

**Auswirkungen eines hypothetischen  
Schadensfalls in der Wiehre, Freiburg, an der  
Dreisam**

Modul: Stofftransport und Stoffhaushalt

Dozent: Herr Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Hydr. Christoph Külls

Herber, Alina Löwenthal, Sarah und Schübl, Marleen

04.11.2015

# 1. Modellkonzept

Angenommen wird eine potentielle Altlast einer ehemaligen Metallverarbeitung mit Blei. Diese führt zu einem Schadensfall im Stadtteil Wiehre in Freiburg. Um das Gefährdungspotenzial für die Dreisam einschätzen zu können, soll mittels PHREEQC der Schadstofftransport simuliert werden. Dazu wurde das Gebiet besichtigt und die Randbedingungen festgehalten. In Abbildung 1 ist das Konzeptmodell dargestellt.

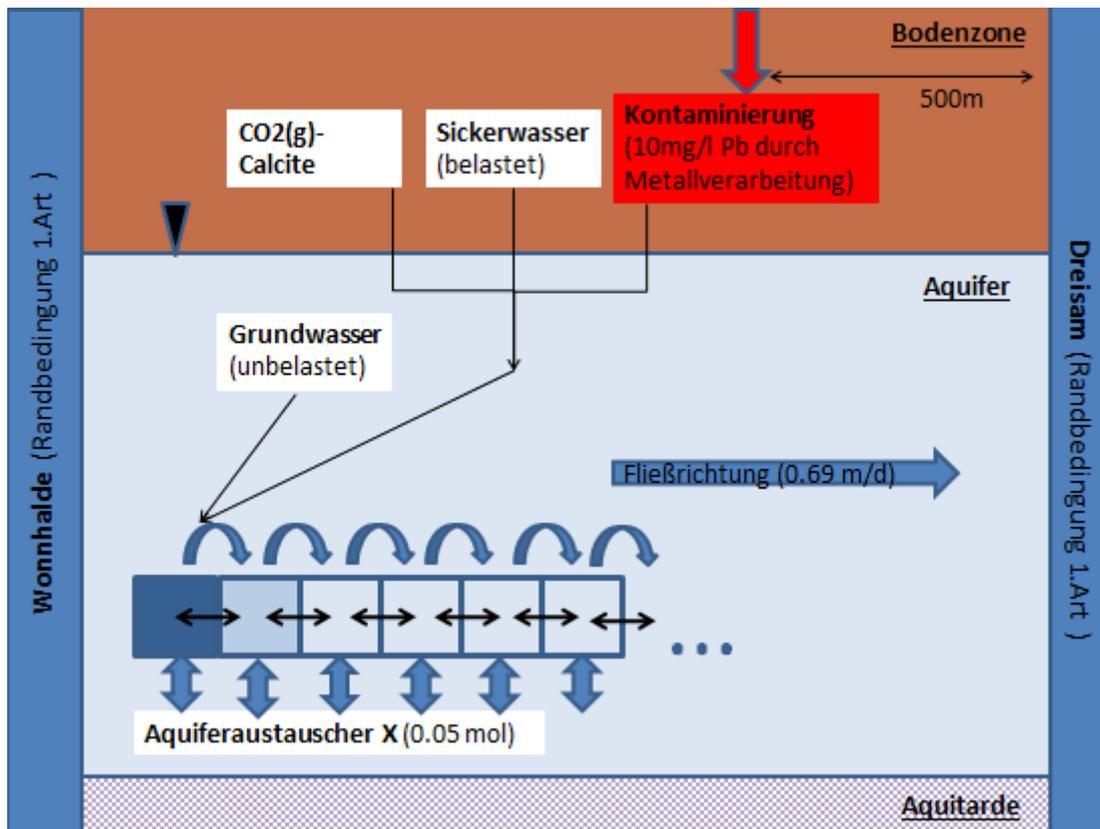


Abb.1: Konzeptmodell des hypothetischen Schadensfalles im Stadtteil Wiehre in Freiburg.

Die Altlast liegt ca. 500 m südlich der Dreisam. Das Grundwasser fließt in einem ungespannten oberen Aquifer vom Schwarzwald in Richtung Dreisam nach einem Gefälle entsprechend der Geländeoberkante ( $I = 0,02$  [m/m]). Die effektive Porosität  $n_e$  beträgt 0.25, der  $k_f$ -Wert liegt bei  $10^{-4}$  m/s. Es handelt sich um einen sehr homogenen sandigen Kiesaquifer mit einer Mächtigkeit von schätzungsweise 20 m. Die chemische Zusammensetzung des Niederschlagwassers und des nicht kontaminierten Grundwassers sind gegeben.

