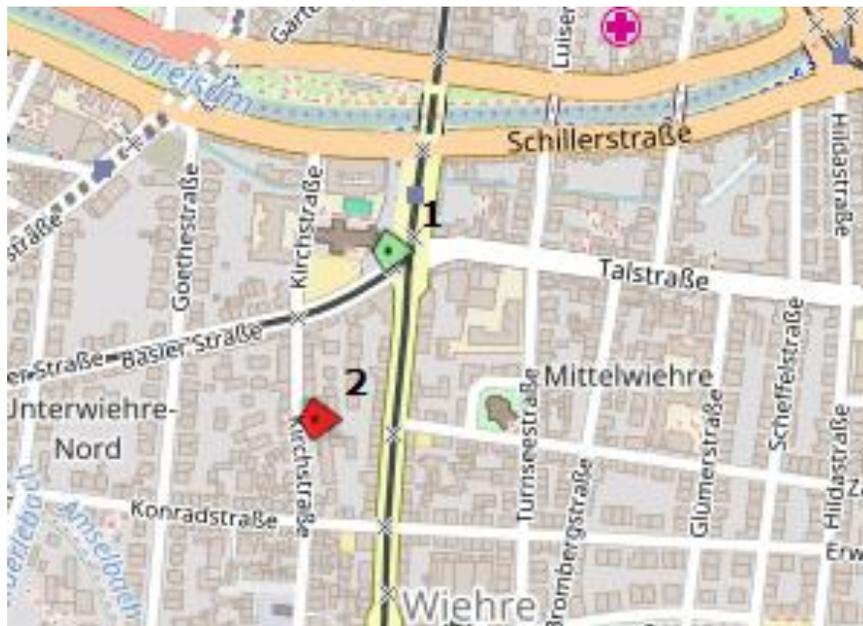


Modul: Stofftransport und Wasserqualität

3. Woche: Hydrochemische Modellierung

Betreuer: Prof. Dr. C. Külls

Hypothetischer Schadensfall mit Kupfer in der Wiehre



Sinikka Paulus, Kathrin Kühnhammer und Phillip Grimm

03.11.2016, Uni Freiburg

1. Hintergrund

In Freiburg i.Br. sollten im Rahmen der Altlastkartierung Baden-Württembergs alle Verdachtsflächen (Altlasten) dokumentiert und auf dessen Gefahrenpotential beurteilt werden. Im Handwerkerviertel der Wiehre wurde ein Schadensfall vermutet, wonach eine historische sowie orientierende Untersuchung angestellt wurde. Diese bestätigten eine Belastung durch Kupfer (Cu^{2+}). Im Rahmen der Detailuntersuchung sollte untersucht werden, wann der Schadstoff in der Dreisam ankommen würde und ob dabei Grenzwertüberschreitungen zu erwarten wären.

Um diese Fragestellung zu klären soll im Weiteren ein Konzeptmodell erstellt und in ein reaktives Transportmodell (PhreeQC) implementiert werden.

2. Konzeptmodell

Der Schadensfall des Metallbetriebes liegt im Zustrom der Dreisam auf einem gut durchlässigen ($k_f = 1 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}$) sandigen Kiesaquifer (ca. 50 m Mächtigkeit) des Günterstaler Schwemmfächers in ca. 320 m Entfernung zum Vorfluter (vgl. Abbildung 1). Das Konzeptmodell veranschaulicht einen kontinuierlichen Stoffeintrag ins Grundwasser. Die Grundwasseroberfläche verläuft entsprechend der Topographie, wonach ein hydraulischer Gradient von $\frac{5m}{320m}$ berechnet werden kann. Die Veränderung der Schadstoffkonzentration wird an zwei „Messpunkten“ beobachtet: B1 auf Höhe Johanneskirche und B2 am Uferand der Dreisam.

