

Modul 12 Stoffhaushalt und Stofftransport

Teil 2 Advektions-Dispersions-Modell und numerische Behandlung

10. Transportphänomene gelöster Stoffe im Grundwasser

Prof. Dr. Ralph Watzel

**Regierungspräsidium Freiburg
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau
Albertstraße 5
79104 Freiburg im Breisgau
ralph.watzel@rpf.bwl.de**

Numerische Lösungen

Die verwendeten Schemata und Abbildungen folgen im wesentlichen folgenden Lehrbücher:

KINZELBACH, W. (1992): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser, Oldenbourg Verlag, München, 343 S.

KINZELBACH, W. & RAUSCH, R. (1995): Grundwassermodellierung – Eine Einführung mit Übungen, Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 283 S.

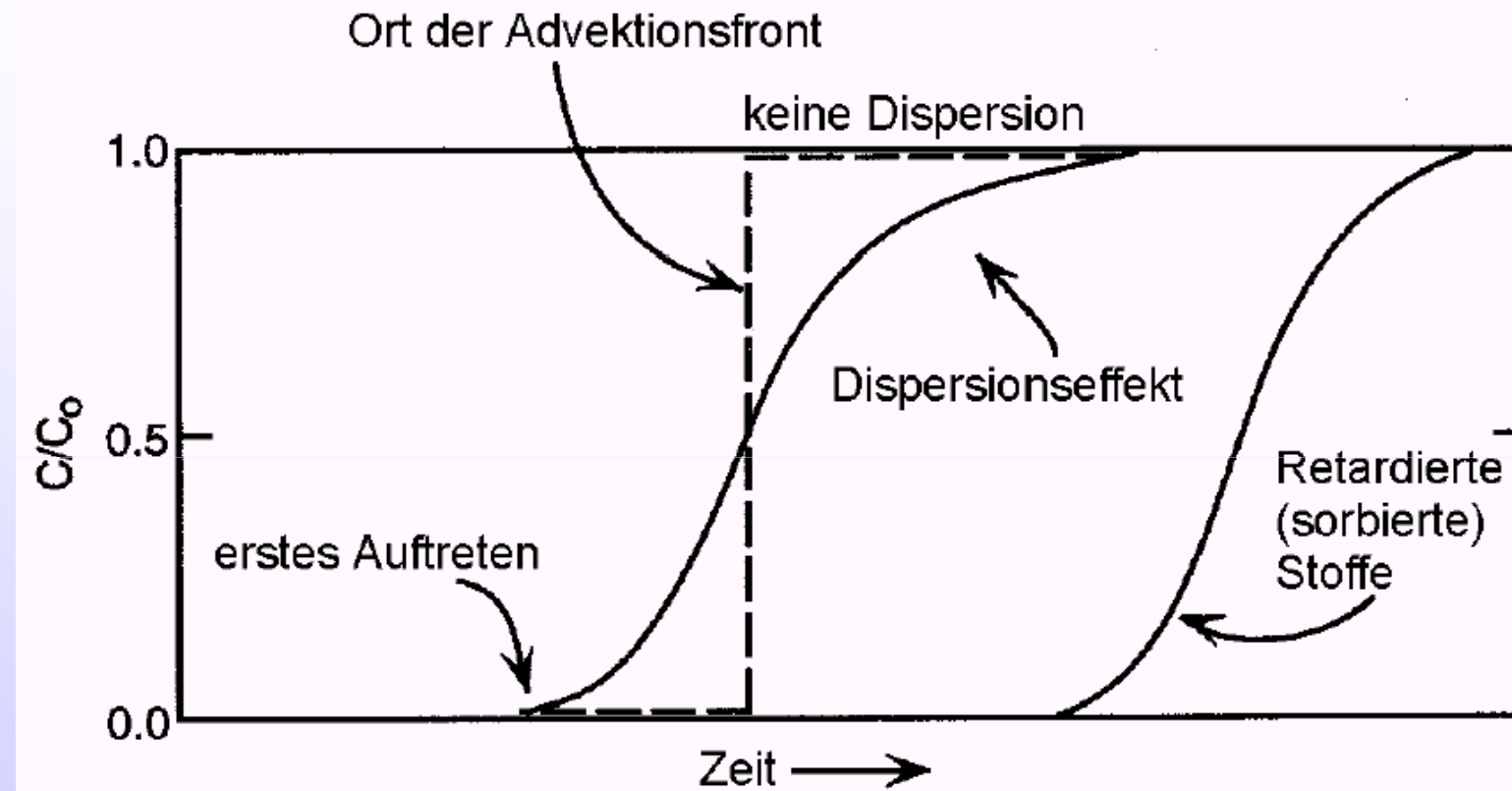
RAUSCH, R., SCHÄFER, W. & WAGNER, CH. (2002): Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser, Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 183 S.

Stofftransportmechanismen

Nichtflüchtige, gelöste Stoffe eines Ein-Phasen-System in einem porösen Medium unterliegen bei ihrer Ausbreitung den folgenden Transportmechanismen:

- Advektion
- Diffusion
- Dispersion
- Sorption
- chemischer, biologischer, radioaktiver Abbau bzw. Umwandlung

Stofftransportmechanismen



Auswirkung von Dispersion und Retardation auf die Durchbruchskurve im 1-dimensionalen Fall

1. Advektion

... ist die Bewegung des gelösten Stoffes mit dem sich bewegenden Grundwasser. Advektion stellt die Stoffausbreitung dar, die sich mit der Abstandsgeschwindigkeit v_a durch den Porenraum bewegt. Der advective Massenfluß beträgt somit:

$$J_{adv} = v_a \cdot n_{eff} \cdot c = v_f / n_{eff} \cdot n_{eff} \cdot c = v_f \cdot c$$

Dieser Ansatz ist für praktische Abschätzungen des Stofftransports im Feldmaßstab sehr nützlich. In den Fällen mit großer Fließgeschwindigkeit, dominiert der advective Stofftransport.

2. Diffusion

... ist ein physikalischer Ausgleichsprozeß, in dessen Verlauf Moleküle, Atome und Ionen infolge ihrer molekularen Wärmebewegung (Brown'sche Molekularbewegung) von Orten höherer zu solchen niedriger Konzentration gelangen.

Sie stellt einen von den Wasserbewegungen unabhängigen Bewegungsmechanismus dar!

Die Masse der durch eine gedachte Einheitsfläche hindurch diffundierenden Moleküle, Atome und Ionen ist proportional zu deren Konzentrationsgefälle.