Das Modell wird für knapp 5 Jahre über 100 Rasterzellen berechnet. Der Schadensfall wird vereinfacht als kontinuierlicher Input von 10 mg/L Blei im Neubildungswasser angenommen. Mögliche Reaktionen oder Retention durch die ungesättigte Zone werden vernachlässigt. Im Modell werden die Einstellung des Kohlendioxidgleichgewichts im Niederschlag und die Lösung von Calcit im Boden über EQUILIBRIUM\_PHASES miteinbezogen. Auch der Ionenaustausch wird mit 0.005 mol/L berücksichtigt. Die Dispersivität kann mit einem Wert von 10 % des Abstands zum Schadstoffeintrag als 0.5 m abgeschätzt werden. Um einen „worst case Fall“ zu simulieren, wird in diesem Fall jedoch mit einem geringeren Wert von 0.1 modelliert. Oberflächenkomplexierung wird hier zur Vereinfachung nicht berücksichtigt.

An einer hypothetischen Messstelle an der Dreisam wird die Ankunftszeit des Schadstoffs, die Konzentrationshöhe an der Dreisam und die Verteilung im Wasser und an den Austauschern bestimmt. Die Ionenbilanz wurde bereits im Vorfeld über den DIC (dissolved inorganic carbon) ausgeglichen. Die doppelte Molmenge Bromid wird zusätzlich mit dem Schadstoff in das Modell eingegeben, um die Schadstoffkonzentrationen mit einem idealen Tracer vergleichen zu können und die künstliche Veränderung der Ionenbilanz durch Blei auszugleichen. Die Inputdatei ist im Anhang B angefügt.

## 2. Modelloutput

Aus den oben genannten Bedingungen wurden folgende Ergebnisse berechnet. In Abbildung 2 sind die in der Dreisam ankommenden Gesamtmengen beispielhafter Elemente über die Simulationszeit aufgetragen. Gemäß der Modellierung erreicht die Bleiverschmutzung nach 174 Tagen (ca. 5 Monaten) die Dreisam. Hier wird deutlich, dass sich Blei im Grundwasser bei gegebener Austauschkapazität von 0.005 mol/L nahezu wie der ideale Tracer Bromid verhält und keine signifikante Retardation zu erkennen ist.

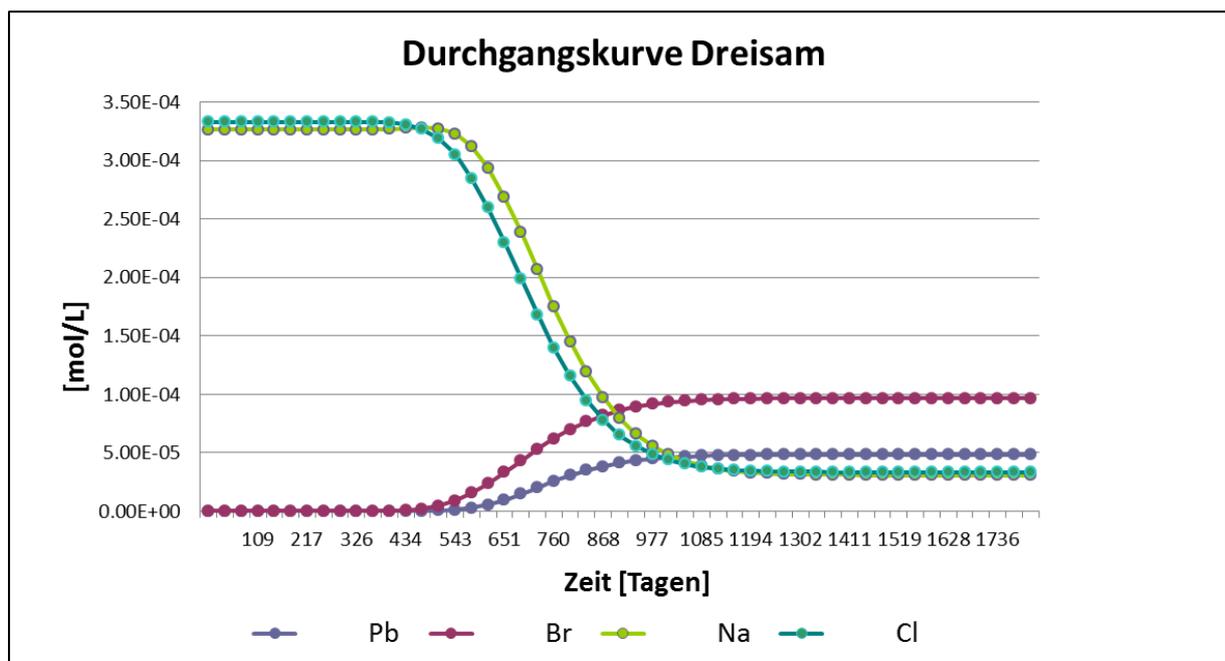


Abb.2: Simulierte Durchgangskurven von Blei, Bromid, Natrium und Calcium in mol/L.

