 2^{10} m, ελήφθησαν δείγματα σε όλη την περιοχή (Σχήμα 21). Δεδομένου ότι αυτά τα πηγάδια κατανέμονται σε μια μεγάλη περιοχή και ο εμπλουτισμός είναι πιθανό να είναι χωρικά μεταβλητός, η μεταβολή του CFC-12 με το βάθος από όλα τα πηγάδια δεν έδειξε ένα προφίλ ομαλής μεταβολής. Γενικά σε όλη την περιοχή, τα ρηχά πηγάδια έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα βαθύτερα πηγάδια. Κάθε μετρημένη συγκέντρωση CFC-12 αντιπροσωπεύει τη μέση ηλικία των υπόγειων νερών σε όλο το μήκος φιλτροσωλήνων του πηγαδιού. Οι ρυθμοί εμπλουτισμού μπορούν να εξαχθούν από τη σύγκριση με τα αποτελέσματα ενός μονοδιάστατου αριθμητικού μοντέλου υπόγειας ροής και μεταφοράς.

Ωστόσο, ο ρυθμός εμπλουτισμού που υπολογίζεται θα εξαρτηθεί από το αν τα υπόγεια νερά προέρχονται από το επάνω ή το κάτω μέρος των φίλτρων, ή αν κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο το μήκος των φιλτροσωλήνων. Το πρόβλημα είναι πιο έντονο για πηγάδια που έχουν φίλτρα κοντά στη στάθμη του υπόγειου νερού. Εάν υποθεθεί ότι το νερό κατανέμεται ομοιόμορφα στα φίλτρα των πηγαδιών, τότε τα περισσότερα πηγάδια έχουν ρυθμούς εμπλουτισμού μεταξύ περίπου 20 και 50 mm/y (Cook et al., 1996). Αυτό είναι ένα λογικό εύρος τιμών για μια περιοχή με βροχόπτωση περίπου 400 mm/έτος. Ένα πηγάδι, με φιλτροσωλήνες σε βάθος περίπου μεταξύ 11 και 13 m, είχε τιμή συγκέντρωσης CFC-12 50 pg/kg. Αυτό αντανακλά μια ατμοσφαιρική συγκέντρωση περίπου 100 μέρη ανά τρισεκατομμύριο κατ' όγκο (pptv), με βάση την υποτιθέμενη θερμοκρασία εμπλουτισμού 15°C, που αντιστοιχεί με έτος εμπλουτισμού το 1968, και ως εκ τούτου μια ηλικία 27 ετών, επειδή η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε το 1995. Ο ρυθμός εμπλουτισμού για αυτό το πηγάδι εκτιμήθηκε ότι είναι περίπου 100-140 mm/έτος. Αυτό το ποσοστό είναι εντυπωσιακά υψηλό αν λάβει κανείς υπόψη το ξηρό κλίμα της περιοχής και ενδεχομένως υποδηλώνει ροή μέσω ρωγματώσεων ή μακροπόρων του ασβεστόλιθου.

Η σύγκριση των σχημάτων 17, 19 και 21 δείχνει ξεκάθαρα ότι τα μικρού μήκους φίλτρα οδηγούν σε καλύτερη εκτίμηση του ρυθμού εμπλουτισμού των υπόγειων νερών με τους συγκεκριμένους ιχνηθέτες.



Σχήμα 20 - Τοποθεσία της χερσονήσου Eyre, Νότια Αυστραλία. Ο ρυθμός εμπλουτισμού στους υδροφορείς προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας μετρήσεις CFCs σε πηγάδια (Σχήμα 21).



Σχήμα 21 - Σύγκριση των συγκεντρώσεων CFC-12 στη χερσόνησο Eyre, στη νότια Αυστραλία, με τα αποτελέσματα προσομοίωσης ενός μονοδιάστατου μοντέλου υπόγειων νερών με ρυθμούς εμπλουτισμού μεταξύ 20 και 150 mm/έτος. Οι κατακόρυφες

κόκκινες ράβδοι υποδηλώνουν το μήκος των φίλτρων των πηγαδιών στο οποίο έγινε η μέτρηση. Τα δείγματα δεν προέρχονται από το κατακόρυφο προφίλ ενός μόνο πηγαδιού, αλλά από πηγάδια με μεγάλα τμήματα φίλτρων κατανεμημένα σε μεγάλη περιοχή. Τα δεδομένα απεικονίζονται σε σχέση με το βάθος κάτω από τη στάθμη του νερού στη θέση δειγματοληψίας. Σε σύγκριση με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 17, τα μεγάλα μήκη των φίλτρων των περισσότερων πηγαδιών επικαλύπτουν αρκετές καμπύλες μοντέλων και έτσι οι ρυθμοί εμπλουτισμού δεν μπορούν να εκτιμηθούν με μεγάλη ακρίβεια. Παρόλα αυτά, τα δεδομένα υποδηλώνουν έναν μέσο ρυθμό εμπλουτισμού μεταξύ περίπου 20 και 50 mm/έτος, ο οποίος σε ορισμένες περιοχές είναι ακόμα υψηλότερος (Cook, 2020).

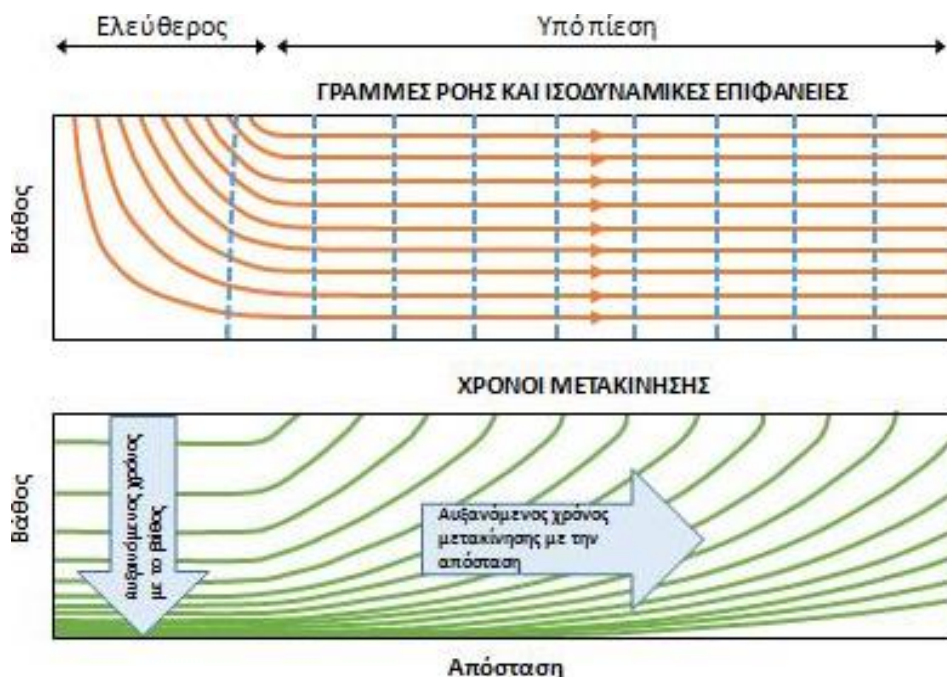
3.3 Ποσοτικοποιώντας τις ταχύτητες υπόγειου νερού σε υπό πίεση υδροφορείς

Ενώ οι ηλικίες των υπόγειων νερών σε ελεύθερους υδροφορείς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση κατακόρυφων ταχυτήτων ροής και των ρυθμών εμπλουτισμού, οι ηλικίες των υπόγειων νερών σε υπό πίεση (περιορισμένους) υδροφορείς καθιστούν δυνατή την εκτίμηση των οριζόντιων ταχυτήτων ροής των υπόγειων νερών.

Το Σχήμα 22 δείχνει την κατανομή των χρόνων μεταφοράς σε έναν απλό υπό πίεση υδροφορέα σταθερού πάχους. Στο υπό πίεση τμήμα του υδροφορέα, οι γραμμές ροής είναι οριζόντιες και η ηλικία των υπόγειων νερών αυξάνεται κατάντη. Η οριζόντια ταχύτητα των υπόγειων νερών (dx/dt) είναι το αντίστροφο της οριζόντιας κλίσης της ηλικίας (dt/dx). Στην πράξη, η οριζόντια ταχύτητα των υπόγειων νερών (v_h) συνήθως υπολογίζεται, όπως φαίνεται στην εξίσωση 12.

$$v_h = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \quad (12)$$

Στην εξίσωση 12, τα t_1 και t_2 είναι οι ηλικίες υπόγειων νερών σε δύο σημεία στο υπό πίεση τμήμα του υδροφορέα και $(x_2 - x_1)$ είναι η απόσταση μεταξύ αυτών των σημείων, που μετράται στην κατεύθυνση της ροής. Είναι προφανές από το Σχήμα 22 ότι οι ηλικίες των υπόγειων νερών στο υπό πίεση τμήμα του υδροφορέα δείχνουν αύξηση της ηλικίας με το βάθος. Αυτή η κατακόρυφη κλίση της ηλικίας, που δημιουργείται στο ελεύθερο τμήμα του υδροφορέα, διατηρείται καθώς το νερό ρέει κατάντη στο υπό πίεση τμήμα του υδροφορέα. Σε πολλές περιπτώσεις, όμως, η κατακόρυφη διαστρωμάτωση ηλικίας εντός του υπό πίεση τμήματος του υδροφορέα είναι πολύ μικρότερη από την οριζόντια αύξηση της ηλικίας. Έτσι, δείγματα υπόγειων νερών που συλλέγονται από τους υπό πίεση υδροφορείς συχνά δείχνουν αύξηση της ηλικίας με την αύξηση της απόστασης κατάντη, ανεξάρτητα από το βάθος δειγματοληψίας.



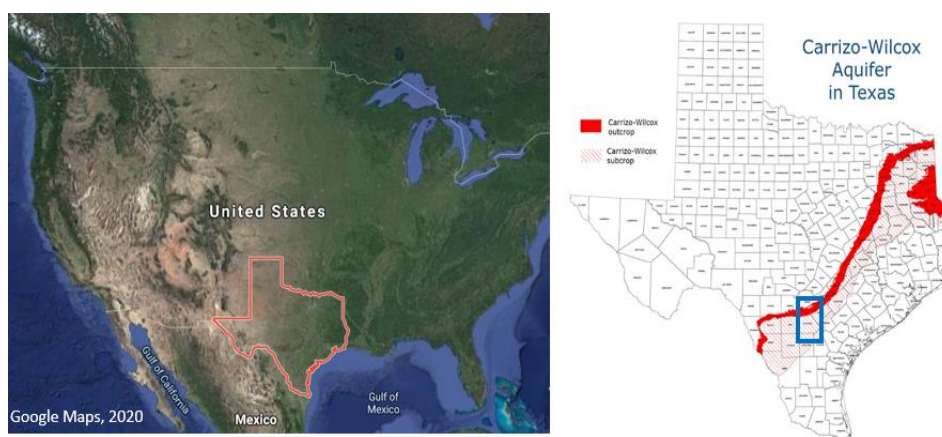
Σχήμα 22 - Γραμμές ροής (πορτοκαλί), ισοδυναμικές γραμμές (μπλε) και κατανομή των χρόνων μεταφοράς (πράσινο) σε ομοιογενή υδροφορέα σταθερού πάχους, ο οποίος περιορίζεται στο κατάντη τμήμα. Η ηλικία αυξάνεται με το βάθος στο ελεύθερο τμήμα του υδροφορέα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 14. Εκεί που ο υδροφορέας είναι υπό πίεση, οι γραμμές ροής είναι οριζόντιες και οι χρόνοι μεταφοράς αυξάνονται κατάντη και με το βάθος. Οι τιμές για τις ισοδυναμικές γραμμές ή χρόνους μεταφοράς δεν απεικονίζονται, επειδή σημασία εδώ έχει το σχήμα των γραμμών και όχι οι τιμές. Το αριστερό και το κάτω όριο για την προσομοίωση θεωρήθηκε μηδενικής ροής και το δεξί όριο είναι σταθερού φορτίου (από Cook & Solomon, 1997).

Μία από τις πρώτες μελέτες που χρησιμοποίησαν τον ραδιενεργό ^{14}C ως εργαλείο χρονολόγησης υπόγειων νερών ήταν η διερεύνηση του ταχύτητας ροής των υπόγειων νερών στον υδροφορέα Carrizo Wilcox (Σχήμα 23) στο νότιο κεντρικό Τέξας (Pearson & White, 1967). Ο υδροφορέας Carrizo Wilcox είναι ένας υπό πίεση (περιορισμένος) υδροφορέας, περίπου 200 – 300 km από τις ακτές του Κόλπου του Μεξικού και «βυθίζεται» στα ΝΑ/κά (προς την ακτή) υπό γωνία 1 έως 2 μοίρες. Στη βόρεια κομητεία Atascosa, ο υδροφορέας εκτείνεται σε λοφώδη περιοχή ως λωρίδα με πλάτος μόλις 15 έως 20 km. Το πάχος του υπόγειου υδροφορέα είναι περίπου 200 m στην περιοχή εμφάνισης, αλλά αυξάνεται προς τα νοτιοανατολικά.

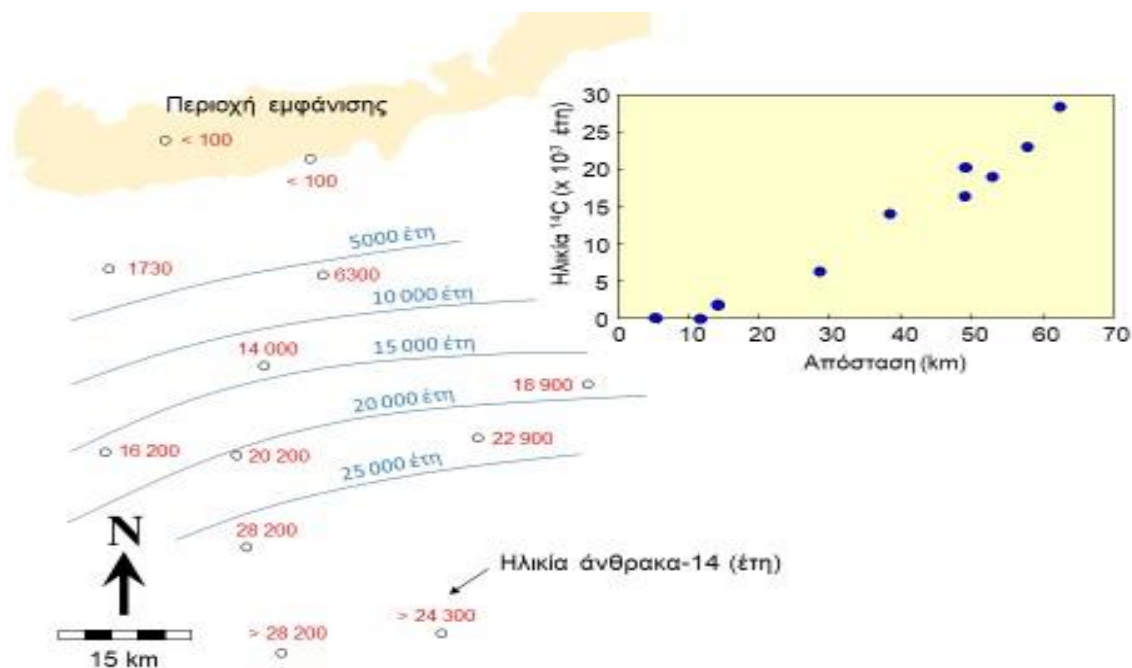
Συλλέχθηκαν δείγματα νερού για ανάλυση ^{14}C και $\delta^{13}\text{C}$ στα εν διαλύσει ανθρακικά ιόντα. Το pH και η αλκαλικότητα μετρήθηκαν επιτόπου και χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συνολικής περιεκτικότητας σε ανθρακικό άλας και του βαθμού κορεσμού σε σχέση με τον ασβεστίτη. Οι τιμές ^{14}C κυμαίνονταν από 77 pmC (ποσοστό σύγχρονου άνθρακα, percent of modern Carbon, Πίνακας 1) στην περιοχή εμφάνισης έως τιμές υποβάθρου (<0,7 pmC) στα δείγματα κατάντη. Η ολική περιεκτικότητα σε ανθρακικά (total carbonate content) ήταν χαμηλότερη (2,6 έως 2,8 ισοδύναμα ανά εκατομμύριο, erpm) και η τιμή $\delta^{13}\text{C}$ ήταν πιο αρνητική (-18,9 έως -17,9‰) στα ανάντη όρια του υδροφορέα, με τα περισσότερα κατάντη δείγματα να έχουν

περιεκτικότητα σε ανθρακικά μεγαλύτερη των 5 ppm και η τιμή $\delta^{13}\text{C}$ μεταξύ -8 και -12‰.

Οι τιμές του συνολικού άνθρακα και του $\delta^{13}\text{C}$ έδειξαν ότι τα περισσότερα δείγματα έχουν επηρεαστεί από τη διάλυση θαλάσσιων ανθρακικών σχηματισμών που οδήγησαν στην αραίωση του ^{14}C . Ωστόσο, ορισμένα δείγματα είχαν υψηλές συνολικές συγκεντρώσεις ανθρακικών, αλλά δεν είχαν αντίστοιχα λιγότερο αρνητικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$, υποδηλώνοντας ότι κάποια άλλη διαδικασία (ίσως η προέλευση ανθρακικών ιόντων από φυτά ή πετρέλαια εντός του υδροφορέα) επηρεάζει τη χημεία των ανθρακικών. Επομένως, οι τιμές ^{14}C διορθώθηκαν με βάση την αναλογία της μετρηθείσας συγκέντρωσης ανθρακικού άλατος σε μια υποτιθέμενη αρχική τιμή. Μετά τη διόρθωση, οι ηλικίες των υπόγειων νερών με βάση τον ^{14}C αυξάνονται από λιγότερες από μερικές εκατοντάδες χρόνια στην περιοχή τροφοδοσίας σε περισσότερα από 20.000 χρόνια σε αποστάσεις μεγαλύτερες των 40 km από την περιοχή τροφοδοσίας. Η μέση ταχύτητα των υπόγειων νερών υπολογίστηκε ότι είναι περίπου 2 m/y και συμφωνεί με τους υπολογισμούς που βασίζονται σε υδραυλικά φορτία, τιμές πορώδους και υδραυλικής αγωγιμότητας.

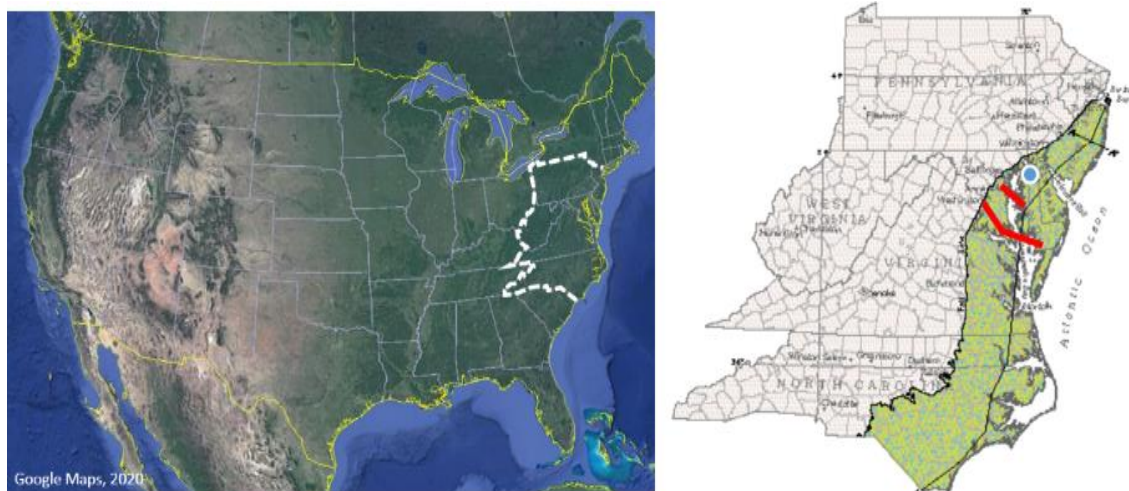


Σχήμα 23 - Θέση του υδροφορέα Carrizo Wilcox στο νότιο κεντρικό Τέξας των ΗΠΑ, η οποία ήταν από τις πρώτες περιοχές που εφαρμόστηκε η τεχνική του ^{14}C για τον υπολογισμό των ρυθμών ροής των υπόγειων νερών (Σχήμα 24). Η περιοχή που φαίνεται στο Σχήμα 24 σημειώνεται με το μπλε ορθογώνιο στον χάρτη του υδροφορέα (Eckhardt, 2020).



Σχήμα 24 - Ηλικία (σε έτη), με βάση τον άνθρακα-14, των υπόγειων νερών στον υδροφόρα Carrizo Wilcox, Τέξας. Οι μπλε γραμμές αντιπροσωπεύουν κατά προσέγγιση γραμμές ίσης ηλικίας υπόγειων νερών. Το ένθετο δείχνει την αύξηση της ηλικίας με την απόσταση από την περιοχή τροφοδοσίας. Στο Σχήμα 23, φαίνεται η θέση του υδροφόρα Carrizo Wilcox (Από Pearson and White, 1967).

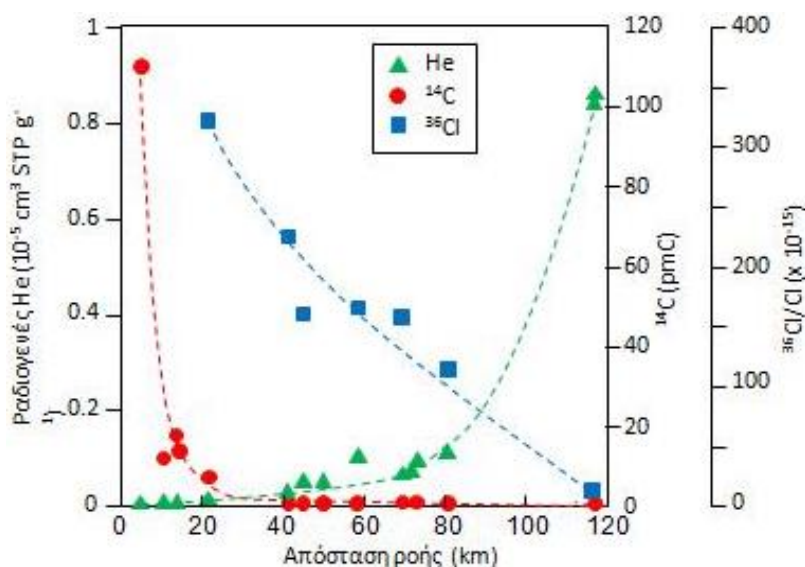
Το πλεονέκτημα του συνδυασμού διαφορετικών ιχνηθετών για τον προσδιορισμό της ηλικίας υπόγειων νερών σε ένα μεγάλο εύρος ηλικιών, όπως σε μεγάλα συστήματα ροής, εξηγείται σε μια μελέτη των υπό πίεση υδροφορέων της παράκτιας πεδιάδας του Ατλαντικού, Μέριλαντ, ΗΠΑ (Plummer et al., 2012). Η παράκτια πεδιάδα του Ατλαντικού (Σχήμα 25) αποτελείται από μια σειρά φακοειδών χαλαρών ιζηματογενών αποθέσεων που πυκνώνουν προς την κατεύθυνση της ροής των υπόγειων νερών. Η άντληση έχει αλλάξει σε μεγάλο βαθμό τα συστήματα ροής σε αυτούς τους υδροφορείς και έτσι επιλέχθηκαν πηγάδια κατά μήκος δύο εγκάρσιων τομών στον υδροφόρα Upper Patapsco, που πιστεύεται ότι ακολουθούσαν τις γραμμές ροής πριν από την εκμετάλλευση. Τα δείγματα αναλύθηκαν για ^{14}C , ^{36}Cl και He και άλλους περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες.



Σχήμα 25 - Τοποθεσία του Βόρειου Ατλαντικού Παράκτιου Πεδινού Υδροφόρου Συστήματος, ΗΠΑ (φαίνεται με πράσινο χρώμα στη δεξιά εικόνα που δημιουργήθηκε από τους Trapp και Horn, 1997), το οποίο έχει αποτελέσει το επίκεντρο αρκετών μελετών υπόγειων νερών. Οι κόκκινες γραμμές είναι οι θέσεις των φρεάτων και των νότιων εγκάρσιων πηγαδιών που χρησιμοποιούνται για χρονολόγηση υπόγειων νερών στον υπό πίεση υδροφορέα Upper Patapsco και ο μπλε κύκλος είναι η τοποθεσία της αγροτικής λεκάνης απορροής του Locust Grove. Τα δεδομένα από τη λεκάνη απορροής του Locust Grove συζητούνται στις ενότητες 3.9 και 3.10.

Οι συγκεντρώσεις ^{14}C ήταν ανιχνεύσιμες μόνο μέσα στα πρώτα 40 km του συστήματος ροής οπότε μειώθηκαν από τα 109 pmC κοντά στην περιοχή τροφοδοσίας σε κάτω από το όριο ανίχνευσης σε μεγάλη απόσταση στα κατάντη (Σχήμα 26). Τα πιεζόμετρα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ^{14}C περιείχαν επίσης ανιχνεύσιμες ποσότητες ^3H και CFCs, επιβεβαιώνοντας ότι το νερό ήταν πολύ φρέσκο. Ο λόγος $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ μειώθηκε επίσης κατάντη, αλλά ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν για τουλάχιστον 80 km, λόγω της μεγαλύτερης ημιζωής αυτού του ιχνηθέτη. Οι ηλικίες ^{36}Cl σε αυτό το τμήμα του υδροφορέα αυξήθηκαν από τα 23.000 χρόνια σε 328.000 χρόνια στο βόρειο τμήμα ροής και από 185.000 σε 503.000 χρόνια στο νότιο. Στο πιο κατάντη δείγμα (στα 120 km) η τιμή ήταν κοντά στην τιμή υποβάθρου και φαίνεται να έχει ηλικία άνω των 2 εκατομμυρίων ετών. Οι συγκεντρώσεις του ηλίου (He) αυξήθηκαν από κοντά στις ατμοσφαιρικές τιμές (αμελητέο He γεωλογικής προέλευσης) σε περισσότερο από $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ στα κατάντη. Ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης He με την απόσταση είναι σύμφωνος με τις ηλικίες που λαμβάνονται από δεδομένα ^{14}C και ^{36}Cl , και εντός του εύρους αβεβαιότητας του ρυθμού παραγωγής He .