2. Diffusion

Der diffusive Stofffluss wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$J_{\text{diff}} = - D_m \cdot \partial c / \partial i$$

Im Aquifer steht nur der Hohlraumanteil zur Durchströmung zur Verfügung:

$$J_{\text{diff}} = - D_m \cdot n_{\text{eff}} \cdot \partial c / \partial x$$

D_m = Diffusionskoeffizient ist stoffspezifisch und liegt für die wichtigsten Ionen bei $\approx 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

2. Diffusion

Bei Abstandsgeschwindigkeiten $v_a < 0,1$ m/d ist die molekulare Diffusion gegenüber dem advektiven Transport vernachlässigbar klein.

In Grundwassergeringleitern dagegen ist die Diffusion ein wichtiger Transportprozeß und überwiegt den advektiven Transport.

Grundlegende Untersuchungen zur Diffusion erfolgten im Zusammenhang mit Deponie-/Endlagerstandorten.

Die Diffusion ist im isotropen Medium isotrop. Der Prozess ist irreversibel.

3. Dispersion

Unter Dispersion versteht man die Vermischung von gelösten Stoffen im bewegten Wasser des Untergrundes, die durch unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten von einzelnen Wasserteilchen hervorgerufen wird.

Die Dispersion ist ein Prozeß, der zusätzlich zur Advektion einen weiteren strömungsabhängigen Beitrag zur Stoffausbreitung liefert. Sie ist das Ergebnis der Abweichung zwischen der tatsächlichen Geschwindigkeit im mikroskopischen Maßstab und der mittleren Geschwindigkeit im makro- und megaskopischen Maßstab (Geschwindigkeitsverteilung).

3. Dispersion

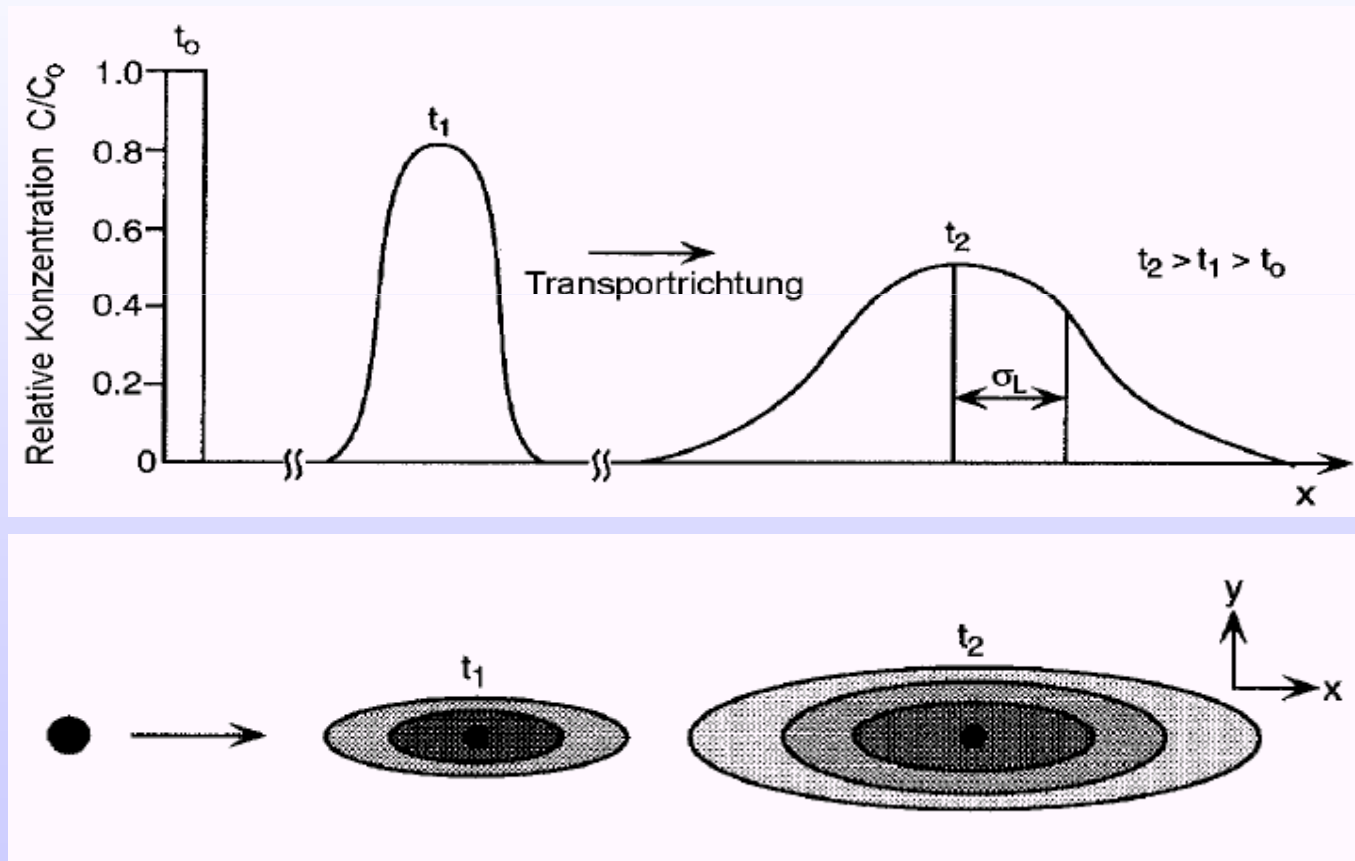
Phänomenologische Beschreibung der Dispersion:

Wird eine im Grundwasser gelöste Stoffmasse definierter Raumausdehnung im Grundwasserstrom bewegt, dann vergrößert sich die Raumausdehnung der Stoffmasse mit zunehmender Fließzeit und zunehmenden Fließweg, wobei sich die maximale Konzentration der gelösten Stoffmasse verringert (Verdünnung).

Dieser Prozeß wird (hydrodynamische) Dispersion genannt.

3. Dispersion

Wirkung der hydrodynamischen Dispersion im 1D- und 2D-Fall:

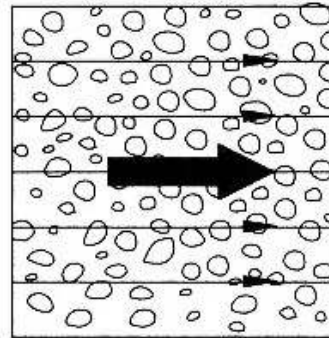


3. Dispersion

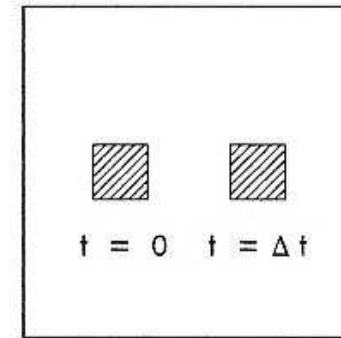
Schematische Wirkung der hydrodynamischen Dispersion

(KINZELBACH & RAUSCH, 1995):

