

**Vorlesung und Übung**

**Grundwasserhydraulik  
und -erschließung**

**DR. THOMAS MATHEWS**

**Teil 2**

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 1 von 34
-------	-------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	----------------

# INHALT

<b>INHALT</b> .....	<b>2</b>
<b>1 GRUNDLAGEN DER GEOCHEMISCHEN PROZESSE</b> .....	<b>4</b>
<b>2 SCHADSTOFFAUSBREITUNG IM GRUNDWASSER</b> .....	<b>9</b>
<b>3 PROZESSE IM GRUNDWASSERLEITER</b> .....	<b>12</b>
3.1 Abstandsgeschwindigkeit.....	12
3.2 Effektive Porosität .....	15
3.3 Festgestein.....	16
3.4 Retardierung der Schadstoffe im Grundwasserleiter .....	17
3.5 Abbau von Schadstoffen im Grundwasser.....	22
3.6 Dispersion im Grundwasserleiter.....	24
3.7 Freisetzung von Schadstoffen aus Schadstoffphase .....	26
3.8 Gleichgewichtsmodelle für die Gasphase.....	29
<b>4 AUFGABEN</b> .....	<b>32</b>

## Teil 2: Geochemische Prozesse im Grundwasserleiter

- a) Grundlagen der geochemischen Prozesse im Grundwasserleiter
- b) Grundlagen der Schadstoffausbreitung im Grundwasserleiter
- c) Adsorption und Desorption von Schadstoffen,
- d) Modelle zur Sorptionskinetik von Schadstoffen
- e) Lösung, biologischer Abbau, hydrochemischer Abbau, Verdünnung, Filtration
- f) Oxidation, Reduktion,
- g) Gasaustausch, Gleichgewichtsmodelle

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 3 von 34
-------	-------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	----------------

# 1 Grundlagen der geochemischen Prozesse

Die Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser und die Länge und Form von Schadstofffahnen sind im Wesentlichen abhängig von:

- der Größe der Schadstoffquelle, im Wesentlichen ihrer Breite quer zur Grundwasserfließrichtung,
- der Quellstärke (Freisetzungsrate des Schadstoffs),
- der Art des Eintrags (permanenter Eintrag, einmaliger Eintrag),
- dem Alter des Schadens (Dauer des Eintrags),
- den hydrogeologischen Eigenschaften des Grundwasserleiters (Grundwassermächtigkeit, hydraulischer Gradient, Durchlässigkeitsbeiwert, nutzbare Porosität, Adsorptions-, Desorptions- und Filtrationseigenschaften),
- dem hydrogeochemischen Milieu im Grundwasserkörper (oxidierende/reduzierende Verhältnisse, pH-Wert, Lösungsinhalte, etc.) sowie
- den Schadstoffeigenschaften (wie Wasserlöslichkeit, Lösungskinetik, Abbaubarkeit, Retardierungs-, Reaktions-, Diffusions- und Dispersionsverhalten).

In einem homogenen und isotropen Porengrundwasserleiter (idealisierte Fall) besitzt der Ausbreitungsbereich im Abstrom einer zu beurteilenden Fläche näherungsweise die Form einer Parabel, welche die Fläche vollständig umschließt und deren Achse durch die Grundwasserfließrichtung bestimmt wird.

Gut definierte Abstrombereiche liegen in homogenen, gut durchlässigen Grundwasserleitern vor; schlecht definierte in heterogen aufgebauten, schlecht durchlässigen Grundwasserleitern. Der Abstrombereich wird um so breiter, je geringer der hydraulische Gradient, je heterogener der Grundwasserleiter und je geringer der Durchlässigkeitsbeiwert ist. In heterogenen und anisotropen Grundwasserleitern erfolgt die Strömung entlang präferenzierter Fließpfade. Anthropogene Beeinflussungen der Grundwasserfließrichtungen (z.B. durch Leitungsgräben, unterirdische Bauten, Grundwasserentnahmen oder Versickerungen) sind zu berücksichtigen (siehe Abbildung).