Οι ηλικίες του υπόγειου νερού εντός του υδροφορέα αυξάνονται με μη γραμμικό τρόπο, με τον ρυθμό ροής να μειώνεται σημαντικά κατάντη. Αυτό συμφωνεί με την αύξηση του πάχους του αποσφηνωμένου υδροφορέα με την απόσταση και με τη μείωση του όγκου ροής, καθώς το νερό διαρρέει σε υπερκείμενους και υποκείμενους υδροφορείς μέσω των υπό πίεση στρωμάτων. Η μέση ταχύτητα των υπόγειων νερών εκτιμάται ότι είναι περίπου 1 m/y στα ανάντη τμήματα του υδροφορέα (περίπου 10 km) και μειώνεται σε 0,13 m/y και 0,04 m/y στα 40 km και 80 km κατάντη, αντίστοιχα.



Σχήμα 26 - Σύγκριση των τιμών ¹⁴C του συνολικού διαλυμένου ανόργανου άνθρακα (TDIC), των τιμών του λόγου ³⁶Cl/Cl και των ραδιογενών συγκεντρώσεων ⁴He στα υπόγεια νερά κατά μήκος των διαδρομών ροής στον υδροφόρα Upper Patapsco, Atlantic Coastal Plain, Maryland, ΗΠΑ. Τα δεδομένα προέρχονται από δύο γραμμές ροής, των οποίων οι θέσεις φαίνονται στο Σχήμα 25 (συνδυάζει δεδομένα από τις δύο γραμμές ροής) (Plummer et al., 2012).

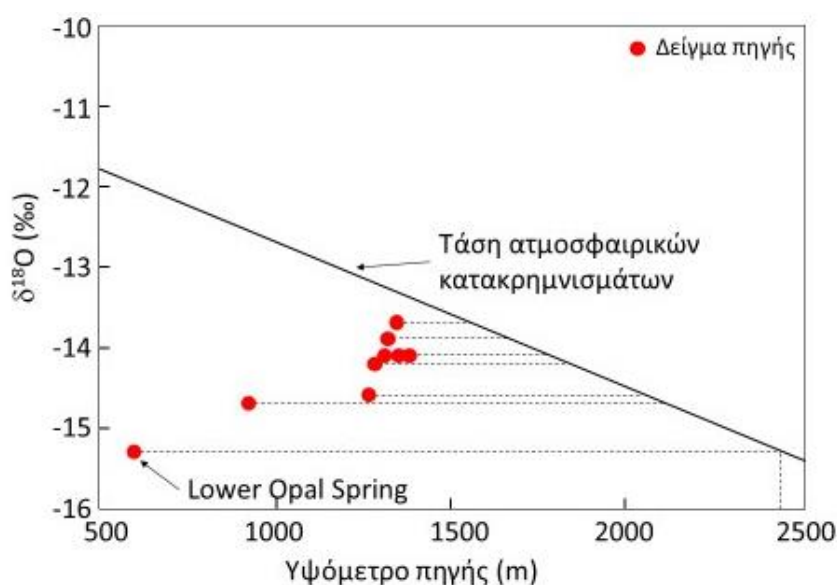
3.4 Μελέτη των διαδικασιών εμπλουτισμού ενός υδροφορέα

Τα σταθερά ισότοπα και τα ευγενή αέρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ανιχνεύσουν τις διαδικασίες ή/και θέσεις εμπλουτισμού ενός υδροφορέα. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για την εκτίμηση του βαθμού εξάτμισης του νερού πριν από την κατείσδυσή του, καθώς και τη θερμοκρασία, την πίεση και/ή το υψόμετρο τροφοδοσίας. Για παράδειγμα, σε ορεινές περιοχές, η εκτίμηση της θερμοκρασίας εμπλουτισμού χρησιμοποιώντας είτε σταθερά ισότοπα είτε ευγενή αέρια μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το υψόμετρο τροφοδοσίας. Στο κεντρικό Όρεγκον, ΗΠΑ (Σχήμα 27), η μέτρηση των ισοτόπων ²H και ¹⁸O σε δείγματα χιονιού που συλλέχθηκαν από διαφορετικά υψόμετρα οδήγησε στον προσδιορισμό της σχέσης μεταξύ ισοτοπικής σύστασης και υψομέτρου της περιοχής (Σχήμα 28, James et al., 2000). Τα δεδομένα έδειξαν μείωση του δ¹⁸O περίπου 0,18 ‰ ανά 100 m αύξηση του υψομέτρου. Ανάλογες τιμές μεταξύ 0,15 και 0,50 ‰ ανά 100 m έχουν αναφερθεί σε άλλες μελέτες (Araguas-Araguas et al., 2000). Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι ισοτοπικοί λόγοι σε εννέα πηγές στην ίδια περιοχή του κεντρικού Όρεγκον και συγκρίθηκαν με τη σχέση μεταξύ ισοτοπικής σύστασης και υψομέτρου της περιοχής που καθορίστηκε με τα δείγματα χιονιού. Αρκετές πηγές είχαν ισοτοπική σύσταση ¹⁸O που υποδηλώνει τροφοδοσία από υψόμετρα μερικές εκατοντάδες μέτρα ψηλότερα από το σημείο εκφόρτισης της πηγής. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι περιοχές τροφοδοσίας βρίσκονταν σε αποστάσεις περίπου 10 km από τα σημεία εκφόρτισης των πηγών, υποδηλώνοντας σχετικά τοπικά συστήματα ροής. Οι τιμές ισοτόπων στις πηγές με

χαμηλότερα υψόμετρα έδειξαν πιο απομακρυσμένες περιοχές τροφοδοσίας. Η πηγή Opal (Lower Opal Spring), για παράδειγμα, εμφανίζεται σε υψόμετρο περίπου 600 m, αλλά έχει μια σύσταση ^{18}O που υποδηλώνει εμπλουτισμό σε υψόμετρο σχεδόν 2500 m, γεγονός που δείχνει ότι κατά πάσα πιθανότητα είναι μέρος ενός μεγαλύτερου περιφερειακού συστήματος ροής. Οι ερευνητές συνέκριναν επίσης το υπολογισμένο ύψος εμπλουτισμού (τροφοδοσίας) για κάθε πηγή με τη μετρούμενη θερμοκρασία νερού, για να δώσουν μια ποιοτική ένδειξη του βάθους κυκλοφορίας των υπόγειων νερών κατά μήκος της ροής των. Η μετρούμενη θερμοκρασία νερού στην πηγή Opal ήταν 12 °C, ενώ η μέση ετήσια θερμοκρασία επιφάνειας στο προσδιορισμένο ύψος εμπλουτισμού των 2500 m, είναι μικρότερη από 2 °C. Ως εκ τούτου, οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτό το νερό πρέπει να ταξιδεύει κατά μήκος μιας διαδρομής βαθιάς ροής, όπου θερμαίνεται γεωθερμικά. Αντίθετα, πολλές από τις πηγές που αποστραγγίζουν τα τοπικά συστήματα ροής έχουν θερμοκρασίες νερού μεταξύ 3 °C και 4 °C, το οποίο είναι σύμφωνο με το εκτιμώμενο υψόμετρο τροφοδοσίας που κυμαίνεται μεταξύ 1500 και 1800 m.



Σχήμα 27 - Θέση των πηγών στα ορεινά τμήματα του κεντρικού Ορεγκόν (λευκό τετράγωνο) που έγινε δειγματοληψία από τους James et al. (2000) για τη μελέτη των διαδικασιών εμπλουτισμού (Σχήμα 28).

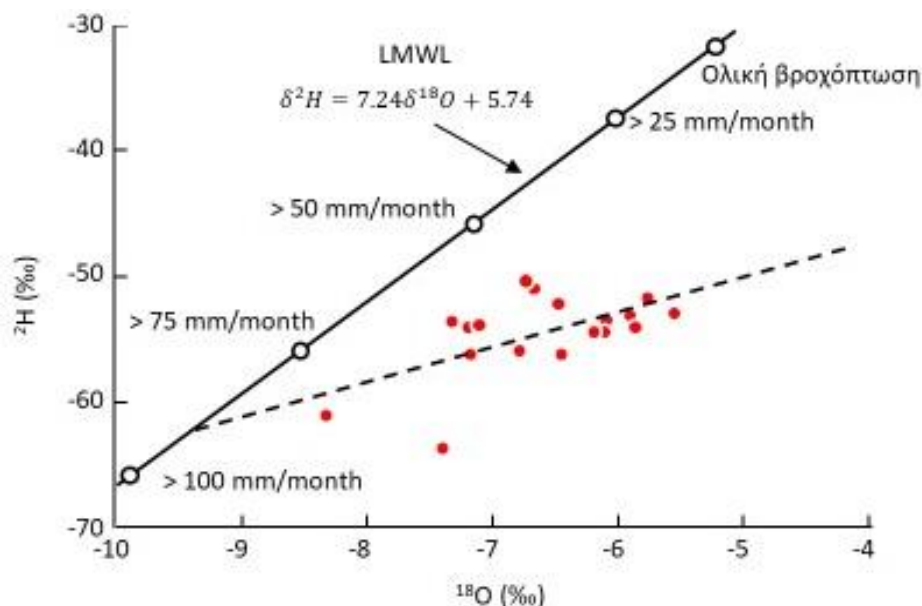


Σχήμα 28 - Προσδιορισμός των υψόμετρων τροφοδοσίας των υπόγειων νερών που εκφορτίζονται σε πηγές. Η συμπαγής γραμμή ορίζει τη σχέση μεταξύ της σύστασης $\delta^{18}\text{O}$ και του υψόμετρου συλλογής των δειγμάτων χιονιού. Οι κόκκινοι κύκλοι δείχνουν τα υψόμετρα και τη σύσταση $\delta^{18}\text{O}$ των πηγών. Επομένως, δείγματα πηγών με τιμές $\delta^{18}\text{O}$ κάτω από τη γραμμή τάσης των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων υποδηλώνουν τροφοδοσία από μεγαλύτερα υψόμετρα. Τα υψόμετρα τροφοδοσίας καθορίζονται σχεδιάζοντας μια οριζόντια γραμμή από το δείγμα της πηγής προς τη γραμμή τάσης και στη συνέχεια μια κάθετη γραμμή τέμνοντας τον άξονα X (James et al., 2000).

Η συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας βροχόπτωσης και της σταθερής ισοτοπικής σύστασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μεγέθους ενός επεισοδίου βροχόπτωσης που οδηγεί σε εμπλουτισμό. Στην άνυδρη λεκάνη Ti Tree (Σχήμα 29), κεντρική Αυστραλία, οι τιμές των σταθερών ισότοπων σε υπόγεια νερά απεικονίζονται κάτω από την τοπική γραμμή μετεωρικού νερού, υποδηλώνοντας εξατμισμό του νερού πριν την κατείσδυση (Σχήμα 30). Η προσαρμογή της γραμμής παλινδρόμησης στα δεδομένα και η επέκταση στην τομή της με την τοπική μετεωρική γραμμή νερού, δίνει μια μέση σύσταση $\delta^2\text{H} = -62$ ‰ και $\delta^{18}\text{O} = -9,3$ ‰ για το νερό βροχόπτωσης που εμπλουτίζει το σύστημα των υπόγειων νερών. Αυτό αντιστοιχεί στην ισοτοπική σύσταση των επεισοδίων βροχόπτωσης που συλλέγονται κατά τη διάρκεια των μηνών και δέχονται πάνω από 90 mm βροχόπτωσης. Κατά μέσο όρο, τέτοιες περιόδους συμβαίνουν περίπου μία φορά κάθε 2 χρόνια, υποδηλώνοντας ότι ο εμπλουτισμός των υπόγειων νερών συμβαίνει τακτικά σε αυτό το άνυδρο περιβάλλον. Ωστόσο, η περαιτέρω έρευνα περιορίζεται από την έλλειψη ισοτοπικών δεδομένων βροχής σε υγρές περιόδους.



Σχήμα 29 - Θέση της λεκάνης Ti Tree στην κεντρική Αυστραλία, όπου μελετήθηκε ο εμπλουτισμός των υπόγειων νερών με τη χρήση σταθερών ισωτόπων (Σχήμα 30).



Σχήμα 30 - Ισοτοπική σύσταση των υπόγειων νερών στη λεκάνη Ti Tree, κεντρική Αυστραλία, σε σύγκριση με την τοπική γραμμή μετεωρικού νερού (LMWL) στην περιοχή Alice Springs. Τα δεδομένα βροχόπτωσης είναι διαθέσιμα μόνο ως μέσες μηνιαίες τιμές και οι μαύροι κύκλοι υποδηλώνουν τη μέση, σταθμισμένη ισοτοπική σύσταση της βροχόπτωσης για μήνες με διαφορετικά ολικά ύψη μεγάλων βροχοπτώσεων. Τα δεδομένα των υπόγειων νερών απεικονίζονται σε μια γραμμή εξάτμισης (με κλίση περίπου 3) που τέμνει την τοπική γραμμή του μετεωρικού νερού σε τιμή ^{18}O περίπου -9.3‰ . Αυτή η σύσταση αντανακλά την ισοτοπική σύσταση των βροχοπτώσεων για μήνες που δέχονται πάνω από 90 mm βροχής. Κατά μέσο όρο, τέτοια γεγονότα συμβαίνουν περίπου μία φορά κάθε 1-2 χρόνια, υποδηλώνοντας ότι ο εμπλουτισμός των υπόγειων νερών συμβαίνει τακτικά σε αυτό το άνυδρο περιβάλλον (Calf et al., 1991).

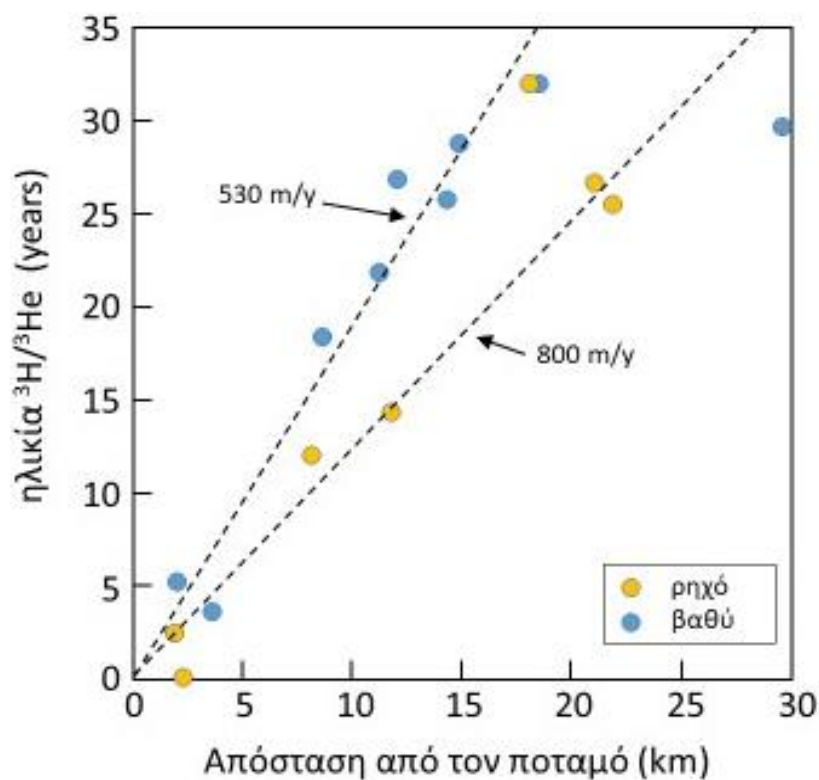
3.5 Υπολογίζοντας τον ρυθμό εμπλουτισμού ενός υδροφορέα από διήθηση νερών ποταμού

Όταν ο εμπλουτισμός των υπόγειων νερών γίνεται κυρίως από διήθηση ποτάμιου νερού, η ηλικία των υπόγειων νερών θα είναι σύγχρονη και η ηλικία τους θα είναι μεγαλύτερη όσο απομακρυνόμαστε από τον ποταμό. Ο ρυθμός διήθησης του νερού από τα ποτάμια μπορεί να εκτιμηθεί υπολογίζοντας την ταχύτητα ροής του νερού, καθώς κινείται μακριά από τον ποταμό, με βάση την αύξηση της ηλικίας.

Ο ποταμός Δούναβης στην Ουγγαρία (Σχήμα 31) είναι μια σημαντική πηγή εμπλουτισμού για παρακείμενους χονδρόκοκκους αλλουβιακούς υδροφορείς και η χρονολόγηση των υπόγειων νερών αυτών των υδροφορέων επιτρέπει την εκτίμηση του ρυθμού ποτάμιας διήθησης. Σε αυτή τη μελέτη, η ηλικία των υπόγειων νερών εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική χρονολόγησης $^3\text{H}/^3\text{He}$. Τα δεδομένα ^4He και Ne χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της θερμοκρασίας εμπλουτισμού και της περίσσειας αέρα, η οποία η οποία ήταν απαραίτητη για τον διαχωρισμό του τριτιογενούς (*tritogenic*) ^3He (δηλαδή, το ^3He που προήλθε από την διάσπαση του ^3H) από το ^3He που προέρχεται από άλλες πηγές (δηλαδή, ατμοσφαιρική διαλυτότητα και περίσσεια αέρα). Δεδομένου ότι ο ποταμός κυριαρχεί στον εμπλουτισμό αυτών των υδροφορέων, η ροή των υπόγειων νερών μακριά από τον ποταμό είναι ουσιαστικά οριζόντια και τα διαγράμματα της ηλικίας των υπόγειων νερών με την απόσταση εμφανίζονται ως ευθείες γραμμές (Σχήμα 32), παρόλο που τα δείγματα συλλέγονται από πηγάδια με μεγάλου μήκους φίλτρα. Με βάση τον ρυθμό αύξησης της ηλικίας με την απόσταση, η ταχύτητα των υπόγειων νερών σε ρηχά πηγάδια (με φίλτρα από 5 έως 15 μέτρα κάτω από την επιφάνεια) εκτιμάται ότι είναι περίπου 800 m/έτος και σε βαθύτερα πηγάδια (με φίλτρα από 50 m έως 100 m κάτω από την επιφάνεια) εκτιμάται ότι είναι περίπου 530 m/έτος.

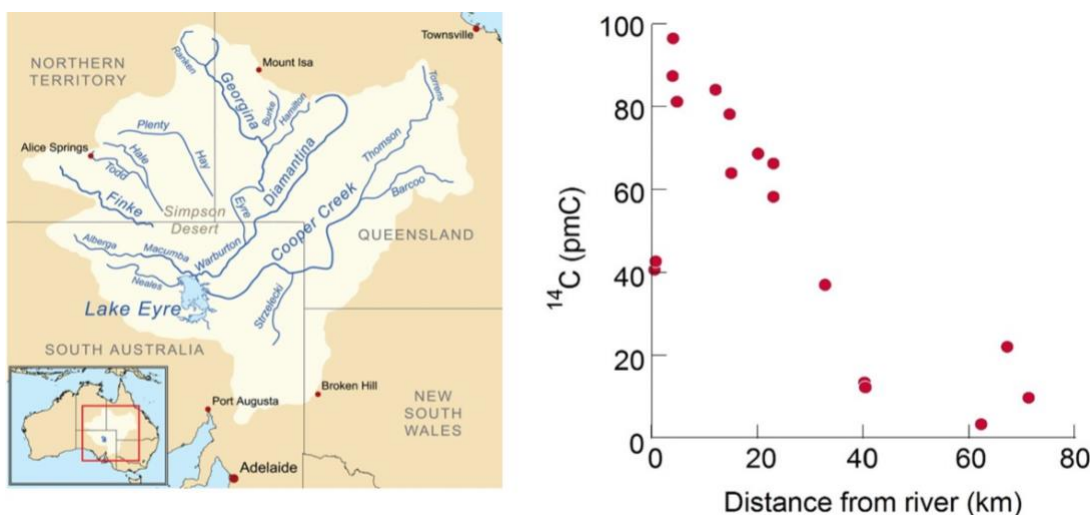


Σχήμα 31 - Διαδρομή του ποταμού Δούναβη στην ανατολική Ευρώπη (Wikimedia Commons, 2019).



Σχήμα 32 - Εκτιμώμενη ηλικία με βάση τον λόγο $^3\text{H}/^3\text{He}$ ως προς την απόσταση από τον ποταμό Δούναβη στην Ουγγαρία, προσδιορισμένη κατά μήκος της ροής των υπόγειων νερών μακριά από τον ποταμό. Η ταχύτητα των υπόγειων νερών φαίνεται να είναι μεγαλύτερη σε ρηχά πηγάδια (800 m/y) παρά σε βαθύτερα πηγάδια (530 m/y) (Cook & Solomon, 2000, από Stute et al., 1997).

Ένα από τα καλύτερα παραδείγματα εφαρμογής αυτής της τεχνικής σε εφήμερα ποτάμια (εκείνα που ρέουν μόνο για μικρό χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του έτους) είναι η μελέτη του ποταμού Finke, στην κεντρική Αυστραλία (Fulton, 2012). Οι τιμές του άνθρακα-14 στα υπόγεια νερά παρουσιάζουν μια γενική μείωση με την απόσταση από τον ποταμό, αντανακλώντας μια αύξηση της ηλικίας των υπόγειων νερών (Σχήμα 33). Σε αποστάσεις πέραν των 40 km, οι τιμές ^{14}C είναι μικρότερες από 22 pmC, ισοδύναμες με ηλικίες υπόγειων νερών άνω των 12.000 ετών. Σε 20 km από τον ποταμό, η μέση τιμή ^{14}C είναι περίπου 60 pmC, που ισοδυναμεί με ηλικία υπόγειων νερών περίπου 4000 ετών. Θεωρώντας ότι η ηλικία είναι μηδέν στον ποταμό (απόσταση μηδέν), αυτό δίνει μια μέση ταχύτητα 20 km σε 4000 χρόνια ή 5 m/y. Υποθέτοντας ένα πάχος υδροφορέα 200 m και πορώδες 0,22, υπολογίστηκε ένας μέσος ρυθμός εμπλουτισμού από 5×10^6 έως $12 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{έτος}$ σε απόσταση 35 km από τον ποταμό. Αυτό ισοδυναμεί με ρυθμό εμπλουτισμού 0,71 m/y, θεωρώντας ένα ονομαστικό πλάτος ποταμού 200 m.



Σχήμα 33 - Τιμές άνθρακα-14 σε υπόγεια νερά σε σχέση με την απόσταση από τον ποταμό Finke, κεντρική Αυστραλία. Η τοποθεσία του ποταμού Finke εμφανίζεται στην αριστερή εικόνα (Wikimedia Commons, 2010: «Η λεκάνη απορροής της λίμνης Eyre συμπεριλαμβανομένων των μεγάλων ποταμών» του Kmusser; άδεια βάσει της CC BY SA 3.0). Η μείωση της τιμής ^{14}C αντανακλά μια αύξηση του χρόνου παραμονής και χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της ταχύτητας της ροής των υπόγειων νερών σε 5 m/y μακριά από τον ποταμό (Fulton, 2012).

3.6 Προσδιορίζοντας εκφορτίσεις υπόγειου νερού σε ποταμούς

Η χημική σύσταση των υπόγειων νερών είναι συνήθως διαφορετική από αυτήν των επιφανειακών, και έτσι η ροή των υπόγειων νερών σε ποτάμια και λίμνες μπορεί συχνά να ανιχνευθεί από την έρευνα του χημισμού των νερών. Ένας αριθμός διαφορετικών περιβαλλοντικών ιχνηθετών έχει χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των ρυθμών εκφόρτισης υπόγειων νερών σε λίμνες και ποτάμια, συμπεριλαμβανομένων των σταθερών ισότοπων ^2H και ^{18}O (Meredith et al., 2009), ηλίου (Gardner et al., 2011), των χλωροφθορανθράκων (Cook et al., 2003) και του ραδονίου (π.χ. Ellins et al., 1990).

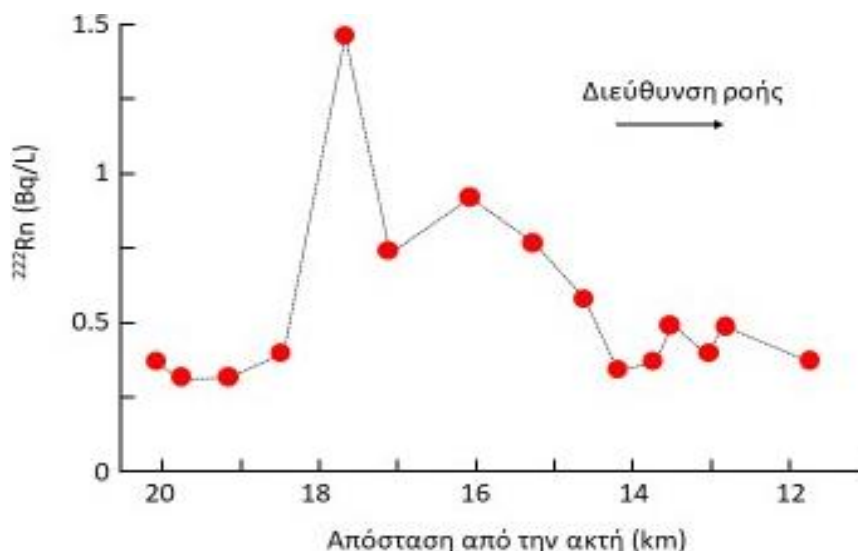
Το ραδόνιο είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τον σκοπό αυτό, καθώς η συγκέντρωσή του στα υπόγεια νερά είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από ό,τι στα επιφανειακά. Μετά την εκφόρτιση υπόγειων νερών, που περιέχουν ραδόνιο, σε επιφανειακά υδάτινα σώματα, οι δραστηριότητες του ραδονίου θα μειωθούν λόγω ραδιενεργού διάσπασης και απώλειας αερίου στην ατμόσφαιρα. Εάν η συγκέντρωση των υπόγειων νερών είναι σταθερή, τότε οι μετρημένες συγκεντρώσεις ραδονίου ουσιαστικά υπολογίζουν τον χρόνο που έχει παρέλθει από την εκροή υπόγειων νερών και οι υψηλές συγκεντρώσεις επιφανειακών νερών εμφανίζονται μόνο σε άμεση γειτνίαση με σημεία εισροής υπόγειων νερών.