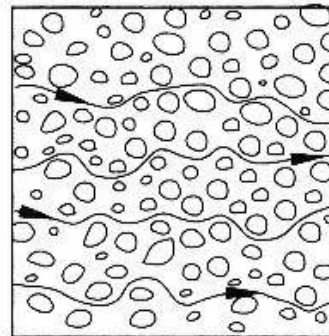
Mittlere Abstandsgeschwindigkeit und mittlere Bahnlinien



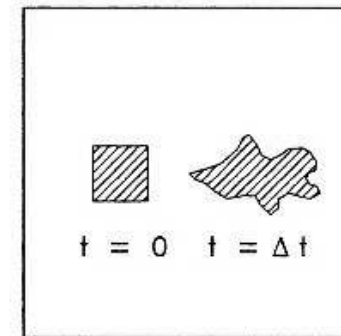
Advektiver Transport eines idealen Tracers



Tatsächliche Bahnlinien



Tatsächlicher Transport eines idealen Tracers



3. Dispersion

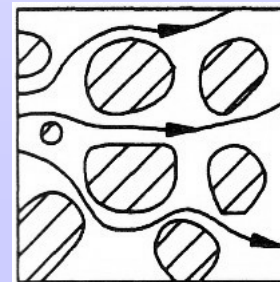
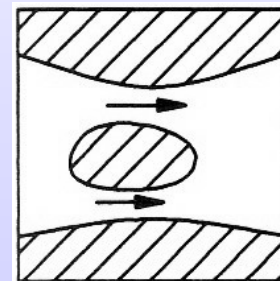
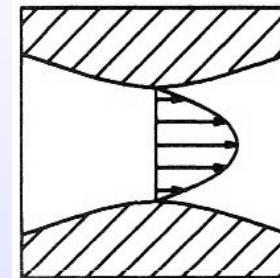
Ursachen der hydrodynamischen Dispersion:

1. korngerüstbedingte Dispersion bedingt eine Geschwindigkeitsverteilung im Aquifer
 - ungleichförmiges Geschwindigkeitsprofil innerhalb einer Pore
 - Unterschiede in der Porengröße
 - Umlenkung der Strömung durch das Korngerüst
2. Makrodispersion durch heterogene Lagerung unterschiedlich durchlässiger Körper im Aquifer

3. Dispersion

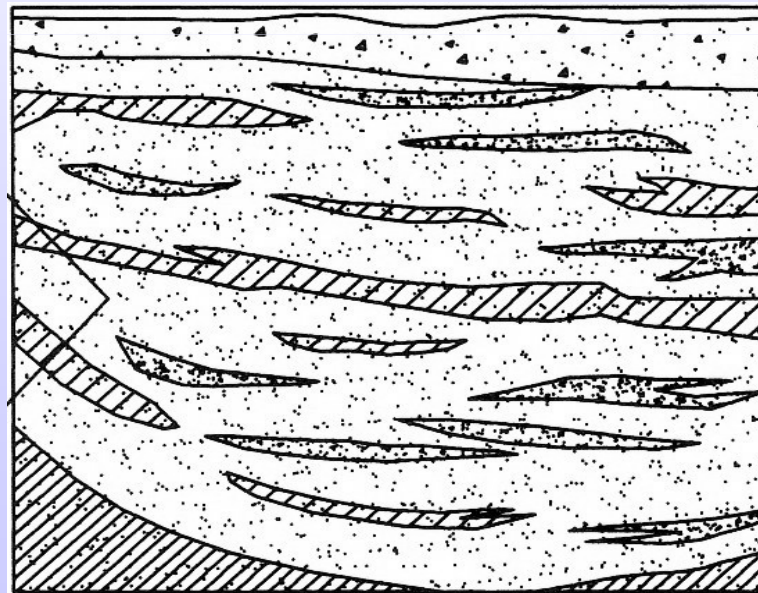
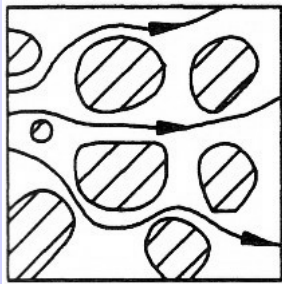
1. korngerüstbedingte Dispersion bedingt eine Geschwindigkeitsverteilung im Aquifer

- ungleichförmiges Geschwindigkeitsprofil innerhalb einer Pore
- Unterschiede in der Porengröße
- Umlenkung der Strömung durch das Korngerüst



