
Hypothetische Pb^{2+} -Kontamination in der Unterwiehre

Stofftransport und Stoffhaushalt (Modul 11), Dozent: Prof. Dr. Christoph Külls

Anja Hegenauer, Stefanie Bittner, Judith Meyer

Master Hydrologie, WS 2017/2018

1. Einleitung

Es wird der hypothetische Schadensfall angenommen, dass durch eine ehemalige Autowerkstatt im Freiburger Stadtteil Unterwiehre der Untergrund des Grundstückes unter anderem mit Blei (10 mg/L) kontaminiert wurde. Im Folgenden wird der Stofftransport der Altlast im Grundwasser bis zur Mündung in die Dreisam modelliert. Die Modellierung erfolgt mit PhreeqC (**P**hases, **r**eactions, **e**quilibrium, programmiert mit der Programmiersprache **C**) unter Berücksichtigung von retardierenden Prozessen und Verdünnung.

PhreeqC ist ein Modell zur Simulation von chemischen Reaktionen und Transportprozessen im Wasser und basiert auf der Einstellung von chemischen Gleichgewichten zwischen der wässrigen Lösung und den umgebenden Mineralen, Gasen sowie den Austauschern in der Boden- oder Festgesteinsmatrix.

2. Modellkonzept

Das verunreinigte Grundstück liegt etwa 300 m südlich der Dreisam. Aufgrund der Nähe zur Dreisam wird die Matrix des etwa 10 m mächtigen Bodens von Kies dominiert. Die effektive Porosität (n_e) des Bodens wird auf etwa 25% und der k_f -Wert auf 10^{-6} m/s geschätzt. Unter dem Boden schließt sich ein relativ homogener, sandiger Kiesaquifer an, der einen ungespannten Grundwasserleiter darstellt. Das Grundwasser strömt vom Schwarzwald in Richtung der Dreisam. Das Sohlgefälle (I) beträgt etwa 0.02 m/m.

Ca. 800 mm unbelasteter Niederschlag (SOLUTION 0) fallen jährlich auf das mit Blei kontaminierte Untersuchungsgrundstück der ehemaligen Autowerkstatt. Zur Vereinfachung wurde Pb^{2+} -belastetes Regenwasser angenommen und als Input definiert. Etwa drei Viertel (600 mm/a) des Niederschlags verdunsten. In PhreeqC wird die Verdunstung mit dem Befehl REACTION berechnet. Die verbleibenden 200 mm/a versickern in den Boden und tragen zur Grundwasserneubildung bei. In der Bodenzone stellt sich ein Gleichgewicht (EQUILIBRIUM_PHASES) des Sickerwassers mit dem im Boden vorhandenem Kohlenstoffdioxid (CO_2 (g)) und Calcit ein. Das Sickerwasser perkoliert weiter in den Grundwasseraquifer, wo es sich mit dem anströmenden und unbelasteten Grundwasser (SOLUTION 1) mischt. Das Mischungsverhältnis wurde mittels der Sickerwasserrate und dem Grundwasserfluss über Darcy bestimmt und beträgt 20:80 (Sickerwasser:Grundwasser) und wird über den MIX-Befehl in PhreeqC implementiert. Das Mischwasser wird anschließend in Richtung Dreisam transportiert (TRANSPORT). Dabei werden 50 (n cells) 6m lange (length) Zellen betrachtet, die die Länge des Transportweges von der Altlastenfläche in die Dreisam darstellen. In den Zellen wird das Wasser für 300 Zeitschritte (shifts) à 1728000 Sekunden (time_step) bewegt, was jeweils 20 Tagen entspricht. In jeder Zelle werden über den Befehl EXCHANGE die Austauschprozesse der Lösung mit dem Festgestein mit einer Austauschkapazität von 0.05 mol/L berechnet. Zur Auswertung des Stoffeintrags in die

Dreisam wird die Konzentration in der letzten der 50 Zellen betrachtet. Das zugehörige Konzeptmodell für die Simulation ist in Abbildung 1 dargestellt.