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 4 von 34
-------	-------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	----------------

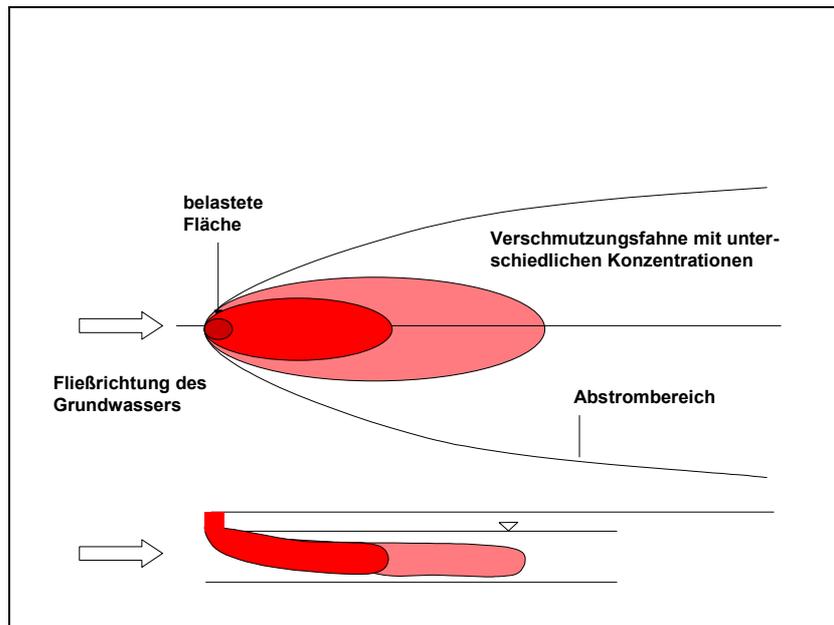


Abbildung 1: Abstrombereich mit Verschmutzungsfahne bei idealisierten Verhältnissen