Αρκετές μελέτες ραδονίου έχουν εξετάσει τη χωρική μεταβολή και τους όγκους εισροής υπόγειων νερών σε λίμνες και ποτάμια. Ο ποταμός Rio Grande de Manati, Πουέρτο Ρίκο (Σχήμα 34), έχει ετήσια μέση παροχή $10,3 \text{ m}^3/\text{s}$. Τα δείγματα ραδονίου συλλέχθηκαν από τον ποταμό τον Μάιο του 1985, όταν τα ποσοστά εκφόρτισης ήταν χαμηλότερα από τον μέσο όρο 1 έως $4 \text{ m}^3/\text{s}$ (Σχήμα 35, Ellins et al., 1990). Οι συγκεντρώσεις ήταν κυρίως μεταξύ $0,15$ και $0,50 \text{ Bq/L}$, αλλά κυμαίνονταν έως $1,5 \text{ Bq/L}$, σε σύγκριση με μια μέση τιμή ραδονίου στα υπόγεια νερά $6,7 \text{ Bq/L}$. Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση των υπόγειων νερών είναι σταθερή, η θέση της υψηλότερης συγκέντρωσης στα επιφανειακά ύδατα αντικατοπτρίζει τη θέση με τον μεγαλύτερο ρυθμό εισροής υπόγειων νερών. Για τον Rio Grande de Manati, αυτό συμβαίνει στο σημείο του ποταμού που βρίσκεται σε απόσταση $17,5 \text{ km}$ από την ακτή.



Σχήμα 34 - Θέση του Rio Grande de Manati, Πουέρτο Ρίκο, όπου έγινε μία από τις πρώτες μελέτες που χρησιμοποιήθηκε ραδόνιο για την εκτίμηση της εκφόρτισης υπόγειων νερών στους ποταμούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 35.

Η ποσοτικοποίηση της εκροής υπόγειων νερών σε επιφανειακά υδατικά σώματα απαιτεί συνήθως μια εκτίμηση του ρυθμού απώλειας του αερίου στην ατμόσφαιρα. Αυτό μπορεί μερικές φορές να προσδιοριστεί από τον ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης ραδονίου σε σημεία που δεν εκφορτίζονται υπόγεια νερά, αλλά μπορεί επίσης να εκτιμηθεί ανεξάρτητα από πειράματα τεχνητού ιχνηθέτη με άλλα αέρια.



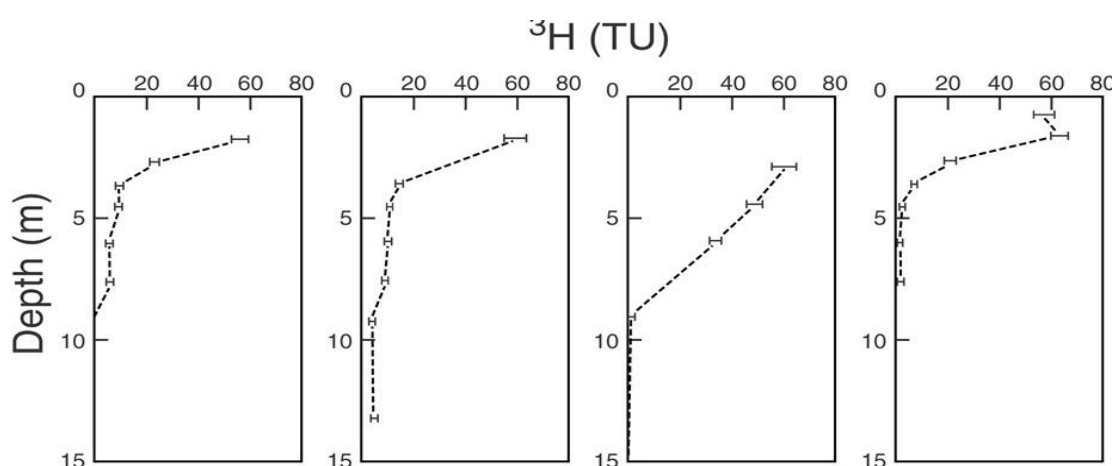
Σχήμα 35 - Συγκεντρώσεις ραδονίου στον ποταμό Rio Grande de Manati, Πουέρτο Ρίκο. Το σημείο δειγματοληψίας φαίνεται στο Σχήμα 34 (Ellins et al., 1990).

3.7 Προσδιορίζοντας ροές υπόγειου νερού μέσω ασυνεχειών

Οι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες αποτελούν εξαιρετικούς ιχνηθέτες υπόγειας ροής σε διαρρηγμένους υδροφορείς- περιοχές όπου οι παραδοσιακές υδραυλικές προσεγγίσεις για την εκτίμηση των ρυθμών και των δικτύων ροής των υπόγειων νερών έχουν αδυναμίες. Οι ιχνηθέτες ηλικίας υπόγειων νερών είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι για τον εντοπισμό του βάθους της ενεργού κυκλοφορίας των υπόγειων νερών. Ένα καλό παράδειγμα αυτής της εφαρμογής προέρχεται από μια περιοχή μελέτης στο νότιο Οντάριο (Σχήμα 36), όπου οι παγετώδεις, πλούσιες σε άργιλο, αποθέσεις (παγετωνικοί τιλλίτες, glacial till) εκτείνονται σε βάθη από ένα έως αρκετές δεκάδες μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Έχουν παρατηρηθεί διαρρήξεις (fractures) σε βάθη μεγαλύτερα των 9 m σε αυτά τα ιζήματα, αλλά το αν αυτές οι διαρρήξεις συμβάλλουν σημαντικά στη ροή των υπόγειων νερών είναι δύσκολο να προσδιοριστεί. Μια έρευνα για τη ροή, μέσω αυτών των διαρρηγμένων σχηματισμών, περιλάμβανε την εγκατάσταση πιεζομέτρων σε βάθος 16 m σε 14 θέσεις και δειγματοληψία υπόγειων νερών από τα πιεζόμετρα για ανάλυση ^3H . Τα αποτελέσματα σε τέσσερις από αυτές τις θέσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 37. Όλες οι θέσεις δείχνουν υψηλές συγκεντρώσεις ^3H στα πρώτα μέτρα βάθους, οπότε και μειώνονται γρήγορα. Οι συγκεντρώσεις τριτίου παραμένουν πάνω από τις τιμές υποβάθρου μέχρι βάθη από 7,5 έως 12 m. Οι ερευνητές υπολόγισαν ότι το ^3H μπόρεσε να μετακινηθεί με διάχυση 1 έως 2 m και έτσι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενεργή ροή των υπόγειων νερών εμφανίζεται σε βάθος 5-10 m. Παρόμοια βάθη προτάθηκαν με χαρτογράφηση των διαρρήξεων, καθώς και στα μέγιστα βάθη στα οποία παρατηρήθηκαν εποχικές διακυμάνσεις στο υδραυλικό φορτίο (Ruland et al., 1991).

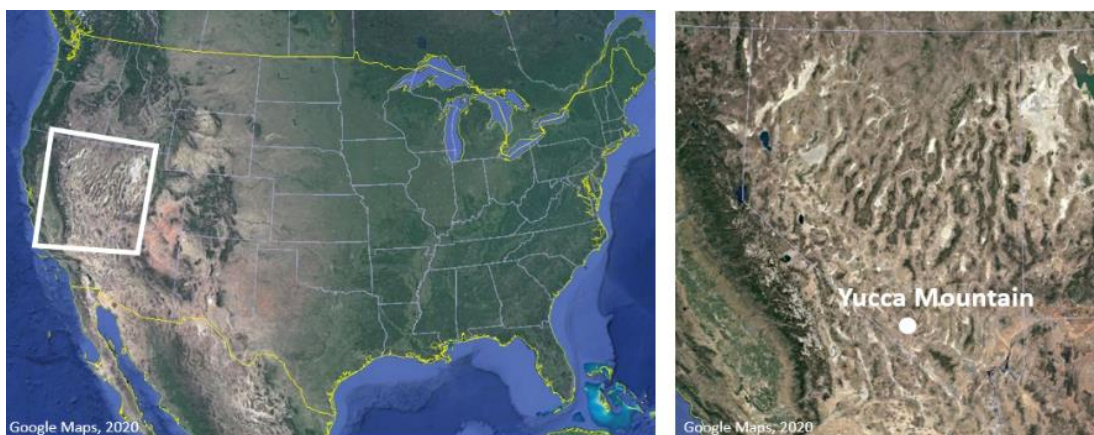


Σχήμα 36 - Θέση της περιοχής μελέτης στο νότιο Οντάριο του Καναδά, όπου μετρήθηκαν προφίλ ^3H για να προσδιοριστεί το βάθος της ροής των υπόγειων νερών (λευκός κύκλος), όπως φαίνεται στο Σχήμα 37.



Σχήμα 37 - Προφίλ ^3H που προσδιορίστηκαν σε τέσσερις θέσεις δειγματοληψίας στο νότιο Οντάριο. Υψηλές συγκεντρώσεις ^3H υποδηλώνουν ενεργή ροή υπόγειων νερών, η οποία εκτείνεται σε βάθη περίπου 5 έως 10 m (Ruland et al., 1991).

Το ^{36}Cl έχει μεγαλύτερη ευαισθησία από το ^3H ως ιχνηθέτης σύγχρονου εμπλουτισμού, επειδή το σήμα του δεν έχει εξασθενήσει σημαντικά από τη ραδιενεργή διάσπαση από την περίοδο των θερμοπυρηνικών δοκιμών και αυτό το καθιστά εξαιρετικά χρήσιμο ιχνηθέτη για τον εντοπισμό πρόσφατων βροχοπτώσεων στα υπόγεια νερά. Οι έρευνες για την πιθανότητα ροής σε διαρρήξεις στην προτεινόμενη αποθήκη πυρηνικών αποβλήτων των ΗΠΑ στο Yucca Mountain, Nevada (Σχήμα 38), βασίστηκαν σε μεγάλο βαθμό στα αποτελέσματα των μετρήσεων ^{36}Cl (Fabryka Martin et al., 1997; Wolfsberg et al., 1999). Μία σχεδόν οριζόντια σήραγγα μήκους 8 km ανορύχθηκε κάτω από το βουνό Yucca, στο ίδιο βάθος και στον ίδιο γεωλογικό σχηματισμό με την προτεινόμενη θέση αποθήκης αποβλήτων. Η σήραγγα αποτέλεσε τη βάση αρκετών δειγματοληψιών για ^{36}Cl για τη μελέτη της ροής, της συλλογής δειγμάτων πετρωμάτων από τα τοιχώματα της σήραγγας και της έκπλυσης αλάτων διαλυμένων σε νερό από τα πετρώματα. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε διαδοχικές αποστάσεις των 200 m περίπου και από επιλεγμένα σημεία, όπου η ροή θεωρήθηκε πιο πιθανή, όπως ρήγματα και διαρρήξεις.

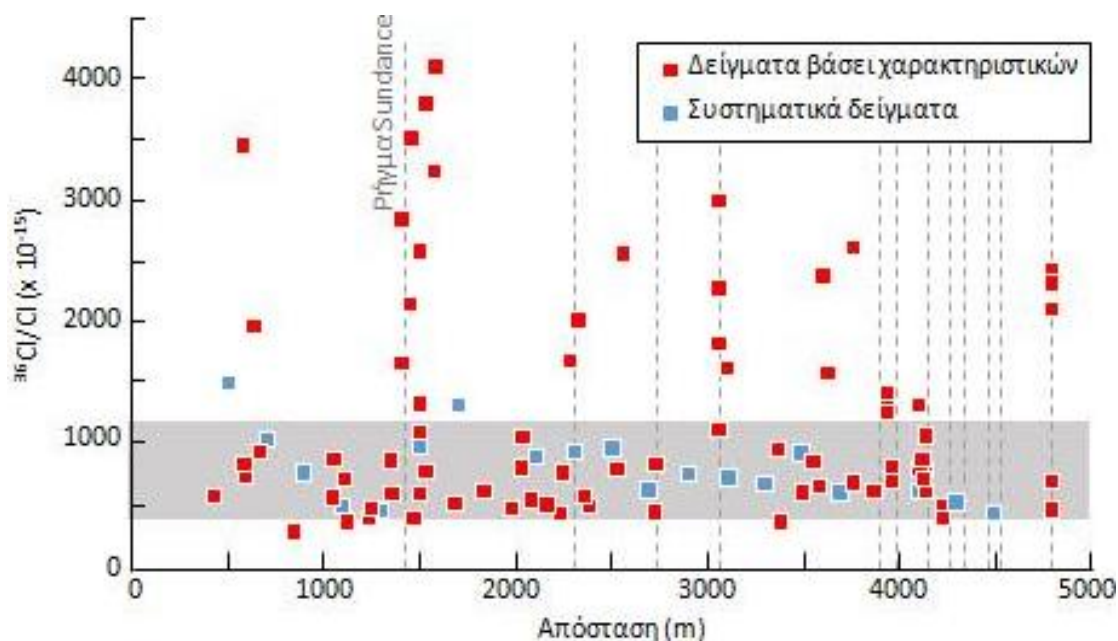


Σχήμα 38 - Τοποθεσία του βουνού Yucca, Νεβάδα, ΗΠΑ που προτάθηκε για εγκατάσταση αποθήκευσης ραδιενεργών αποβλήτων. Το Yucca Mountain υπήρξε τόπος αρκετών μελετών με ισότοπα για τον καθορισμό των ποσοστών κατείσδυσης που οδηγούν σε εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων (Σχήμα 39), καθώς και των ρυθμών υπόγειας ροής.

Η φυσική αναλογία $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ των σύγχρονων βροχοπτώσεων στην περιοχή είναι περίπου 500×10^{-15} , αλλά αυτή η τιμή δεν ήταν σταθερή ιστορικά και ήταν της τάξεως 1.200×10^{-15} πριν από 12.000 χρόνια περίπου. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1950 και του 1960, υψηλές συγκεντρώσεις ^{36}Cl προστέθηκαν στις βροχοπτώσεις την περίοδο των θερμοπυρηνικών δοκιμών (Σχήμα 6). Η μέγιστη τιμή $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ μπορεί να ήταν της τάξεως 200.000×10^{-15} , αν και αυτό το σήμα αραιώνεται στο έδαφος με ανάμειξη με χλώριο της περιόδου πριν τις δοκιμές. Έτσι, δείγματα με τιμές $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ μεταξύ 500 και 1200×10^{-15} περίπου, πιθανότατα αντανακλούν ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα πριν από την περίοδο των δοκιμών, ενδεικτική της αργής διήθησης του νερού μέσα από τη μάζα των βράχων, με χρόνους μεταφοράς αρκετών χιλιάδων ετών. Τιμές άνω των 1200×10^{-15} ερμηνεύονται ότι αντικατοπτρίζουν τη συνεισφορά ^{36}Cl από την περίοδο των θερμοπυρηνικών δοκιμών. Ενώ τα δείγματα που συλλέχθηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά μήκος της σήραγγας δεν έδωσαν τιμές πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές πριν από τη δεκαετία του 1950, πολλά δείγματα που συλλέχθηκαν κοντά σε πιθανούς αγωγούς (διαρρήξεις, ρήγματα, λατυποπαγή και ασυνέχειες) έδωσαν υψηλές τιμές $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (Σχήμα 39). Αυτό υποδηλώνει υψηλότερες ταχύτητες νερού (τουλάχιστον κάποια μέτρα ετησίως) μέσω τέτοιων δομών (Fabryka Martin et al., 1997; Campbell et al., 2003).

Μεταγενέστερες μελέτες έδωσαν ανάμεικτα αποτελέσματα, με τιμές ^3H και $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ενδεικτικές ηλικιών μετά τη δεκαετία του 1950, αλλά και τιμές $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ σημαντικά χαμηλότερες από αυτές που ανέφεραν οι Fabryka-Martin et al. το 1997. Οι μελέτες αυτές δεν επιβεβαίωσαν τις προηγούμενες υψηλές τιμές που μετρήθηκαν κοντά στο ρήγμα Sundance (Σχήμα 39). Ωστόσο, αυτό δεν αναιρεί απαραίτητα τα προηγούμενα αποτελέσματα. Το νερό που ρέει γρήγορα μέσω διαρρήξεων εντός της ακόρεστης ζώνης είναι απίθανο να ανιχνευθεί σε μεγάλες αποστάσεις από μεμονωμένες διαρρήξεις. Επομένως, η επαναλαμβανόμενη δειγματοληψία είναι απίθανο να δείξει

παρόμοια αποτελέσματα, ιδιαίτερα εάν αυτή λαμβάνει χώρα μετά την αρχική σήραγγα, όπου η υγρασία της ακόρεστης ζώνης μπορεί να έχει ανακαταταξιωθεί, ως αντίδραση στις νέες συνθήκες που δημιουργούνται από την παρουσία της σήραγγας (Marshall et al., 2012).



Σχήμα 39 - Τιμές χλωρίου-36 που εκπλένονται από δείγματα πετρωμάτων από μια τομή στο όρος Yucca, Nevada. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει το κατά προσέγγιση εύρος τιμών $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ στις βροχοπτώσεις πριν από τη δεκαετία του 1950 και οι κάθετες γραμμές υποδηλώνουν τις θέσεις των ρηγμάτων που έχουν χαρτογραφηθεί στην επιφάνεια. Δείγματα βάσει χαρακτηριστικών ελήφθησαν από διαρρήξεις, ρήγματα, λατυποπαγή, ασυνέχειες. Από τους Fabryka Martin et al. (1997), όπως αναπαράγεται στο Phillips (2000) και Wolfsberg et al. (1999).

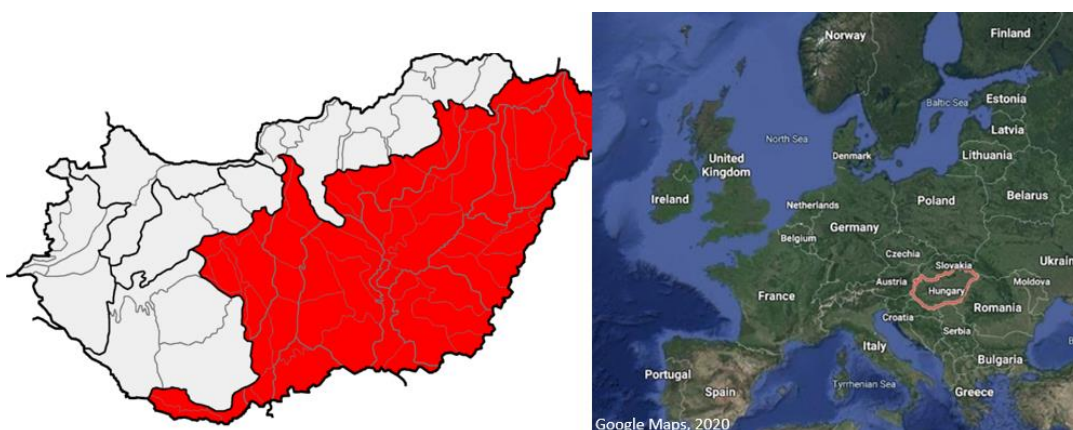
3.8 Αναπαριστώντας τις κλιματικές συνθήκες

Οι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κλιματική αναπαράσταση. Τα ευγενή αέρια είναι ιδιαίτερα χρήσιμα, καθώς οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι σταθερές και μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για τη διαλυτότητά τους. Αυτό καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία στην επιφάνεια του νερού κατά τη στιγμή του εμπλουτισμού. Τα ισότοπα ^2H και ^{18}O μπορούν επίσης να παρέχουν πληροφορίες για τον εμπλουτισμό, καθώς οι ισοτοπικές αναλογίες στις βροχοπτώσεις επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, αν και για ποσοτική χρήση, η σχέση μεταξύ του ισοτοπικού λόγου και της θερμοκρασίας χρειάζεται να προσδιορίζεται ανεξάρτητα σε κάθε θέση στο ύπαιθρο. Επίσης, σε ένα μικρό αριθμό μελετών έχει εκτιμηθεί ο ρυθμός εμπλουτισμού των υπόγειων νερών σε σχέση με το παρελθόν με βάση τη συγκέντρωση του χλωρίου του κατεισδύοντος νερού (π.χ., Murphy et al., 1996).

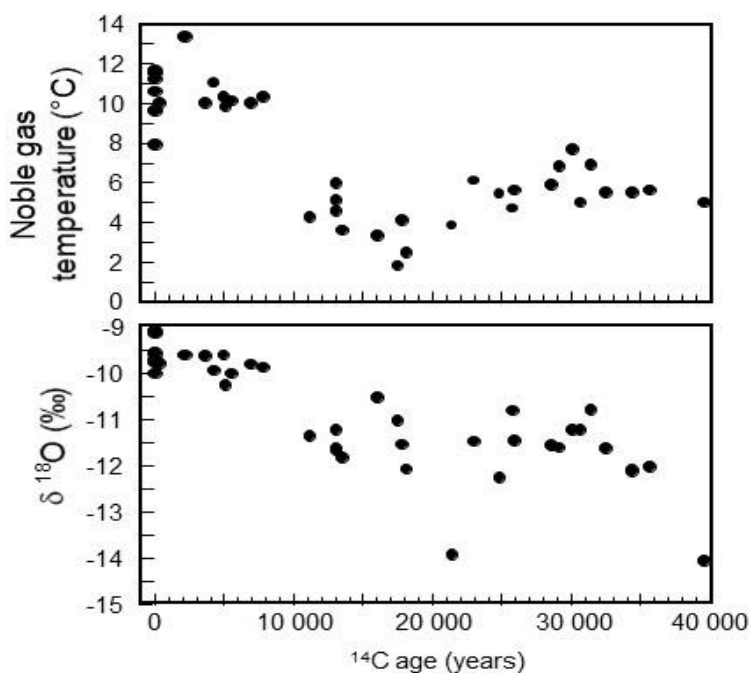
Η μεγάλη Ουγγρική πεδιάδα (Σχήμα 40) αποτελείται από έναν Άνω τεταρτογενή υπόγειο υδροφορέα και έναν βαθύτερο πλειοκαινικό υδροφορέα. Οι

θερμοκρασίες των ευγενών αερίων για αυτά τα συστήματα υδροφορέων έχουν προσδιοριστεί με βάση τις συγκεντρώσεις Ne, Ar, Kr και Xe. Οι ηλικίες των υπόγειων νερών έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας ^{14}C , το οποίο παρέχει τη χρονική κλίμακα για την κλιματική αναπαράσταση. Τα δείγματα με ηλικίες ^{14}C μικρότερες των 10.000 ετών έχουν μέση θερμοκρασία εμπλουτισμού ευγενούς αερίου $10,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, που είναι κοντά στη μέση ετήσια θερμοκρασία στην περιοχή εμπλουτισμού υπό το υφιστάμενο κλίμα ($11,4\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Οι θερμοκρασίες των ευγενών αερίων στο μέγιστο της τελευταίας παγετώδους περιόδου (περίπου 18.000 χρόνια πριν) υποδηλώνουν μια μέση ετήσια θερμοκρασία περίπου $8,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ χαμηλότερη από την παρούσα (Σχήμα 41). Οι θερμοκρασίες που προηγήθηκαν της παγετώδους περιόδου (πριν από 28.000 - 35.000 χρόνια) ήταν περίπου $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ χαμηλότερες από τις τρέχουσες. Οι τιμές του ^{18}O έδειξαν ένα παρόμοιο σενάριο, αποκαλύπτοντας πολύ αρνητικές τιμές σε δείγματα με ηλικίες ^{14}C άνω των 10.000 ετών (Stute & Schlosser, 2000).



Σχήμα 40 - Η Μεγάλη Ουγγρική Πεδιάδα (κόκκινη περιοχή στον χάρτη της Ουγγαρίας ήταν το επίκεντρο των παλαιοκλιματικών μελετών με χρήση ισότοπων και ευγενών αερίων σε υπόγεια νερά (Σχήμα 41). Η θέση της Ουγγαρίας εντός της Ευρώπης φαίνεται στη δεξιά εικόνα (Wikimedia Commons, 2010. «Γεωγραφική θέση της ευρύτερης περιοχής του hu:Alföld (κόκκινο) εντός των υποδιαίρεσεων της Ουγγαρίας με βάση το Magyarország kistájainak katasztere» από Miaow Miaow ↗ είναι δημόσια χρήση).



Σχήμα 41 - Παλαιοθερμοκρασίες προσδιορισμένες με ευγενή αέρια, ισοτοπικούς λόγους ^{18}O και ηλικίες με βάση τον ^{14}C σε υπόγεια νερά της Μεγάλης Ουγγρικής Πεδιάδας. Δείγματα με ηλικίες ^{14}C κάτω των 10.000 ετών έχουν μέση θερμοκρασία ευγενούς αερίου $10,6^\circ\text{C}$. Η θερμοκρασία των ευγενών αερίων πριν από την τελευταία περίοδο των παγετώνων (πριν από 28.000 - 35.000 χρόνια) ήταν περίπου 5°C χαμηλότερη από τη σημερινή, και στο μέγιστο των παγετώνων (πριν από περίπου 18.000 χρόνια) η θερμοκρασία ήταν $8-9^\circ\text{C}$ χαμηλότερη από την παρούσα. Οι τιμές ^{18}O δείχνουν ένα παρόμοιο σενάριο, με τις τιμές να είναι πολύ αρνητικές σε δείγματα με ηλικίες ^{14}C άνω των 10.000 ετών (Stute & Schlosser, 2000).