Die Bleikonzentration steigt im Untersuchungszeitraum auf maximale 9.93 mg/l (0.00004793 mol/L) an der Dreisam an. Bei Eintreffen der Bleikontamination fallen die Natrium- und Chlorid-Konzentrationen an dieser Stelle ab, da das induzierte Regenwasser geringer mineralisiert ist. Dies liegt an der starken Vereinfachung des Modells ohne Mischreaktionen von Sickerwasser mit anströmendem unbelastetem Grundwasser.

Im nächsten Schritt soll die Zusammensetzung der Blei-Spezies am Ende des Modellierungszeitraumes betrachtet werden. Ein entsprechendes Tortendiagramm wird in Abbildung 3 dargestellt. Die dominante Spezies ist mit einem Anteil am gesamten

Bleivorkommen von 82 % Bleicarbonat gefolgt von Bleihydrogencarbonat (13 %) und  $\text{Pb}^{2+}$  (4 %).

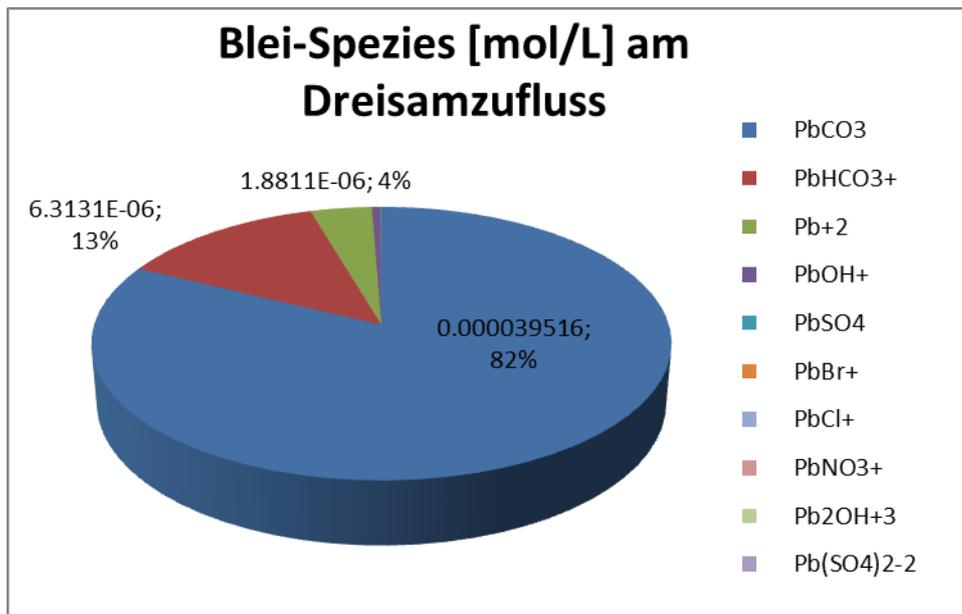


Abb.3: Simulierte Molalität der in die Dreisam gelangenden Bleispezies in mol/L und prozentualer Anteil am totalen Bleivorkommen.

Die Austauscherplätze sind zu Beginn der Modellierung mit Natrium aufgesättigt (siehe Abbildung 4). Mit Zugabe des verschmutzten, calciumgesättigten Regenwassers nimmt nach und nach der Anteil von Calcium und Blei auf den Austauscherplätzen zu, während der Natriumanteil sinkt. Besonders Calcium ist dominant auf den Austauscherplätzen vorhanden, da es sowohl über den Wertigkeitseffekt als auch den Konzentrationseffekt thermodynamisch bevorzugt sorbiert wird.

