

Cadmium-Grundwasserschaden, Wiehre

Rachel Krier, Birgit Müller, Carolin Winter

1 Fallbeschreibung und Parameter

Cadmium ist ein gesundheitsgefährdendes Schwermetall, welches unter anderem in der Metallindustrie beispielsweise zur Verkadmung von Stahl eingesetzt wurde. Heute ist es aufgrund seiner toxischen Wirkung auf den menschlichen Organismus verboten. Es lagert sich bevorzugt in der Niere ab und weist dort eine Halbwertszeit von etwa 10-35 Jahren auf. Der Grenzwert im Wasser liegt daher bei 3 µg/l. In Bereichen ehemaliger Metallbearbeitung besteht daher der Verdacht von Cadmium-Belastung im Grundwasser. Cadmium ist als Salz (Ca+2) wasserlöslich und kann somit mit dem Grundwasserstrom transportiert werden und in Oberflächengewässer und (Trinkwasser-) Brunnen gelangen.

Im Freiburger Stadtteil Wiehre wurde eine solche Grundwasserbelastung mit Cadmium durch einen Schadensfall eines metallverarbeitenden Betriebs verursacht (hypothetischer Fall). Kontinuierlich gelang Cadmium mit einer Konzentration von 5 mg/l über das Neubildungswasser ins Grundwasser. Nun soll untersucht werden, ob und in welcher Konzentration Cadmium die entlang der Stromrichtung 300 m entfernte Dreisam erreichte. Dafür werden mithilfe der in Tabelle 1 angegebenen, abgeschätzten Parameter die in Tabelle 2 aufgeführten Parameter berechnet.

Tabelle 1: Geschätzte geografische und Aquifer-Parameter

Parameter	Wert	Einheit
Abstand Betrieb – Dreisam dl	300	m
Höhenunterschied Betrieb – Dreisam dh	5	m
Hydraulische Leitfähigkeit k_f	10^{-4}	m/s
Effektive Porosität n_e	0.25	-

Tabelle 2: Berechnete Aquiferparameter

Parameter	Wert	Einheit	Formel
Fließgeschwindigkeit Grundwasser	0.58	m/s	$v = \frac{k_f * \frac{dh}{dl}}{n_e}$
Dispersivität α	30	m	$\alpha = 0.1 * dl$

Diese Parameter (Tabelle 1 und 2) dienen zusammen mit jeweils einer Analyse von Regenwasser aus Ebnet sowie von Grundwasser aus Günterstal als Grundlage für die Transportsimulation des belasteten Wassers.

2 Modellierung

Cadmium wird im Modell über das Niederschlagswasser eingegeben. Um die Ionenbilanz auszugleichen, wird die gleiche molare Menge an Brom hinzugefügt. Nun beträgt der Ionenbilanzfehler 2.33. Bromid dient zudem als idealer Tracer für den Transport im Grundwasser.

2.1 Konzeptmodell

Die Modellierung des Stofftransports im Grundwasser wird mit mittels PHREEQC 3.3.8 für den eindimensionalen Fall durchgeführt. Zuvor wird ein Konzeptmodell aus den einzelnen Stufen des

Transports erstellt (Abbildung 1), mithilfe dessen anschließend die entsprechenden Arbeitsschritte im Modell implementiert werden.

