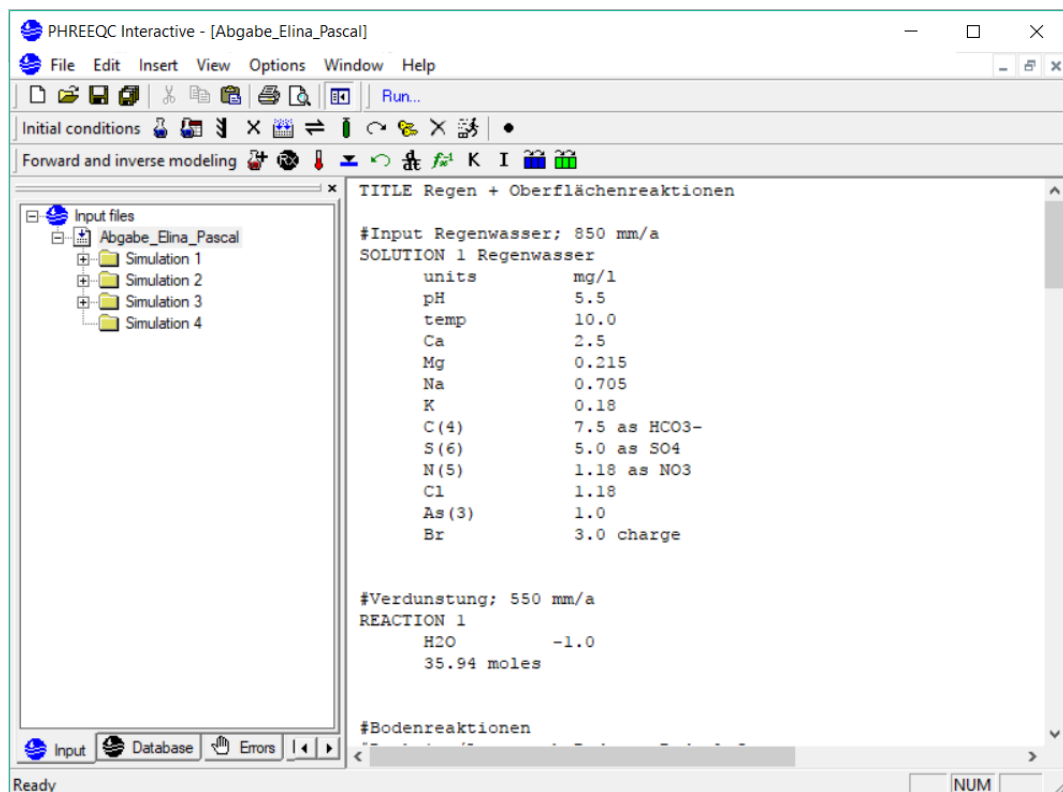


# Transportmodellierung einer Arsen-Altlast mit Phreeqc



Vorgelegt von Pascal Heilmann (3534903) und Elina Grohe (3537071)

Betreuung durch Prof. Dr. C. Külls

03.11.2017

# 1 Einführung

Das Ziel des vorliegenden Berichts besteht in der Modellierung eines Arsens – Altlastenfalles in der Wiehre, Freiburg. Dabei steht vor allem die Ermittlung bzw. Bestimmung des Ankunftszeitpunkts des Arsens in den Vorfluter, sowie die vorhandenen Konzentrationen im Vordergrund.

Die Schadstoffquelle liegt auf dem Gelände einer ehemaligen Metallverarbeitungsanlage ca. 300 m südlich der Dreisam, wo Arsen in dreiwertiger Form vorliegt. Der Schadstoff Arsen wird mit dem versickernden Niederschlagswasser in den Boden eingetragen und gelangt so bis zum Grundwasser. Mit dem Programm „PhreeqC“ werden die ablaufenden wasserchemischen Prozesse und der Transport des Schadstoffs bis zur Dreisam mit einem darin implementierten Transportmodell ermittelt. Um den Überblick über die einzelnen Instanzen der Berechnung nicht zu verlieren wurde ein Konzeptmodell erstellt.