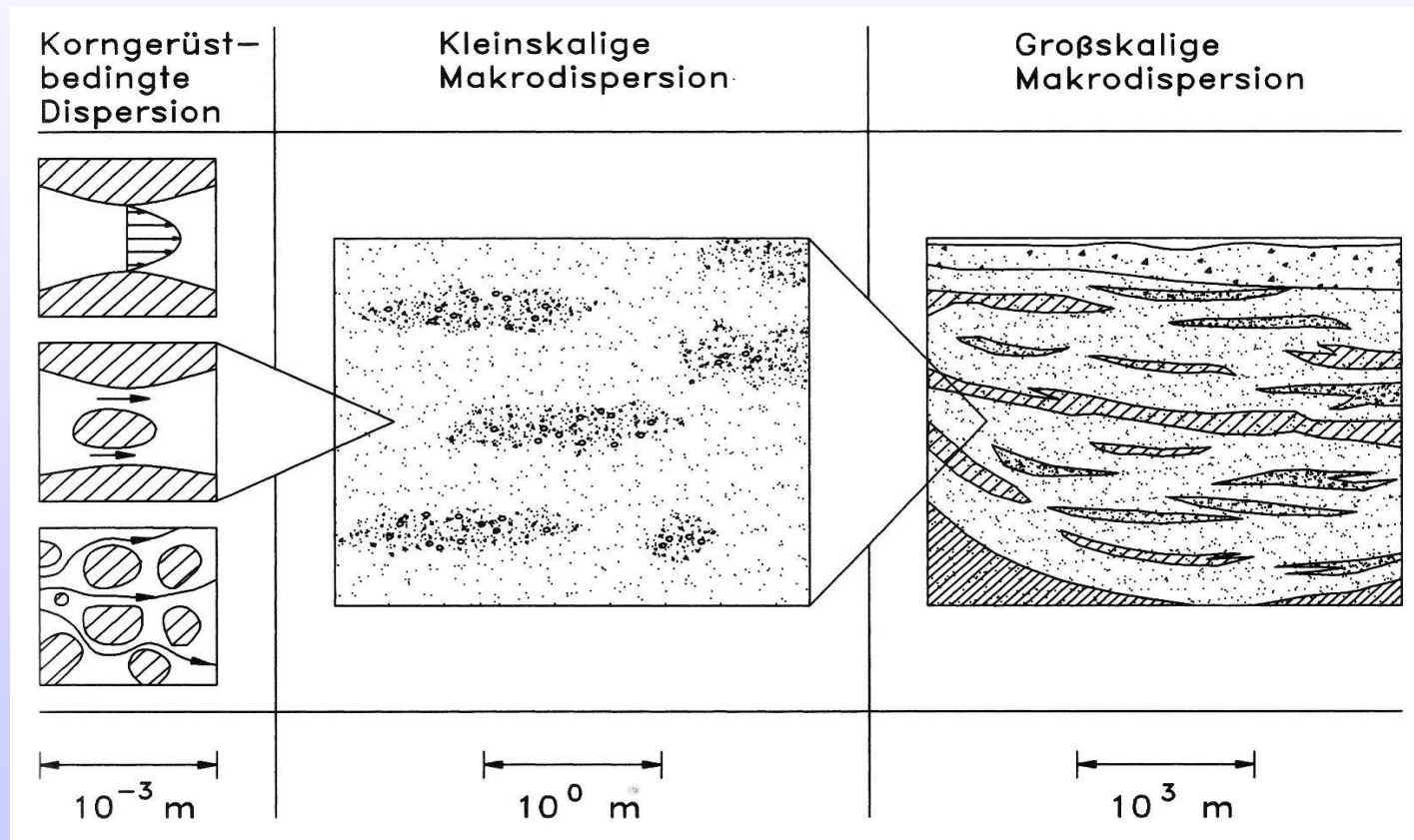
3. Dispersion

2. Makrodispersion durch heterogene Lagerung unterschiedlich durchlässiger Körper im Aquifer - ähnelt der Umlenkung der Strömung durch das Korngerüst (bevorzugte Fließwege in gut durchlässigen Aquiferbereichen).

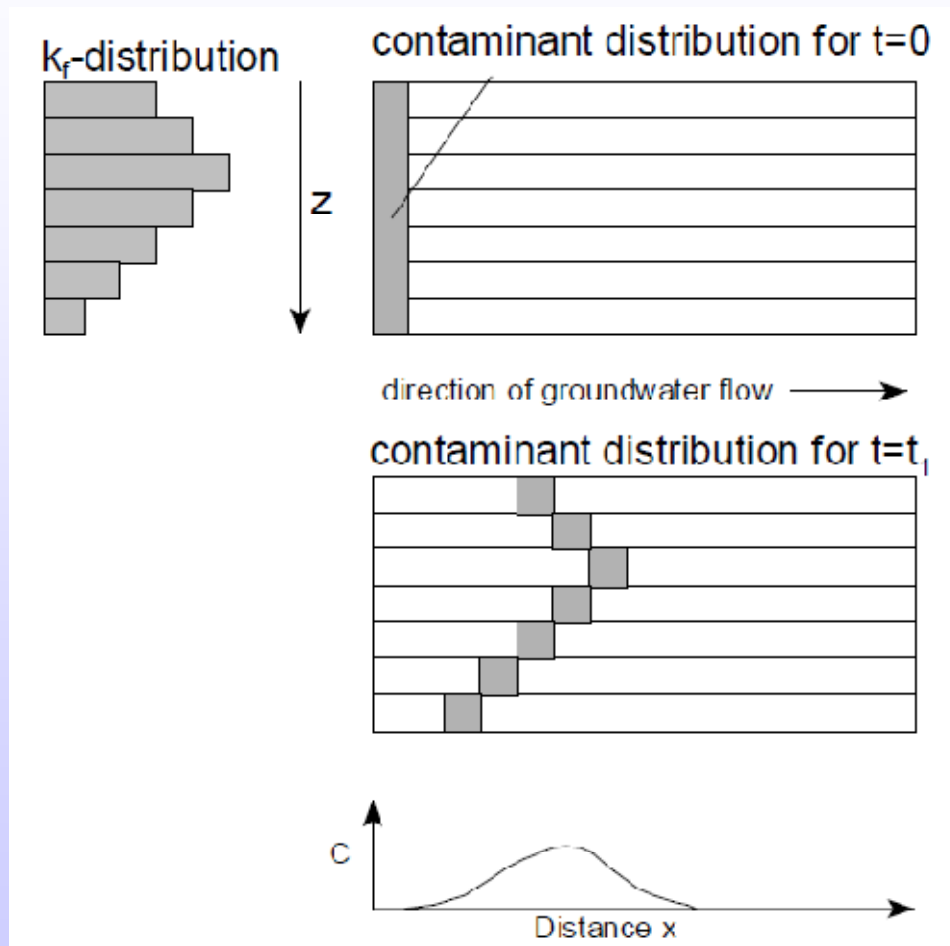


3. Dispersion

Korngerüstbedingte Dispersion und Makrodispersion überlagern sich in realen Aquiferen (KINZELBACH & RAUSCH, 1995)



3. Dispersion



Die Dispersion ist kein regelloser Prozess wie die Diffusion.

Sie kann auch als differentielle Advektion aufgefasst werden.

3. Dispersion

Hydrodynamische Dispersion:

- heterogener Aufbau des Aquifers
- keine einzelne Abstandsgeschwindigkeit der Teilchen
- sondern Geschwindigkeitsverteilung
- vorauseilende und zurückbleibende Teilchen gegenüber der mittleren Geschwindigkeit in Fließrichtung
- longitudinale Dispersion
- Auffiedern und Ausdünnen von Konzentrationsfronten
- transversale Dispersion (horizontal und vertikal zur Strömungsrichtung)
- Dispersion ist ein irreversibler Prozess

3. Dispersion

Die mechanische Dispersion ist im strengeren Sinne kein echter physikalischer Stofftransportmechanismus, sondern eine Erscheinung, die im Zusammenhang steht mit der Art und Weise wie der Stofftransport im Grundwasser messtechnisch und math. beschreibbar ist.

Wenn es möglich wäre, die Fließgeschwindigkeiten und -wege jedes einzelnen gelösten Teilchens im Grundwasser messtechnisch zu erfassen und rechnerisch nachzuvollziehen, dann würde man den Dispersionsansatz zur Beschreibung des Stofftransportprozesses nicht benötigen.

3. Dispersion

Der Stofftransport wird aber nur durch raumzeitliche Änderungen von Konzentrationen „sichtbar“ oder messbar.

Gemessene Konzentrationsänderungen sind jedoch makroskopische (über ein bestimmtes Volumen gemittelte) Größen und das Resultat einer Vielzahl kleinräumig (mikroskopisch) wirkender Einflüsse.