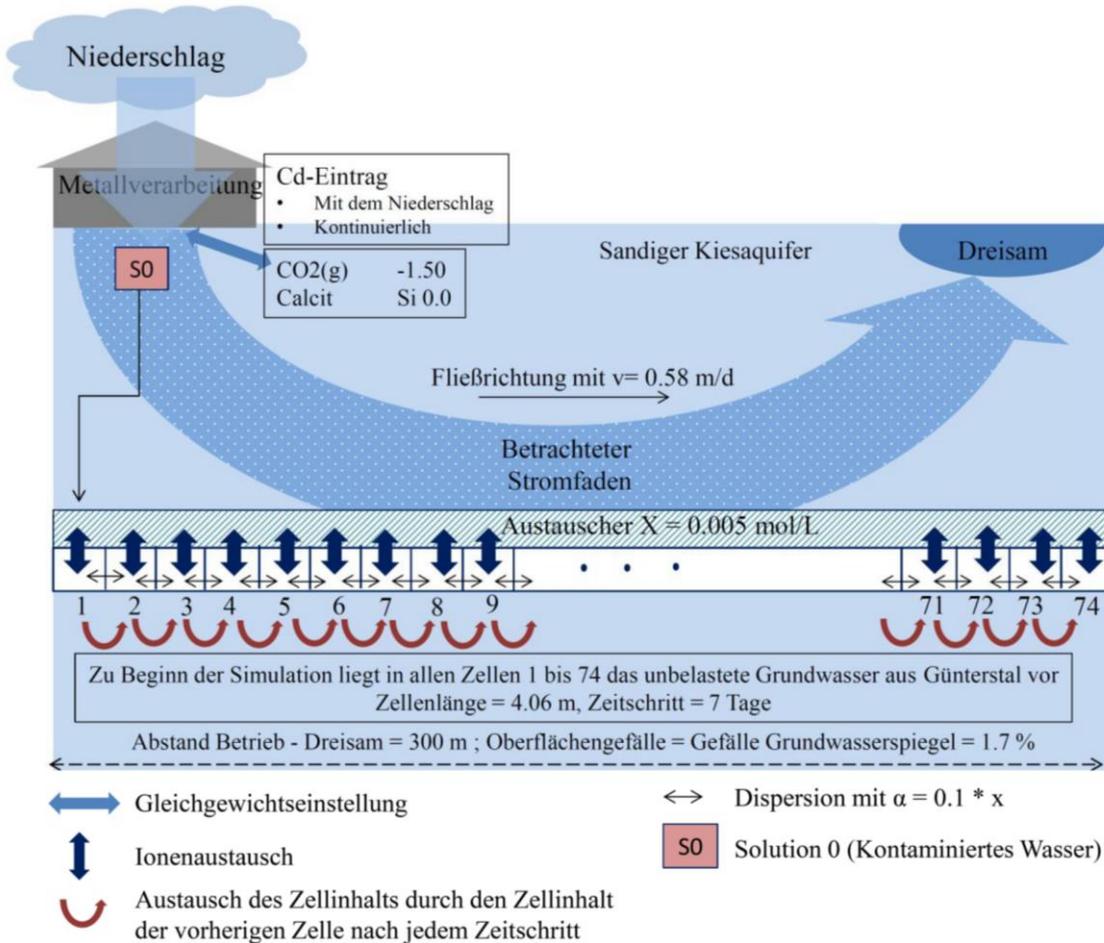


Abbildung 1: Konzeptmodell zum Stofftransport im Grundwasser

Cadmium aus dem Betrieb gelangt kontinuierlich mit dem versickernden Niederschlagswasser in den Boden (Abbildung 1). Dort kommt das Wasserkompartiment mit der Bodenluft in Kontakt und wird mit Calcit bis zur Sättigung und CO_2 angereichert, bevor es auf das zunächst cadmiumfreie Grundwasser trifft. Im Grundwasser angelangt, werden Anteile der jeweiligen Stoffe an Austauscher adsorbiert oder von diesen wieder desorbiert. Die Austauscher befinden sich anfangs im Gleichgewicht mit dem unbelasteten Grundwasser. Schließlich gelangt das Grundwasser zur Dreisam.

Für das Transportmodell wird die Fließstrecke in 74 je 4.06 m lange Zellen unterteilt. In der ersten und letzten Zelle wird eine Randbedingung dritter Ordnung („flux“) festgelegt. Als Länge eines Zeitschritts werden 7 Tage verwendet und insgesamt 300 Verschiebungen („shifts“) durchgerechnet. Somit beträgt die Gesamtdauer, die durch das Modell abgedeckt ist, 2100 Tage.