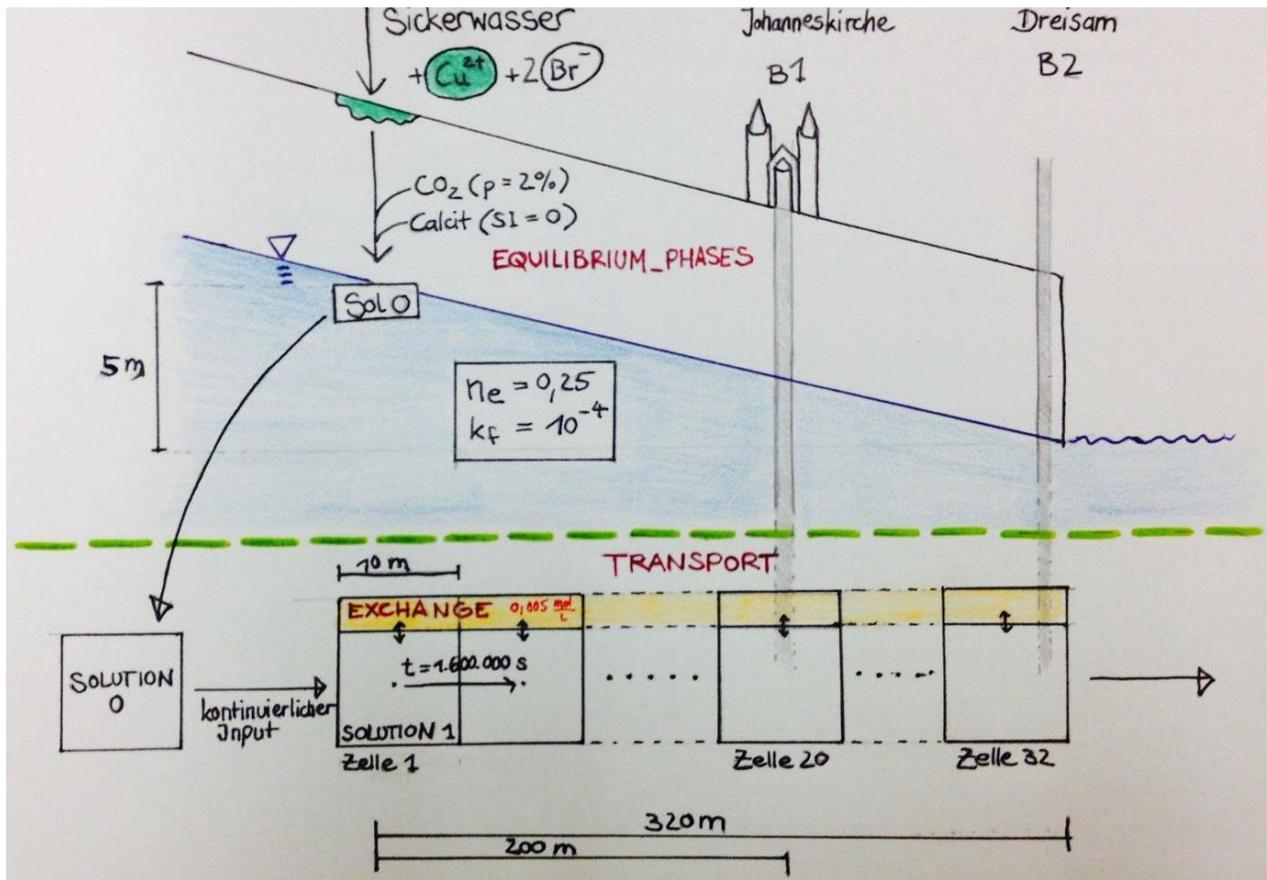


Abbildung 1: Konzeptmodell für den Schadstofftransport eines hypothetischen Kupfer Schadensfall mit PhreeQC.

3. Transportmodell

Zur Modellierung des reaktiven Schadstofftransportes wird ein 1-D Stofftransportmodell mit PhreeQC aufgestellt. Die betrachtete Entfernung von 320 m wird dazu in 32 Zellen je 10 m aufgeteilt. Mit Hilfe der Darcy-Gleichung wurde die Fließgeschwindigkeit (Porengeschwindigkeit) berechnet (siehe Gl.1). Hieraus wurde der Eingabeparameter TIME STEP in der TRANSPORT Funktion bestimmt (Gl.2).

$$u = \frac{k_f}{n_e} \cdot \frac{dh}{dx} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}}{0.25} \cdot \frac{5 m}{320 m} = 6,25 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s} \quad (\text{Gl.1})$$

$$t = \frac{x_{Zelle}}{u} = \frac{10 m}{6,25 \cdot 10^{-6} \frac{m}{s}} = 1,6 \cdot 10^6 \text{ sec} \sim 18,5 \text{ Tage} \quad (\text{Gl.2})$$

Die Modelllaufzeit geht über 100 Zeitschritte (t), dies entspricht einer Dauer von ca. 5 Jahren. Nimmt man für das Fließmodell Piston Flow an, würde der Schadstoff nach 593 Tagen die Dreisam erreichen.