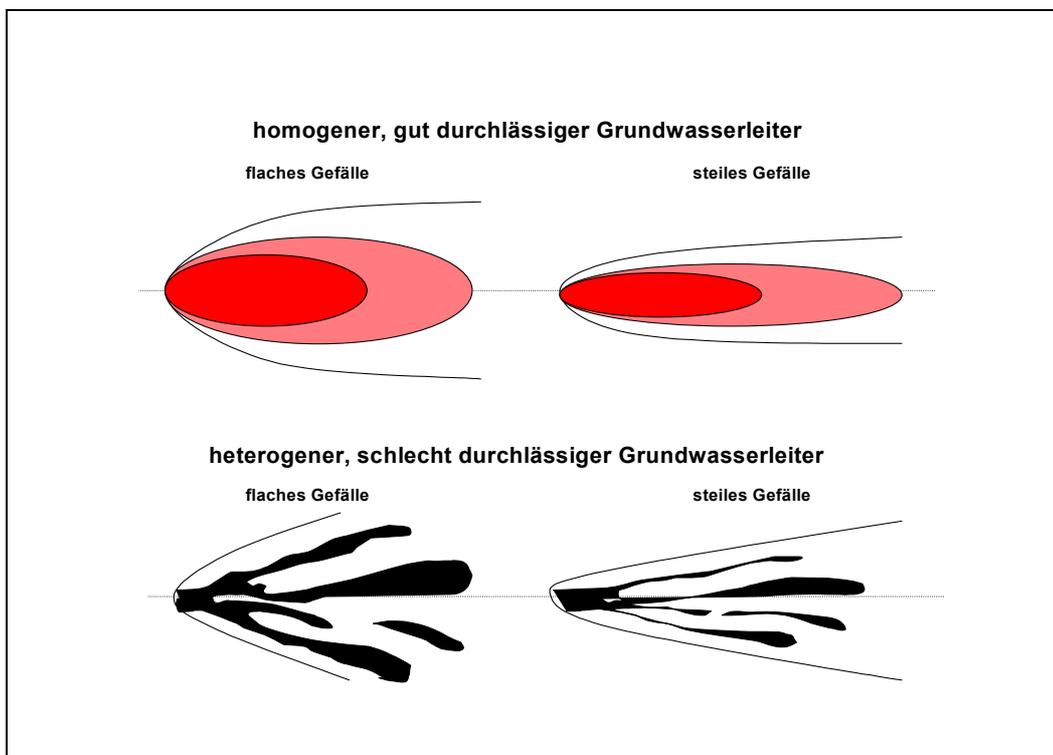


Abbildung 2: Mögliche Formen des Abstrombereichs und der Verschmutzungsfahne

Werden nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeiten (NAPL = non aqueous phase liquids) als zusammenhängende Phase d.h. in Konzentrationen oberhalb der Residualsättigung in das Grundwasser eingetragen, so unterscheidet man hinsichtlich des Ausbreitungsverhaltens dieser Phasen im Grundwasser :

- LNAPL = light-NAPL, NAPL mit einer spezifischen Dichte kleiner als der von Wasser,
- DNAPL = dense-NAPL, NAPL mit einer spezifischen Dichte größer als der von Wasser.

Mit Wasser mischbare Flüssigkeiten bilden keine eigene Phase aus und werden in gelöster Form mit dem Grundwasser transportiert.

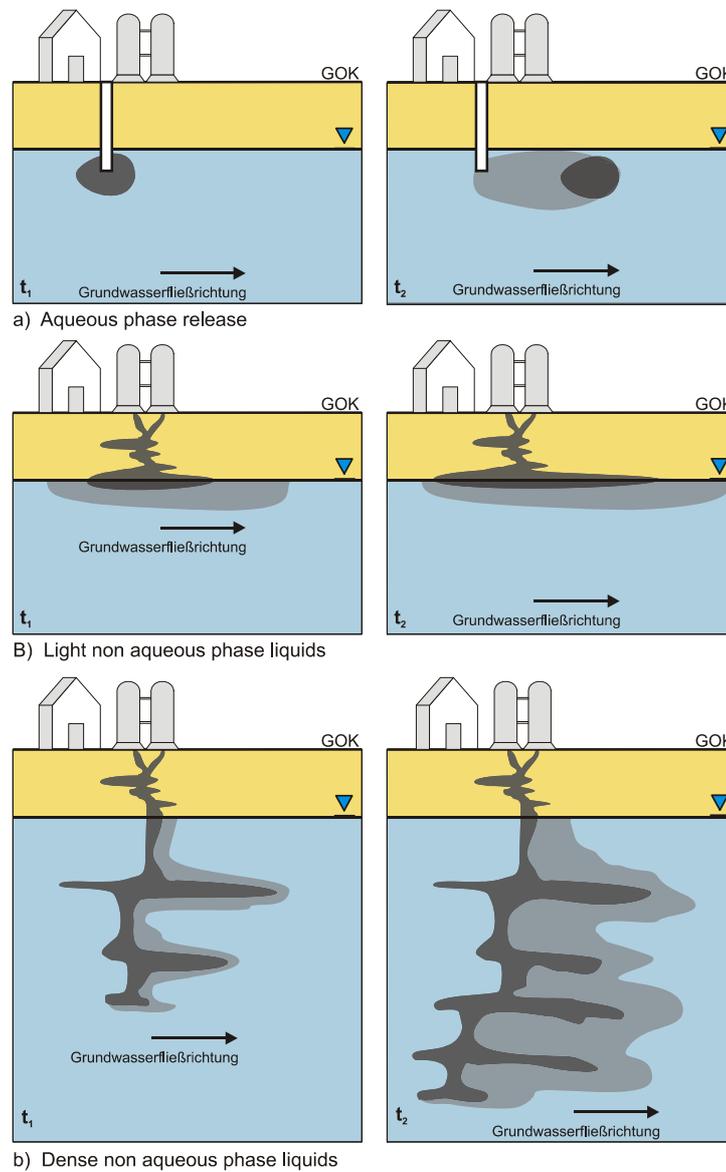


Abbildung 3: Verhalten von nicht mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten (LNAPL, DNAPL) im Grundwasserleiter