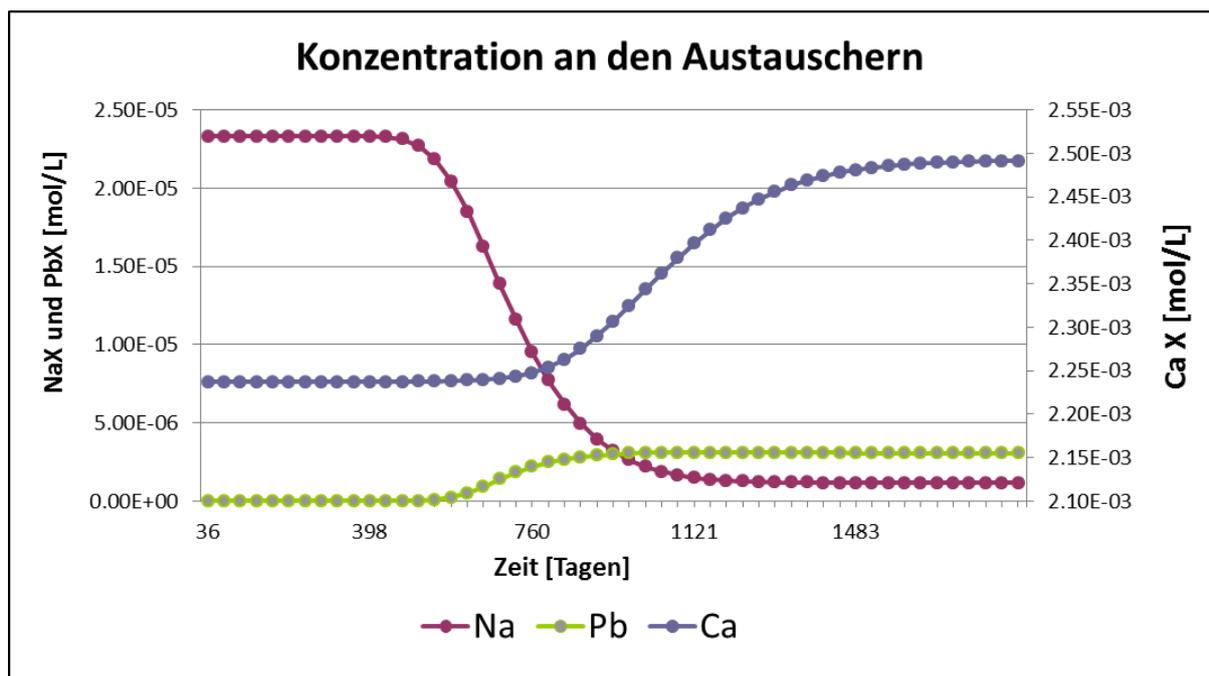


Abb.4: Simulierte Austauscherbesetzung über die Simulationszeit in mol/L.

Cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ), Goethit ( $\text{FeOOH}$ ) und Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) fallen aus (siehe Sättigungsindizes).

Zuletzt wurde die Sensitivität des Modells auf die Veränderung der Austauschkapazität überprüft. Dafür wurde die Austauscherkapazität schrittweise von 0.005 mol/l, auf 0.05 mol/l und 0.5 mol/l erhöht. Da Bromid nicht absorbiert wird, dient seine Durchgangskurve als Referenzkurve in Abbildung 5. Mit zunehmender Austauscherkapazität werden die Bleispezies zunehmend retardiert und bei 0.5 mol/l erreicht die Fahne der Bleikontamination im Untersuchungszeitraum die Dreisam nicht mehr. Das Modell wird folglich stark durch die Größe der Austauscherkapazität im Grundwasserleiter bestimmt.

