

PROFESSUR FÜR HYDROLOGIE  
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG I.BR.

---

# Übung: Reaktiver Stofftransport im Grundwasser

---

*Referent:*

Prof. CHRISTOPH KÜLLS

Benjamin Schima – 3501015

Lennart Schmidt – 3317015

Samuel Mayer – 3304294

Freiburg i.Br., 3. November 2016

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Methodik</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>4</b>
3.1	Die Verteilung der Arsenkonzentration im Aquifer . . . . .	4
3.2	Vergleich Arsen und Bromid . . . . .	6

# Abbildungsverzeichnis

1	Zeitlicher Verlauf der Arsenkonzentration (Summe aller Spezies) bei kontinuierlicher Einspeisung an verschiedenen Stellen: 0, 500, 1000, 1500 und 2000 m unterhalb des Schadstoffeintrags. Zum Vergleich ist der Trinkwassergrenzwert für Arsen eingezeichnet. . . . .	5
2	Zeitlicher Verlauf der Arsenkonzentration (Summe aller Spezies) bei momentaner Einspeisung an verschiedenen Stellen: 500, 1000, 1500 und 2000 m unterhalb des Schadstoffeintrags. Zum Vergleich ist der Trinkwassergrenzwert für Arsen eingezeichnet. Für die unterste Messstelle ist zusätzlich das Ergebnis der analytischen Berechnung eingezeichnet. . . . .	5
3	Zeitlicher Verlauf der Arsen- und Bromkonzentrationen 2000 m unterhalb des Schadstoffeintrags bei kontinuierlichem Schadstoffeintrag.	6
4	Zeitlicher Verlauf der Arsen- und Bromkonzentrationen 2000 m unterhalb des Schadstoffeintrags bei momentanem Schadstoffeintrag. .	7
5	Gesamt Arsen und zwei Spezies im Messbrunnen an der Dreisam. .	7

# Tabellenverzeichnis

1	Aquifer- und Modellparameter für die Modellierung mittels Phreeqc.	3
---	--	---

# 1 Einführung

Im Rahmen des Moduls „Stofftransport und –haushalt“ wurde der Transport von Arsen im Grundwasserleiter von einer Altlastenfläche in der Wonnhalde bis zur Dreisam in Freiburg modelliert. Das Ziel der Untersuchung war die Analyse der resultierenden Arsenkonzentration an verschiedenen Punkten des Aquifers: Wann die maximale Konzentration erreicht wird und wo diese den von der WHO angesetzten Grenzwert überschreitet. Außerdem sollte die Verteilung der Stoffe im Wasser und am Ionenaustauscher (Tonminerale) untersucht werden.

# 2 Methodik

Bei dem Grundwasserleiter handelt es sich um einen Schwemmfächer des Hölderlebaches aus sandigem Kies. Die Fließstrecke bis zum Eintritt des Grundwassers in die Dreisam beträgt 2000m. Der Gradient der Geländeoberfläche wurde als repräsentativ für den der Grundwasseroberfläche angenommen. Die Dispersivität wurde aus der Fließstrecke  $x$  über Gleichung 1 ermittelt und halbiert, um eine „Worst Case“-Betrachtung zu realisieren:

$$\alpha = 0.1 \cdot x \tag{1}$$

Sämtliche Parameter sind in Tab. 1 aufgeführt.

Vor der Transportmodellierung wurde die chemische Zusammensetzung des belasteten Neubildungswassers anhand von Daten einer Regenwasser-Laborprobe auf die Ladungsbilanz korrigiert und die Zugabe eines Bromid-Arsen-Salzes simuliert. Somit konnte Bromid als Referenztracer für den Wassertransport verwendet werden. Anschließend wurde der Transport des Neubildungswassers durch die Bodenphase simuliert mit der einhergehenden Einstellung des Gleichgewichts mit dem  $\text{CO}_2$  der Bodenluft sowie die Aufsättigung durch das im Boden enthaltene Calcit. Auch die Zusammensetzung des noch unbelasteten Grundwassers wurde einer Laborprobe entnommen und auf die Ladungsbilanz korrigiert. Ebenfalls wur-