2.2 Ergebnisse

2.2.1 Schadstofffahne

Zur Auswertung der Ergebnisse werden monatliche Werte in ausschließlich der letzten, an die Dreisam grenzenden Zelle verwendet. Um den ersten Durchbruch sowie die Grenzwertüberschreitung von Cadmium besser zeitlich abschätzen zu können, wird zusätzlich die erste zeitliche Hälfte der Transportsimulation in Tagesschritten betrachtet. Zur besseren Erkenntlichkeit von zum einen dem Verlauf der modellierten Konzentrationen und zum anderen dem Überschreiten des Grenzwerts wird

einmal eine normale Achsenskalierung (Abbildung 2) sowie eine einfach-logarithmische Achsenskalierung (Abbildung 3) gewählt.

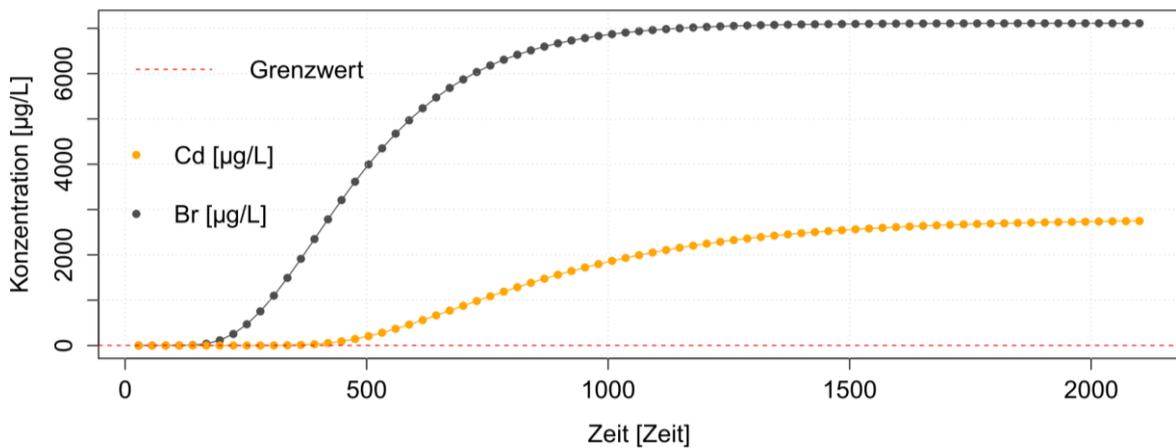


Abbildung 2: Konzentration von Cadmium und Bromid, dargestellt mit normaler Achsenskalierung

Cadmium und Bromid steigen beide mit der Zeit an. Cadmium nähert sich hierbei einem Maximalwert von 2747 $\mu\text{g/l}$, Bromid von 7110 $\mu\text{g/l}$ (Abbildung 2). Dabei ist die Zunahme der Bromidkonzentration im Vergleich zu der von Cadmium um etwa acht Wochen verzögert. Das Maximum, welches die Konzentration von Bromid annimmt, entspricht dessen Inputkonzentration, während das Maximum von Cadmium nur etwa der Hälfte der Inputkonzentration entspricht. Dies ist damit zu erklären, dass Cadmium gut an Kationenaustauscher der Bodenmatrix gebunden wird, während Bromid zum sehr großen Teil in der Wasserphase verbleibt. Die Maximalkonzentration von Cadmium überschreitet den Trinkwasser-Grenzwert um das Tausendfache.