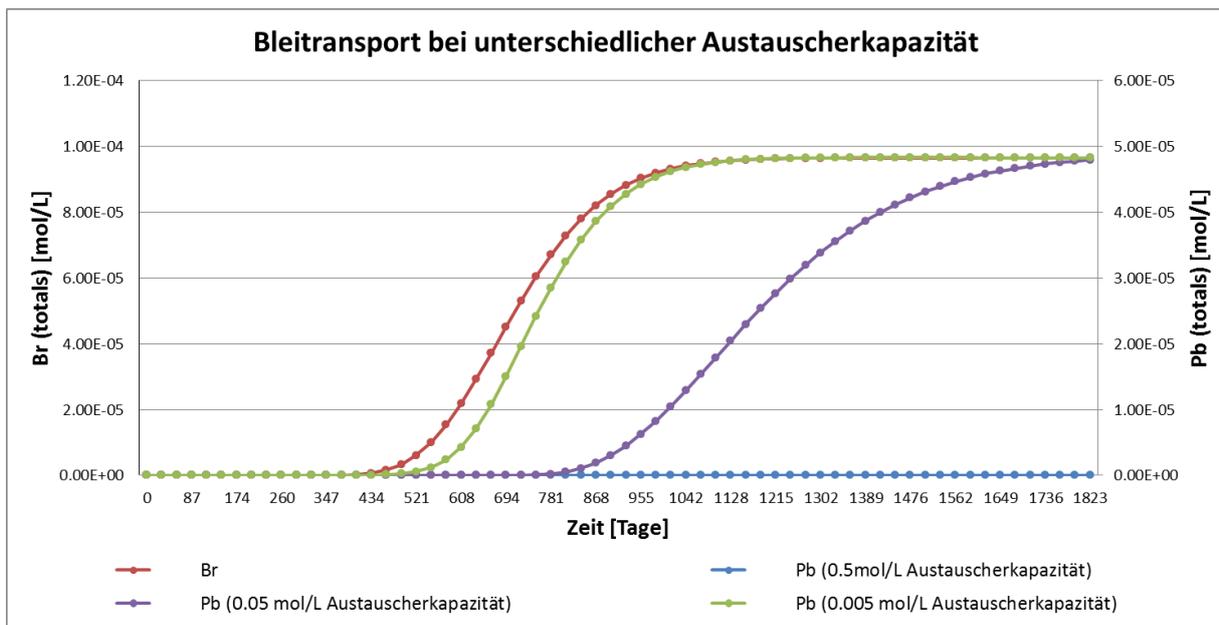


Abb.5: Simulierte Durchgangskurven von der gesamten Blei- und Bromidmasse bei unterschiedlichen Austauschkapazitäten.

Abschließend lässt sich festhalten, dass im untersuchten Zeitraum zwei von drei Modelldurchläufen eine deutliche Überschreitung des von der WHO (2011) festgelegten Trinkwassergrenzwertes von 0.01 mg/l prognostizieren. Im schlimmsten Fall wird die Dreisam innerhalb von 174 Tagen mit Blei kontaminiert sein. Somit würde eine derartige Altlast eine starke Gefährdung der Wasserqualität der Dreisam darstellen.

### 3. Regenwasseranalyse

Die Modelkonzeptionierung mit PhreeqC der Regenwasseranalyse aus Oklahoma befinden sich in Anhang A.

## Anhang A

```
TITLE Gruppe 3- Aufgabe 1
SOLUTION 1 Precipitation from Central Oklahoma
      units          mg/L
      pH             5.99 # mit Aquion berechnet 5.99
      temp          25.0
      Ca             .384
      Mg             .043
      Na             .141
      K              .036
      Cl             .236
      C(4)           .1      CO2(g)  -3.5
      S(6)           1.3
      N(-3)          .208
      N(5)           .237

REACTION 1 Wasserverdunstung bis auf 30% Rest
      H2O            -1.0
      38.89 moles

REACTION_TEMPERATURE 1 Two explicit reaction temperatures.
      5.0           25.0

SELECTED_OUTPUT
      -file         Aufgabel_Gruppe3.csv
      -temperature
      -pe
      -charge_balance
      -percent_error
      -totals Ca Mg Na K Cl C(4) S(6) N(-3) N(5)
      -molalities HCO3- CO2 Ca+2 Cl- K+ N2 Na+ NH4+ NO3- SO4-2 CaSO4
      MgSO4 NH4SO4- HSO4- NaSO4- KSO4- CaHSO4+
      -saturation_indices Anhydrite Aragonite Calcite CH4(g) CO2(g)
      Dolomite Gypsum H2(g) H2O(g) H2S(g) Halite N2(g) NH3(g) O2(g) Sulfur
      Sylvite
END
```

Ionenbilanzfehler beträgt mit korrigiertem pH-Wert (aus Aquion) 9.66.

Sättigungsindex: Es fallen keine Stoffe aus. Alle Sättigungsindizes sind kleiner 0.

## Anhang B

```
TITLE Ebnet
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
  Pb           10 as Pb+2
  Br           7.71
EQUILIBRIUM_PHASES
  CO2(g)       -1.5
  Calcite      0.0
SOLUTION 1-100 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 1-100 Kationen
  X             0.005 # mol/L
  -equilibrate 1
TRANSPORT Diff.Gl.
  -cells        100
  -length       100*5.0
  -shifts       252
  -time_step    625000
  -flow_direction forward
  -boundary_cond flux flux
  -dispersivity 100*10 # 0.1*x, eher weniger=10
  -correct_disp true
  -punch_cells  100
  -punch_frequency 5 # 5 mal timestep 7 Tage mal 4 ca. jeden Monat
  #-print_cells 100
  #-print_frequency 720
SELECTED_OUTPUT
  -file          wiehre_transport.txt
  -time          true
  -step          true
  -distance      true
  -solution      true
  -totals        Pb Br Ca Na Cl
  -molalities    Ca+2 Na+ Pb+2 Br-
  -molalities    CaX2 NaX PbX2
END
```