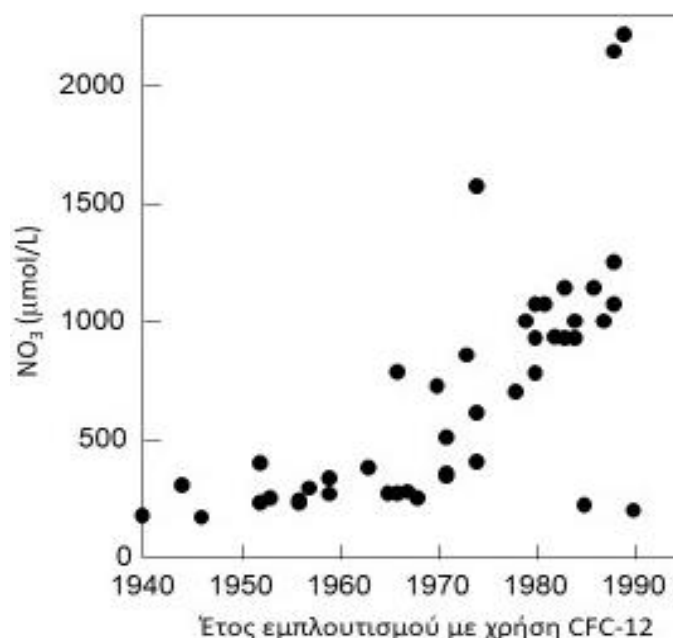
3.9 Αναπαριστώντας την ιστορία επεισοδίων ρύπανσης

Όταν τα δεδομένα ηλικίας υπόγειων νερών συνδυάζονται με μετρήσεις συγκεντρώσεων ρυπαντικών ουσιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναπαράσταση της ιστορίας επεισοδίων ρύπανσης. Μια πρώτη μελέτη πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1990 για τη διερεύνηση του ιστορικού ρύπανσης στα υπόγεια νερά, λόγω της γεωργικής δραστηριότητας με τη βοήθεια μετρήσεων CFCs-12, και νιτρικών (Böhlke & Denver, 1995). Η λεκάνη απορροής του Locust Grove στο Μέριλαντ των ΗΠΑ (Σχήμα 25) είναι κυρίως γεωργική και εκφορτίζει στον κόλπο Chesapeake. Η χρονολόγηση με CFCs-12 χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του μέσου ρυθμού εμπλουτισμού των υπόγειων νερών στη λεκάνη απορροής και την κατανομή της ηλικίας στα υπόγεια νερά, καθώς και στα υπόγεια νερά που εκφορτίζονται σε χειμάρρους. Οι ηλικίες των υπόγειων νερών κυμαίνονταν από πριν το 1940 (συγκεντρώσεις υποβάθρου του CFC) έως σήμερα, ενώ οι ηλικίες εκφόρτισης των υπόγειων νερών σε χειμάρρους κυμαίνονταν από πριν το 1940 έως περίπου το 1975. Επίσης, μετρήθηκε το CFC-11, αλλά βρέθηκε ότι υπόκειται σε μικροβιολογική αποσύνθεση (Ενότητα 5.1) και έτσι δεν ήταν χρήσιμο ως εργαλείο χρονολόγησης.

Παράλληλα έγιναν μετρήσεις ^3H και ^3He για να επαληθεύσουν τις ηλικίες των υπόγειων νερών που προσδιορίστηκαν με τη χρήση CFC-12.

Πολλά δείγματα υπόγειων νερών εντός της λεκάνης απορροής είχαν συγκεντρώσεις νιτρικών (NO_3^-) πάνω από 700 $\mu\text{mol/L}$ (10 mg/L-N). Παρόλο που τα περισσότερα υδρορεύματα εντός της λεκάνης απορροής δέχονται υπόγεια νερά, οι συγκεντρώσεις νιτρικών αλάτων στα υδρορεύματα ήταν χαμηλότερες από αυτές που παρατηρούνται στα υπόγεια νερά, με συγκεντρώσεις στους δύο κύριους παραπόταμους μεταξύ περίπου 140 και 700 $\mu\text{mol/L}$. Οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών αλάτων τόσο στα υπόγεια όσο και στα επιφανειακά νερά αποδόθηκαν σε γεωργική ρύπανση. Ορισμένα δείγματα υπόγειων νερών είχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών που οφείλονταν σε κατείδυση πριν από την περίοδο εκτεταμένης χρήσης αζωτούχων λιπασμάτων ή/και στην απονιτροποίηση του NO_3^- από μικρόβια στο υπέδαφος. Οι ερευνητές διαπίστωσαν σημαντική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων νιτρικών και της ηλικίας των υπόγειων νερών (όπως προσδιορίστηκε με CFC-12), με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (<500 $\mu\text{mol/L}$) να καταγράφονται σε υπόγειο νερό που κατείδυνε μεταξύ 1940 και τέλη 1960, αλλά με αυξανόμενες συγκεντρώσεις μεταξύ 1970 και 1990 (Σχήμα 42). Η συσχέτιση αυτή αντικατοπτρίζει την εντατικοποίηση της χρήσης λιπασμάτων (Böhlke και Denver, 1995).

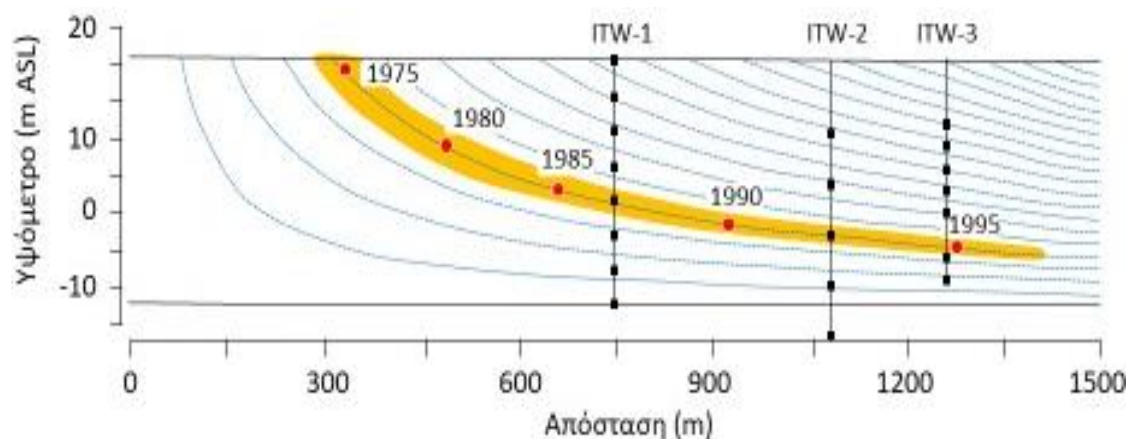
Η εκροή νιτρικών ιόντων στα υδρορεύματα της περιοχής κατά τη διάρκεια αυτής της μελέτης ήταν μικρότερη από την εκροή νιτρικών στα υπόγεια νερά, εν μέρει λόγω της απονιτροποίησης, αλλά και επειδή η εκφόρτιση υπόγειων νερών στα υδρορεύματα έλαβε χώρα σε παλαιότερες δεκαετίες (και έτσι έχει χαμηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων από τα πιο πρόσφατα εμπλουτισμένα υπόγεια νερά). Με την πάροδο του χρόνου, οι ροές νιτρικών στα υδρορεύματα αναμένεται να αυξηθούν.



Σχήμα 42 - Συγκέντρωση NO₃⁻ σε υπόγεια νερά ως συνάρτηση της ηλικίας με βάση το CFC-12. Η σημαντική συσχέτιση συμφωνεί με το ιστορικό χρήσης αζωτούχων λιπασμάτων (από Böhlke and Denver, 1995).

Η συμβολή της χρονολόγησης υπογείων νερών στην έρευνα σημειακών πηγών ρύπανσης αποδεικνύεται σε μια μελέτη από το Cape Cod της Μασαχουσέτης (Σχήμα 18). Η περιοχή μελέτης βρίσκεται σε στρατιωτική βάση και η ρύπανση των υπογείων νερών πιστεύεται ότι προήλθε από διαρροή αγωγού που μετέφερε βενζίνη και καύσιμα αεροσκαφών. Εγκαταστάθηκε ένα δίκτυο πιεζομέτρων, με φίλτρα μικρού μήκους σε πολλαπλά βάθη, το οποίο επέτρεψε τον προσδιορισμό υψηλής ακρίβειας κατακόρυφων προφίλ ηλικίας υπογείων νερών χρησιμοποιώντας χρονολόγηση ³H/³He (Σχήμα 19). Η σύγκριση μεταξύ δεδομένων ηλικίας και συγκέντρωσης ρύπων οδήγησε στον προσδιορισμό της εξέλιξης του πλούμιου ρύπανσης των υπογείων νερών. Τα κατακόρυφα προφίλ της ηλικίας των υπογείων νερών βοήθησαν στον προσδιορισμό της κατακόρυφης ταχύτητας ροής.

Το πλούμιο ρύπανσης (plume) καθορίζει μια γραμμή ροής των υπογείων νερών και η σύγκριση των ηλικιών στο κέντρο του πλούμιου σε διαφορετικές θέσεις καθιστά δυνατή την εκτίμηση της οριζόντιας ταχύτητας ροής. Με αυτές τις πληροφορίες, οι ερευνητές μπόρεσαν να προσδιορίσουν τις γραμμές ροής ανάντη των σημείων δειγματοληψίας και να εντοπίσουν τόσο τη θέση της πηγής ρύπανσης, όσο και το έτος κατά το οποίο εμφανίστηκε για πρώτη φορά η ρύπανση (Σχήμα 43).



Σχήμα 43 - Γραμμές ροής υπόγειων νερών (μπλε διακεκομμένες γραμμές) που προέρχονται από αναλυτικό μοντέλο βαθμονομημένο με συγκεντρώσεις ρυπαντικών ουσιών και δεδομένα ηλικίας $^3\text{H}/^3\text{He}$ (τα μαύρα τετράγωνα υποδηλώνουν θέσεις δειγματοληψίας) σε ρυπασμένη τοποθεσία στο Cape Cod, Μασαχουσέτη, ΗΠΑ. Λαμβάνοντας υπόψη το προφίλ ηλικίας των υπόγειων νερών και το βάθος του πλούμιου ρύπανσης σε τρία πιεζόμετρα (ITW 1, ITW 2 και ITW 3), οι ερευνητές μπόρεσαν να υπολογίσουν την κατά προσέγγιση προέλευση της πηγής ρύπανσης, καθώς και το έτος που συνέβη η ρύπανση αυτή. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει τις γραμμές ροής που προέρχονται από τη θέση των ρύπων και οι κόκκινοι κύκλοι δείχνουν την προσομοίωση της κίνησης των υπόγειων νερών που εμπλουτίζονται σε αυτή τη θέση το 1975, όταν εκτιμήθηκε ότι συνέβη το ρυπαντικό επεισόδιο. Έτσι, ο ρύπος μετακινήθηκε περίπου 100 μέτρα τα πρώτα δέκα χρόνια (έως το 1985) και άλλα 400 μέτρα τα επόμενα δέκα χρόνια (έως το 1995). Τα κατακόρυφα προφίλ ^3H και ^3He που λαμβάνονται στο πιεζόμετρο ITW-3 απεικονίζονται στο Σχήμα 19 (Solomon et al., 1995).

3.10 Ρυθμίζοντας μοντέλα υπόγειων νερών

Η προσομοίωση της ροής υπόγειων νερών είναι μια μαθηματική αναπαράσταση (μοντέλο) ενός υπόγειου υδατικού συστήματος που δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας εκτιμήσεις υδραυλικών παραμέτρων και οριακών συνθηκών. Εισάγοντας τις τιμές των παραμέτρων και των ορίων, η επίλυση του μοντέλου παρέχει υδραυλικά φορτία (στάθμες υπόγειου νερού) και ρυθμούς ροής στο υπόγειο υδατικό σύστημα. Αυτά τα προσομοιωμένα φορτία και οι ροές συγκρίνονται με τα φορτία και τις ταχύτητες ροής που μετρούνται στο πεδίο και, εάν δεν ταιριάζουν, οι παράμετροι και τα όρια προσαρμόζονται για να βελτιώσουν την αντιστοιχία μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των μετρημένων τιμών. Αυτή η διαδικασία προσαρμογής ονομάζεται βαθμονόμηση (calibration) του μοντέλου. Ωστόσο, όταν τόσο οι ιδιότητες του υδροφορέα (π.χ. K), όσο και οι οριακές συνθήκες (π.χ. εμπλουτισμός και εκφόρτιση) είναι άγνωστες, η διαδικασία βαθμονόμησης δεν παράγει μια μοναδική εκτίμηση των ιδιοτήτων ή των υπόγειων ροών.

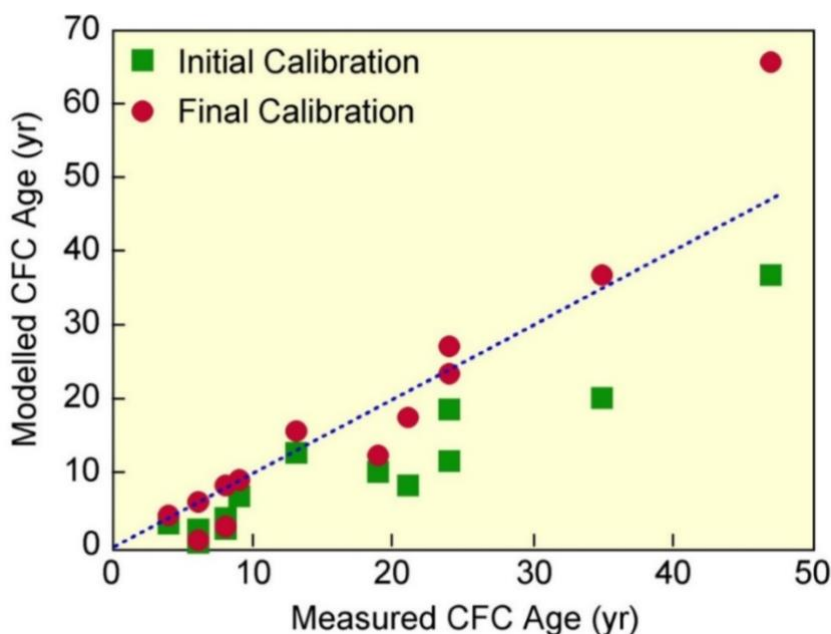
Πολλά αριθμητικά μοντέλα υπόγειων ροών προσφέρουν τώρα τη δυνατότητα προσομοίωσης της κατανομής των ηλικιών των υπόγειων νερών και/ή των συγκεντρώσεων ιχνηθέτη εντός των υδροφορέων. Όταν χρησιμοποιούνται ηλικίες υπόγειων νερών για τον υπολογισμό του εμπλουτισμού του υδροφορέα, τα αριθμητικά μοντέλα επιτρέπουν να ληφθούν υπόψη πιο ρεαλιστικές γεωμετρίες υδροφορέων από αυτές που παρέχονται με τα απλά μοντέλα που συζητήθηκαν παραπάνω (π.χ.

Σχήμα 14). Προσφέρουν επίσης τη δυνατότητα σύγκρισης μεταξύ προσομοιωμένων και μετρημένων ηλικιών υπόγειου νερού (ή συγκεντρώσεων ιχνηθέτη), για την αξιολόγηση της βαθμονόμησης του μοντέλου. Η χρήση ιχνηθετών ηλικίας υπόγειων νερών για τη βαθμονόμηση μοντέλων δίνει τη δυνατότητα να ξεπεραστούν μερικές από τις δυσκολίες βαθμονόμησης των μοντέλων που χρησιμοποιούν μόνο δεδομένα υδραυλικών φορτίων, όπως η μη-μοναδικότητα ορισμένων παραμέτρων (Sanford, 2011).

Μία από τις πρώτες μελέτες που παρουσίασε τα αποτελέσματα εφαρμογής ηλικιακών δεικτών σε μοντέλα υπόγειων νερών δημοσιεύτηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1990 χρησιμοποιώντας το λογισμικό της Γεωλογικής Υπηρεσίας Ηνωμένων Πολιτειών (USGS, 2019) για τη δημιουργία ενός δισδιάστατου μοντέλου υδραυλικών φορτίων και υπόγειας ροής στην αγροτική λεκάνη απορροής του Locust Grove (Ενότητα 3.9). Σε προηγούμενες μελέτες η αρχική βαθμονόμηση του μοντέλου (που δεν περιλάμβανε ηλικίες υπόγειων νερών) χρησιμοποίησε τιμές κατείσδυσης (457 mm/έτος) και υδραυλικής αγωγιμότητας ($K_h = 30,5 \text{ m/d}$ με λόγο ανισοτροπίας 5:1), και οι τιμές αυτές ήταν σύμφωνες με τα παρατηρούμενα υδραυλικά φορτία. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση του χρόνου μεταφοράς των υπόγειων νερών χρησιμοποιώντας το λογισμικό MODPATH της USGS (2019) για την παρακολούθηση σωματιδίων στον προσομοιωμένο υδροφορέα, υποθέτοντας μια τιμή πορώδους 0,3.

Οι χρόνοι μεταφοράς που προέκυψαν από το MODPATH ήταν πολύ μικρότεροι από αυτούς που υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις CFC-12 σε φρεάτια παρατήρησης εντός της λεκάνης απορροής (Σχήμα 44). Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός εμπλουτισμού θα έπρεπε να ήταν μικρότερος. Το μοντέλο επαναβαθμονομήθηκε έως ότου επιτευχθεί καλύτερη προσαρμογή στις ηλικίες CFC-12 και στα υδραυλικά φορτία.

Το τελικό μοντέλο βαθμονομήθηκε με μέσο ρυθμό εμπλουτισμού 305 mm/έτος και οριζόντια υδραυλική αγωγιμότητα 16,8 m/d.



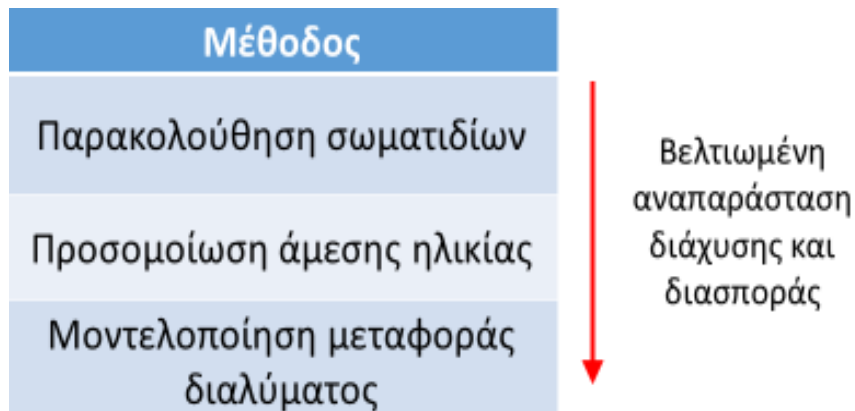
Σχήμα 44 - Συσχέτιση μεταξύ προσομοιωμένων και μετρημένων ηλικιών CFC-12 στη λεκάνη απορροής του Locust Grove με βάση την αρχική βαθμονόμηση του μοντέλου και μιας τελικής βαθμονόμησης που περιλάμβανε την προσαρμογή σε δεδομένα της ηλικίας των υπόγειων νερών. Η διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει τη γραμμή $Y = X$ (δηλαδή, η προσομοιωμένη ισούται με τη μετρηθείσα ηλικία CFC). Η θέση της λεκάνης απορροής φαίνεται στο Σχήμα 25 (από δεδομένα του Reilly et al., 1994) (Cook, 2020).

Η μελέτη που περιγράφηκε παραπάνω χρησιμοποίησε τη ρουτίνα (υποπρογράμμα) παρακολούθησης σωματιδίων (particle tracking) του MODPATH για την προσομοίωση της ηλικίας των υπόγειων νερών. Στην πραγματικότητα, υπάρχουν τρεις διαφορετικές μέθοδοι για την προσομοίωση των ιχνηθετών ηλικίας υπόγειων νερών (Σχήμα 45):

1. Παρακολούθηση σωματιδίων. Οι μέθοδοι παρακολούθησης σωματιδίων υπολογίζουν τις ηλικίες με βάση τη μεταφορά (advection) σε ένα σύστημα ροής. Αυτή είναι η απλούστερη και ευκολότερη μέθοδος εφαρμογής και αποφέρει λογικά αποτελέσματα σε απλά συστήματα ροής, όπου η μεταφορά κυριαρχεί της διάχυσης και της διασποράς. Λογισμικά προσομοίωσης υπόγειων ροών, όπως τα MODFLOW και FEFLOW, έχουν υποπρογράμματα παρακολούθησης σωματιδίων που μπορούν να εφαρμοστούν εύκολα. Τα αποτελέσματα μπορούν να συγκριθούν με τις ηλικίες των υπόγειων νερών που προκύπτουν από τις μετρημένες συγκεντρώσεις του ιχνηθέτη.
2. Προσομοίωση της άμεσης ηλικίας. Αυτή η προσέγγιση λαμβάνει επίσης υπόψη τη διάχυση και τη διασπορά των μορίων του νερού, έτσι ώστε οι ηλικίες των υπόγειων νερών λόγω μεταφοράς να διορθώνονται εξαιτίας της διαμήκους και εγκάρσιας διασποράς και της υδραυλικής επικοινωνίας μέσω διάχυσης με τα γειτονικά ημιπερατά υδροφόρα στρώματα. Παρέχει έτσι μια

πιο ρεαλιστική κατανομή των ηλικιών των υπόγειων νερών, κυρίως σε περιπτώσεις που οι διαδικασίες αυτές είναι σημαντικές.

3. Μοντελοποίηση μεταφοράς διαλύματος (solute transport). Αυτή είναι, εννοιολογικά, η προτιμώμενη προσέγγιση, καθώς προσομοιώνει τις συγκεντρώσεις του ιχνηθέτη άμεσα (και όχι την ηλικία των υπόγειων νερών). Διαφέρει από την άμεση προσομοίωση της ηλικίας στο ότι η ραδιενεργή αποσύνθεση μπορεί να προσομοιωθεί άμεσα και να χρησιμοποιηθούν συντελεστές διάχυσης ειδικά για τις διαλυμένες ουσίες που μας ενδιαφέρουν. Πρόσφατα, ορισμένες προσομοιώσεις προσπάθησαν επίσης να συμπεριλάβουν χημικές αντιδράσεις που μπορούν να επηρεάσουν τους ιχνηθέτες (π.χ., Salmon et al., 2015). Το μειονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι ο χρόνος «τρέξιματος» του μοντέλου μπορεί να είναι μεγάλος (καθιστώντας έτσι δύσκολες τις αυτόματες ρουτίνες βαθμονόμησης που εκτελούν πολλαπλές λειτουργίες ενός μοντέλου) και οι λύσεις μπορεί μερικές φορές να είναι ασταθείς. Συχνά οι τιμές παραμέτρων που απαιτούνται για την εφαρμογή του μοντέλου είναι τόσο αβέβαιες, καθιστώντας έτσι αυτό το μοντέλο- υψηλότερου υπολογιστικού επιπέδου- μη χρήσιμο.



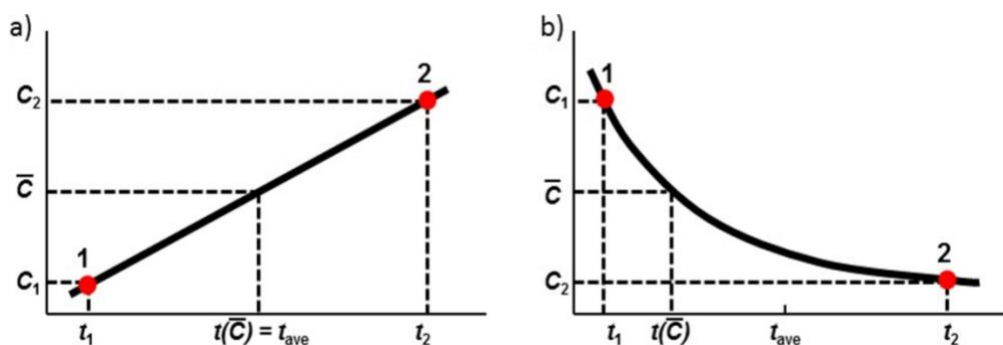
Σχήμα 45 - Διαφορετικές προσεγγίσεις για την προσομοίωση της ηλικίας του υπόγειου νερού (Cook, 2020).

4 Επιπτώσεις της ανάμειξης των υπόγειων νερών στον προσδιορισμό της ηλικίας

Η ανάμειξη νερού μπορεί να συμβεί εντός των υδροφορέων και στο σημείο δειγματοληψίας, ιδιαίτερα εάν τα δείγματα αντλούνται από γεωτρήσεις με μεγάλες ζώνες άντλησης νερού. Επειδή τα υπόγεια νερά που αναμειγνύονται είναι πιθανό να έχουν διαφορετικές ηλικίες (και συνεπώς διαφορετικές συγκεντρώσεις ιχνηθέτη), είναι σημαντικό να κατανοήσουμε πώς η ανάμειξη επηρεάζει τη φαινόμενη ηλικία που μετράται στο μικτό δείγμα.