**Tabelle 1:** Aquifer- und Modellparameter für die Modellierung mittels Phreeqc.

Parameter	Wert
<b>Aquifer</b>	
Fließstrecke [m]	2000
Mächtigkeit [m]	20
Höhendifferenz [m]	25
Gradient [-]	0.0125
$k_F$ -Wert [m/s]	$1 \cdot 10^{-4}$
$n_e$ [-]	0.25
$v_a$ [m/s]	$5 \cdot 10^{-6}$
CO <sub>2</sub> Partialdruck (Boden) [bar]	0.22
Austauschkapazität [mol]	0.005
<b>Modell</b>	
Dispersivität $\alpha$ [m]	100
Zellenlänge [m]	13
Zellenanzahl	155

de das Gleichgewicht zwischen diesem und dem Ionen-Austauscher (Tonminerale) hergestellt. In der Transportmodellierung konnte der Ionenaustausch jedoch nur eingeschränkt implementiert werden, da keine der verfügbaren Datenbanken die Austausch-Spezies von Arsen beinhaltete. Weitere Recherche ergab, dass der Ionenaustausch von Arsen über Oberflächenkomplexierung realisiert wird – Für eine Implementierung dieser reichte der zeitliche Rahmen dieser Studie jedoch nicht aus.

Das in der Software PHREEQC implementierte numerische Transportmodell basiert auf einem 1D-Zellmodell mit 155 Zellen à 13 m. Die Simulation wurde mit einer zeitlichen Auflösung von 30 Tagen über einen Zeitraum von 45 Jahre ausgeführt. Diese Diskretisierung ergab sich aus einer Abschätzung der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  über das Darcy-Gesetz. Die resultierende Stoffkonzentration von Arsen und Bromid wurden an 4 Punkten im Aquifer erfasst: Direkt hinter der Schadensfläche, bei 500m, 1000m, 1500m und am Dreisam-Zufluss bei 2000m. Der punktförmige Schadstoffeintrag von 1 mg/l durch das Neubildungswasser der Schadensfläche wurde auf 2 Arten implementiert: Sowohl als kontinuierlicher Eintrag als auch als einmaliger Impuls-Eintrag. Letzterer wurde verglichen mit der errechneten Schadstoffkonzentration mithilfe der analytischen 1D-Advektions-Dispersionsgleichung:

$$C(x, t) = \frac{M}{Q} \cdot \frac{x}{\sqrt{4\pi D_L t^3}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - vt)^2}{4D_L t}\right) \quad (2)$$

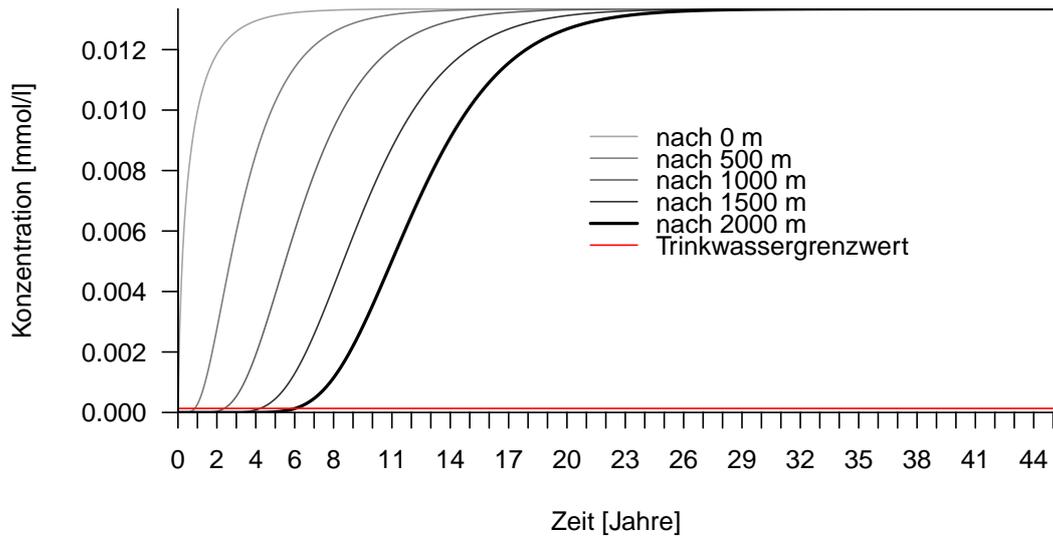
Mit der Stoffkonzentration  $C$ , der Stoffmenge  $M$ , dem Abfluss  $Q$  und dem Dispersionskoeffizient  $D_L$  Diese Gleichung ermöglicht die Berechnung der Arsen-Konzentration zu jedem Zeitpunkt an jedem Punkt der Fließstrecke.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Die Verteilung der Arsenkonzentration im Aquifer