# 2 Konzeptmodell

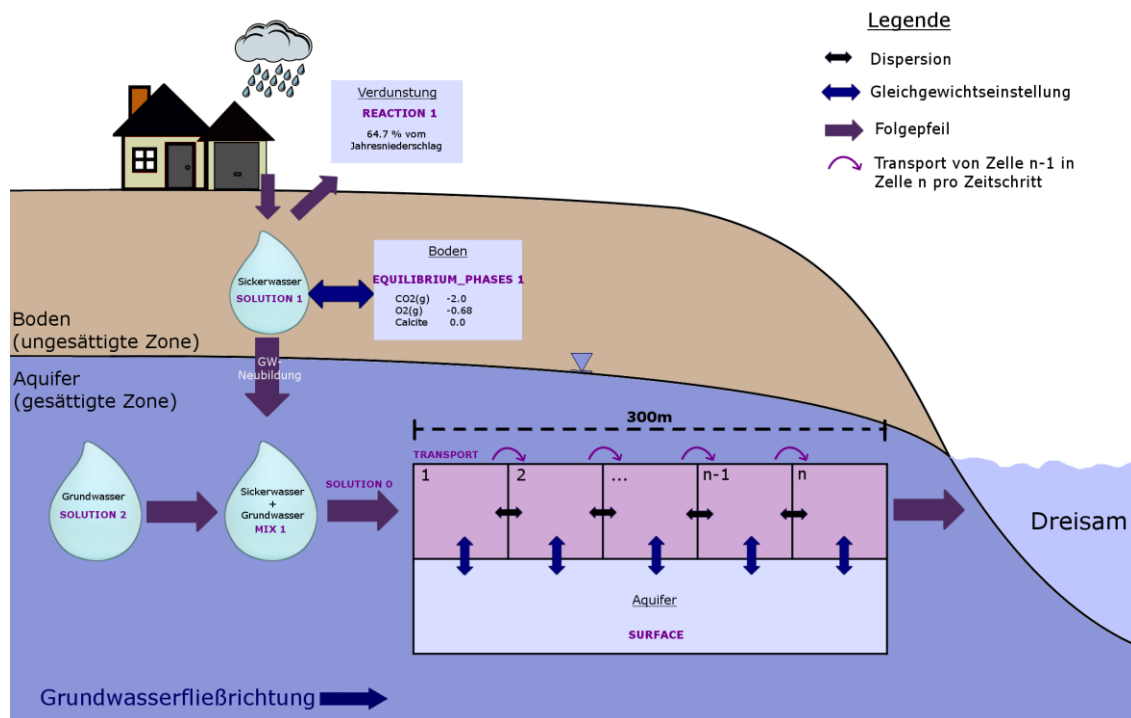


Abbildung 1 Konzeptmodell für die Schadstoffmodellierung

Um einen Überblick über das betroffene Gebiet zu erhalten wurde es im Rahmen einer Exkursion abgelaufen. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden für die Umsetzung der Modellierung schematisch in einem Konzeptmodell zusammengefasst. Die in „PhreeqC“ verwendeten Befehle und Funktionen wurden durch die Farbe „Lila“ in dem Konzeptmodell kenntlich gemacht.

Der Modellierungsprozess beginnt mit dem Eintrag von Niederschlagswasser in das System, welches in Abb. 1 als Sickerwasser dargestellt und als „SOLUTION 1“ bezeichnet ist. Von dieser Wassermenge verdunsten ca. 64,7% („REACTION 1“). Um die Modellierung einfach zu halten wurde hier definiert,

dass der Schadstoff Arsen im Sickerwasser enthalten ist und über den Niederschlag in das System eingetragen wird. Zwischen dem Sickerwasser und dem Boden bzw. der ungesättigten Zone stellt sich ein Gleichgewicht ein („EQUILIBRIUM\_PHASES 1“). Dabei findet ein Kohlenstoffdioxid und Sauerstoffaustausch statt. Zusätzlich wird Calcit bis zum Gleichgewicht im Sickerwasser gelöst. Auf eine Sorption und Komplexbildung im Boden wurde aufgrund der erhöhten Komplexität verzichtet. Das Sickerwasser perkoliert in die gesättigte Zone bzw. den Aquifer und bildet neues Grundwasser. Dort mischt sich das Sickerwasser mit dem anströmenden Grundwasser („SOLUTION 2“) in einem Verhältnis von 20% zu 80% („MIX 1“) und bildet die „SOLUTION 0“. Diese gelangt in die Zelle 1 und wird durch ein Transportmodell von Zelle zu Zelle weiter zum Vorfluter geleitet. Dabei finden Advektions- und Dispersionsprozesse statt, welche den Transport in horizontaler Richtung bestimmen. Zusätzlich wurde eine Komplexbildung durch Eisenoxide in die Analyse einbezogen, welche zu einer Retardation des Schadstoffs führt. Der Output des Schadstoffs wird an der Dreisam abgegriffen und für die nachfolgende Analyse verwendet.