Deshalb:

dispersion = „parameter of ignorance“

3. Dispersion

Dispersion = „parameter of ignorance“

Der Prozess ist phänomenologisch gut beschreibbar, mathematisch jedoch nur näherungsweise:

1. Beschreibungsansatz über das Fick'sche Gesetz (nach Erreichen eines asymptotischen Zustands nach einer gewissen Transportstrecke)
2. Beschreibung durch ein stochastisches Modell (GELHAR & AXNESS, 1983)

3. Dispersion

Beschreibung des dispersiven Stoffflusses durch das Fick'sche Gesetz (bei 2D-horizontaler Betrachtung):

$$J_L = - n_{\text{eff}} \cdot D_L \cdot \partial c / \partial x_L$$

$$J_T = - n_{\text{eff}} \cdot D_T \cdot \partial c / \partial x_T$$

$D_{L,T}$ = longitudinaler, transversaler Dispersionskoeffizient

$\partial c / \partial x_{L,T}$ = Konzentrationsgradient in Richtung der Grundwasserströmung und senkrecht dazu.

3. Dispersion

Größenordnung von D beträgt $\approx 10^{-2}$ bis 10^{-5} m²/s.

Die Dispersion ist im isotropen Medium anisotrop!

Während der Durchlässigkeitstensor \mathbf{K} für ein isotropes Medium zur skalaren Durchlässigkeit k_f wird, muss die Dispersion auch bei isotroper Durchlässigkeit (d.h. bei isotropem Medium) durch einen Tensor \mathbf{D} beschrieben werden.

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix}$$

3. Dispersion

Dieser Dispersionstensor **D** nimmt Diagonalform an, wenn eine Koordinatenachse in die Strömungsrichtung fällt.

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix}$$

Falls die x-Achse diese ausgezeichnete Koordinatenachse ist, gilt:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_L & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_V \end{pmatrix}$$

3. Dispersion

Weiterhin ist der **Dispersionskoeffizient** von dem **Betrag der Abstandsgeschwindigkeit** abhängig.

$$D_{xx} = \alpha_L \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_H \frac{v_y^2}{|v|} + \alpha_V \frac{v_z^2}{|v|}$$

$$D_{xy} = (\alpha_L - \alpha_H) \frac{v_x v_y}{|v|} = D_{yx}$$

$$D_{xz} = (\alpha_L - \alpha_V) \frac{v_x v_z}{|v|} = D_{zx}$$

$$D_{yy} = \alpha_L \frac{v_y^2}{|v|} + \alpha_H \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_V \frac{v_z^2}{|v|}$$

$$D_{yz} = (\alpha_L - \alpha_V) \frac{v_y v_z}{|v|} = D_{zy}$$

$$D_{zz} = \alpha_L \frac{v_z^2}{|v|} + \alpha_V \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_H \frac{v_y^2}{|v|}$$

3. Dispersion

Bei gleichförmiger Abstandsgeschwindigkeit und Ausrichtung der x-Achse in Fließrichtung gilt näherungsweise:

$$D_L = \alpha_L \cdot |v_a| \quad D_T = \alpha_T \cdot |v_a| \quad D_V = \alpha_V \cdot |v_a|$$

α_L = longitudinale Dispersivität [m]

α_T = horizontale transversale Dispersivität [m]

α_V = vertikale transversale Dispersivität [m]

$|v_a|$ = Betrag der Abstandsgeschwindigkeit

3. Dispersion

Bei der Feldbeobachtung von Konzentrationssignalen (z. B. bei Tracerversuchen) wird die molekulare Diffusion verallgemeinernd mit der mechanischen Dispersion zusammengefasst zur hydrodynamischen Dispersion mit den hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten

$$D^H_L = D_L + D_m$$

$$D^H_T = D_T + D_m$$

In der Praxis ist D_m gegenüber D_L und D_T vernachlässigbar klein.

3. Dispersion

Darüber hinaus sind α_L und α_T abhängig von der Weglänge des betrachteten Phänomens (z.B. Länge der Tracerfahne).

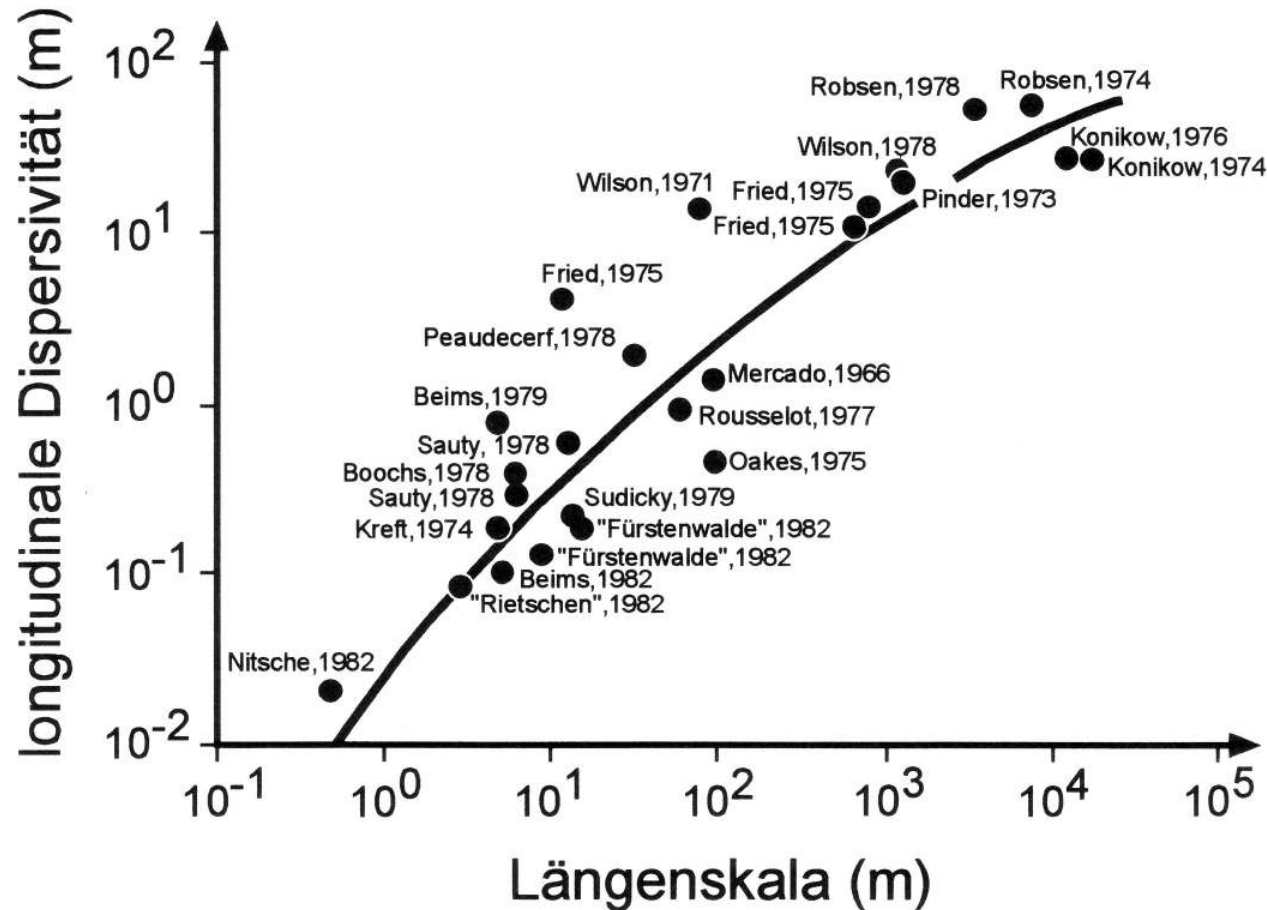
Aus Felduntersuchungen ergibt sich empirisch:

$$0,01 \leq \alpha_T / \alpha_L \leq 0,3$$

Die Dispersivitäten lassen sich aus Tracerversuchen (und Schadstofffahnen) bestimmen.