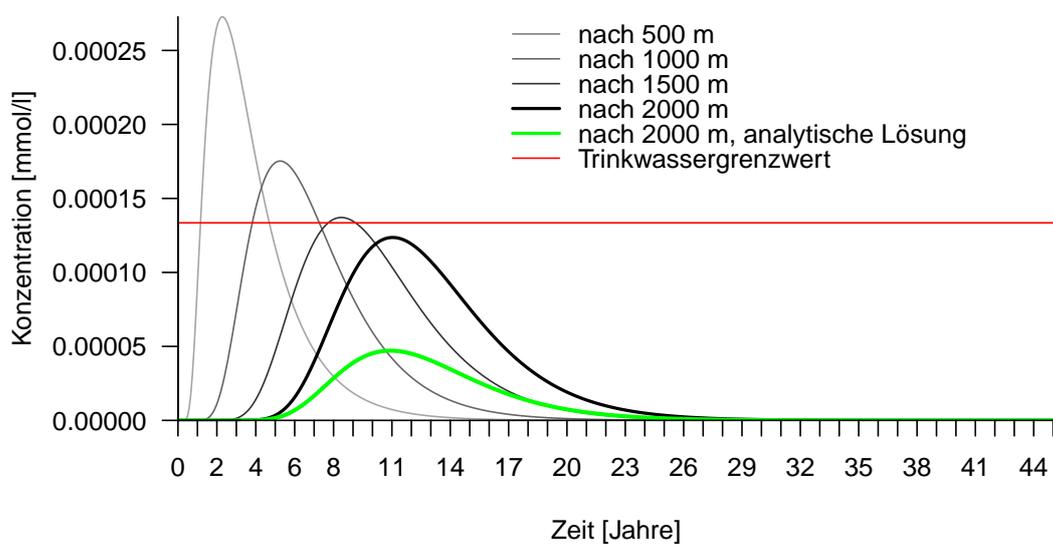
Die Modellergebnisse des kontinuierlichen Eintrags, beobachtet an den 4 Punkten im Aquifer, zeigen die Entwicklung der Schadstofffahne (siehe Abb. 1): Je weiter stromabwärts, desto später wird die Maximalkonzentration von 0.013 mmol/l erreicht. Auch wird die Steigung der Kurve geringer, d.h. die Fahne wird aufgefächert durch fortschreitende Dispersion. Der WHO-Grenzwert für Arsen wird an allen Messstellen überschritten, am Dreisam-Zufluss geschieht dies erstmals nach ca. 6 Jahren. Durch den konstanten Schadstoffeintrag kommt es zu einer konstanten Arsenkonzentration im Grundwasser.

Bei Impuls-Eintrag ergeben sich insgesamt geringere Maximalkonzentrationen und diese treten ca 5. Jahre später auf. Dies ist dadurch zu begründen, dass bei kontinuierlicher Einspeisung generell eine höhere Stoffmenge vorhanden ist, welche stärkere Konzentrationsgradienten und somit stärkere Dispersion hervorruft. Trotzdem wird der Arsen-Grenzwert an 3 Messorten überschritten, am Zufluss zur Dreisam jedoch nicht – Bis die Schadstofffahne diesen erreicht hat ist sie stark genug aufgefächert um keine Gefahr für den Menschen mehr darzustellen (Abb. 2). Die mit der Advektions-Dispersion-Gleichung errechnete Durchgangskurve für Arsen unterstützt die Ergebnisse des numerischen Gittermodells: Die Maximalkonzentration bei Impuls-Eintrag wird nach ca. 11 Jahren erreicht. Die Gesamt-Einspeisemengen sind jedoch bei den beiden Methoden unterschiedlich. Daher sollte noch einmal überprüft werden, ob die Randbedingungen in beiden Methoden gleich gewählt



**Abbildung 1:** Zeitlicher Verlauf der Arsenkonzentration (Summe aller Spezies) bei kontinuierlicher Einspeisung an verschiedenen Stellen: 0, 500, 1000, 1500 und 2000 m unterhalb des Schadstoffeintrags. Zum Vergleich ist der Trinkwassergrenzwert für Arsen eingezeichnet.

wurden und ob alle verwendeten Berechnungsparameter übereinstimmen.