Η επίδραση της ανάμειξης στις συγκεντρώσεις του ιχνηθέτη έχει ήδη συζητηθεί στην Ενότητα 3.1. Η επίδραση της ανάμειξης στις ηλικίες των υπόγειων νερών εξαρτάται από τη συσχέτιση μεταξύ του χρόνου εμπλουτισμού και της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη. Στην περίπτωση ενός ιχνηθέτη του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται εκθετικά με την ηλικία, η μέση συγκέντρωση ενός μικτού δείγματος δεν θα αντικατοπτρίζει ουσιαστικά τη μέση ηλικία του μείγματος, αλλά θα είναι περισσότερο επηρεασμένη από το νεότερο συστατικό (Σχήμα 46β). Για να διευκρινιστεί αυτό το σημείο, ας υποθέσουμε ότι δύο υπόγεια νερά αναμειγνύονται σε ίσες αναλογίες: ένα με ηλικία 1.000 ετών και ένα με ηλικία 10.000 ετών. Σαφώς, η μέση ηλικία του νερού σε αυτό το μείγμα είναι 5.500 έτη. Ωστόσο, το υπόγειο νερό μικρότερης ηλικίας θα έχει τιμή ^{14}C ίση με 88,6 pmC (υποθέτοντας μια αρχική δραστηριότητα 100 pmC), ενώ το παλαιότερο νερό θα έχει τιμή ^{14}C 29,8 pmC (χρησιμοποιώντας την εξίσωση 1). Το μείγμα θα έχει συνεπώς δραστηριότητα ^{14}C 59,2 pmC. Η φαινόμενη ηλικία που προσδιορίστηκε στο μικτό δείγμα με αυτή την τιμή ^{14}C είναι 4.330 έτη, η οποία είναι μικρότερη από την πραγματική (υδραυλική) ηλικία του μείγματος.

Στην πραγματικότητα, η φαινόμενη ηλικία οποιουδήποτε μείγματος θα αντικατοπτρίζει με ακρίβεια τη μέση ηλικία του μικτού δείγματος για ιχνηθέτες των οποίων η συγκέντρωση είναι μια γραμμική συνάρτηση της ηλικίας (Σχήμα 46α). Αυτό μπορεί να συμβεί με τη συσσώρευση του ιχνηθέτη, όπως το ήλιο, εάν ο ρυθμός παραγωγής του είναι σταθερός στον χώρο. Το ίδιο μπορεί να ισχύει και για το SF_6 , του οποίου η ατμοσφαιρική συγκέντρωση έχει αυξηθεί από το ~1980 σχεδόν γραμμικά με τον χρόνο. Ωστόσο, για τους περισσότερους ιχνηθέτες, η φαινόμενη ηλικία ενός μικτού δείγματος είναι απίθανο να ισούται με τη μέση ηλικία του νερού στο μείγμα.



Σχήμα 46 - Σχηματική αναπαράσταση της επίπτωσης της ανάμειξης στις ηλικίες των υπόγειων νερών. Ας υποθέσουμε ότι το νερό ηλικίας t_1 έχει συγκέντρωση c_1 , το νερό ηλικίας t_2 έχει συγκέντρωση c_2 και ότι το νερό που έχει ηλικίες υπόγειων νερών t_1 και t_2 ($t_2 > t_1$) αναμειγνύεται σε ίσες αναλογίες. Εάν η συγκέντρωση ιχνηθέτη είναι μια γραμμική συνάρτηση της ηλικίας (a), τότε η συγκέντρωση του μείγματος ($\bar{c}$) θα δώσει σωστά τον μέσο χρόνο παραμονής του μείγματος. Ωστόσο, εάν η συγκέντρωση μειωθεί εκθετικά με την ηλικία (όπως στην περίπτωση ραδιενεργού ιχνηθέτη), τότε το μείγμα θα έχει μια φαινόμενη ηλικία, η οποία είναι περισσότερο επηρεασμένη από το μικρότερο ηλικίας συστατικό (b). (Να σημειωθεί ότι οι ηλικίες αυξάνονται από αριστερά προς τα δεξιά και στα δύο σχήματα) (Bethke & Johnson, 2002).

Το μέγεθος της επίδρασης της ανάμειξης στις μετροйμένες ηλικίες των υπόγειων νερών θα ποικίλει ανάλογα με την έκταση της ανάμειξής τους και μπορεί μερικές φορές να προσδιοριστεί με σύγκριση των ηλικιών που λαμβάνονται από διαφορετικούς ιχνηθέτες (Ενότητα 5.1). Καθώς η ανάμειξη υπόγειων νερών συχνά επηρεάζει τους ιχνηθέτες με διαφορετικό τρόπο, οι αποκλίσεις στις ηλικίες που δείχνουν διαφορετικοί ιχνηθέτες είναι ένας δείκτης της έκτασης της ανάμειξης. Η ανάμειξη υπόγειων νερών κατά τη δειγματοληψία μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τη συλλογή δειγμάτων υπόγειων νερών από γεωτρήσεις με σχετικά μικρές ζώνες άντλησης νερού (δηλ. μήκη φίλτρων). Σε πολλές περιπτώσεις, ωστόσο, τέτοια πιεζόμετρα δεν είναι διαθέσιμα και τα δείγματα συλλέγονται από δημοτικές, αρδευτικές γεωτρήσεις ή γεωτρήσεις σε ορυχεία, με πολύ μεγάλα μήκη φιλτροσωλήνων. Σε αυτές τις περιπτώσεις, αναμειγνύονται δείγματα από διάφορα υδροφόρα στρώματα κατά μήκος των φιλτροσωλήνων. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό λαμβάνοντας υπόψη τις ηλικίες του νερού που θα εισέρχονταν σε ένα μεγάλο φίλτρο στο Σχήμα 14. Σε έναν ομοιογενή ελεύθερο υδροφορέα, η έκταση της ανάμειξης που προκαλείται από γεωτρήσεις με μεγάλο μήκος φίλτρων μπορεί να εκτιμηθεί από τον λόγο του μήκους του φίλτρου προς την κατακόρυφη ταχύτητα του νερού, όπως φαίνεται στην εξίσωση 13.

$$t_{mix} = \frac{z_{well}\theta}{R} \quad (13)$$

όπου:

t_{mix} = έκταση της ανάμειξης (σε χρόνια) (T)

R = ρυθμός εμπλουτισμού του υδροφορέα (L/T)

θ = πορώδες (αδιάστατο μέγεθος)

z_{well} = μήκος των φίλτρων ή ζώνη εισροής νερού στη γεώτρηση (L).

Έτσι, για παράδειγμα, εάν το πορώδες του υδροφορέα είναι 0,4 και ο ρυθμός εμπλουτισμού είναι 100 mm/y, τότε ένας φιλτροσωλήνας γεώτρησης μήκους 2 m θα αναμειγνύει νερό σε ένα χρονικό εύρος περίπου 8 ετών. Επομένως, εάν ένα πηγάδι σωληνωθεί αμέσως κάτω από την επιφάνεια του νερού, το νερό στο πάνω μέρος του φιλτροσωλήνα θα έχει ηλικία μηδέν και το νερό στο κάτω μέρος του φιλτροσωλήνα θα έχει ηλικία 8 ετών. Αντίθετα, μία γεώτρηση με φιλτροσωλήνα μήκους 20 m θα αναμείξει νερό σε ηλικιακό εύρος 80 ετών, γεγονός που θα περιόριζε σοβαρά την ικανότητα προσδιορισμού των ηλικιών των υπόγειων νερών στα τελευταία 100 έτη.

4.1 Διάχυση και Διασπορά

Η **διάχυση** (diffusion) προκαλεί την εξάπλωση των διαλυμένων συστατικών με ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσής τους. Η διάχυση προκαλείται από την τυχαία κίνηση μορίων, γνωστή ως κίνηση Fickian (υπακούει στον νόμο του Fick, Σημείωση των Μεταφραστών, ΣτΜ), κατά την οποία το σύστημα επιδιώκει τη μέγιστη αταξία, έτσι ώστε η διαλυμένη ουσία, άρα και τα ισότοπα των στοιχείων, σε μια θέση να εξαπλωθούν για να μειώσουν αυτήν την «τάξη» (δηλ. κίνηση μορίων από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης, ΣτΜ). Το μέγεθος της διάχυσης σε πορώδη μέσα εκφράζεται ως συντελεστής D^* , σε μονάδες μήκους στο τετράγωνο στη μονάδα του χρόνου (π.χ. m^2/s) και εξαρτάται από τη φύση της διαλυμένης ουσίας (το μέγεθος είναι ένας σημαντικός παράγοντας) και τον χαρακτήρα του πορώδους μέσου (το πορώδες του, το μέγεθος και η πολυπλοκότητα (tortuosity) της ροής είναι παράγοντες που επηρεάζουν). Η **διασπορά** (dispersion) είναι μια διαδικασία που επίσης εξαπλώνει τα διαλυμένα συστατικά, αλλά αυτή η εξάπλωση προκαλείται από τις μεταβολές των ταχυτήτων σε ετερογενή υλικά. Εκφράζεται επίσης σε μονάδες μήκους στο τετράγωνο ανά μονάδα χρόνου και περιλαμβάνει τον συντελεστή διάχυσης. Η διάχυση και η διασπορά από κοινού συντελούν ώστε τα διαλυμένα συστατικά να εξαπλωθούν σε ένα υπόγειο υδατικό σύστημα.

Στην προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκε πώς επηρεάζονται οι ηλικίες ενός ιχνηθέτη από την ανάμειξη δειγμάτων νερού διαφορετικής ηλικίας. Τα συστήματα ροής υπόγειων νερών είναι συνήθως πολύπλοκα και ετερογενή, επομένως σπάνια τα δείγματα νερού έχουν διακριτές ηλικίες, επειδή η διασπορά προκαλεί ανάμειξη του νερού από διαφορετικές ζώνες άντλησης. Αυτό συνήθως σημαίνει ανάμειξη του υπόγειου νερού με νερό που είναι μικρότερης (ανώτερο τμήμα και/ή ανάντη) και ελαφρώς μεγαλύτερης ηλικίας (κατώτερο τμήμα ή/και κατόντη). Η επίδραση της διασποράς σε ιχνηθέτες που βασίζονται στις μέγιστες τιμές της περιόδου των θερμοπυρηνικών δοκιμών, όπως το 3H και το ^{36}Cl , είναι ότι οι συγκεντρώσεις σε δείγματα υπόγειων νερών τις δεκαετίες του 1950 και 1960 θα είναι πάντα χαμηλότερες

από τις μέγιστες συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν στις βροχοπτώσεις. Αν τα δείγματα συλλέγονται κατά μήκος μιας γραμμής ροής ή ως κατακόρυφα προφίλ, η θέση της υψηλότερης συγκέντρωσης στα υπόγεια νερά θα υποδηλώνει την περίοδο της υψηλότερης συγκέντρωσης στις βροχοπτώσεις. Επιπλέον, αν η επίδραση της διασποράς είναι μεγάλη, το σχήμα του προφίλ του ιχνηθέτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της ικανότητας διασποράς (dispersivity) των υλικών του υδροφορέα (Robertson & Cherry, 1989).

Για τους ιχνηθέτες των οποίων η συγκέντρωση μεταβάλλεται ομαλά με τον χρόνο, η επίδραση της διασποράς στις συγκεντρώσεις του ιχνηθέτη μπορεί να είναι μικρή, αλλά εξίσου σημαντική. Στην απλή περίπτωση μονοδιάστατης ροής σε ομοιογενή υδροφορέα, η διαμήκης διασπορά θα κάνει τις ηλικίες ^{14}C να φαίνονται μικρότερες από τις υδραυλικές ηλικίες, κυρίως όμως σε περιπτώσεις πολύ μεγάλων τιμών διασποράς και χαμηλών ταχυτήτων ροής. Για ταχύτητα νερού 1 m/y και ικανότητα διασποράς (dispersivity) 1000 m, η υδραυλική ηλικία θα υπερβεί την ηλικία του ιχνηθέτη λιγότερο από 5%, ωστόσο η διαφορά αυξάνεται στο 30% για ταχύτητες ροής 0,1 m/y με την ίδια ικανότητα διασποράς (Castro & Goblet, 2005). Για τους ιχνηθέτες ηλικιακών δεικτών (δείκτες συμβάντων), οι φαινόμενες ηλικίες του ιχνηθέτη μπορούν είτε να υπερεκτιμήσουν, είτε να υποεκτιμήσουν τις υδραυλικές ηλικίες, ανάλογα με το πώς μεταβάλλονται οι παραγόμενες τιμές στην ατμόσφαιρα με την πάροδο του χρόνου. Για τους CFCs, ταχύτητα ροής 1 m/y και ικανότητα διασποράς 2 m οδηγεί σε ηλικίες ιχνηθέτη που διαφέρουν από τις υδραυλικές ηλικίες έως και 10% για υπόγειο νερό με εκτιμώμενη περίοδο εμπλουτισμού μεταξύ των αρχών της δεκαετίας του 1970 και των αρχών του 1990, αλλά η απόκλιση είναι μεγαλύτερη (έως και 30%) για υπόγειο νερό με εκτιμώμενη περίοδο εμπλουτισμού στις αρχές της δεκαετίας του 1950. Παρόμοιες αποκλίσεις ηλικίας προκύπτουν για το ^{85}Kr , αλλά τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα στα υπόγεια νερά που εμπλουτίστηκαν πριν από τα μέσα της δεκαετίας του 1960 (Ekwurzel et al., 1994). Ο λόγος $^3\text{H}/^3\text{He}$ αντιπροσωπεύει μια ειδική περίπτωση, επειδή η ηλικία των υπόγειων νερών υπολογίζεται από την αναλογία δύο ιχνηθετών και αυτοί οι ιχνηθέτες μπορούν να μεταφερθούν με διαφορετικούς ρυθμούς. Τα σφάλματα στον υπολογισμό της ηλικίας που σχετίζονται με τον λόγο $^3\text{H}/^3\text{He}$ μπορεί να είναι μεγάλα για τα υπόγεια νερά που έχουν εμπλουτισθεί πριν από τη δεκαετία του 1970, καθώς οι βαθμίδες μεταβολής των συγκεντρώσεών τους είναι μεγαλύτερες για τα υπόγεια νερά που εμπλουτίζονται αμέσως πριν και μετά την περίοδο των θερμοπυρηνικών δοκιμών (bomb peak) (Schlosser et al., 1989).

Ο προσδιορισμός του βαθμού ανάμειξης, λόγω διασποράς σε ομοιόμορφα και ομοιογενή πεδία ροής, μπορεί δυνητικά να υποεκτιμήσει την έκταση της ανάμειξης σε πραγματικά υδροφόρα συστήματα. Η επίδραση της ανάμειξης σε ετερογενείς υδροφορείς στις συγκεντρώσεις των CFCs και κατ' επέκταση στις ηλικίες του νερού,

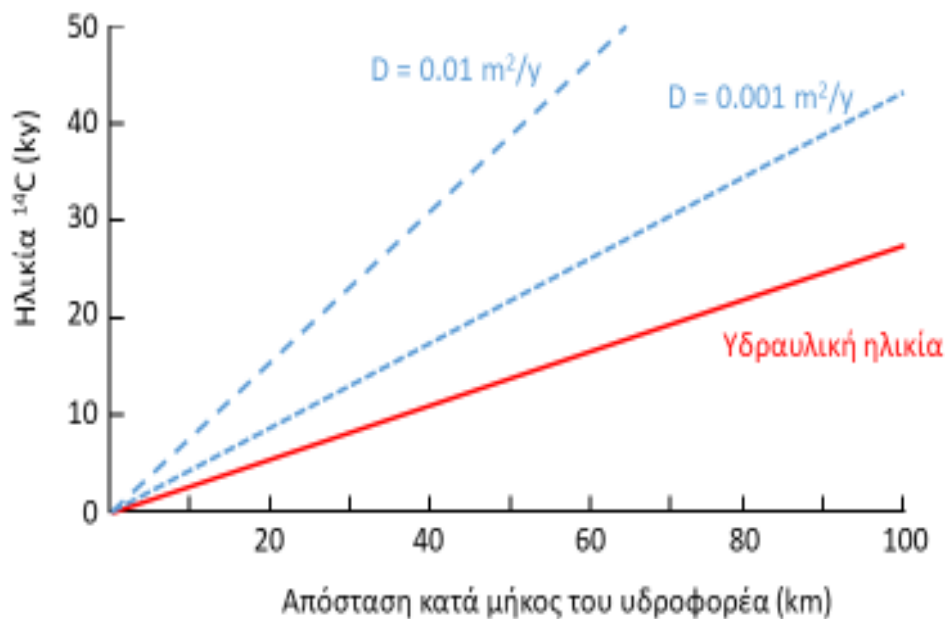
εξετάστηκε από τους Weissmann et al. (2002), οι οποίοι προσομοίωσαν τη μεταφορά της διαλυμένης ουσίας σε ένα μικρό υδροφόρο σύστημα που αποτελείται από πέντε επάλληλα στρώματα με τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας που διαφέρουν μεταξύ τους κατά τουλάχιστον πέντε τάξεις μεγέθους. Σύμφωνα με το μοντέλο, οι διαδρομές των υπόγειων νερών που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις με φιλτροσωλήνες μήκους 1,5 m ήταν πολύ διαφορετικές και είχαν ως αποτέλεσμα ένα σχετικά μεγάλο φάσμα κατανομής ηλικιών. Οι φαινόμενες ηλικίες των CFC-11 και CFC-12 αυτών των μειγμάτων θα είχαν υποεκτιμήσει τις μέσες υδραυλικές ηλικίες κατά περίπου δύο φορές. Το εύρος απόκλισης από τη μέση ηλικία, εξαιτίας της ανάμειξης, εξαρτάται από τον βαθμό ετερογένειας του υδροφορέα, τον χρόνο και την αρχική τιμή του ιχνηθέτη, καθώς και τον συντελεστή διάχυσης του ιχνηθέτη (McCallum et al., 2014). Έτσι, το αποτέλεσμα μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται. Δεν είναι ακόμη σαφές πόσο σημαντική μπορεί να είναι αυτή η επίδραση σε διαφορετικούς υδροφορείς. Ωστόσο, παρόμοιες φαινόμενες ηλικίες έχουν προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας ιχνηθέτες με πολύ διαφορετικές καμπύλες ατμοσφαιρικής εισόδου (π.χ., CFC-12 και $^3\text{H}/^3\text{He}$) σε ορισμένα συστήματα υδροφορέων (π.χ., Ekwurzel et al., 1994), υποδηλώνοντας ότι αυτό το πρόβλημα θα πρέπει να εξετάζεται για κάθε υδροφορέα ξεχωριστά.

4.2 Υδραυλική ανταλλαγή με ημιπερατά στρώματα λόγω διάχυσης

Τα γεωλογικά συστήματα είναι συχνά μια σειρά από επάλληλα στρώματα υψηλής (υδροφόρα, aquifers) και χαμηλής (ημιπερατά, aquitards) υδραυλικής αγωγιμότητας. Σε τέτοια συστήματα, τα υπόγεια νερά ρέουν κυρίως οριζόντια κατά μήκος των υδροφόρων στρωμάτων με κάποια κατακόρυφη διαρροή από υπερκείμενα και υποκείμενα ημιπερατά στρώματα. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η διαρροή μέσω των ημιπερατών στρωμάτων μπορεί να επηρεάσει τις συγκεντρώσεις των ιχνηθετών στους υδροφορείς (π.χ., Love et al., 1993). Ακόμη και όταν η διαρροή είναι υδραυλικά αμελητέα, η υδραυλική επικοινωνία μεταξύ υδροφόρων και ημιπερατών στρωμάτων λόγω διάχυσης μπορεί να επηρεάσει τις συγκεντρώσεις του ιχνηθέτη. Το νερό στα ημιπερατά στρώματα είναι συχνά παλαιότερο από το νερό στα υδροφόρα στρώματα και δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις των περισσότερων ιχνηθετών μειώνονται με την ηλικία, οι συγκεντρώσεις στο ημιπερατό στρώμα είναι πιθανό να είναι χαμηλότερες από αυτές του υδροφορέα. Η υδραυλική επικοινωνία μεταξύ του υδροφορέα και του ημιπερατού στρώματος θα προκαλέσει συνεπώς μείωση της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη στον υδροφορέα και, ως εκ τούτου, θα οδηγήσει σε ηλικίες στον υδροφορέα που θα είναι φαινομενικά μεγαλύτερες από αυτές του πραγματικά μεταφερόμενου νερού. Μια μελέτη σε έναν υδροφορέα πάχους 20 m, εγκλωβισμένο ανάμεσα σε ημιπερατά στρώματα, έδειξε ότι η φαινόμενη ηλικία των υπόγειων νερών στον υδροφορέα που υπολογίζεται με ^{14}C θα ξεπερνούσε την υδραυλική ηλικία κατά

50% έως 180% για συντελεστές διάχυσης των ημιπερατών μεταξύ 10^{-2} και 10^{-3} m²/έτος, αλλά το αποτέλεσμα θα ήταν μικρότερο από 20% για υδροφορέα πάχους 200 m (Sudicky & Frind, 1981, Σχήμα 47).

Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι οι συντελεστές διάχυσης μπορούν να εκφραστούν με δύο διαφορετικούς τρόπους. Οι παραπάνω υπολογισμοί χρησιμοποιούν τον τύπο $D = D_0 \cdot \theta$, όπου D_0 είναι ο συντελεστής διάχυσης του ελεύθερου διαλύματος, θ είναι το πορώδες και τ είναι η πολυπλοκότητα της ροής (tortuosity). Ορισμένες όμως εργασίες χρησιμοποιούν τον όρο συντελεστής διάχυσης για να αναφερθούν απλά στο $D_0 \cdot \tau$, και έτσι ο συντελεστής διάχυσης δεν περιλαμβάνει το πορώδες. Για ραδιενεργούς ιχνηθέτες, όπως ο άνθρακας-14 (¹⁴C), υπάρχουν απλές προσεγγίσεις για τη διόρθωση αυτής της επίδρασης (Sudicky & Frind, 1981; Sanford, 1997).



Σχήμα 47 - Η επίδραση της διάχυσης ενός ημιπερατού στρώματος στις φαινόμενες ηλικίες ¹⁴C ενός υδροφορέα πάχους 20 m που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ημιπερατά στρώματα. Οι φαινόμενες ηλικίες ¹⁴C είναι μεγαλύτερες από τις υδραυλικές ηλικίες κατά 58% για έναν συντελεστή διάχυσης του ημιπερατού στρώματος $D = 0,001$ m²/y και κατά 180% για $D = 0,01$ m²/y. Το μοντέλο υποθέτει επίσης πορώδες υδροφορέα 0,35, πορώδες ημιπερατού στρώματος 0,5 και αμελητέα ικανότητα διασποράς. Παρόλο που το μοντέλο υποθέτει ταχύτητα υπόγειων νερών 3,65 m/y, η σχετική διαφορά μεταξύ της φαινόμενης ηλικίας ¹⁴C και της υδραυλικής ηλικίας είναι σχετικά ανεπαίσθητη στην ταχύτητα των υπόγειων νερών και καθορίζεται κυρίως από τον συντελεστή διάχυσης του ημιπερατού, το πάχος του υδροφορέα και τον λόγο μεταξύ πορώδους του υδροφορέα και του ημιπερατού στρώματος. Τροποποιήθηκε από τους Sudicky & Frind (1981).

Η ανταλλαγή μεταξύ υδροφορέων και ημιπερατών στρωμάτων, λόγω διάχυσης, θα έχει μικρότερη επίδραση στους ιχνηθέτες ηλικιακών δεικτών, (όπως: CFC, SF₆ και ³H), επειδή η έκταση της διάχυσης του ιχνηθέτη κατά το χρονικό διάστημα που υπήρχε ο ιχνηθέτης στα υπόγεια νερά είναι πιθανά σχετικά μικρή.

Η απόσταση στην οποία θα γίνει διάχυση μπορεί να προσεγγιστεί με βάση την παρακάτω εξίσωση 14.

$$x = \sqrt{4Dt} \quad (14)$$

όπου:

x = απόσταση (L)

D = συντελεστής διάχυσης του ιχνηθέτη (L²/T)

t = χρόνος (T)

Θεωρώντας $D = 10^{-2}$ έως 10^{-3} m²/y και $t = 70$ έτη, προκύπτει $x = 0,5 - 1,7$ m. Επομένως, η ανταλλαγή μεταξύ υδροφόρων και ημιπερατών στρωμάτων, λόγω διάχυσης, είναι πιθανό να είναι σημαντική για αυτούς τους ιχνηθέτες μόνο εάν το πάχος του υδροφόρου στρώματος είναι πολύ μικρότερο από 10 m.

Το ήλιο (He) διαφέρει από τους περισσότερους άλλους ιχνηθέτες, στο ότι η συγκέντρωσή του αυξάνεται με την ηλικία. Έτσι, η ανταλλαγή νερού με ημιπερατά στρώματα αυξάνει συνήθως τη συγκέντρωση He στον υδροφορέα, αν και αυτό εξακολουθεί να προκαλεί μια φαινομενική αύξηση της ηλικίας (όπως και με άλλους ιχνηθέτες). Καθώς οι συγκεντρώσεις του ηλίου αυξάνονται γραμμικά με τον χρόνο, οι συγκεντρώσεις μέσα σε παχιά ημιπερατά στρώματα μπορεί να είναι πολύ υψηλές και έτσι η διάχυση του ηλίου από τα ημιπερατά στρώματα μπορεί να αλλοιώσει τις ηλικίες των υπό πίεση υπόγειων υδροφορέων.

Υπήρξαν αρκετές μελέτες στις οποίες συλλέχθηκαν δείγματα από καρότα γεωτρήσεων που διαπερνούν ημιπερατά στρώματα για την εκτίμηση των ρυθμών διαρροής νερού προς τον υπόγειο υδροφορέα με βάση τις τιμές των ισότοπων (π.χ., Hendry et al., 2004; Mazurek et al., 2011). Αυτές οι μελέτες κάνουν διάκριση μεταξύ της μεταφοράς νερού λόγω διάχυσης (diffusion) και μεταγωγής (advection) μέσω ημιπερατών στρωμάτων και ως εκ τούτου μας επιτρέπουν να ποσοτικοποιήσουμε καλύτερα την επίδραση της υδραυλικής επικοινωνίας μεταξύ υδροφόρου και ημιπερατού στρώματος με βάση τις συγκεντρώσεις των περιβαλλοντικών ιχνηθετών.