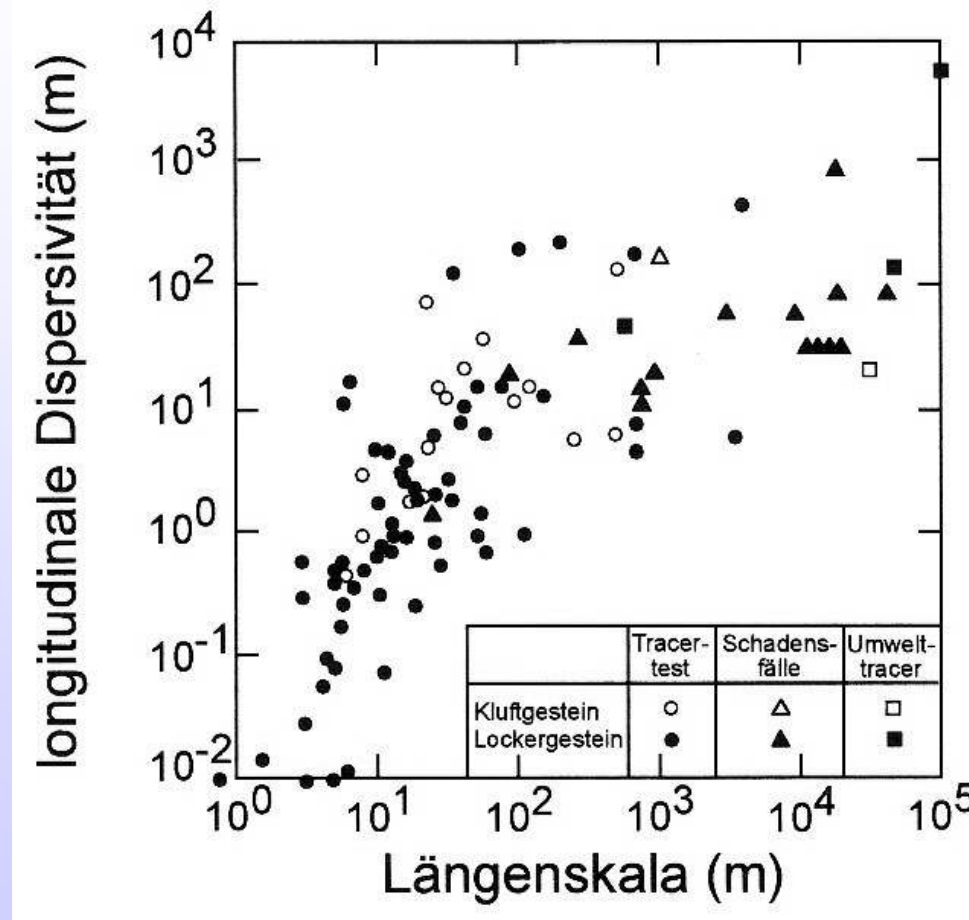
Voraussetzung ist eine definierte Quelle, die gegenüber dem Aquifer eine kleine Ausdehnung hat.

3. Dispersion



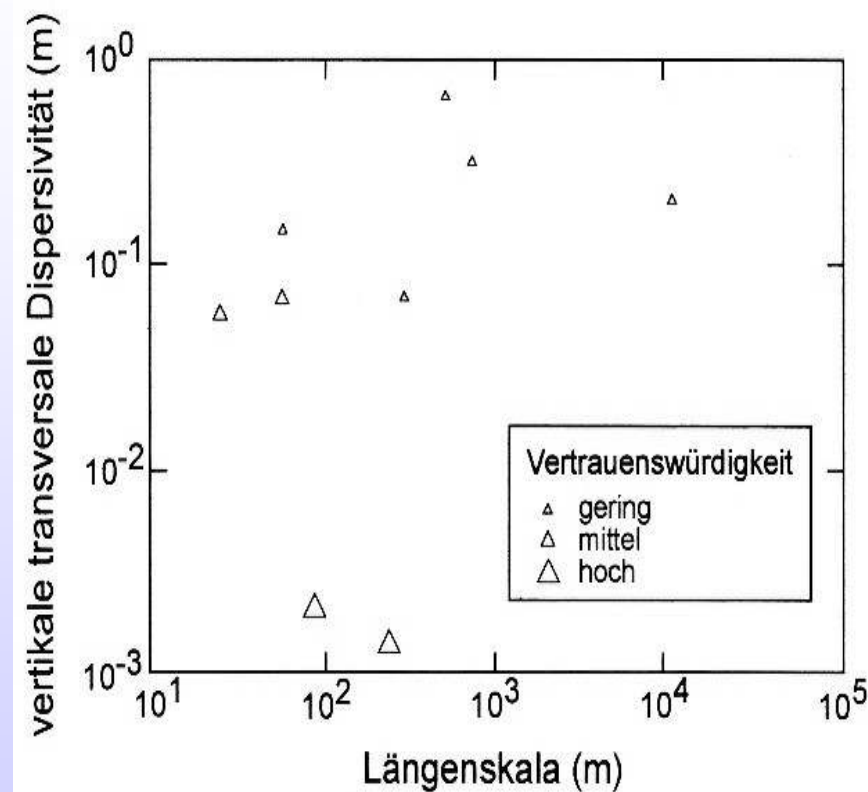
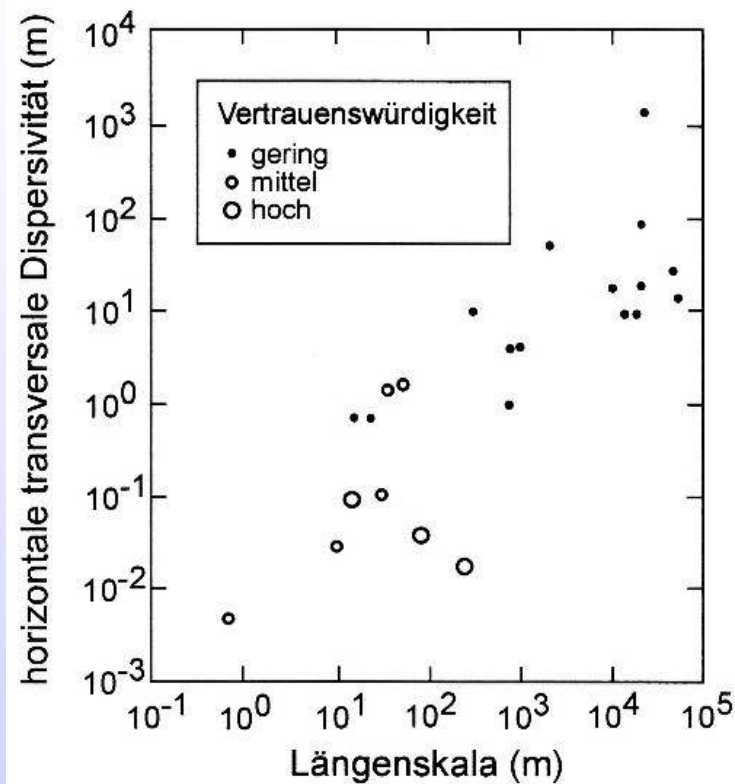
Übersicht longitudinaler Dispersivitäten aus der Literatur