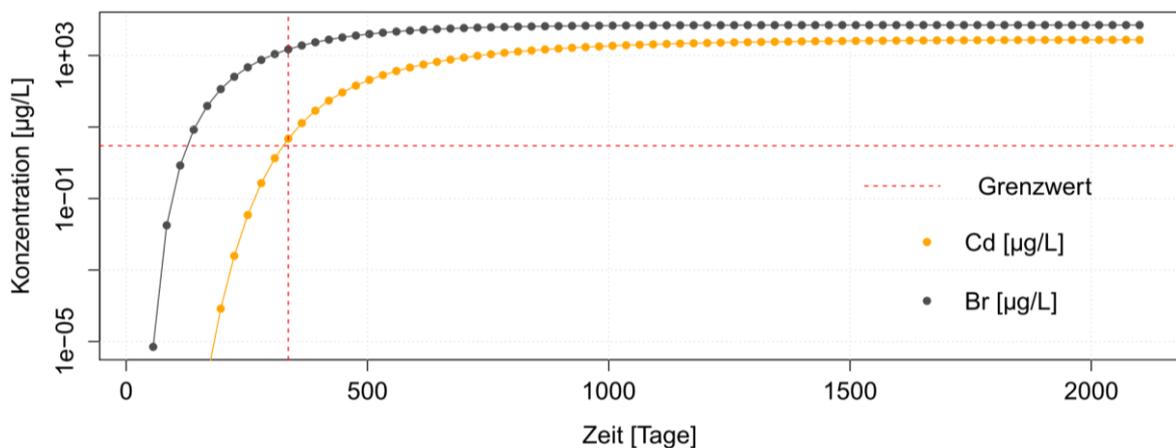


Abbildung 3: Konzentration von Cadmium und Bromid, dargestellt einfach-logarithmischen Achsenskalierung

Es ergibt sich, dass der erste Durchbruch von Cadmium in der letzten Zelle nach 91 ± 6 Tagen mit einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-17} \mu\text{g/l}$ und die Grenzwertüberschreitung ($3 \mu\text{g/l}$) nach 329 ± 6 Tagen stattfindet (Abbildung 3).

2.2.2 Austauscher

Wie bereits erwähnt, sind die Konzentrationsverläufe zum Teil mit dem Zusammenspiel von Substanz und Austauscher zu erklären. Dabei werden neben Cadmium und Bromid nun auch Natrium, Kalium (Abbildung 4), Calcium und Magnesium (Abbildung 5) betrachtet.

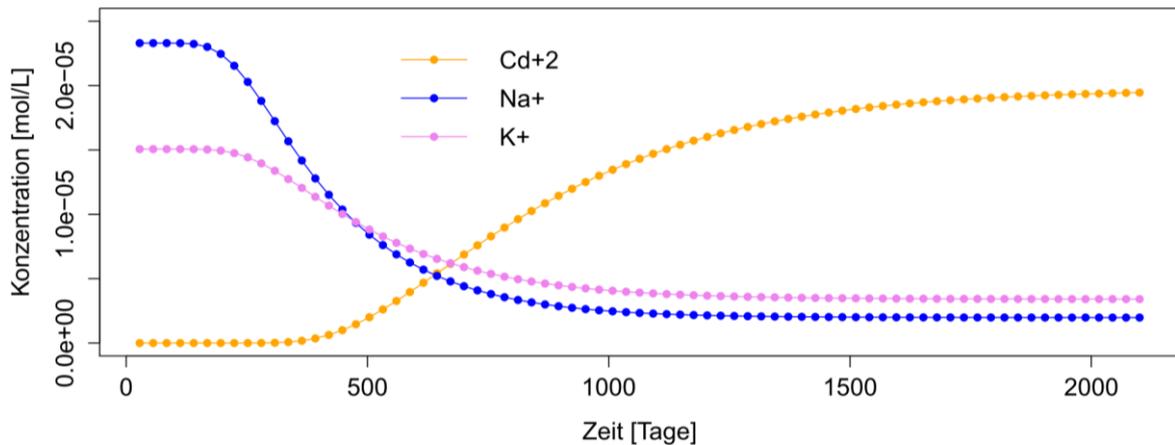


Abbildung 4: Konzentrationen von Cd^{2+} , Na^+ und K^+ am Austauscher

In Abbildung 4 ist zu erkennen, dass Cadmium vermehrt Ionenaustauscherplätze belegt, während Natrium und Kalium vermehrt von diesen verdrängt werden und in Lösung gehen. Fünf Jahre nach Beginn des Schadstoffeintrages stellt sich somit ein neues Gleichgewicht am Ionenaustauscher des Aquifers ein.

Ähnliches ist auch bei den Calcium- und Magnesium-Ionen zu erkennen, die in deutlich höheren Konzentrationen vorliegen als die oben genannten Ionen (Abbildung 5).