5 Πρακτικές Θεωρήσεις

5.1 Συμπεριφορά μη συντηρητικών ιχνηθετών

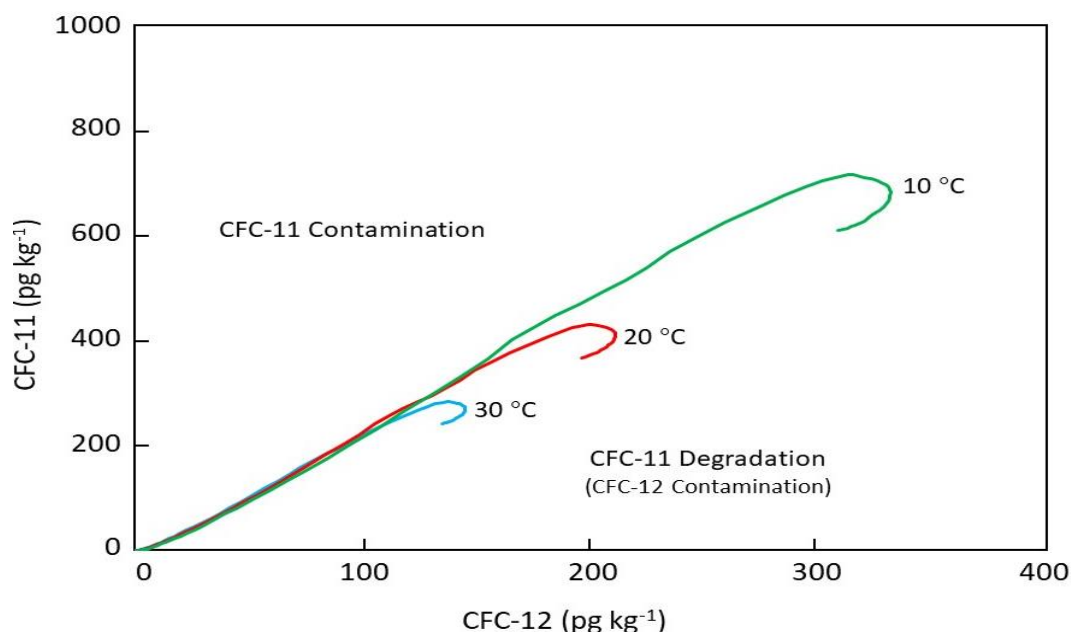
Η χρονολόγηση του υπόγειου νερού χρησιμοποιώντας περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες γίνεται με την προϋπόθεση ότι οι ιχνηθέτες αυτοί δεν παράγονται ούτε διασπώνται στο υπέδαφος με διαδικασίες πέρα από εκείνες της ραδιενεργού διάσπασης. Αυτό όμως δεν συμβαίνει πάντα. Οι τιμές του άνθρακα-14 μπορούν να αλλοιωθούν εξαιτίας χημικών αντιδράσεων με γεωλογικά υλικά που περιέχουν ορυκτό ή οργανικό άνθρακα. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να εντοπιστούν και να γίνει μια διόρθωση χρησιμοποιώντας γεωχημική προσομοίωση (μοντελοποίηση). Πολλοί ερευνητές έχουν δείξει ότι το CFC-11 υπόκειται σε μικροβιακή αποδόμηση σε αναερόβια περιβάλλοντα. Αυτό θα οδηγήσει σε ηλικίες CFC-11 που είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις πραγματικές ηλικίες των υπόγειων νερών. Υπάρχουν κάποιες ενδείξεις για απορρόφηση του CFC-113 (η απορρόφηση καθυστερεί τη μετανάστευση επειδή ένα διαλυμένο συστατικό είναι είτε προσωρινά, είτε μόνιμα συνδεδεμένο με στερεά), ιδιαίτερα σε υδροφορείς με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα και αυτό οδηγεί επίσης σε φαινόμενες ηλικίες μεγαλύτερες από τις πραγματικές ηλικίες του νερού. Αντίθετα, το CFC-12 φαίνεται να συμπεριφέρεται συντηρητικά στα περισσότερα υπόγεια υδατικά συστήματα.

Κάποιοι ιχνηθέτες μπορούν επίσης να παραχθούν σε υπόγεια υδατικά συστήματα. Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί ότι το SF₆ παράγεται σε ορισμένα υπόγεια νερά, ιδιαίτερα σε πυριγενή πετρώματα. Επίσης, μπορεί να συμβεί παραγωγή ³⁶Cl στο υπέδαφος. Αυτό όμως δεν επηρεάζει τη χρήση αυτού του ισότοπου ως δείκτη πρόσφατου εμπλουτισμού, επειδή οι συγκεντρώσεις του ³⁶Cl στις βροχοπτώσεις ήταν πολύ υψηλές κατά τη δεκαετία του 1960, αλλά μπορεί να επηρεάσει τα υπόγεια νερά που χρονολογούνται σε χρονική κλίμακα εκατοντάδων χιλιάδων έως εκατομμυρίων ετών. Τα ισότοπα ³He και ⁴He μπορούν να προέλθουν από άλλες πηγές, συμπεριλαμβανομένης της περίσσειας αέρα. Η περίσσεια αέρα μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αυξημένες συγκεντρώσεις SF₆ στα υπόγεια νερά και αυτό πρέπει να υπολογιστεί σωστά για να γίνει ακριβής προσδιορισμός της ηλικίας. Μερικές φορές απαιτούνται διορθώσεις για την περίσσεια αέρα για τα CFC-11, CFC-12 και CFC-113. Όλα τα διαλυμένα αέρια μπορούν να ρυπανθούν κατά τη διάτρηση και την ανάπτυξη γεωτρήσεων χρησιμοποιώντας πεπιεσμένο αέρα. Αυτό είναι πιο έντονο σε περιβάλλοντα χαμηλής περατότητας και εκεί όπου η δειγματοληψία λαμβάνει χώρα λίγο μετά την εγκατάσταση της γεώτρησης, ιδίως για τα αέρια χαμηλής διαλυτότητας (π.χ. SF₆).

Φαινομενικά αυξημένες συγκεντρώσεις ιχνηθέτη μπορεί να παρατηρηθούν σε ρυπασμένα περιβάλλοντα κάτι που αποκλείει τη χρήση τέτοιων ιχνηθετών ως

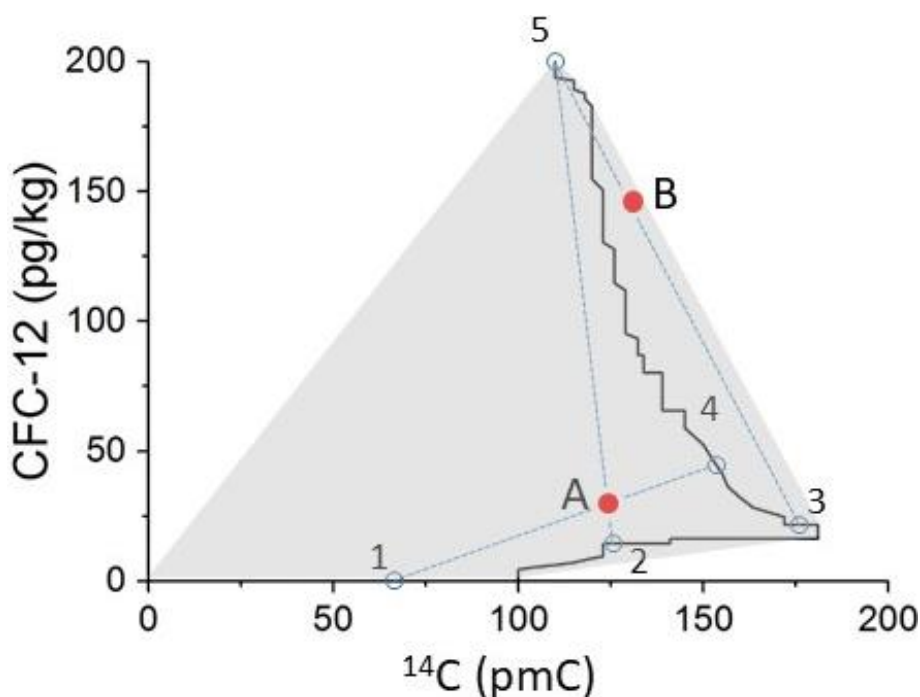
εργαλείων χρονολόγησης υπόγειων νερών. Αυξημένες συγκεντρώσεις CFC καταγράφονται συχνά στα υπόγεια νερά σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, ενώ η ρύπανση των υπόγειων νερών μπορεί να συμβεί και για άλλους ιχνηθέτες προερχόμενους από βιομηχανικές πηγές, όπως το SF₆. Μερικοί από τους ραδιενεργούς ιχνηθέτες (π.χ. ¹⁴C, ³H, ⁸⁵Kr) μπορεί να έχουν ρυπανθεί σε θέσεις με ιστορικό πυρηνικών δραστηριοτήτων.

Όταν μετρούνται περισσότεροι από ένας ιχνηθέτες, είναι συχνά χρήσιμο να σχεδιασθούν διαγράμματα που συγκρίνουν τη σχέση της συγκέντρωσης των διαφορετικών ιχνηθετών κατά την απόθεσή τους μέσω της ατμόσφαιρας με τις μετρημένες συγκεντρώσεις στο υπόγειο νερό (Σχήμα 48). Επειδή οι διαφορετικοί ιχνηθέτες επηρεάζονται από τις παραπάνω διαδικασίες σε διαφορετικό βαθμό, είναι συχνά δυνατό να προσδιοριστεί η μη συντηρητική συμπεριφορά τους συγκρίνοντας συγκεντρώσεις ή φαινόμενες ηλικίες που λαμβάνονται από διαφορετικούς ιχνηθέτες. Έτσι, π.χ. η αποδόμηση του CFC-11 μπορεί να γίνει αντιληπτή από τις ηλικίες CFC-11 που είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις ηλικίες που έχουν ληφθεί με άλλους ιχνηθέτες, όπως CFC-12 ή SF₆, για παράδειγμα. Η ρύπανση ενός ή περισσότερων από τα CFCs, μπορεί ομοίως να αναγνωρισθεί από τις αποκλίσεις των ηλικιών.



Σχήμα 48 - Διάγραμμα που δείχνει τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις CFC-11 και CFC-12 σε υπόγεια νερά, με τις οποίες μπορούν να συγκριθούν δεδομένα πεδίου. Οι συμπαγείς γραμμές απεικονίζουν τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των ιχνηθετών για βροχοπτώσεις σε ισορροπία με συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών αερίων μεταξύ 1950 και 2018, σε θερμοκρασίες εμπλουτισμού μεταξύ 10 και 30 °C. Οι συγκεντρώσεις αυτών των ιχνηθετών στην ατμόσφαιρα (και ως εκ τούτου στον εμπλουτισμό των υπόγειων νερών) αυξήθηκαν μέχρι τα μέσα έως τα τέλη της δεκαετίας του 1990, αλλά από τότε μειώθηκαν κατά 5 – 15%. Αυτή η πρόσφατη μείωση της συγκέντρωσης προκαλεί τα εμφανή «άγκιστρα» στο τέλος κάθε γραμμής. Δείγματα που πέφτουν σημαντικά κάτω από αυτές τις γραμμές ισορροπίας πιθανώς υποδηλώνουν υποβάθμιση του CFC-11, αν και δεν μπορεί να αποκλειστεί η ρύπανση του CFC-12. Δείγματα που βρίσκονται πάνω από τις γραμμές πιθανότατα υποδηλώνουν ρύπανση από CFC-11 (Cook, 2020).

Η ανάμειξη υπόγειων νερών μπορεί επίσης να ανιχνευθεί με διαγράμματα σύγκρισης ιχνηθετών. Η συμπαγής μαύρη γραμμή στο Σχήμα 49 απεικονίζει τη σχέση μεταξύ της συγκεντρώσεως CFC-12 και του ^{14}C που πρέπει να παρατηρηθεί στα υπόγεια νερά εάν αυτοί οι ιχνηθέτες είναι συντηρητικοί και δεν υπάρχει σημαντική ανάμειξη στον υδροφορέα. Να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει μια μοναδική σχέση μεταξύ της συγκεντρώσεως CFC-12 και της δραστηριότητας ^{14}C , επειδή οι συγκεντρώσεις αυτών των ιχνηθετών αυξήθηκαν και μειώθηκαν με την πάροδο του χρόνου (Σχήμα 6). Η σκιασμένη περιοχή υποδηλώνει πιθανές συγκεντρώσεις που μπορεί να προκύψουν εάν και οι δύο ιχνηθέτες είναι συντηρητικοί, αλλά λαμβάνουν χώρα διαδικασίες ανάμειξης είτε μέσα στον ίδιο τον υδροφορέα, είτε κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, με τους κόκκινους κύκλους να υποδηλώνουν τις δύο περιπτώσεις ανάμειξης, όπως εξηγείται στη λεζάντα του Σχήματος 49. Δείγματα νερού με συγκεντρώσεις έξω από τη σκιασμένη περιοχή δεν μπορεί να προκύψουν μόνο με ανάμειξη και συνεπάγεται μη συντηρητική συμπεριφορά τουλάχιστον ενός από τους ιχνηθέτες ή/και ρύπανση.



Σχήμα 49 - Παράδειγμα διαγράμματος ανάμειξης μεταξύ CFC-12 και ^{14}C . Η συμπαγής μαύρη γραμμή απεικονίζει τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των ιχνηθετών για βροχοπτώσεις στην Αυστραλία σε ισορροπία με συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών αερίων για την περίοδο μεταξύ 1950 και 2014, σε θερμοκρασία 24°C . Αυτή θεωρείται ότι είναι η συγκεντρώση του εμπλουτισμού για την περίοδο αυτή. Πριν από το 1950, ο εμπλουτισμός θα είχε μηδενικό CFC-12, και έτσι η γραμμή θα επεκτείνονταν κατά μήκος του άξονα X στην αρχή. Συνεπώς, τα σημεία 1 έως 5 αντιπροσωπεύουν νερό με προοδευτικά νεότερες ηλικίες (το 5 είναι το νεότερο). Δύο διακεκομμένες γραμμές ανάμειξης μπορούν να σχεδιαστούν για να συνδέσουν οποιαδήποτε δύο σημεία στη συμπαγή μαύρη γραμμή. Τα μικτά δείγματα μπορούν στη συνέχεια να εμφανιστούν οπουδήποτε σε αυτές τις γραμμές, με τη θέση στη γραμμή να εξαρτάται από την αναλογία ανάμειξης. Για παράδειγμα, το δείγμα A θα μπορούσε να παραχθεί με ανάμειξη μεταξύ των τελικών μελών στο σημείο 2 και στο σημείο 5 (με μεγαλύτερη

αναλογία από το τελικό μέλος στο σημείο 2). Εναλλακτικά, θα μπορούσε να παραχθεί με ανάμειξη μεταξύ των τελικών μελών στο σημείο 1 και στο σημείο 4. Ωστόσο, είναι δυνατοί και πολλοί άλλοι συνδυασμοί ανάμειξης. Το δείγμα B θα μπορούσε να παραχθεί με ανάμειξη μεταξύ των σημείων 3 και 5. Η σκιασμένη περιοχή υποδηλώνει όλες τις πιθανές συγκεντρώσεις που θα μπορούσαν να προκύψουν λόγω ανάμειξης νερού διαφορετικών ηλικιών. Δείγματα υπόγειων νερών που βρίσκονται έξω από αυτό το περίγραμμα ανάμειξης υποδηλώνουν ότι άλλες διαδικασίες εκτός από την ανάμειξη έχουν επηρεάσει είτε τις ηλικίες ^{14}C , είτε του CFC-12. Αυτό θα μπορούσε να περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις που επηρεάζουν το ^{14}C ή αποδόμηση ή ρύπανση του CFC-12 (Cook, 2020).

5.2 Σχεδιασμός ερευνών πεδίου

Πολλοί παράγοντες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον σχεδιασμό μιας επιτόπιας έρευνας που περιλαμβάνει περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες. Για τη χρονολόγηση υπόγειων νερών, γίνεται συχνά επιλογή ιχνηθετών και αυτοί που επιλέγονται θα εξαρτηθούν από την απαιτούμενη ακρίβεια των αναλύσεων, τις συνθήκες της τοποθεσίας και τον προϋπολογισμό του έργου. Μια σύνοψη των πλεονεκτημάτων και των περιορισμών των διαφορετικών ιχνηθετών παρουσιάζεται στον Πίνακα 3. Οι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την επιλογή ενός ιχνηθέτη περιλαμβάνουν:

5.2.1 Διαθεσιμότητα πιεζομέτρων

Πρέπει να λαμβάνονται δείγματα υπόγειων νερών από υπάρχουσες γεωτρήσεις ή θα πρέπει να τοποθετούνται πιεζόμετρα ειδικά για τη συγκεκριμένη έρευνα; Το μήκος των φιλτροσωλήνων των υφιστάμενων γεωτρήσεων θα επηρεάσει την ακρίβεια της χρονολόγησης που μπορεί να επιτευχθεί από ιχνηθέτες με διαφορετικούς χρόνους παραμονής και επομένως μπορεί να επηρεάσει την επιλογή του ιχνηθέτη. Εάν πρόκειται να εγκατασταθούν συγκεκριμένα πιεζόμετρα, τότε το μήκος των φίλτρων θα πρέπει να τέτοιο ώστε να καλύπτει την ανάγκη για δειγματοληψία ενός συγκεκριμένου τμήματος του υδροφορέα, αλλά και την ανάγκη για επαρκή απόδοση της γεώτρησης για καθαρισμό και δειγματοληψία. Η διάμετρος του πιεζομέτρου μπορεί να καθορισθεί με βάση την ικανότητα της αντλίας και τις ελάχιστες απαιτήσεις για γεωφυσική έρευνα ή τον εξοπλισμό της δειγματοληψίας. Για τις μεθόδους διάτρησης θα πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη η ανάγκη αποφυγής της εισαγωγής αέρα στον υπόγειο υδροφορέα.

5.2.2 Η αναμενόμενη ηλικία των υπόγειων νερών και η απαιτούμενη ακρίβεια

Αν και ο σκοπός της μέτρησης των περιβαλλοντικών ιχνηθετών είναι συνήθως η εκτίμηση της ηλικίας των υπόγειων νερών, μερικές φορές είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε προσεγγιστικά την ακριβή ηλικία, ώστε να μπορούν να επιλεγούν οι καταλληλότεροι ιχνηθέτες για την έρευνα. Οι πληροφορίες που σχετίζονται με την επιλογή ιχνηθετών παρέχονται στο Σχήμα 2 και στον Πίνακα 3. Η αναμενόμενη ηλικία και η απαιτούμενη ακρίβεια των μετρήσεων της ηλικίας των υπόγειων νερών θα επηρεάσουν την επιλογή των ιχνηθετών. Οι ιχνηθέτες ηλικιακών δεικτών (δείκτες

συμβάντων) με μονότονα αυξανόμενες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις μπορούν να παρέχουν μοναδικά ηλικίες υπόγειων νερών σε όλο το εύρος ηλικιών του ιχνηθέτη. Η ευαισθησία των διαφορετικών ιχνηθετών για την εκτίμηση της ηλικίας των υπόγειων νερών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφή της συνάρτησης εισόδου τους και την ακρίβεια μέτρησης. Το ραδόνιο είναι ο πιο αξιόπιστος ιχνηθέτης για ηλικίες διάρκειας ημερών έως εβδομάδων. Ο λόγος $^3\text{H}/^3\text{He}$ για ηλικίες μηνών έως λίγων ετών. Οι ιχνηθέτες SF_6 , ^{85}Kr , $^3\text{H}/^3\text{He}$ έχουν καλή ακρίβεια για ηλικίες από λίγα χρόνια έως περίπου 20 χρόνια. Οι SF_6 , ^{85}Kr , $^3\text{H}/^3\text{He}$ και CFCs έχουν καλή ακρίβεια για ηλικίες περίπου 20 - 40 ετών, και οι CFCs, SF_6 και ^{85}Kr έχουν καλή ακρίβεια για ηλικίες περίπου 40 - 60 ετών (Σχήμα 6). Λιγότεροι ιχνηθέτες είναι διαθέσιμοι για τη χρονολόγηση παλαιότερων υπόγειων νερών.

5.2.3 Τοπική Γεωλογία και Γεωχημικό Περιβάλλον

Η χρήση περιβαλλοντικών ιχνηθετών για την εκτίμηση της ροής υπόγειου νερού συνήθως βασίζεται στη συντηρητική συμπεριφορά του ιχνηθέτη και αυτό μπορεί να επηρεαστεί από το γεωλογικό και γεωχημικό περιβάλλον. Το CFC-11 είναι πιθανό να αποδομηθεί σε υπόγεια νερά με χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και όλοι οι CFCs μπορούν να αποδομηθούν σε εξαιρετικά ανοξικά υπόγεια νερά (Hinsby et al., 2007). Τα CFCs μπορούν επίσης να απορροφηθούν σε υλικά υδροφορέων με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (Choung & Allen King, 2010), και έτσι άλλοι ιχνηθέτες ενδείκνυται για τα περιβάλλοντα αυτά. Η υπεδάφια παραγωγή SF_6 έχει αναφερθεί σε ορισμένους υδροφορείς, ιδιαίτερα σε γρανίτες και πετρώματα που περιέχουν φθόριο (Chambers et al., 2019). Η ερμηνεία του ^{14}C είναι πιο δύσκολη σε ανθρακικούς υδροφορείς, λόγω χημικών αντιδράσεων που μπορούν να τροποποιήσουν τη δραστηριότητα του ^{14}C στον ολικό διαλυμένο ανόργανο άνθρακα (TDIC), αν και υπάρχουν λίγοι εναλλακτικοί ιχνηθέτες στο χρονικό εύρος που αντιπροσωπεύεται από το ^{14}C (Σχήμα 2).

5.2.4 Απαιτήσεις δειγματοληψίας και αναλυτικές εγκαταστάσεις

Ορισμένοι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες είναι εύκολοι στη δειγματοληψία, ενώ άλλοι απαιτούν περισσότερη προσοχή ή/και εξειδικευμένο εξοπλισμό δειγματοληψίας. Για άλλους (π.χ. ραδόνιο), ο μικρός χρόνος ημιζωής επιβάλλει ότι τα δείγματα πρέπει να αναλυθούν στο εργαστήριο εντός σύντομου χρονικού διαστήματος (συνήθως μερικών ημερών) μετά τη συλλογή τους. Αυτό απαιτεί προσεκτικό σχεδιασμό. Αν και οι περισσότεροι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες απαιτούν μόνο συλλογή σχετικά μικρών όγκων δείγματος (< 1 λίτρο), αυτό μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με την αναλυτική μέθοδο και ορισμένοι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες απαιτούν πολύ μεγαλύτερους όγκους δείγματος (π.χ. ^{39}Ar , ^{81}Kr). Σε ορισμένους υδροφορείς, τα πιεζόμετρα δεν θα αποδώσουν αρκετό νερό για αυτές τις αναλύσεις. Όπου απαιτείται

εξειδικευμένος εξοπλισμός δειγματοληψίας, μπορεί συνήθως να ληφθεί από το εργαστήριο όπου πρόκειται να γίνουν οι αναλύσεις.

Για τη χρονολόγηση των υπόγειων νερών, το αναλυτικό κόστος είναι παρόμοιο για τους περισσότερους ιχνηθέτες (περίπου 300-400 \$ ΗΠΑ ανά δείγμα το 2020). Εξαίρεση αποτελούν το ^{36}Cl και τα ισότοπα ευγενών αερίων (^{39}Ar , ^{81}Kr , ^{85}Kr), τα οποία είναι πιο δαπανηρά, εν μέρει λόγω της σπανιότητας των αναλυτικών οργάνων. Ωστόσο, αυτοί οι ιχνηθέτες προσφέρουν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλους ιχνηθέτες, καθώς τα ευγενή αέρια δεν αντιδρούν σε όλα τα περιβάλλοντα και το ^{36}Cl και το ^{81}Kr είναι οι μόνοι διαθέσιμοι ιχνηθέτες για ηλικίες άνω των 50.000 ετών. Το ^{222}Rn είναι φθηνότερο από τους άλλους ιχνηθέτες ηλικίας (50-150 \$), αλλά παρέχει μόνο ηλικίες για υπόγεια νερά ηλικίας μικρότερης από μερικές εβδομάδες. Αυτό περιορίζει την εφαρμογή του στα περισσότερα περιβάλλοντα. Διατίθενται φορητές αναλυτικές συσκευές πεδίου για ^{222}Rn , ^2H , ^{18}O και για μερικά από τα ευγενή αέρια.