Der oberflächennahe Schadstoff (Cu^{2+}) wird durch das Sickerwasser mobilisiert. Die Sickerwasserzusammensetzung ergibt sich aus gemessenen Konzentrationen einer Niederschlagsprobe aus Ebnet und der Schadstoffbelastung durch Kupfer ($5 \frac{mg}{l}$). Um die Ionenbilanz auszugleichen wird entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis zu Kupfer (Cu^{2+}) $12,6 \frac{mg}{l}$ Bromid (Br^-) hinzugefügt (resultierender Ionenbilanzfehler: 1.65 %). In der ungesättigten Zone stellt sich ein Gleichgewicht mit dem CO_2 Partialdruck der Bodenluft ($p = 2 \%$) ein. Entsprechend der Geologie erfolgt Lösung von Kalzit bis zum Sättigungsgleichgewicht.

Die Sickerwasserlösung hat einen Ionenbilanzfehler von 1.65 In dieser stofflichen Zusammensetzung gelangt das Sickerwasser (SOLUTION 0) in die erste Zelle des reaktiven Transportmodells. Entsprechend der Strecke (x) zum Vorfluter berechnet sich die Dispersivität laut Faustformel aus Gleichung 3.

$$\alpha = 0.1 \cdot x = 0.1 \cdot 320 m = 32 m \quad (\text{Gl. 3})$$

Um Ionenaustauschprozesse im Aquifer zu berücksichtigen, wird dem Transportmodell noch eine EXCHANGE Funktion hinzugefügt. Die Austauscher X stehen zu Beginn der Modellierung im Gleichgewicht mit dem unbelasteten Grundwasser aus dem Günterstal und wird mit einer Austauschkapazität von $0.005 \frac{mol}{l}$ angenommen. Um die Outputdatei überschaubar zu halten, werden mit Hilfe von SELECTED_OUTPUT für die Zellen 20 (B1) und 32 (B2) ausgewählte Modellergebnisse ausgegeben.

4. Ergebnisse und Diskussion

Das reaktive Stofftransportmodell mit Momentaneinspeisung ergab, dass der Schadstoffpeak nach ca. 481 Tagen in der Dreisam ankommt (siehe Abb. 2 Links). Betrachtet man die schnellen Komponenten der longitudinalen Dispersion sind an der Dreisam bereits nach 74 Tagen geringste Konzentrationen festzustellen. Dabei ist jedoch zu erwähnen, dass der Stofftransport „nur“ in der gesättigten Zone modelliert und die Aufenthaltszeit in der ungesättigten Zone nicht berücksichtigt wird. Dies ist allerdings vertretbar, da es zu einer konservativen Abschätzung (Worst Case Scenario) der Schadstoffausbreitung führt.

Um letztendlich das Gefahrenpotential des Schadensfalls beurteilen zu können, werden in Abbildung 2 die in der Dreisam ankommenden Konzentrationen betrachtet. Links die modellierten Konzentrationen mit Momenteinspeisung und rechts (a) bei kontinuierlichem Stoffeintrag:

$$c_{\max \text{ kontinuierlich}} = 4,76 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \quad c_{\max \text{ moment}} = 0,166 \frac{\text{mg}}{\text{l}},$$

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Dispersivität (α_L) auf Grund des vorliegenden gut durchlässigen Aquifers mit der Faustformel vermutlich überschätzt wurde und die tatsächliche Maximalkonzentration bei Momenteinspeisung höher liegt. Dem gegenüber sollte die maximale Konzentration bei Berücksichtigung von Mischung mit zufließendem unbelastetem Grundwasser aus dem Günterstal deutlich niedriger ausfallen.