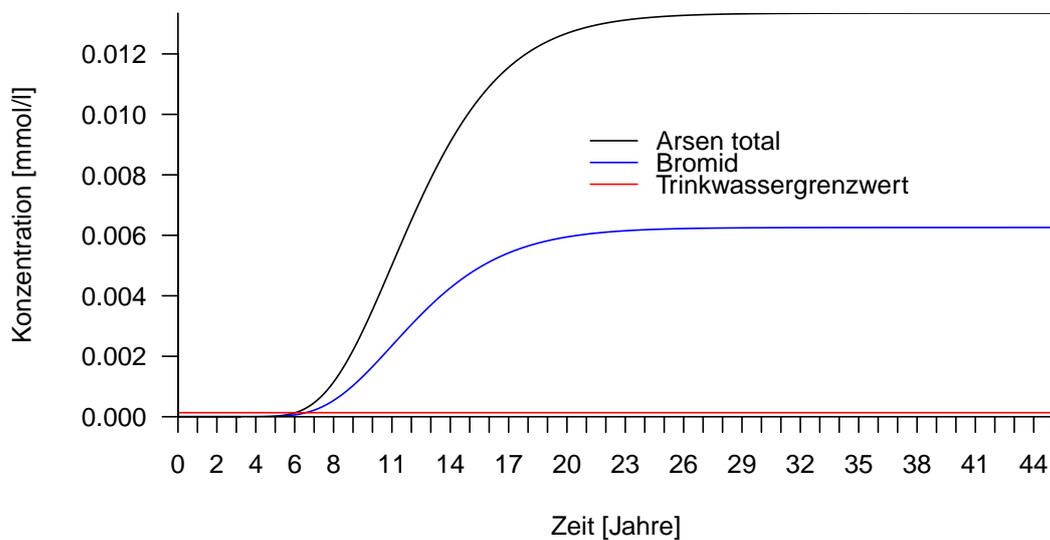


**Abbildung 2:** Zeitlicher Verlauf der Arsenkonzentration (Summe aller Spezies) bei momentaner Einspeisung an verschiedenen Stellen: 500, 1000, 1500 und 2000 m unterhalb des Schadstoffeintrags. Zum Vergleich ist der Trinkwassergrenzwert für Arsen eingezeichnet. Für die unterste Messstelle ist zusätzlich das Ergebnis der analytischen Berechnung eingezeichnet.