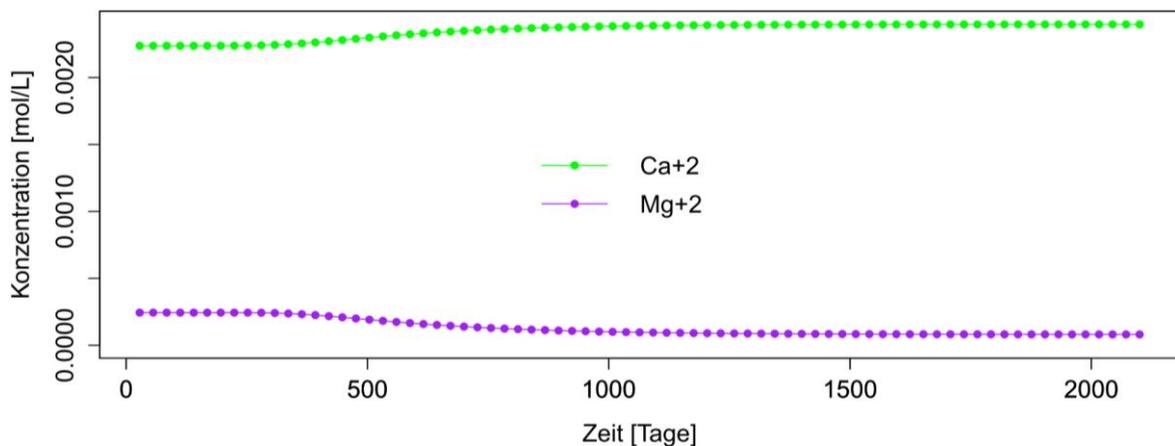


Abbildung 5: Konzentration von Ca^{2+} und Mg^{2+} am Austauscher

Während das zweiwertige Calcium Ion, ähnlich dem Cadmium, vermehrt Austauscher-Plätze belegt, wird das zweiwertige Magnesium Ion verdrängt und geht in Lösung (Abbildung 5). Die verhältnismäßig hohe Konzentration an Calcium Ionen am Austauscher kann durch die Lösung von Calcit aus dem Boden erklärt werden. Gelöste Calcit Ionen gelangen durch ihre hohe Wertigkeit und aufgrund des Konzentrationseffektes vermehrt an die Austauscher.

Es kann also zusammengefasst werden, dass Calcium und Cadmium Ionen die Ionen Kalium, Natrium und Magnesium verdrängen und es somit zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes kommt.

3 Anhang

3.1 Input-Datei

TITLE Aufgabe: Cadmium-Transport

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 HCO3-
S(6)	5.0 as SO4
N(5)	1.18 as NO3
Cl	1.18
Cd	5.0
Br	7.11

EQUILIBRIUM_PHASES 1

CO2(g)	-1.5
Calcite	0.0

SAVE solution 0 #Solution 0 ersetzen

SOLUTION 1 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
# Cd	5.0 #für Momentaneinspeisug; dafür aus

Regenwasser rausnehmen

# Br	7.11
------	------

SOLUTION 2-74 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 1-74

X	0.005 #mol/L
-equilibrate	1

```

TRANSPORT
  -cells          74          #~300m
  -length         74*4.06     #Zellenlänge 4.06m
  -shifts         50
  -time_step      604800      #v= 0.58m/d
  -flow_direction forward
  -boundary_cond  flux      flux
  -dispersivity   74*30
  -correct_disp   true
  -punch_cells    74
  -punch_frequency 1

SELECTED_OUTPUT
  -file           transport_Cd_konst_kurz.txt
  -pH             true
  -time           true
  -step           true
  -distance       true
  -solution       true
  -totals         Cd Br Ca Na Cl S(6) N(5)
  -molalities     Cd+2 Cd(SO4)2-2 CdCl3- Br- CdX2 CaX2 MgX2 KX NaX

END

```

3.2 Selected Output Datei

Siehe Datei „transport_Cd_konst.txt“