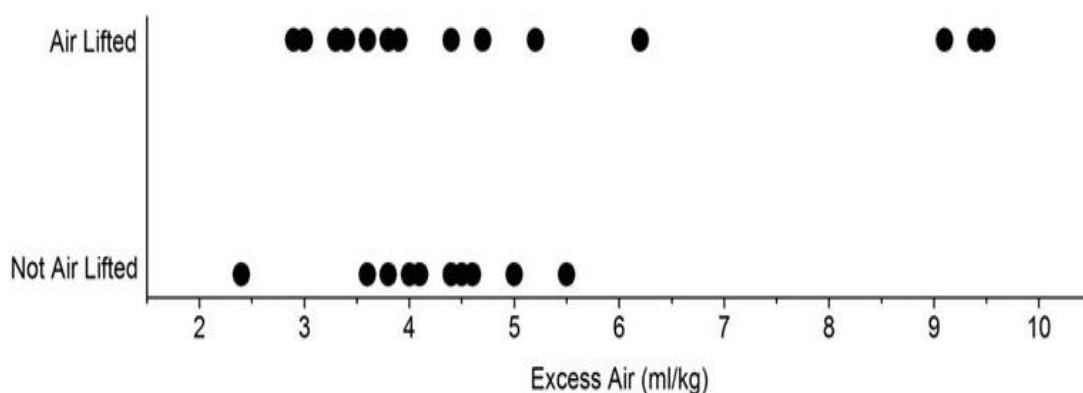
5.2.5 Απαραίτητες συμπληρωματικές πληροφορίες

Η ερμηνεία ορισμένων ιχνηθετών ενισχύεται από τη διαθεσιμότητα ορισμένων συμπληρωματικών πληροφοριών. Για παράδειγμα, τα διαλυμένα αέρια όπως, τα CFCs και το SF_6 απαιτούν πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία εμπλουτισμού, την ποσότητα περίσσειας αέρα και την αλατότητα, για τον υπολογισμό της διαλυτότητας του ιχνηθέτη στο νερό. Η θερμοκρασία και η περίσσεια αέρα μπορούν να προσδιορισθούν με ταυτόχρονες μετρήσεις N_2 και Ar , ή ακριβέστερα, με μετρήσεις άλλων ευγενών αερίων. Για ιχνηθέτες σχετικά υψηλής διαλυτότητας, όπως οι CFCs, η θερμοκρασία εμπλουτισμού μπορεί μερικές φορές να εκτιμηθεί από δεδομένα θερμοκρασίας αέρα, αν και πιο ακριβείς ηλικίες μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας δεδομένα ευγενών αερίων. Αυτές οι πληροφορίες δεν χρειάζονται για τα ^{81}Kr , ^{85}Kr ή ^{39}Ar , επειδή η ηλικία τους βασίζεται σε αναλογίες ισοτόπων και όχι σε χημική δραστηριότητα. Τοπικές μετρήσεις για τα επίπεδα των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων ^{85}Kr και ^3H μπορούν να βελτιώσουν την ακρίβεια αυτών των μεθόδων. Συμπληρωματικές μελέτες των ^2H και ^{18}O μπορούν να γίνουν, ιδιαίτερα εάν η τοποθεσία δειγματοληψίας είναι απομακρυσμένη σε σχέση με τον υπάρχοντα σταθμό συλλογής των βροχοπτώσεων. Οι πληροφορίες σχετικά με τη χημεία των ανθρακικών υλικών των υδροφορέων και των εδαφικών αερίων (συμπεριλαμβανομένου του ^{13}C) θα διορθώσουν σημαντικά τις τιμές των δεδομένων ^{14}C και θα προσδιορίσουν με ακρίβεια τους χρόνους παραμονής των υπόγειων νερών. Οι μετρήσεις διαλυμένου οξυγόνου μπορούν να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την πιθανότητα αποδόμησης του CFC-11. Πληροφορίες συσσώρευσης και ρυθμού παραγωγής ιχνηθετών στο υπέδαφος είναι επίσης σημαντικές κατά περίπτωση.

5.2.6 Ιχνηθέτες ως δείκτες ρύπανσης

Αρκετοί από τους περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες, που χρησιμοποιούνται ως ηλιακοί δείκτες ή δείκτες συμβάντων για την εκτίμηση της ηλικίας των υπόγειων νερών, είναι ατμοσφαιρικοί ρύποι. Η χρήση τους, ως δείκτες ηλικίας των υπόγειων νερών, βασίζεται είτε στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους που είναι σχετικά ομοιόμορφες (π.χ. CFCs, SF₆, ⁸⁵Kr), είτε στον χρόνο της μέγιστης ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης που είναι ίδιος σε μεγάλες περιοχές (π.χ. ³H). Υπάρχει περίπτωση αυτοί οι ιχνηθέτες να αποτελέσουν τοπικούς ρυπαντές, είτε στα υπόγεια νερά είτε μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Αυξημένες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις CFCs μπορεί να συμβούν σε μεγάλες αστικές περιοχές ή κοντά σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις (Ho et al., 1988), όπως και ρύπανση υπόγειων νερών. Τα αέρια χαμηλής διαλυτότητας μπορούν επίσης να ρυπανθούν από την ανάπτυξη γεωτρήσεων που χρησιμοποιούν πεπιεσμένο αέρα, ιδιαίτερα σε σχηματισμούς χαμηλής περατότητας (Σχήμα 50). Υπάρχει επίσης πιθανότητα ρύπανσης με ⁸⁵Kr σε χώρους διάθεσης ραδιενεργών αποβλήτων ή σε τοποθεσίες κοντά σε πυρηνικούς αντιδραστήρες ή εγκαταστάσεις πυρηνικών δοκιμών, καθώς και μόλυνση με ³H σε χώρους υγειονομικής ταφής, πυρηνικές εγκαταστάσεις και χώρους απόθεσης αποβλήτων. Η χρήση των CFCs ως εργαλείων χρονολόγησης υπόγειων νερών είναι πολύ περιορισμένη όταν τα υπόγεια νερά έχουν μολυνθεί από αστικές ή βιομηχανικές πηγές ρύπανσης.

Δεδομένων των περιορισμών ορισμένων ιχνηθετών, καθώς και της δυσκολίας πρόβλεψης των περιορισμών τους σε συγκεκριμένες θέσεις, είναι σημαντικό να χρησιμοποιούνται περισσότεροι από ένας ιχνηθέτες. Η μέτρηση ιχνηθετών πολλαπλών ηλικιών μπορεί επίσης να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις διαδικασίες ανάμειξης, που δεν θα ήταν εμφανείς από τη μέτρηση ενός μόνο ιχνηθέτη.



Σχήμα 50 - Σύγκριση των μετρήσεων περίσσειας αέρα σε δείγματα υπόγειων νερών από γεωτρήσεις που είχαν προηγουμένως καθαριστεί χρησιμοποιώντας είτε πεπιεσμένο αέρα (air lifted), είτε χρησιμοποιώντας υποβρύχια αντλία. Τρία δείγματα που είχαν καθαριστεί με χρήση πεπιεσμένου αέρα έχουν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις περίσσειας αέρα από άλλα δείγματα, υποδηλώνοντας πιθανώς την εισαγωγή αέρα στον γεωλογικό σχηματισμό κατά τον καθαρισμό των γεωτρήσεων. Τα δεδομένα προέρχονται από μια βιομηχανικά ρυπασμένη τοποθεσία στην Αδελαΐδα της Νότιας Αυστραλίας (Cook, 2020).

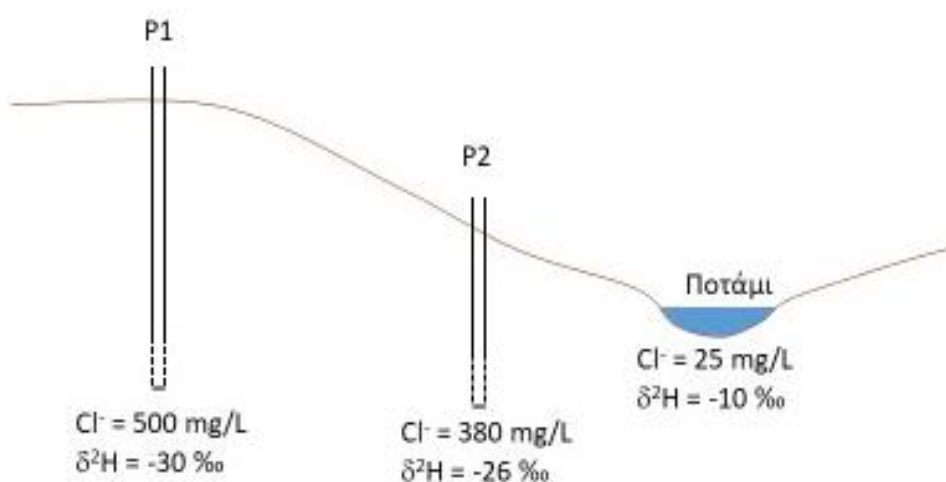
Πίνακας 3 - Πλεονεκτήματα και περιορισμοί των διαφόρων περιβαλλοντικών ιχνηθετών για τη χρονολόγηση υπόγειου νερού.

Ιχνηθέτης	Εύρος ηλικίας	Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί
^{222}Rn	1 - 10 ημέρες.	Εντελώς αδρανές.	Το δείγμα πρέπει να παραδοθεί γρήγορα στο εργαστήριο, λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής.
^3H	Παρέχει ένδειξη κατακρημνισμάτων των δεκαετιών 1950 και 1960.	Αδρανές και εύκολο στη δειγματοληψία. Αξιόπιστος δείκτης για την παρουσία νέων κατακρημνισμάτων (<70 ετών).	Δεν είναι δυνατή η ακριβής εκτίμηση της ηλικίας χωρίς παράλληλες μετρήσεις ^3He .
$^3\text{H}/^3\text{He}$	0,1 - 70 έτη	Σε κατάλληλα περιβάλλοντα, μπορεί να έχει υψηλή ακρίβεια σε μεγάλο εύρος ηλικιών.	Εξαιρετικά ευαίσθητα στην ανάμειξη, και έτσι οι ακριβείς εκτιμήσεις της ηλικίας απαιτούν μικρό μήκος φιλτροσωλήνων.
CFC-12	1950 - σήμερα. Μη μοναδικές ηλικίες από τα μέσα της δεκαετίας του 1990.	Το πιο αδρανές από τα τρία κοινά CFCs.	Η μόλυνση παρατηρείται συνήθως σε αστικά και βιομηχανικά περιβάλλοντα.
CFC-11	1950 - σήμερα. Μη μοναδικές ηλικίες από τα τέλη της δεκαετίας του 1980.	Συνήθως περιλαμβάνεται στην ανάλυση του CFC-12 και μπορεί να παρέχει χρήσιμες υποστηρικτικές πληροφορίες.	Η μόλυνση παρατηρείται συνήθως σε αστικά και βιομηχανικά περιβάλλοντα. Υποβαθμίζεται σε αναερόβια περιβάλλοντα.
CFC-113	1970 - σήμερα. Μη μοναδικές ηλικίες από τις αρχές της δεκαετίας του 1990.	Μερικές φορές περιλαμβάνεται στην ανάλυση του CFC-12 και μπορεί να παρέχει χρήσιμες υποστηρικτικές πληροφορίες.	Η μόλυνση παρατηρείται συνήθως σε αστικά και βιομηχανικά περιβάλλοντα. Μπορεί να απορροφηθεί από υλικά του υδροφορέα.
SF_6	1970 - σήμερα.	Μονότονα αυξανόμενες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις Σε μεγάλο βαθμό μη δραστικό.	Ιδιαίτερα ευαίσθητο στην περίσσεια αέρα. Η παραγωγή στο υπέδαφος μπορεί να είναι τοπικά σημαντική.
^{85}Kr	1950 - σήμερα.	Μονότονα αυξανόμενες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις Εντελώς αδρανές Δεν είναι ευαίσθητο στη θερμοκρασία εμπλουτισμού και την περίσσεια αέρα.	Η ανάλυση έχει σχετικά μεγάλο κόστος.
^{39}Ar	50 - 1000 έτη	Εντελώς αδρανές.	Απαιτεί μεγάλο όγκο δείγματος. Μερικές φορές μπορεί να συμβεί παραγωγή στο υπέδαφος.
^{14}C	200 – 30.000 έτη	Ο πιο διαδεδομένος ιχνηθέτης για αυτό το χρονικό εύρος.	Η αλληλεπίδραση με τον άνθρακα στα υλικά του υδροφορέα μπορεί να περιπλέξει την ερμηνεία.
^{36}Cl	50.000 – 1.000.000 έτη; Μπορεί επίσης να παρέχει ενδείξεις της παρουσίας κατακρημνισμάτων την περίοδο 1950 – 1960.	Πολύ ευαίσθητος δείκτης εμπλουτισμού από τη δεκαετία του 1950-1960.	Η ανάμειξη με χλώριο από άλλες πηγές μπορεί να περιπλέξει την ανάλυση.
^{81}Kr	50.000 – 1.000.000 έτη	Εντελώς αδρανές.	Απαιτεί πολύ μεγάλο όγκο δειγμάτων.

6 Ασκήσεις

Άσκηση 1

Δείγματα νερού συλλέγονται από δύο ερευνητικές γεωτρήσεις (πιεζόμετρα) και από έναν ποταμό. Το πιεζόμετρο που είναι πιο κοντά στον ποταμό (P2) πιστεύεται ότι είναι ένα μείγμα υπόγειων νερών που ρέουν προς τον ποταμό (που αντιπροσωπεύεται από το πιεζόμετρο P1) και νερό ποταμού που κινείται στον υπόγειο υδροφορέα κατά τη διάρκεια των υψηλών ροών του ποταμού. Υποθέτοντας ότι το νερό που λαμβάνεται από το πιεζόμετρο P2 είναι ένα μείγμα νερού από το πιεζόμετρο P1 και από τον ποταμό, υπολογίστε τις σχετικές αναλογίες των δύο πηγών προέλευσης νερού στο μικτό δείγμα από το P2. Χρησιμοποιήστε την εξίσωση 7 και υπολογίστε τις αναλογίες ανάμειξης ανεξάρτητα χρησιμοποιώντας το ιόν χλωρίου και το δευτέριο.



[Κάνε click εδώ για τη λύση της άσκησης 1](#)

Άσκηση 2

Δείγματα υπόγειων νερών συλλέχθηκαν από δύο γεωτρήσεις σε έναν υπό πίεση υδροφορέα. Οι γεωτρήσεις βρίσκονται κατά μήκος μιας γραμμής ροής και απέχουν μεταξύ τους 13 km. Οι τιμές ^{14}C στα υπόγεια νερά από αυτές τις γεωτρήσεις καθορίστηκαν ότι ήταν 79 και 56 pmC, αντίστοιχα. Υποθέτοντας μια αρχική τιμή ^{14}C των 90 pmC τη στιγμή του εμπλουτισμού των υπόγειων νερών και ότι δεν υπάρχουν χημικές αντιδράσεις που επηρεάζουν τις τιμές ^{14}C , υπολογίστε την οριζόντια ταχύτητα των υπόγειων νερών. Ο χρόνος ημιζωής του ^{14}C είναι $t_{1/2} = 5.730$ χρόνια και η σταθερά διάσπασής του είναι $1,21 \times 10^{-4}$ ετησίως.

Εάν η διαφορά υδραυλικού φορτίου μεταξύ των δύο γεωτρήσεων είναι 2 m, ποια τιμή της υδραυλικής αγωγιμότητας θα ήταν σύμφωνη με τα δεδομένα του ιχνηθέτη; Υποθέστε ένα ενεργό πορώδες της τάξεως $n_e = 0,2$.

[Κάνε click εδώ για τη λύση της άσκησης 2](#)

Άσκηση 3

Σε τμήμα πιεζομέτρου σε έναν υπό πίεση υδροφορέα υπάρχει φιλτροσωλήνας μικρού μήκους, που βρίσκεται 10 m κάτω από τη στάθμη του υπόγειου νερού. Η συγκέντρωση CFC-12 που μετρήθηκε στο υπόγειο νερό που ελήφθη από αυτό το πιεζόμετρο ήταν 93 pg/kg. Με βάση μια αλατότητα 400 mg/L, θερμοκρασία εμπλουτισμού 21 °C, ατμοσφαιρική πίεση κατά τον εμπλουτισμό 0,917 atm, η ατμοσφαιρική συγκέντρωση κατά τη στιγμή του εμπλουτισμού υπολογίσθηκε ότι ήταν 225 μέρη ανά τρισεκατομμύριο κατ' όγκο (pptv). Αυτό αντιστοιχεί σε ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του έτους 1976 (Σχήμα 6). Εάν η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε το 2015, αυτό αντικατοπτρίζει μια ηλικία νερού 39 ετών. Υποθέτοντας ότι η ηλικία είναι μηδέν στη στάθμη του υπόγειου νερού, ένα πορώδες 0,2 και ένα πάχος υδροφόρου στρώματος 50 m, χρησιμοποιήστε την εξίσωση 10, για να υπολογίσετε τον ρυθμό εμπλουτισμού του υδροφορέα.

[Κάνε click εδώ για τη λύση της άσκησης 3](#) ↓

Άσκηση 4

Ένα δείγμα νερού που ελήφθη από ένα πηγάδι άρδευσης είχε συγκέντρωση ^3H 10 TU. Επίσης, μετρήθηκε η αναλογία του διαλυμένου ηλίου $^3\text{He}/^4\text{He}$ και μετά τη διόρθωση του ηλίου λόγω άλλων πηγών, η συγκέντρωση του ^3He λόγω διάσπασης του ^3H (που ονομάζεται τριτιογενής συγκέντρωση ^3He) εκτιμήθηκε ίση με 5 TU. Υπολογίστε τη φαινομενική ηλικία του δείγματος νερού χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3. Η σταθερά διάσπασης του ^3H είναι $\lambda = 0,0558 \text{ y}^{-1}$.

[Κάνε click εδώ για τη λύση της άσκησης 4](#) ↓

7 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- Aeschbach-Hertig, W., 2004, NOBLEBOOK online MicroSoft Excel Workbook for inverse modeling of dissolved noble gases,
<https://www.iup.uni-heidelberg.de/research/hydrotrap/noblebook>.
- Aeschbach-Hertig, W., F. Peeters, U. Beyerle, and R. Kipfer, 1999, Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resource Research*, volume 35, number 9, pages 2779-2792, <https://doi.org/10.1029/1999WR900130>.
- Aeschbach-Hertig, W. and D.K. Solomon, 2013, Noble gas thermometry in groundwater hydrology. In, P. Burnard, editor, *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. Springer, Berlin, Heidelberg, pages 81-122.
- Araguas-Araguas, L., K. Froelich, and K. Rozanski, 2000, Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrological Processes*, volume 14, pages 1341-1355, [https://doi.org/10.1002/1099-1085\(20000615\)14:8<1341::AID-HYP983>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-1085(20000615)14:8<1341::AID-HYP983>3.0.CO;2-Z).
- Barnes, C.J. and G.B. Allison, 1988, Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Journal of Hydrology*, volume 100, pages 143-176, [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(88\)90184-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(88)90184-9).
- Bethke, C.M. and T.M. Johnson, 2002, Ground water age. *Groundwater*, volume 40, issue 4, pages 337-339, [doi: 10.1111/j.1745-6584.2002.tb02510.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2002.tb02510.x).
- Beyer, M., U. Morgenstern, P. van der Raaij, and H. Martindale, 2017, Halon-1301: further evidence of its performance as an age tracer in New Zealand groundwater. *Hydrology and Earth Systems Sciences*, volume 21, pages 4213-4231, <https://doi.org/10.5194/hess-21-4213-2017>.
- Böhlke, J.K. and J.M. Denver, 1995, Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research*, volume 31, number 9, pages 2319-2339, <https://doi.org/10.1029/95WR01584>.
- Bollhöfer, A., C. Schlosser, S. Schmid, M. Konrad, R. Purtschert, and R. Krais, 2019, Half a century of Krypton-85 activity concentration measured in air over Central Europe: Trends and relevance for dating young groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*, volumes 205-206, pages 7-16, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.04.014>.
- Busenberg, E. and L.N. Plummer, 2008, Dating groundwater with trifluoromethyl sulfurpentafluoride (SF₅CF₃), sulfur hexafluoride (SF₆), CF₃Cl (CFC-13), and CF₂Cl₂ (CFC-12). *Water Resources Research*, volume 44, W02431, [doi:10.1029/2007WR006150](https://doi.org/10.1029/2007WR006150).

- Calf, G.E., P.S. McDonald, and G. Jacobsen, 1991, Recharge mechanism and groundwater age in the Ti-Tree Basin, Northern Territory. *Australian Journal of Earth Sciences*, volume 38, pages 299-306, <https://doi.org/10.1080/08120099108727974>.
- Campbell, K., A. Wolfsberg, J. Fabryka-Martin, and D. Sweetkind, 2003, Chlorine-36 data at Yucca Mountain: statistical tests of conceptual models for unsaturated-zone flow. *Journal of Contaminant Hydrology*, volume 62-63, pages 43-61, [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00176-6).
- Castro, M.C. and P. Goblet, 2005, Calculation of ground water ages – A comparative analysis. *Groundwater*, volume 43, issue 3, pages 368-380, [doi: 10.1111/j.1745-6584.2005.0046.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.0046.x).
- Chambers, L.A., D.C. Gooddy, and A.M. Binley, 2019, Use and application of CFC-11, CFC-12, CFC-113 and SF₆ as environmental tracers of groundwater residence time: A review. *Geoscience Frontiers*, volume 10, pages 1643-1652, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.017>.
- Choung, S., and R.M. Allen-King, 2010, Can chlorofluorocarbon sorption to black carbon (char) affect groundwater age determinations? *Environmental Science and Technology*, volume 44, number 12, pages 4459-4464, <https://doi.org/10.1021/es100620g>.
- Clark, I., 2015, *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. Chemical Rubber Company (CRC) Press, Taylor and Francis Group, 437 pages.
- Clark, I., and P. Fritz, 1997, *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis, Boca Raton, 328 pages.
- Cook, P.G., and J.K. Böhlke, 2000, Determining timescales for groundwater flow and solute transport. In P.G. Cook and A.L. Herczeg, editors, *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer, Boston, pages 1-30.
- Cook, P.G., G. Favreau, J.C. Dighton, and S. Tickell, 2003, Determining natural groundwater influx to a tropical river using radon, chlorofluorocarbons and ionic environmental tracers. *Journal of Hydrology*, volume 277, pages 74-88, [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00087-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00087-8).
- Cook, P.G., D.K. Solomon, L.N. Plummer, E. Busenberg, and S.L. Schiff, 1995, Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resources Research*, volume 31, pages 425-434, <https://doi.org/10.1029/94WR02528>.
- Cook, P.G., A. Love, and J. Dowie, 1996, Recharge estimation of shallow groundwaters using CFC age dating. *MESA Journal*, volume 3, pages 32-33.
- Cook, P.G., and D.K. Solomon, 1997, Recent advances in dating young groundwater: ³H/³He, chlorofluorocarbons and ⁸⁵Kr. *Journal of Hydrology*, volume 191, pages 245-265, [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(96\)03051-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(96)03051-X).

- Cook, P.G., and A.L. Herczeg, 2000, *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Press, Boston, 529 pages.
- Cook, P.G., 2020, Original figures and tables created for publications in 2020, peter.cook@flinders.edu.au.
- Coplen, T.B., A.L. Herczeg, and C. Barnes, 2000, Isotope Engineering – Using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems. *In*, P.G. Cook and A.L. Herczeg, editors, *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer, Boston, pages 79-110.
- Dunkle, S.A., L.N. Plummer, J.M. Denver, P.A. Hamilton, R.L. Michel, and T.B. Coplen, 1993, Chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States. *Water Resources Research*, volume 29, number 12, pages 3837–3860, <https://doi.org/10.1029/93WR02073>.
- Eckhardt, Gregg, 2020, The Edwards Aquifer Website, https://www.edwardsaquifer.net/images/carrizo_map.jpg.
- Ekwurzel, B., P. Schlosser, W.M. Smethie Jr, L.N. Plummer, E. Busenberg, R.L. Michel, R. Weppernig, and M. Stute, 1994, Dating of shallow groundwater: comparison of the transient tracers ³H/³He, chlorofluorocarbons, and ⁸⁵Kr. *Water Resources Research*, volume 30, number 6, pages 1693-1708, <https://doi.org/10.1029/94WR00156>.
- Ellins, K.K., A. Roman-Mas, and, R. Lee, 1990, Using ²²²Rn to examine groundwater/surface discharge interaction in the Rio Grande De Manati, Puerto Rico. *Journal of Hydrology*, volume 115 pages 319–341, [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(90\)90212-G](https://doi.org/10.1016/0022-1694(90)90212-G).
- Engesgaard, P., A.L. Hojberg, K. Hinsby, K.H. Jensen, T. Laier, F. Larsen, E. Busenberg, and L.N. Plummer, 2004, Transport and time lag of chlorofluorocarbon gases in the unsaturated zone, Rabis Creek, Denmark. *Vadose Zone Journal*, volume 3, number 4, pages 1249-1261, <https://doi.org/10.2136/vzj2004.1249>.
- Fabryka-Martin, J.T., A.V. Wolfsberg, P.R. Dixon, S.S. Levy, J.A. Musgrave, and H.J. Turin, 1997, Summary report of chlorine-36 studies: Sampling, analysis, and simulations of chlorine-36 in the Exploratory Studies Facility. Report LA-13352-MS, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA, <https://www.nrc.gov/docs/ML0314/ML031410299.pdf>.
- Fritz, P., and J. C. Fontes, 1980, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam.
- Fulton, S.A., 2012, Technical Report: Great Artesian Basin Resource Assessment. Department of Land Resource Management, Darwin, Australia.
- Gardner, W.P., G.A. Harrington, D.K. Solomon, and, P.G. Cook, 2011, Using terrigenous ⁴He to identify and quantify regional groundwater discharge to streams. *Water Resources Research*, volume 47, [doi:10.1029/2010WR010276](https://doi.org/10.1029/2010WR010276).