3. Dispersion



Übersicht longitudinaler Dispersivitäten aus der Literatur

3. Dispersion



Vergleich horizontaler und vertikaler transversaler Dispersivitäten aus der Literatur

4. (Ad)sorption

Adsorption bezeichnet die physikalische oder chemische Bindung von im Wasser gelösten Stoffen an der Oberfläche eines festen Stoffes (dem Gestein).

Bei schneller Adsorption kann von einem Gleichgewicht zwischen adsorbierter und gelöster Stoffkonzentration ausgegangen werden.

$$c_{ad} = f(c_{aq})$$

c_{ad} = adsorbierte Konzentration am Feststoff

f = Isotherme

c_{aq} = Konzentration in der Wasserphase

4. (Ad)sorption

Obwohl die Isotherme i.a. eine nichtlineare Funktion ist (Freundlich- und Langmuir-Isotherme), kann sie im einfachsten Fall durch eine lineare Funktion approximiert werden:

$$C_{ad} = K_D \cdot C_{aq}$$

C_{ad} = adsorbierte Konzentration am Feststoff

K_D = Adsorptionskoeffizient

C_{aq} = Konzentration in der Wasserphase

Der Adsorptionskoeffizient ist abhängig vom gelösten Stoff und dem Aquifermaterial ---> Vielzahl von K_D -Werten!

4. (Ad)sorption

Retardationseffekt der Adsorption:

Es lässt sich theoretisch zeigen, dass eine Adsorption, die durch eine lineare Isotherme beschrieben wird, eine effektive Verlangsamung der Stoffpartikel-Geschwindigkeit in der mobilen Wasserphase und damit eine Retardation des Eintreffens der Stofffront an einem Beobachtungspunkt bewirkt.

Die effektive Abstandsgeschwindigkeit des Wasserinhaltsstoffes v_{eff} wird gegenüber der des Wassers v_a verkleinert.

4. (Ad)sorption

Retardationsfaktor R:

$$R = \frac{v_a}{v_{eff}} = 1 + \frac{K_D \cdot \rho \cdot (1 - n_f)}{n_f}$$

Je nach Größe des K_D -Werts kann R Werte zwischen $R=1$ (keine Adsorption) und $R=10$ (stark hydrophobe Aromate) annehmen. Häufig wird die Retardation in der Praxis bei der Bewertung des Transportes einer Schadstofffahne nicht berücksichtigt.

5. Reaktionen - Abbau

Veränderungen durch chemische, biologische oder radioaktive Prozesse führen häufig zu einem Abbau von gelösten Stoffen im Untergrund.

Einfachster Ansatz ist die Reaktion 1. Ordnung, d.h. die Abbaurate ist proportional zur Konzentration.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \lambda \cdot c$$

Die Bestimmung der Abbaukonstanten ist schwierig. Abbaukonstanten für Schadstoffe, sind nur wenig bekannt und von Fall zu Fall sehr unterschiedlich. Häufig können sie nur aus Massenbilanzen bestimmt werden.

5. Reaktionen - Abbau

Bei radioaktiven Stoffen, die ebenfalls einem Zerfallsgesetz 1. Ordnung folgen, wird die Halbwertszeit, d.h. die Zeit, in der sich die Konzentration des Stoffes halbiert, angegeben:

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$

Für radioaktive Stoffe sind die Halbwertszeiten genau bekannt, während sie für organische Verbindungen erst im Experiment bestimmt werden müssen.

Wichtige Anwendungen sind künstliche und natürliche radioaktive Tracer.

5. Reaktionen - Abbau

Beispiele weiterer Abbaugleichungen:

Bezeichnung der Abbaugleichung	Abbaugleichung
Abbau 0. Ordnung	$A = -k_1$
Abbau 1. Ordnung	$A = -\lambda \cdot c$
Abbau höherer Ordnung	$A = -k_1 \cdot c^{k_2}$
Monod, Michaelis-Menten Kinetik	$A = -\frac{\mu_{\max} \cdot c}{K_s + c}$
Monod mit Wachstum-Kinetik	$A = -\frac{\mu_{\max} \cdot c}{K_s + c} (c_0 + X_0 - c)$
Modifizierte Monod-Kinetik	$A = -\frac{\mu_{\max} \cdot c}{K_s + c + c^2 / K_I}$
Logarithmische Kinetik	$A = -\mu_{\max} (c_0 + X_0 - c)$
Logistische Kinetik	$A = -k_1 \cdot c (c_0 + X_0 - c)$

5. Reaktionen - Abbau

Bei sonstigen Reaktionen ist die Kenntnis der Reaktionskinetik wichtig. Danach werden teilweise komplizierte Gleichungen mit weiteren Parametern nötig, um die Reaktion vollständig zu beschreiben, z.B.:

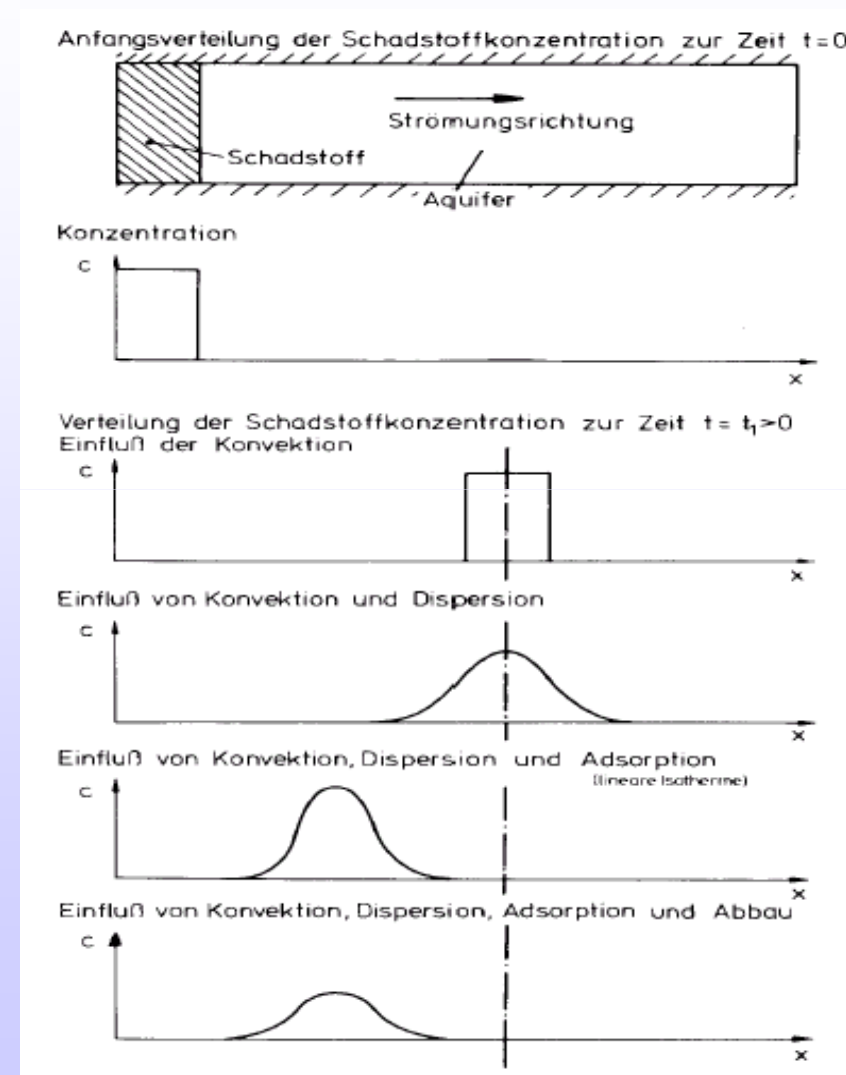
- Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht,
- Redox-Zustände des Stickstoffs und Schwefels,
- Reaktionen organischer Verbindungen.

Grundsätzlich sind aber alle diese Reaktions-Gleichungen mit den Gleichungen für die bisher vorgestellten Phänomene koppelbar.

Kombination der Phänomene

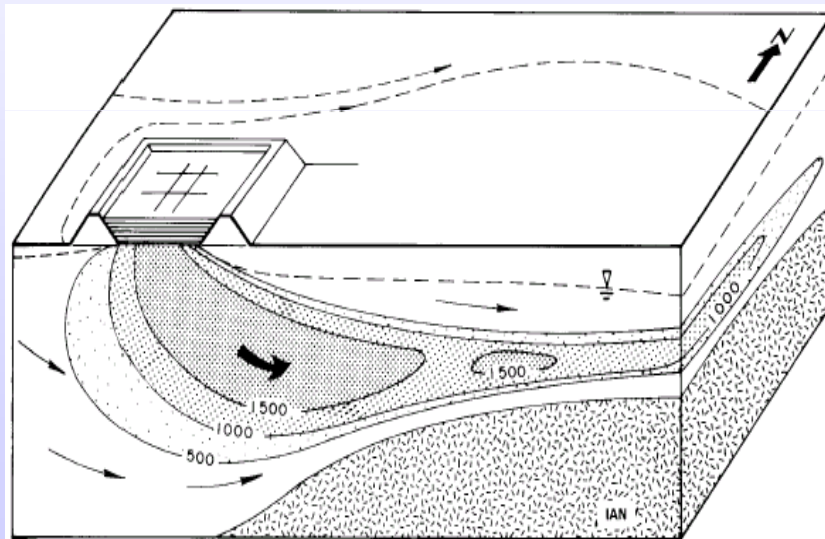
In realen Aquiferen können alle Phänomene bei dem Transport gelöster Stoffe kombiniert auftreten.

Auswirkung der Phänomene bei einem 1-dimensionalen Stoffpuls:

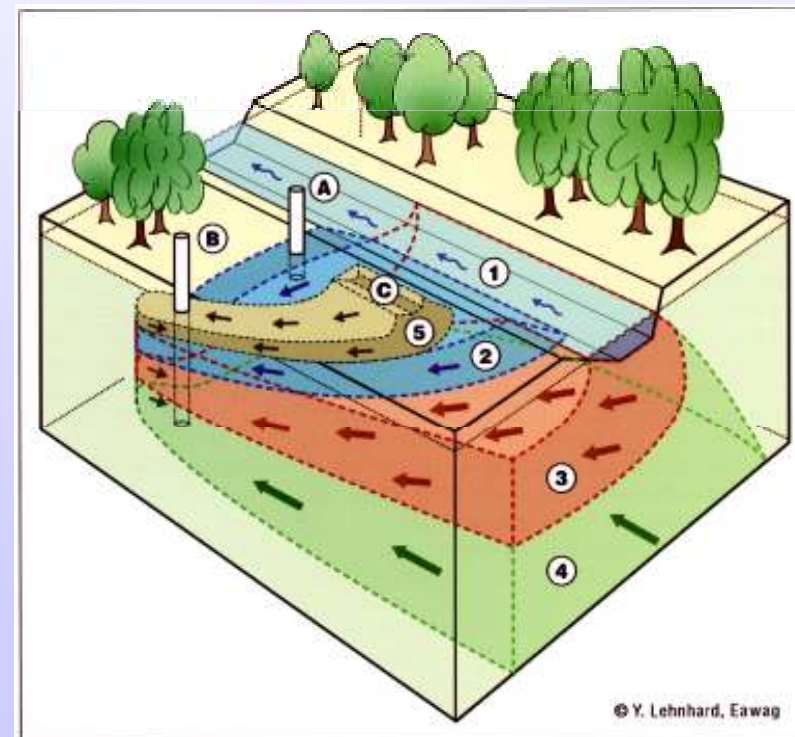


Kombination der Phänomene

Das Schema einer Stofffahne unter einer Deponie gilt in gleicher Weise für einen Oberflächengewässer, das in das Grundwasser infiltriert. Geeignete Tracer sind standortspezifisch zu erkunden.



nach WATSON & BURNETT, 1995)



Ideale Tracer

Ideale Tracer unterliegen keiner Retardation oder einer reaktiven Veränderung.

Ideale Tracer unterliegen nur der Advektion und der hydrodynamischen Dispersion.

Aus idealen Tracern lassen sich die Parameter des advektiv-dispersiven Transports bestimmen.

Gibt es ideale Tracer? Wenn ja, welche? Wenn ja, wie lassen sich die Parameter bestimmen?