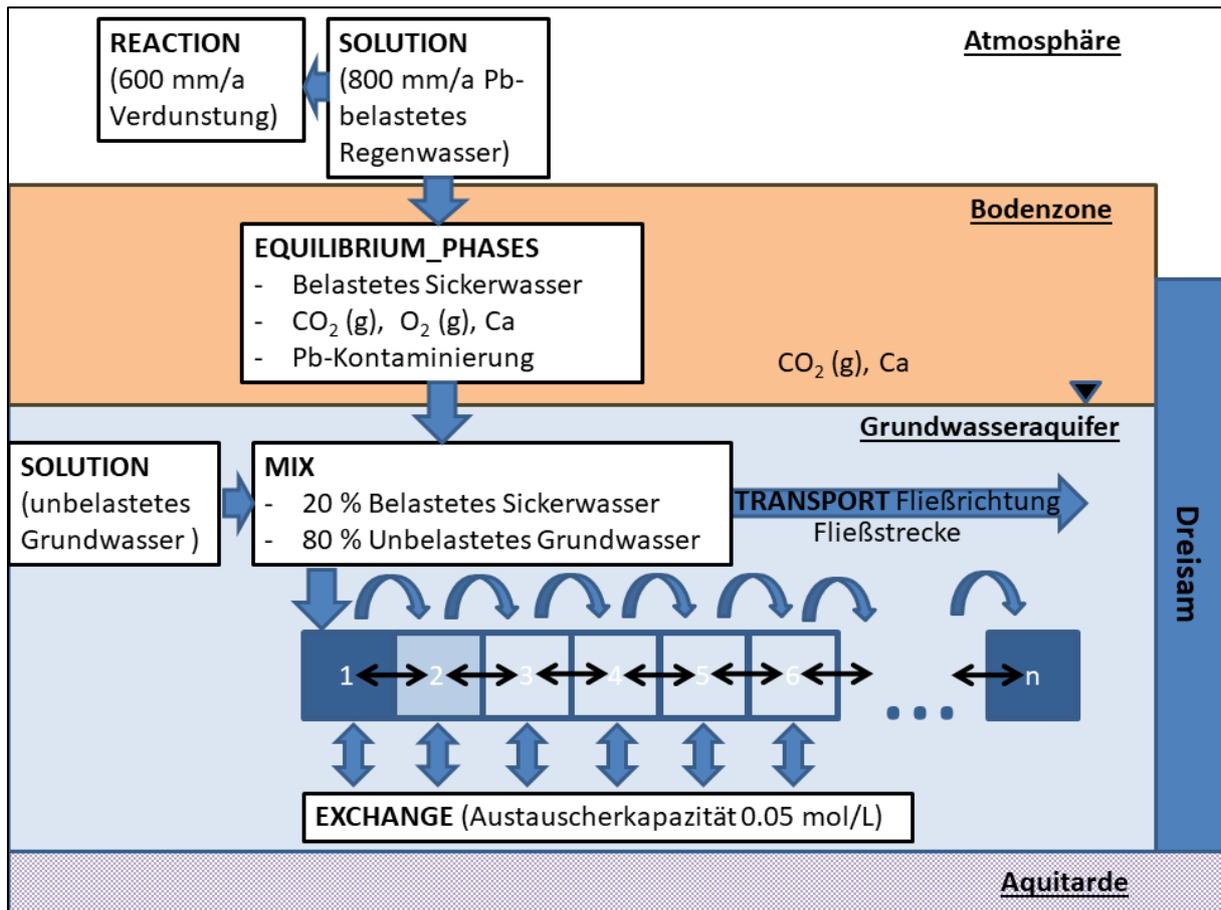


Abbildung 1: Konzeptmodell für den Stofftransport von der Altlast Pb²⁺ von dem Gelände einer ehemaligen Autowerkstatt im Freiburger Stadtteil Unterwiehre in Richtung Dreisam.