### 3 Ergebnisse

Die Modellierung des Arsentransports mit dem Grundwasser ist in Abbildung 2 (links) dargestellt. Darin zeigt sich, dass bis zum ersten Auftreten von Arsen in Zelle 1 des modellierten Aquifers fast 10x100 Tage vergehen. Der Anstieg erfolgt in zwei Phasen. Der erste starke Anstieg endet nach ungefähr 10x210 Tagen und die Konzentration verbleibt nahezu konstant. Nach 10x320 Tagen erfolgt ein weiterer starker Anstieg, welcher zum Ende der Simulation nach 10x460 Tagen abflacht. Die modellierte Arsenkonzentration erreicht jedoch noch kein Gleichgewicht mit dem Aquifer und steigt weiter an. Die maximale Konzentration liegt bei 3,26E-06 mol/l. Arsen (III) liegt in solch geringen Mengen vor, dass es in der Realität kaum nachweisbar wäre, weshalb in der Grafik Arsen (V) dargestellt ist. Bromid erreicht den Aquifer ohne Verzögerung und steigt direkt stark an. Nach etwas mehr als 10x100 Tagen hat sich ein Gleichgewicht von 5,64E-04 mol/l eingestellt. Auch der Vorfluter wird bereits nach 10x6 Tagen erreicht und die Konzentration erhöht sich sehr schnell. Nach ungefähr 10x300 Tagen hat sich ein Gleichgewicht von 3,63E-04 eingestellt.

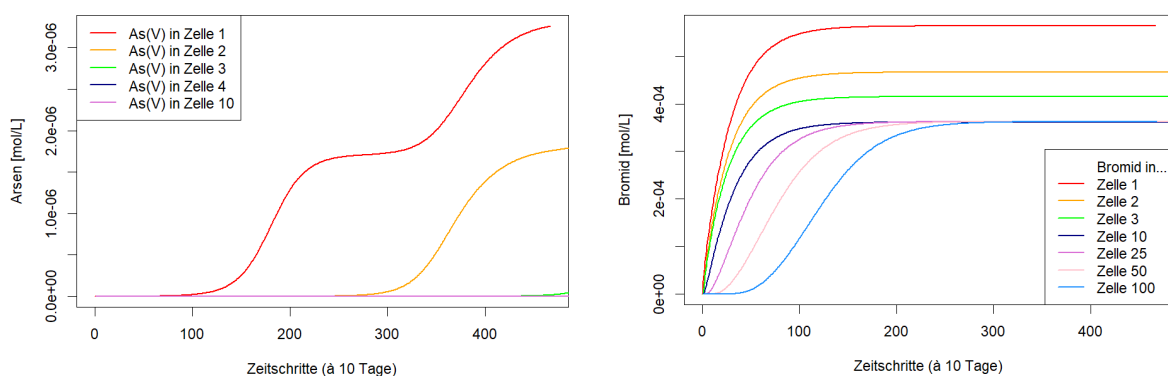


Abbildung 2 links: Arsen(V)-Konz. in verschiedenen Modell-Zellen des Aquifers nach 500 Zeitschritten  
rechts: Bromid-Konz. in verschiedenen Modell-Zellen des Aquifers nach 500 Zeitschritten