- Graven, Heather, Colin E. Allison, David M. Etheridge, Samuel Hammer, Ralph F. Keeling, Ingeborg Levin, Harro A. J. Meijer, Mauro Rubino, Pieter P. Tans, Cathy M. Trudinger, Bruce H. Vaughn, and James W. C. White, 2017, Compiled records of carbon isotopes in atmospheric CO₂ for historical simulations in CMIP6. Geoscientific Model Development, volume 10, pages 4405-4417, <https://doi.org/10.5194/gmd-10-4405-2017>.
- Hall, C.M., M. Clara Castro, K.C. Lohmann, and, T. Sun, 2012, Testing the noble gas paleothermometer with a yearlong study of groundwater noble gases in an instrumenting monitoring well. Water Resources Research, volume 48, W04517, [doi:10.1029/2011WR010951](https://doi.org/10.1029/2011WR010951).
- Heaton, T.H.E. and J.C. Vogel, 1981, 'Excess air' in groundwater. Journal of Hydrology, volume 50, pages 201-216, [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(81\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(81)90070-6).
- Hendry, M.J., C.J. Kelln, L.I. Wassenaar, and, J. Shaw, 2004, Characterizing the hydrogeology of a complex clay-rich aquitard system using detailed vertical profiles of the stable isotopes of water. Journal of Hydrology, volume 293, pages 47-56, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.01.010>.
- Hinsby, K., A.L. Højberg, P. Engesgaard, K.H. Jensen, F. Larsen, L.N. Plummer, and, E. Busenberg, 2007, Transport and degradation of chlorofluorocarbons (CFCs) in the pyritic Rabis Creek aquifer, Denmark. Water Resources Research, volume 43, W10423, [doi:10.1029/2006WR005854](https://doi.org/10.1029/2006WR005854).
- Ho, D.T., P. Schlosser, W.M. Smethie, and H.J. Simpson, 1988, Variability in atmospheric chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) near a large urban area: implications for groundwater dating. Environmental Science and Technology, volume 32, number 16, pages 2377-2382, <https://doi.org/10.1021/es980021h>.
- International Atomic Energy Association (IAEA) and World Meteorological Organization (WMO), 2018, Global Network of Isotopes in Precipitation. The Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) Database, <https://nucleus.iaea.org/wiser>.
- Ingraham, N.L., 1998 Isotopic variations in precipitation, Chapter 3, *in*, C. Kendall and J.J. McDonnell, editors, Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam, pages 87-118.
- James, E.R., M. Manga, T.P. Rose, and, G.B. Hudson, 2000, The use of temperature and the isotopes of O, H, C, and noble gases to determine the pattern and spatial extent of groundwater flow. Journal of Hydrology, volume 237, pages 100-112, [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00303-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00303-6).
- Kendall, C. and E.A. Caldwell, 1998, Fundamentals of Isotope Geochemistry, Chapter 2, *in*, C. Kendall and J.J. McDonnell, editors, Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam, pages 51-86.

- Ko, M.K.W. et al., 1993, Atmospheric sulfur hexafluoride: Sources, sinks and greenhouse warming. *Journal of Geophysical Research*, volume 98, number D6, pages 10499-10507, <https://doi.org/10.1029/93JD00228>.
- Love, A.J., A.L. Herczeg, D. Armstrong, F. Stadter, and, E. Mazor, 1993, Groundwater flow regime within the Gambier Embayment of the Otway Basin, Australia: evidence from hydraulics and hydrochemistry. *Journal of Hydrology*, volume 143, pages 297-338, [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(93\)90197-H](https://doi.org/10.1016/0022-1694(93)90197-H).
- Maiss, M. and C.A.M. Brenninkmeijer, 1998, Atmospheric SF₆: Trends, sources and prospects. *Environmental Science and Technology*, volume 32, pages 3077-3086, <https://doi.org/10.1021/es9802807>.
- Marshall, B.D., R.J. Moscati, and G.L. Patterson, 2012, Fluid geochemistry of Yucca Mountain and vicinity, *in*, J.S. Stuckless, editor, *Hydrology and Geochemistry of Yucca Mountain and Vicinity, Southern Nevada and California*. Geological Society of America Memoir 209, pages 143-218.
- Massmann, G., and J. Sültenfuss, 2008, Identification of processes affecting excess air formation during natural bank filtration and managed aquifer recharge. *Journal of Hydrology*, volume 359, pages 235-246, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.07.004>.
- Mazor, E., 2004, *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*. Dekker, New York, 453 pages.
- Mazor, E., and A. Bosch, 1992, Helium as a semi-quantitative tool for groundwater dating in the range of 10⁴–10⁸ years, *in*, *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, International Atomic Energy Association (IAEA), Vienna, pages 163-178.
- Mazurek, M., P. Alt-Epping, A. Bath, T. Gimmi, H.N.Waber, S. Buschaert, P. De Cannière, M. De Craen, A. Gautschi, S. Savoye, A. Vinsot, I. Wemaere, and L. Wouters, 2011, Natural tracer profiles across argillaceous formations. *Applied Geochemistry*, volume 26, number 7, pages 1035-1064, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.124>.
- McCallum, J.L., P.G. Cook, C.T. Simmons, and A.D. Werner, 2014, Bias of apparent tracer ages in heterogeneous environments. *Groundwater*, volume 52, number 2, pages 239-250, doi: 10.1111/gwat.12052.
- Meredith, K.T., S.E. Hollins, C.E. Hughes, D.I. Cendon, S. Hankin, and, D.J.M. Stone, 2009, Temporal variation in stable isotopes (O-18 and H-2) and major ion concentrations within the Darling River between Bourke and Wilcannia due to variable flows, saline groundwater influx and evaporation. *Journal of Hydrology*, volume 378, number 3-4, pages 313-324, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.09.036>.
- Muir, K.S., and T.B. Coplen, 1981, Tracing ground-water movement by using the stable isotopes of oxygen and hydrogen, Upper Penitencia Creek Alluvial Fan, Santa Clara Valley, California. United States Geological Survey Water-Supply Paper 2075, <https://pubs.usgs.gov/wsp/2075/report.pdf>.

- Murphy, E.M., T.R. Ginn, and, J.L. Phillips, 1996, Geochemical estimates of paleorecharge in the Pasco Basin: Evaluation of the chloride mass balance technique. *Water Resources Research*, volume 32, number 9, pages 2853-2868, <https://doi.org/10.1029/96WR01529>.
- Pearson, F.J. Jr., and D.E. White, 1967, Carbon 14 ages and flow rates of water in Carrizo Sand, Atascosa County, Texas. *Water Resources Research*, volume 3, number 1, pages 251-261, <https://doi.org/10.1029/WR003i001p00251>.
- Peters, E., A. Visser, B.K. Esser, and, J.E. Moran, 2018, Tracers reveal recharge elevations, groundwater flow paths and travel times on Mount Shasta, California. *Water*, volume 10, number 97, [doi:10.3390/w10020097](https://doi.org/10.3390/w10020097).
- Philips, F.M., 2000, Chlorine-36. *in*, P.G. Cook and A.L. Herczeg, editors, *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer, Boston, pages 299-348.
- Plummer, L.N., J.R. Eggleston, D.C. Andreasen, J.P. Raffensperger, A.G. Hunt, and G.C. Casile, 2012, Old groundwater in parts of the upper Patapsco aquifer, Atlantic Coastal Plain, Maryland, USA: evidence from radiocarbon, chlorine-36 and helium-4. *Hydrogeology Journal*, volume 20, pages 1269-1294, <https://doi.org/10.1007/s10040-012-0871-1>.
- Reilly, T.E., L.N. Plummer, P.J. Phillips, E. Busenberg, 1994, The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer. *Water Resources Research*, volume 30, number 2, pages 421-433, <https://doi.org/10.1029/93WR02655>.
- Robertson, W.D., and J.A. Cherry, 1989, Tritium as an indicator of recharge and dispersion in a groundwater system in central Ontario. *Water Resources Research*, volume 25, number 6, pages 1097-1109, <https://doi.org/10.1029/WR025i006p01097>.
- Rosman, K.J.R., and P.D.P. Taylor, 1998, Isotopic compositions of the elements 1997. *Pure Applied Chemistry*, volume 70, number 1, pages 217-235, <https://doi.org/10.1063/1.556031>.
- Ruland, W.W., J.A. Cherry, and S. Feenstra, 1991, The depth of fractures and active ground-water flow in a clayey till plain in southwestern Ontario. *Groundwater*, volume 29, number 3, pages 405-417, <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1991.tb00531.x>.
- Salmon, S.U., H. Prommer, J. Park, K.T. Meredith, J.V. Turner, and J.L. McCallum, 2015, A general reactive transport modelling framework for simulating and interpreting groundwater ^{14}C age and $\delta^{13}\text{C}$. *Water Resources Research*, <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2014WR015779>.
- Sanford, W.E., 1997, Correcting for diffusion in carbon-14 dating of ground water. *Groundwater*, volume 35, number 2, pages 357-361.
- Sanford, W.E., 2011, Calibration of models using groundwater age. *Hydrogeology Journal*, volume 19, pages 13-16, <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0637-6>.

- Schlosser, P., M. Stute, C. Sonntag, and K.O. Münnich, 1989, Tritogenic ^3He in shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, volume 94, pages 245-256, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90144-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90144-1).
- Solomon, D.K., R.J. Poreda, P.G. Cook, and A. Hunt, 1995, Site characterization using $^3\text{H}/^3\text{He}$ ground water ages, Cape Cod, MA. *Groundwater*, volume 33, pages 988-996, <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1995.tb00044.x>.
- Solomon, D.K., A. Hunt, and R.J. Poreda, 1996, Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: implications for dating young groundwater. *Water Resources Research*, volume 32, number 6, pages 1805-1813, <https://doi.org/10.1029/96WR00600>.
- Stute, M., K. Deak, K. Revesz, J.K. Böhlke, E. Deseo, R. Weppernig, and P. Schlosser, 1997, Tritium/ ^3He dating of river infiltration: an example from the Danube in the Szigetkoz area, Hungary. *Groundwater*, volume 35, number 5, pages 905-911, <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1997.tb00160.x>.
- Stute, M. and P. Schlosser, 2000, Atmospheric noble gases. *in*, P.G. Cook and A.L. Herczeg, editors, *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer, Boston, pages 349-377.
- Sudicky, E.A., and E.O. Frind, 1981, Carbon 14 dating of groundwater in confined aquifers: Implications of aquitard diffusion. *Water Resources Research*, volume 17, number 4, pages 1060-1064, <https://doi.org/10.1029/WR017i004p01060>.
- Trapp, Henry, Jr., and Marilee A. Horn, 1997, *Ground Water Atlas of the United States: Delaware, Maryland, New Jersey, North Carolina, Pennsylvania, Virginia, West Virginia*. United States Geological Survey Hydrologic Atlas 730-L, https://pubs.usgs.gov/ha/ha730/ch_1/gif/L018.GIF.
- United States Geological Survey (USGS), 2019, MODFLOW Software, www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science/modflow-and-related-programs?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects.
- Verhagen, B.T., 1992, Detailed geohydrology with environmental isotopes. A case study at Serowe, Botswana. *Isotope Techniques in Water Resources Development 1991*, International Atomic Energy Association (IAEA), Vienna, pages 345-362, https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:23034816.
- Vogel, J.C., 1967, Investigation of groundwater flow with radiocarbon. *Isotopes in Hydrology*. International Atomic Energy Association (IAEA), Vienna, pages 355-369, https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:38061071.
- Walker, S.J., R.F. Weiss, and P.K. Salameh, 2000, Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-112, CFC-113, and carbon tetrachloride. *Journal of Geophysical Research*, volume 105, number C6, pages 14285-14296, <https://doi.org/10.1029/1999JC900273>.

- Weissmann, G.S., Y. Zhang, E.M. LaBolle, and G.E. Fogg, 2002, Dispersion of groundwater age in an alluvial aquifer system. *Water Resources Research*, volume 38, number 10, [doi:10.1029/2001WR000907](https://doi.org/10.1029/2001WR000907).
- Wikimedia Commons, 2010, "[Lake Eyre drainage basin including the major rivers](#)" by [Kmusser](#), own work using Digital Chart of the World, The Rand McNally New International Atlas (1993) and Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts map used as references, is licensed under [CC BY-SA 3.0](#)
- Wikimedia Commons, 2010, "[Location of geographical macroregion of hu:Alföld \(red\) within subdivisions of Hungary](#)", own work based on Magyarország kistájainak katasztere" by [Miaow Miaow](#) is public domain.
- Wikimedia Commons, 2019, Danube Map, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Danubemap.png>.
- Wolfsberg, A.V., J.T. Fabryka-Martin, and S.S. Levy, 1999, Use of chlorine-36 and other geochemical data to test a groundwater flow model for Yucca Mountain, Nevada. *in*, Use of Hydrogeochemical Information in Testing Groundwater Flow Models. Workshop held at Borgolm, Sweden, 1-3 September 1997. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Nuclear Energy Agency, <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc709520/>.

8 Λύσεις των Ασκήσεων

Λύση Άσκησης 1

Απάντηση: Η αναλογία του νερού από το ποτάμι στο πιεζόμετρο P2 υπολογίζεται ίση με 25% χρησιμοποιώντας τις τιμές του δευτέρου (^2H) και 20% χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις χλωριόντων. Οι αναλογίες του υπόγειου νερού στο πιεζόμετρο P2 είναι 75% και 80%, χρησιμοποιώντας ^2H και ιόν χλωρίου, αντίστοιχα.

Ανάλυση: Η εξίσωση 7 μπορεί να αναδιαταχθεί στην εξής μορφή:

$$f = \frac{c_m - c_2}{c_1 - c_2}$$

[Επιστροφή στην άσκηση 1](#) ↑

Λύση Άσκησης 2

Απάντηση: Η ταχύτητα είναι 4,6 μέτρα ετησίως (m/y) και η υδραυλική αγωγιμότητα 16,3 μέτρα την ημέρα (m/day).

Ανάλυση: Αρχικά με την εξίσωση 1 υπολογίζεται η ηλικία του υπόγειου νερού σε κάθε γεώτρηση. Χρησιμοποιώντας $c_0 = 90 \text{ pmC}$ και $\lambda = 1,21 \times 10^{-4}$, προκύπτει $t = 1077$ έτη (y) για την ανάντη γεώτρηση και 3921 έτη για την κατάντη γεώτρηση. Η βαθμίδα μεταβολής της ηλικίας, δηλ. η μεταβολή της ηλικίας του νερού προς την απόσταση που έγινε η μεταβολή αυτή κατά τη διεύθυνση ροής (groundwater age gradient) είναι ίση με: $(3921 - 1077)/13000$ έτη ανά μέτρο = $0,219 \text{ y m}^{-1}$. Από την εξίσωση 9 συμπεραίνεται ότι η οριζόντια ταχύτητα, που είναι ίση με $4,57 \text{ m y}^{-1}$, είναι αντιστρόφως ανάλογη της βαθμίδας ηλικίας.

Ο νόμος του Darcy δίνει τη σχέση μεταξύ πραγματικής ταχύτητας και της υδραυλικής αγωγιμότητας με τη μορφή:

$$v = K \cdot i / n_e$$

έτσι λύνοντας ως προς K, ισχύει:

$$K = v \cdot n_e / i$$

$$i = (h_1 - h_2) / L, \quad L = \text{απόσταση μεταξύ } h_1 \text{ και } h_2 \quad \text{Συνεπώς } i = 2 \text{ m} / 13000 \text{ m} = 0,000154$$

$$K = 4,57 \text{ m/y} \times 0,2 / 0,000154 = 5943 \text{ m/y} = 16,3 \text{ m/day}$$

[Επιστροφή στην άσκηση 2](#) ↑

Λύση Άσκησης 3

Απάντηση: Ο ρυθμός εμπλουτισμού είναι 60 mm ανά έτος.

Ανάλυση: Η εξίσωση 9 μπορεί να αναδιαταχθεί στη μορφή:

$$R = \frac{H\theta}{t} \ln\left(\frac{H}{H-z}\right)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές: $H=50$ m, $z=10$ m, $\theta=0,2$ και $t=39$ years, προκύπτει
 $R=0,057$ m/y ή 57 mm/y ή στρογγυλοποιώντας 60 mm/y.

[Επιστροφή στην άσκηση 3](#) ↑

Λύση Άσκησης 4

Απάντηση: Η ηλικία του υπόγειου νερού είναι 7,3 έτη.

Ανάλυση: Στην εξίσωση 3 ισχύει: $c_p=10$ TU, $c_d=5$ TU και $\lambda=0,0558$ y⁻¹.
Αντικαθιστώντας τις παραπάνω τιμές προκύπτει ότι η ηλικία του υπόγειου νερού είναι 7,3 έτη.

[Επιστροφή στην άσκηση 4](#) ↑

9 Σχετικά με τον συγγραφέα



Ο **Dr. Peter Cook** είναι Ερευνητικός Συνεργάτης στο Πανεπιστήμιο Flinders της Νότιας Αυστραλίας και Διευθυντής του Αυστραλιανού Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Εκπαίδευσης Υπόγειων Νερών. Διετέλεσε για περισσότερα από 20 χρόνια ως ερευνητής στο CSIRO. Με περισσότερα από 30 χρόνια εμπειρίας, έχει εργαστεί σε έρευνες υπόγειων νερών στην Αυστραλία, την Ευρώπη, τη Βόρεια Αμερική και την Αφρική. Συμβουλεύει τακτικά την αυστραλιανή κυβέρνηση και διεθνείς οργανισμούς για τη διαχείριση των υδατικών πόρων και έχει εργασθεί ως σύμβουλος σε νομικά γραφεία, βιομηχανίες, εταιρείες μηχανικών, κυβερνητικές υπηρεσίες και ομάδες πολιτών

για θέματα υπόγειων νερών. Έχει υλοποιήσει έργα σε ένα ευρύ φάσμα υπογείων νερών, πολλά από τα οποία αφορούν την εφαρμογή περιβαλλοντικών ιχνηθετών και ισότοπων. Αυτά αποσκοπούσαν στην εκτίμηση των ποσοστών εμπλουτισμού και εκφόρτισης υπόγειων νερών, τις αλληλεπιδράσεις υπόγειων και επιφανειακών νερών, την εξάρτηση της βλάστησης από τα υπόγεια νερά, τις επιπτώσεις της εξόρυξης και των μη συμβατικών αερίων στα υπόγεια νερά, καθώς και την περιφερειακή διαχείριση των υπόγειων νερών. Έχει γράψει ή συγγράψει βιβλία για τους περιβαλλοντικούς ιχνηθέτες και την οικο-υδρολογία και ήταν ο εισηγητής NGWA Darcy το έτος 2009.

10 Σχετικά με τους μεταφραστές



Ο Δρ. Κωνσταντίνος Βουδούρης είναι πτυχιούχος του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών, καθώς και του τμήματος Μαθηματικών του ίδιου Πανεπιστημίου. Το 1995 ανακηρύχθηκε Διδάκτωρ Υδρογεωλογίας στο Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών με βαθμό «Άριστα». Υπήρξε υπότροφος του Ι.Κ.Υ. για την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής του, καθώς και για μεταδιδακτορική έρευνα.

Εκλέχθηκε Λέκτορας στο Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ) το 2003, Επίκουρος καθηγητής το 2008, Αναπληρωτής Καθηγητής το 2014 και Καθηγητής το 2019. Διδάσκει τα μαθήματα: Υδρογεωλογία, Εκμετάλλευση & Διαχείριση Υπόγειου Νερού, Περιβαλλοντική Υδρογεωλογία, Γεωθερμία, Τεχνική Γεωτρήσεων, Γεωστατιστική, σε προπτυχιακό και μεταπτυχιακό επίπεδο. Είναι μέλος του συνεργαζόμενου εκπαιδευτικού προσωπικού (ΣΕΠ) του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου (ΕΑΠ) στη “Διαχείριση Αποβλήτων”. Είναι εισηγητής στο Εθνικό Κέντρο Δημόσιας Διοίκησης και Αυτοδιοίκησης (ΕΚΔΔΑ) σε θέματα Διαχείρισης Υδατικών Πόρων.

Το 2016 επισκέφθηκε στο πλαίσιο εκπαιδευτικής άδειας το Πανεπιστήμιο της Avignon, Γαλλίας (Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Département d'Hydrogéologie). Το 2019 του απονεμήθηκε ο τίτλος του Επισκέπτη Καθηγητή (Guest Professor) από το Πανεπιστήμιο Hubei της Κίνας. Είναι μέλος σε επιστημονικές Εταιρείες και Σωματεία, όπως: Ελληνική Γεωλογική Εταιρεία, Διεθνής Ένωση Υδρογεωλόγων, Ελληνική Επιτροπή Υδρογεωλογίας, Ελληνική Υδροτεχνική Ένωση, Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, European Water Resources Association. Την περίοδο 2016 έως 2021 διετέλεσε Πρόεδρος της Ελληνικής Επιτροπής Υδρογεωλογίας και από το 2022 αντιπρόεδρος. Συμμετέχει στο Δ.Σ. του Κέντρου για την Ολοκληρωμένη και Διεπιστημονική Διαχείριση Υδατικών Πόρων του ΑΠΘ (UNESCO Centre Category II).

Είναι συγγραφέας τριών εκπαιδευτικών τόμων (Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη): 1) Τεχνική Υδρογεωλογία-Υπόγεια Νερά, 2) Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος-Υπόγεια Νερά & Περιβάλλον, και 3) Εκμετάλλευση & Διαχείριση Υπόγειου Νερού. Επιπλέον, είναι επιμελητής έκδοσης δύο τόμων του εκδοτικού οίκου INTECH Open Access Publisher: 1) Water Quality Monitoring and Assessment, και 2) Ecological Water Quality – Water Treatment and Reuse. Έχει συμμετάσχει σε 40 ερευνητικά προγράμματα (ελληνικά και διεθνή), καθώς και σε 65 Συνέδρια ή Ημερίδες στην Ελλάδα και το εξωτερικό. Τέλος, έχει δημοσιεύσει περισσότερα από 240 άρθρα σε διεθνή και ελληνικά επιστημονικά περιοδικά και σε πρακτικά εθνικών και διεθνών συνεδρίων σε θέματα υδρογεωλογίας, υδρολογίας, ποιότητας και διαχείρισης νερών, καθώς και περιβάλλοντος γενικότερα. Σύμφωνα με τη βάση δεδομένων Scopus, το δημοσιευμένο έργο του έχει περισσότερες από 1800 ετερο-αναφορές με δείκτη απήχησης h-index=26.



Ο Δρ. Ιωάννης Ματιάτος είναι πτυχιούχος του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ) από το οποίο αποφοίτησε με βαθμό “Άριστα”. Υπήρξε υπότροφος του Ι.Κ.Υ. στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών “Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων” του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Είναι επίσης κάτοχος μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών στη “Διαχείριση Αποβλήτων” του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου, ενώ το 2010 ανακηρύχθηκε Διδάκτωρ Υδρογεωλογίας και Ισοτοπικής Υδρολογίας στο ΕΚΠΑ με βαθμό “Άριστα”.

Την περίοδο 2010-2014 υπήρξε επιστημονικός συνεργάτης και guest lecturer στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Διαχείριση Περιβαλλοντικών Θεμάτων με επιπτώσεις στην Υγεία» της Ιατρικής Σχολής του ΕΚΠΑ, καθώς και επιστημονικός υπεύθυνος σε διπλωματικές εργασίες. Το 2013 επισκέφθηκε το Πανεπιστήμιο της Γάνδης στο Βέλγιο για μεταδιδακτορική έρευνα στο πλαίσιο του EU COST SIBAE. Την περίοδο 2014-2021 εργάστηκε ως υδρογεωλόγος με ειδικευση στην Ισοτοπική Υδρολογία, στο Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Energy Agency-IAEA) που εδρεύει στη Βιέννη (Αυστρία). Συμμετείχε στο Water Resources Programme και σε αποστολές του IAEA με στόχο την παροχή επιστημονικών γνώσεων και τεχνικής κατάρτισης για θέματα υδάτινων πόρων σε περισσότερα από 20 Κράτη Μέλη του ΟΗΕ (ενδεικτικά: Ζιμπάμπουε, Ιορδανία, Κίνα, Κροατία, Λάος, Μάλτα, Μαυρίκιος, Μογγολία, Ναμίμπια, Νότια Αφρική, Ταϊλάνδη). Υπήρξε μέλος της συντονιστικής επιτροπής του παγκόσμιου δικτύου παρακολούθησης ισοτόπων στα ποτάμια (Global Network of Isotopes in Rivers, GNIR) υπό τον IAEA και επιστημονικός υπεύθυνος σε δύο τετραετούς διάρκειας παγκόσμια προγράμματα του IAEA με αντικείμενο την εφαρμογή ισοτόπων σε θέματα νιτρορύπανσης των υδάτων και της ατμόσφαιρας. Το 2021 του απονεμήθηκε βραβείο αριστείας από τον IAEA για την απόδοσή του κατά την περίοδο της θητείας του. Είναι μέλος της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας και της Διεθνούς Ένωσης Υδρογεωλόγων.

Έχει συμμετάσχει σε ερευνητικά προγράμματα που σχετίζονται με τη διαχείριση υδατικών πόρων και τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής. Έχει δημοσιεύσει περισσότερα από 60 άρθρα σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και σε πρακτικά εθνικών και διεθνών συνεδρίων με επιστημονική αξιολόγηση (peer-reviewed) σε θέματα κατανόησης του υδρολογικού κύκλου και των επιπτώσεων της ποσοτικής και ποιοτικής υποβάθμισης των νερών, με έμφαση στη χρήση σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων. Έχει περισσότερες από 450 ετερο-αναφορές, καθώς και τρία άρθρα σε περιοδικά του Nature Group (Nature Communications, Communications Earth and Environment, Scientific reports).

Εξετάστε το ενδεχόμενο εγγραφής σας στη λίστα αλληλογραφίας του Groundwater Project και μείνετε ενημερωμένοι για τις νέες εκδόσεις βιβλίων, τις εκδηλώσεις και τους τρόπους συμμετοχής στο Groundwater Project. Όταν εγγραφείτε στη λίστα email μας, μας βοηθά να δημιουργήσουμε μια παγκόσμια κοινότητα υπογείων νερών. [Εγγραφείτε](#)↗.



Τροποποιήσεις σε σχέση με την αρχική έκδοση στα Αγγλικά

Προσαρμογή της αρίθμησης και των περιθωρίων των επικεφαλίδων ώστε να είναι συμβατό με τα τελευταία βιβλία του GW-Project

σελ. 12, Πίνακας 2, 3^η στήλη: ^{34}Sr άλλαξε σε ^{84}Sr

σελ. 20, Ορισμοί των μεταβλητών κάτω από την εξίσωση (7): Τα C άλλαξαν σε μικρά.

σελ. 25, Ορισμοί των μεταβλητών κάτω από την εξίσωση (11): Τα C άλλαξαν σε μικρά.

σελ. 80, Άσκηση 2, Λύση: Το κενό αφαιρέθηκε από τον αριθμό 13 000 ώστε να γίνει 13000.