3. Modellergebnisse

3.1 Durchgangskurven

In Abbildung 2 sind die Durchgangskurven von Cl, Na, Br als idealen Tracer und Pb²⁺ im Grundwasser nach 60 m und beim Eintritt des Grundwassers in die Dreisam nach 300 m Fließstrecke dargestellt. Alle Konzentrationen nehmen mit der Zeit zu. Nach etwa 60 Tagen kommen zum ersten Mal Spuren von Pb²⁺ in Höhe von $2.7447 \cdot 10^{-22}$ mol/L an der Dreisam an. Das frühe Auftreten von geringen Pb²⁺ Konzentrationen ist durch die hohe Dispersivität zu erklären. Die Schadstofffahne wird durch schnelle und langsame Fließwege auseinander gezogen. Bei 60 m tritt das Plateau mit der maximalen Konzentration bereits nach ca. 3000 Tagen ein, im Vergleich dazu wird an der Mündung das Plateau erst nach etwa 6000 Tagen erreicht. Es liegt bei einer Konzentration von etwa $1.04393 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Vermutlich wird die Konzentration mit fortlaufender Zeit noch etwas weiter ansteigen. Bromid als idealer Tracer bewegt sich mit der Geschwindigkeit von Wasser und kann nach 40 Tagen zum ersten Mal an der Mündung in die Dreisam gemessen werden und somit 20 Tage früher als Blei. Die Retardation ist durch die Sorption an das Festgestein zu erklären. $2.8964 \cdot 10^{-4}$ mol Blei sind an die Austauscher im Boden gebunden. Das Plateau der Bromid-Konzentration liegt bei 0.00073 mol/L und

wird schon nach etwa 2500 Tagen erreicht. Die Konzentrationen von Cl⁻, Na⁺ und Ca²⁺ sind deutlich höher als die Pb²⁺-Konzentrationen.

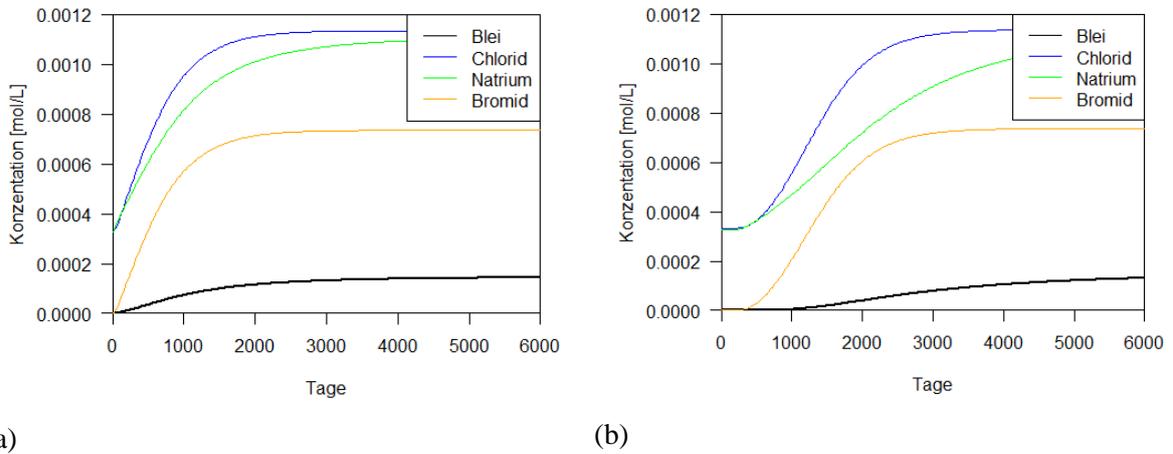


Abbildung 2: Durchgangskurven der Stoffe Cl⁻, Na⁺, Br⁻, Pb²⁺ nach (a) 60 m und (b) 300 m.

3.2 Verteilung der Pb-Spezies

Die Gesamtmenge Blei im Grundwasser beträgt $1.86 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Die einzelnen Blei-Spezies sind in Abbildung 3 dargestellt. Die mit Abstand am häufigsten auftretende Spezies ist PbCO₃ (80 %) gefolgt von PbHCO₃⁺ und Pb²⁺. Alle anderen 7 Spezies machen insgesamt weniger als 5 % aus.