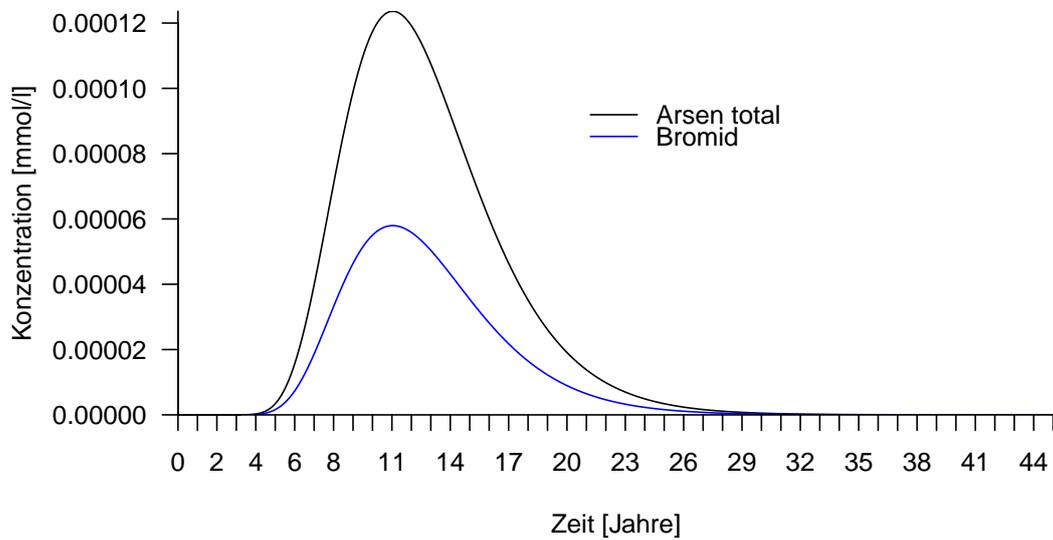
## 3.2 Vergleich Arsen und Bromid

Der Vergleich der resultierenden Arsen- und Bromidkonzentrationen zeigt auf, dass die maximale Arsenkonzentration später eintritt als die von Bromid – sowohl bei kontinuierlicher als auch bei Impuls-Einspeisung (Abb. 3 und 4). Dies bestätigt die Einordnung von Bromid als Referenztracer, der im Gegensatz zu Arsen keiner Retardation unterliegt. Im Hinblick auf die Tatsache, dass für Arsen keinerlei Ionenaustausch-Prozesse implementiert sind, ist dieser Unterschied jedoch nicht zu erklären. Genauere Kenntnisse über die Prozesse während des Transports lassen sich jedoch durch eine Betrachtung der einzelnen Arsen-Spezies gewinnen (Abb. 5). Es zeigt sich, dass nicht alle Spezies mit gleicher Geschwindigkeit durch den Aquifer strömen – So wird z.B.  $\text{HAsO}_4$  zurückgehalten, was die verschiedenen Zeitpunkte der Maximalkonzentrationen erklärt.

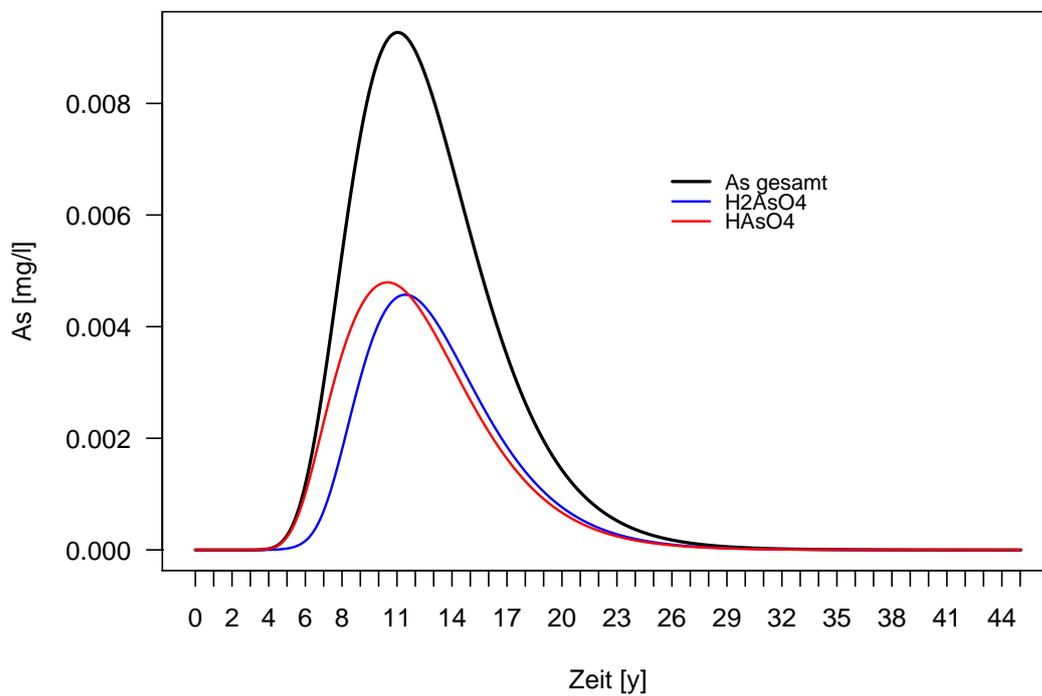
Die Analyse des Verhältnisses von Arsen, das an den Austauscher gebunden bzw. im Wasser gelöst ist, erübrigt sich – Ohne eine Implementierung des Ionenaustausches befindet sich sämtliches Arsen im Wasser.



**Abbildung 3:** Zeitlicher Verlauf der Arsen- und Bromkonzentrationen 2000 m unterhalb des Schadstoffeintrags bei kontinuierlichem Schadstoffeintrag.



**Abbildung 4:** Zeitlicher Verlauf der Arsen- und Bromkonzentrationen 2000 m unterhalb des Schadstoffeintrags bei momentanem Schadstoffeintrag.



**Abbildung 5:** Gesamt Arsen und zwei Spezies im Messbrunnen an der Dreisam.