Leichte hydrophobe Substanzen breiten sich hauptsächlich auf der Grundwasseroberfläche bevorzugt in Grundwasserfließrichtung aus. Schwere hydrophobe Substanzen sinken dagegen im Grundwasserleiter ab und breiten sich dort entsprechend den vorliegenden Inhomogenitäten aus. Sie können sich auch gegen die Grundwasserfließrichtung verbreiten, wenn undurchlässige, d.h. stauenden Schichten entsprechend geneigt sind. Hydrophile Substanzen werden im Grundwasserleiter im Wesentlichen in Grundwasserfließrichtung ausgebreitet.

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 7 von 34
-------	----------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	----------------

Die folgenden Abbildungen geben einen Überblick über Fahnenlängen von beobachteten Schadensfällen. Die Auswertung der Literaturdaten zeigt, dass für die relativ schlecht abbaubaren, mittel bis gut wasserlöslichen LHKW die größten Fahnenlängen vorliegen. Die gut biologisch abbaubaren Verbindungen, wie z.B. Phenole oder BTEX, werden deutlich weniger weit transportiert. In 75% aller gesichteten Fälle werden die LHKW maximal ca. 2.100 m weit transportiert. Die BTEX- und Phenol-Fahnen erreichen dagegen überwiegend nur eine Transportweite von bis zu 300 m bzw. 600 m, d.h. generell liegen 75% der gesichteten Fälle dieser beiden Stoffgruppen unter 600 m Transportweite. Bei der Stoffgruppe der PAK ist die Datenbasis wesentlich schlechter und deshalb eine generelle Aussage zur Zeit nicht möglich.

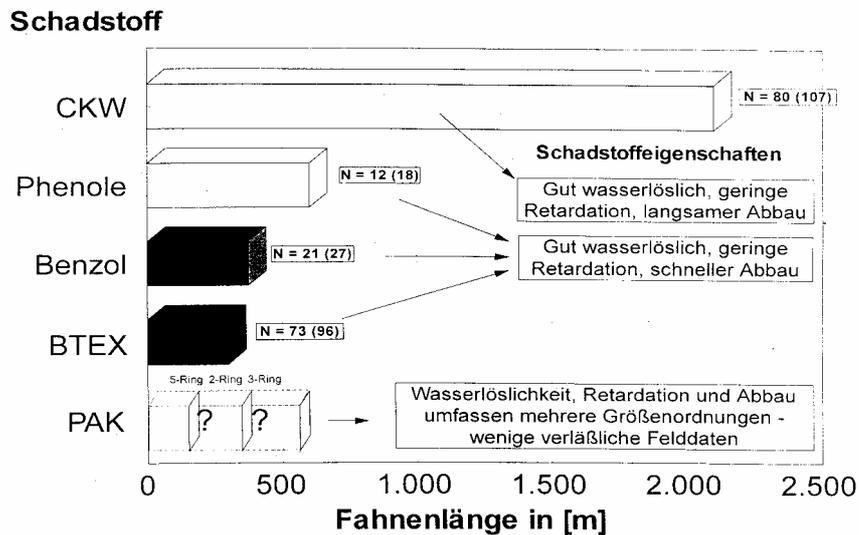


Abbildung 4: Fahnenlängen, die in 75% der publizierten Fälle unterschritten werden

Die weiträumige Schadstoffausbreitung im Grundwasser ist von der Art des Grundwasserleiters, dessen hydrodynamischen Eigenschaften und den physikalisch-chemisch-biologischen Eigenschaften des Schadstoffes abhängig. Im Grundwasserbereich wird der Schadstoff vornehmlich in horizontaler Richtung ausgebreitet. Die vertikale Durchmischung ist von der Homogenität des Grundwasserleiters und von den physikalischen Eigenschaften des Schadstoffes abhängig.