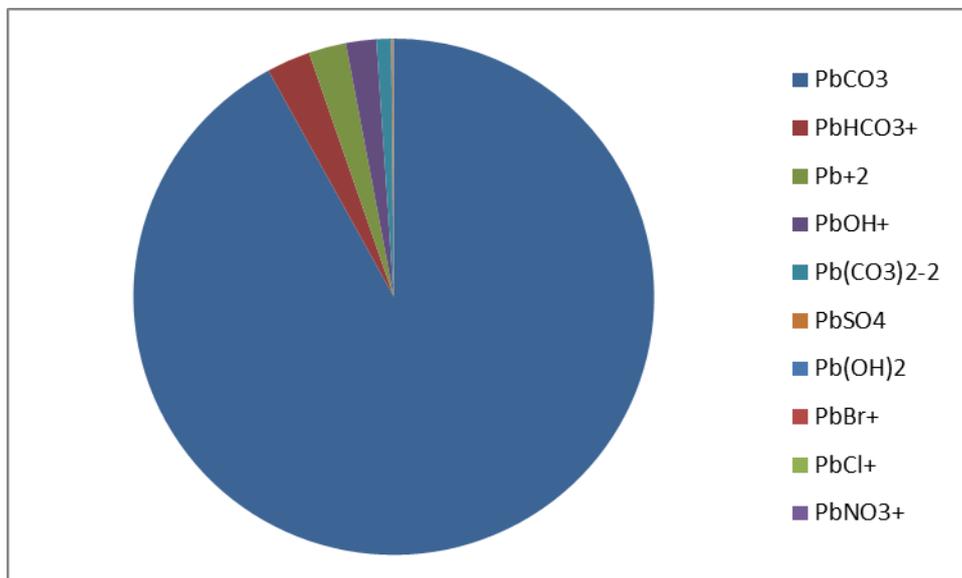


Abbildung 3: Verteilung der Blei-Spezies im Aquifer.

4. Anhang PhreeqC Code

TITLE Schadensfall Wiehre

SOLUTION 0 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 HCO ₃ ⁻
S(6)	5.0 as SO ₄
N(5)	1.18 as NO ₃
Cl	1.18
Br	20 as Br charge
Pb	10 as Pb ²⁺

REACTION 1 Verdunstung

H ₂ O	-1.0
	41.25 moles

800 ml niederschlag 600 verdunstung

EQUILIBRIUM_PHASES

CO ₂ (g)	-2.0
Calcite	0.0

SELECTED_OUTPUT

-file	solution_reaction.txt
-totals	pH temp Ca Mg Na K C(4) S(6) N(5) Cl Br Pb

END

TITLE

SOLUTION 1 solution_reaction

units	mol/l
temp	10.0
pH	7.29603
Ca	2.43E-03
Mg	3.44E-05
Na	1.19E-04
K	1.79E-05
C(4)	4.78E-03 #as HCO ₃ ⁻
S(6)	2.03E-04 #as SO ₄
N(5)	7.41E-05 #as NO ₃
Cl	1.30E-04
Br	4.20E-04 #as Br charge
Pb	1.88E-04 #as Pb ²⁺

SOLUTION 2 Grundwasser im Günterstal

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
    
```

```

MIX 1
  1      0.2
  2      0.8
    
```

```

SELECTED_OUTPUT
  -file          solution_mix.txt
  -totals        pH temp Ca Mg Na K C(4) S(6) N(5) Cl Br Pb
END
    
```

TITLE Grundwasser

```

SOLUTION 0 gemischtes Wasser
  units      mol/l
  temp       10.0
  pH         7.63625
  pe         12.9121
  Ca         1.15E-03
  Mg         1.22E-04
  Na         2.85E-04
  K          3.43E-05
  C(4)       2.07E-03 as HCO3-
  S(6)       1.31E-04 as SO4-2
  N(5)       2.02E-04 as NO3-
  Cl         2.92E-04
  Br         8.20E-05 as Br charge
  Pb         3.76E-05 as Pb+2
    
```

```

SOLUTION 1-50 Grundwasser im Günterstal
  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
    
```

```

EXCHANGE 1-50
  X          0.05 #mol/L
  -equilibrate 2
    
```

```

TRANSPORT
  -cells      50
  -length     50*6.0
  -shifts     300
  -time_step  1728000 # in sekunden (20 Tage)
  -flow_direction forward
  -boundary_cond flux flux
  -dispersivity 50*50.0
  -correct_disp true
    
```

```
-punch_cells      10 50  
-punch_frequency  1  
-print_cells      50  
-print_frequency  300
```

SELECTED_OUTPUT

```
-time             true  
-step            true  
-distance        true  
-solution        true  
-file            Abgabe_Währe.txt  
-totals          Ca Na Cl Br Pb  
-molalities      CaX2 NaX BrX PbX2 ClX
```

END