## 4 Diskussion

Aus der Modellierung hat sich gezeigt, dass Arsen einen starken Rückhalt bzw. Verzögerung im Aquifer erfährt. Dies liegt daran, dass Arsen mit seiner dreifachen bzw. fünffachen Ladung eine starke Sorption an der Bodenphase und dem Gestein erfährt. Es war jedoch nicht möglich dies in PhreeQC zu modellieren, da die vorhandenen Datenbanken die Sorption von Arsen nicht implementiert hatten. Dies stellt eine gewisse Unsicherheitsquelle dieser Modellierung dar, jedoch konnte deshalb die Komplexbildung von Arsen intensiver untersucht werden. Arsen bildet mit den im Aquifer gelösten Eisen- oder Manganoxiden große Komplexe, welche schwach bis sehr stabil sein können. Durch die erhöhte Molekülgröße bewegen sich die Komplexe nur sehr langsam durch den Aquifer, was zu einer starken Verzögerung führt. Zum Vergleich wurde Bromid, ein idealer Tracer gewählt. Bromid ist negativ geladen, neigt nicht zur Sorption oder Komplexbildung und wirkt sich kaum auf die Reaktionschemie des Aquifers aus. Hinzu kommt, dass die Fließgeschwindigkeiten im Aquifer aufgrund des geringen hydraulischen Gradienten von ca. drei Metern zwischen dem Standort der Kontamination und dem Vorfluter sehr gering sind. In Kombination mit einem mittleren  $k_f$  – Wert von  $10^{-6}$  ergibt sich eine Fließgeschwindigkeit von  $10^{-8}$  m/s. Aufgrund dieses kleinen Wertes ist der gewählte Zeitschritt, der 10 Tage umfasst vermutlich zu klein. Für eine weitere Erhöhung und Berechnung bestand aufgrund des Zeitmangels leider keine Möglichkeit.

Während der Analyse war zu beachten, dass Arsen in dem zu untersuchenden Grundwasserleiter nur in sehr geringen Konzentrationen in seiner dreiwertigen Form vorliegen kann. Dies wird durch den hohen Sauerstoffgehalt, sowie dem pE und pH – Wert bedingt, welche zu oxidierenden Bedingungen führen und eine Reduktion unmöglich gestalten. Das an der Schadstoffquelle vorhandene Arsen(III) wird nach der Lösung im Bodenwasser sehr schnell zu seiner fünfwertigen Form umgewandelt.

In der weiteren Analyse hat sich gezeigt, dass Arsen in zwei Phasen bzw. Schüben an der Messstelle ankommt. Dies liegt an der unterschiedlich starken Bindungen des Arsens an den Eisenoxiden. Schwach gebundene Arsenmoleküle können sich leichter von dem Komplex ablösen und schneller mit dem Wasser transportiert werden. Stark fixierte Moleküle bleiben eine lange Zeit mit dem Komplex verbunden und bewegen sich aufgrund der Größe nur sehr langsam fort. Dies führt zu einem Eintreffen von zwei unterschiedlichen „Arsenfronten“. Die genaue Verteilung ist von dem Auftreten der verschiedenen Spezies abhängig. In dem vorliegenden Grundwasserleiter tritt Arsen hauptsächlich in seiner fünfwertigen Form auf und ist zweifach negativ geladen. Diese Moleküle können sich stärker an ein Eisenoxid binden als die einfach geladene Alternative.

## 5 Schlussfolgerung

Die Analyse dieser Arbeit hat gezeigt, dass sich Arsen nur sehr langsam durch den Boden und Aquifer bewegt, da dieses durch Sorptionsprozesse und Komplexbildung stark gebunden und zurückgehalten wird. Dies führt zu einer sehr hohen mittleren Verweilzeit von mehreren Jahren bis Jahrzehnten. In stark oxidierenden Aquiferen liegt Arsen zudem fast ausschließlich in seiner fünfwertigen Form vor. Zudem trifft Arsen in zwei Schüben am Vorfluter ein, da die einzelnen Spezies unterschiedlich stark gebunden werden.