## 2 Schadstoffausbreitung im Grundwasser

Die bestimmende Einflußgröße für die horizontale Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser sind die **Abstandsgeschwindigkeit, die Richtung des Strömungsvektors und die Homogenität des Grundwasserleiters**. Deshalb ist die Erfassung des Geschwindigkeitsfeldes eine vordringliche Aufgabe bei der Transportmodellierung. Eine Beschreibung des Strömungsfeldes kann anhand eines Grundwassergleichenplanes im Rahmen eines hydrogeologischen Gutachtens oder anhand einer Isohypsen-Modellierung vorgenommen werden.

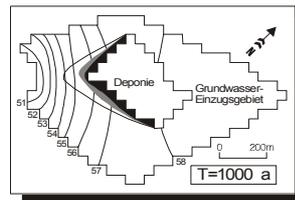
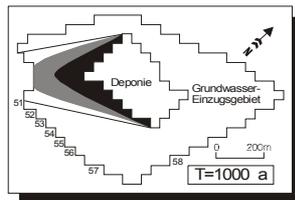
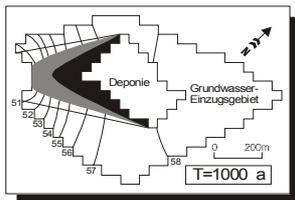
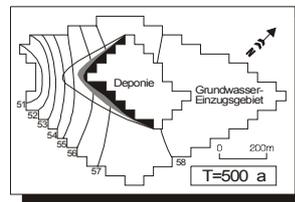
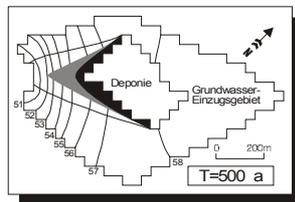
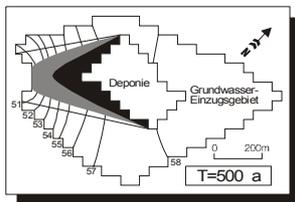
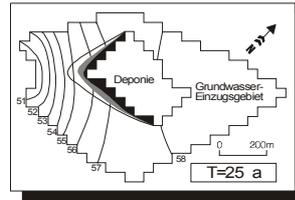
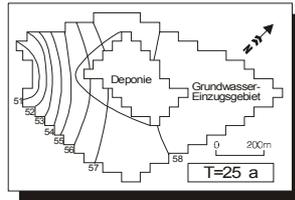
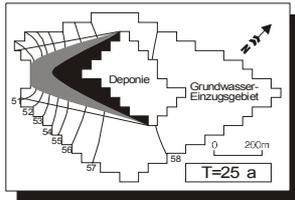
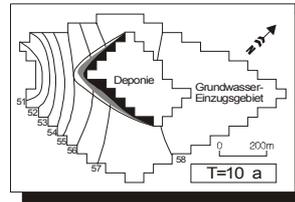
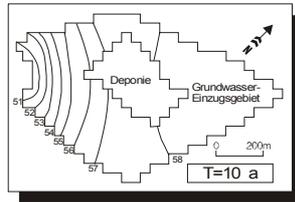
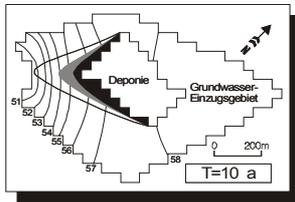
Maßgebende Prozesse in der gesättigten Bodenzone sind der **konvektive und dispersive Transport sowie der Schadstoffabbau**. Der Transport des Schadstoffes im Porenraum in gelöster Zustandsform wird beim konvektiven Fließen durch das antreibende Strömungspotential induziert und durch Dispersion und Abbau der Schadstoffe beeinflusst (siehe Abbildung 5).