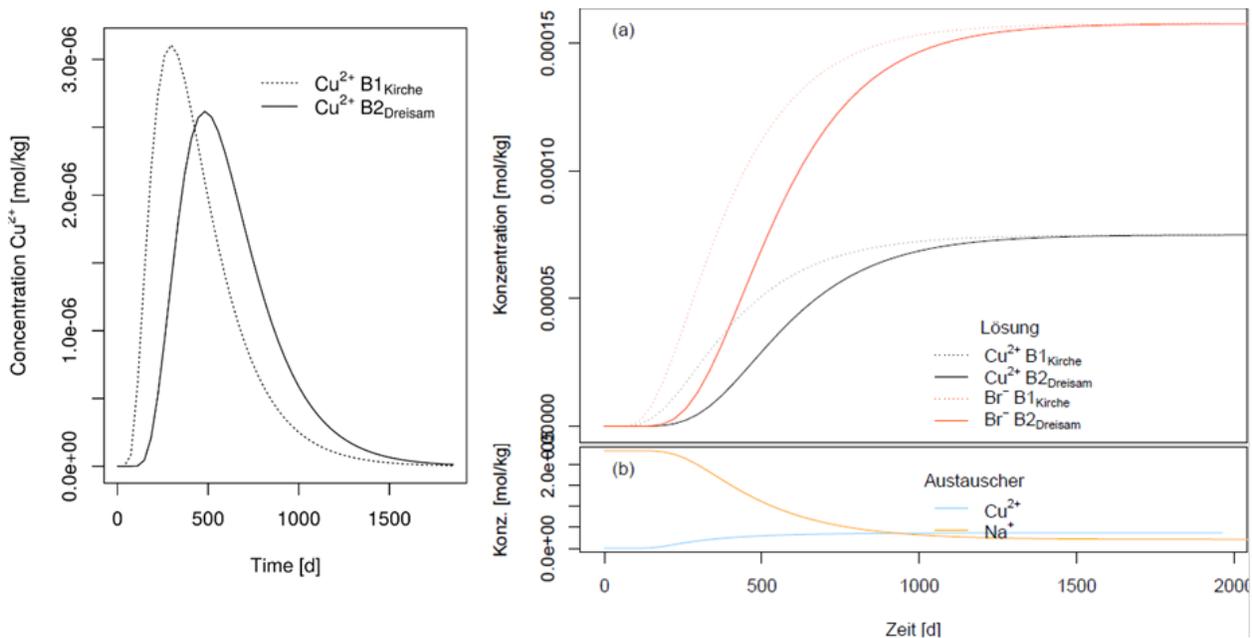


Abbildung 2: Links: Durchbruchkurve bei Momenteinspeisung an den Beobachtungsstellen B1 und B2. Rechts (a) zeigt die Zunahme der Kupfer und Bromid Konzentration an den Beobachtungsstellen B1 und B2. Rechts (b): Belegung der Austauscher mit Kupfer und Natrium.

Die Belegungen von Kupfer und Natrium am Ionenaustauscher sind in Abbildung 2 (b) dargestellt. Natrium wird vor Allem durch Mg^{2+} aber auch durch Cu^{2+} vom Austauscher verdrängt. Es dominiert weiterhin das Ca^{2+} Ion am Austauscher (hier nicht dargestellt). Die Cu^{2+} Spezies liegt zu 95 % in der Lösung vor. In Abbildung 3 sind die dominierenden Kupferspezies anteilig zum Gesamtkupfergehalt am Ende der Zeitreihe (kontinuierliche Einspeisung) zu sehen.

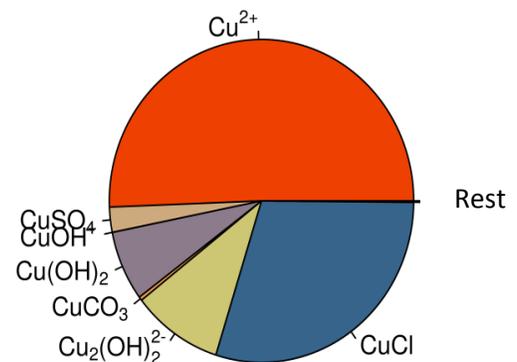


Abbildung 3: Tortendiagramm der Kupferspezies in Lösung im letzten Zeitschritt in Zelle 32

5. Bewertung

Laut den Ergebnissen der der Modellierung von kontinuierlichem Schadstoffinput wurde der Grenzwert der WHO von $2 \frac{mg}{l}$ deutlich überschritten. Es muss jedoch diskutiert werden, in wie fern der kontinuierliche Stoffeintrag für den gegebenen Schadensfall zutrifft. Bei einer Momentaneinspeisung des Schadstoffes würde die Konzentration in der Dreisam weit unter dem Grenzwert liegen und keine Gefahr für die Gewässerökologie darstellen. Dennoch muss bedacht werden, dass bei der Bewertung von Altlaststandorten vom Ort der Begutachtung (Grundwasseroberfläche) ausgegangen wird. Somit könnte bereits eine Sanierung notwendig werden, obwohl die WHO Werte im Vorfluter unterschritten werden.

Durch die Anwendung von PhreeQC konnte der Schadstoffrückhalt im Aquifer berücksichtigt und quantifiziert werden. Dies ermöglicht es uns, den Schadstofftransport und dessen Ausbreitung nicht nur rein physikalisch mit der Advektions-Dispersions-Gleichung, sondern auch die chemische Reaktionen zu betrachten.