## 6 Anhang: PhreeqC Skript

```
TITLE Regen + Bodenreaktionen

#Input Regenwasseranalyse; 850 mm/a
SOLUTION 1 Regenwasser
  units          mg/l
  pH             5.5
  temp          10.0
  Ca             2.5
  Mg            0.215
  Na            0.705
  K             0.18
  C(4)          7.5 as HCO3-
  S(6)          5.0 as SO4
  N(5)          1.18 as NO3
  Cl            1.18
  As(3)         1.0
  Br            3.0 charge

#Wasserverlust durch Verdunstung; 550 mm/a
REACTION 1
  H2O            -1.0
  35.94 moles #da 1kg Wasser 55,55 mol enthält und 64,7% verdunsten

#Austausch Boden + Bodenluft mit Sickerwasser
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  CO2(g)        -2.0 #1/100 der möglichen Sättigung
  O2(g)         -0.68 #50% der möglichen Sättigung
  Calcite       0.0 #Gesättigt/Gleichgewicht

SELECTED_OUTPUT
  -file solution_reakt.txt
  -ph
  -pe
  -temp
  -totals Ca Mg Na K C(4) S(6) Cl N(5) Fe As Br

END

TITLE Mischung

#Input Sickerwasseranalyse nach Verdunstung und Austausch im Boden
```

```

SOLUTION 1      solution_reakt
  units          mol/l #Einheiten beachten
  temp           10.0
  pH             7.29506
  Ca             0.0022841
  Mg            0.000025096
  K              0.000013061
  Na            0.000086998
  C(4)          0.0046892
  S(6)          0.00014766
  Cl            0.000094424
  N(5)          0.000053988
  Fe            0.0
  As(3)         3.7866e-05
  Br            0.000032829 charge

```

#Input Grundwasseranalyse

```

SOLUTION 2 Grundwasser
  units          mg/l
  temp           10.0
  pH             8.22
  Ca            33.3
  Mg            3.5
  K              1.5
  Na            7.5
  C(4)          85.0 as HCO3-
  S(6)          10.8 as SO4-2
  Cl            11.8
  N(5)          14.5 as NO3-
  Fe            0.02

```

#Mischung des Sickerwassers mit Grundwasser nach festgelegtem Verhältnis

```

MIX 1
  1      0.2
  2      0.8

```

SELECTED\_OUTPUT

```

-file solution_mix.txt
-ph
-pe
-temp
-totals Ca Mg Na K C(4) S(6) Cl N(5) Fe As Br

```

END

TITLE Transport

#Input gemischtes Grundwasser und Sickerwasser

```

SOLUTION 0      solution_mix
  units          mol/l #Einheiten beachten
  temp           10.0
  pH             7.63671
  Ca            1.1218E-03
  Mg            1.2024E-04
  K              3.3310E-05
  Na            2.7844E-04
  C(4)          2.0528E-03
  S(6)          1.1950E-04
  Cl            2.8521E-04
  N(5)          1.9791E-04
  Fe            2.8655E-07

```

```
As(3)          7.5762e-06
Br             6.5685E-06 charge
```

```
#Auffüllen aller Zellen für Transport mit Grundwasser
SOLUTION 1-100 Grundwasser
```

```
units          mg/l
temp           10.0
pH             8.22
Ca             33.3
Mg             3.5
K              1.5
Na             7.5
C(4)           85.0 as HCO3-
S(6)           10.8 as SO4-2
Cl             11.8
N(5)           14.5 as NO3-
Fe             0.02
```

```
#Sorption an Festphase für Arsen in Datenbank nicht implementiert -->
vernachlässigt
```

```
#Komplexbildung mit Eisenoxiden in Aquifer
```

```
SURFACE 1-100
  -equilibrate with solution 2
  Hfo_wOH      7.16E-03  600  3.19E+00 #mol Bindungen, m^2/g
Oberfläche, g Eisenhydroxid/kg
  Hfo_sOH      1.79E-04
```

```
#Berechnung des Transports zwischen der Kontamination und dem Vorfluter
```

```
TRANSPORT
  -cells        100 #m
  -length       100*3 #m
  -shifts       500
  -time_step    864000 #sek
  -flow_direction forward
  -boundary_cond flux flux
  -dispersivity 100*30 #Dispersivität: 300m * 0,1 = 30m
  -correct_disp true
  -punch_cells  1 100
  -punch_frequency 1
```

```
SELECTED_OUTPUT
```

```
-file          Entnahme.txt
-time          true
-step          true
-distance      true
-solution      true
-totals        Ca As(3) As(5) Br
-molalities    H3AsO3 HAsO4-2 H2AsO4-
```

```
END
```