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 9 von 34
-------	-------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	----------------

Nicht adsorbierbarer, nicht abbaubarer  
Schadstoff

Adsorbierbarer, nicht abbaubarer  
Schadstoff

Adsorbierbarer, abbaubarer  
Schadstoff



Adsorptionskoeffizient  $k_0 = 0$

Halbwertszeit  $T_{1/2} = \infty$

Adsorptionskoeffizient  
 $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{kg}$

Halbwertszeit  
 $T_{1/2} = \infty$

Adsorptionskoeffizient  
 $k_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{kg}$

Halbwertszeit  
 $T_{1/2} = 10 \text{ a}$

$C$  = Schadstoffkonzentration

$C_0$  = Sättigungskonzentration  
( in der Deponie )

$10 C_0 > C \geq 0.9 C_0$

$0.9 C_0 > C \geq 0.5 C_0$

$0.5 C_0 > C \geq 0.1 C_0$

Deponie  $C = 1.0 C_0$

Verwendete hydrogeologische und geophysikalische Daten

Aquifermächtigkeit

$B = 50 \text{ m}$

hydraulische Leitfähigkeit

$k_f = 1.1 \times 10^{-6} \text{ m} / \text{s}$

effektive Porosität

$n_0 = 0.02$

Dichte des Bodens

$\rho_d = 1.5 \times 10^3 \text{ kg} / \text{m}^3$

longitudinale Dispersivität

$\alpha_l = 10 \text{ m}$

transversale Dispersivität

$\alpha_T = 1 \text{ m}$

Grundwasserneubildungsrate

$Q_N = 22 \text{ mm} / \text{s}$

Wasserstand im Vorfluter

$H = 50.5 \text{ m} \text{ ü. NN}$

Abbildung 5: Maßgebende Einflußgrößen auf den Schadstofftransport in der gesättigten Bodenzone

In Anlehnung an Kinzelbach wird der konvektiv-dispersive Schadstofftransport im Grundwasser durch die allgemeine zweidimensionale Schadstofftransportgleichung beschrieben.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{v_u \partial C}{R \partial x} = \frac{D_T \partial^2 C}{R \partial x^2} + \frac{D_L \partial^2 C}{R \partial y^2} - \lambda C$$

mit den Randbedingungen

$$C(x, y, 0) = 0 ; C(+\infty, +\infty, t) = 0$$

$$D_L = \alpha_L v_a ; D_T = \alpha_T v_a$$

C	= Konzentration des gelösten Schadstoffes	[mg m <sup>-3</sup> ]
R	= Retardierungsfaktor	[1]
t	= Transportzeit	[s]
x,y	= Koordinaten des Brunnnes	[m]
v <sub>u</sub>	= Porengeschwindigkeit	[m s <sup>-1</sup> ]
λ	= Abbaurrate	[s <sup>-1</sup> ]
D <sub>L</sub>	= longitudinale Dispersion	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
α <sub>L</sub>	= longitudinaler Dispersivitätskoeffizient	[m]
D <sub>T</sub>	= transversale Dispersion	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
α <sub>T</sub>	= transversaler Dispersivitätskoeffizient	[m]

Dabei gehen die Betrachtungen von einem kartesischen Koordinatensystem aus, bei dem die x - Achse den horizontalen Transport in Richtung der Grundwasserströmung und die y - Achse den seitlichen Transport quer zur Strömung beschreiben.

### 3 Prozesse im Grundwasserleiter

#### 3.1 Abstandsgeschwindigkeit

Der Grundwasservolumenstrom im Anstrom einer belasteten Fläche  $Q_{An}$  berechnet sich aus der Querschnittsfläche  $F$  des Aquifers [ $m^2$ ], dem hydraulischen Gradienten  $I$  [ ] und dem  $K$ -Wert des Grundwasserleiters [ $m/s$ ] nach der u.g. Formel berechnen.

$$Q = v_f \cdot F = K \cdot \Delta h / \Delta l \cdot F$$

$$v_a = v_f / n_e$$

$$v_f = Q / F_B$$

- $Q$  = Grundwasserdurchfluß durch eine Querschnittsfläche [ $m^3/s$ ]
- $F$  = Durchströmter Querschnitt [ $m^2$ ]
- $v_f$  = Filtergeschwindigkeit [ $m/s$ ]
- $K$  = Durchlässigkeit [ $m/s$ ]
- $\Delta h$  = Differenz der Standrohrspiegelhöhen über eine Länge [ $m$ ]
- $\Delta l$  = Länge des Volumenelements in Fließrichtung [ $m$ ]
- $v_a$  = Abstandsgeschwindigkeit [ $m/s$ ]
- $n_e$  = effektive Porosität [1]
- $F_B$  =  $2 r \times h$  als Filterfläche des Brunnens

Die Abstandsgeschwindigkeit hat einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbreitung der Schadstoffe. Der Durchlässigkeitsbeiwert lässt sich nach DIN 18130 wie folgt klassifizieren.

Durchlässigkeitsbeiwerte K-Werte [ $m/s$ ]	Bereich
$< 10^{-8}$	sehr schwach durchlässig
$10^{-8}$ bis $10^{-6}$	schwach durchlässig
$> 10^{-6}$ bis $10^{-4}$	durchlässig
$> 10^{-4}$ bis $10^{-2}$	stark durchlässig
$> 10^{-2}$	sehr stark durchlässig

Tabelle 1: Durchlässigkeitsbeiwerte nach DIN 18130

Die Abbildung 6 verdeutlicht, dass bei der Berücksichtigung der mittleren Abstandsgeschwindigkeit eine Unterschätzung der Schadstoffausbreitung die Folge sein kann.

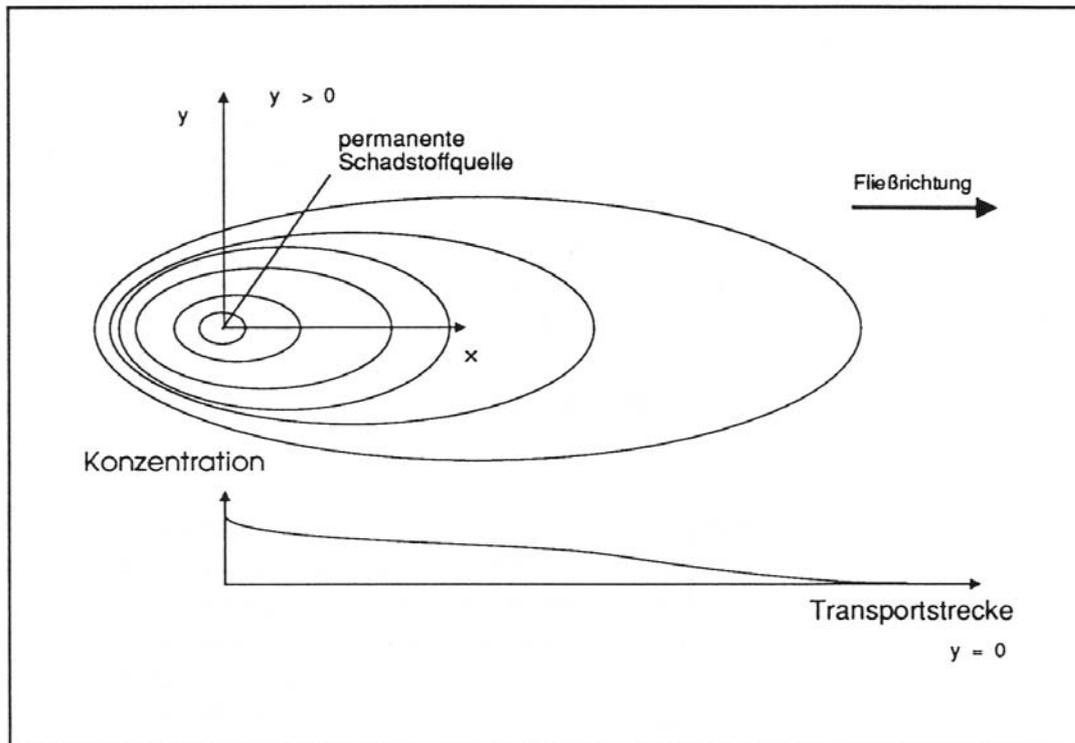


Abbildung 6: Zweidimensionale Stoffausbreitung

Wie aus obenstehender Abbildung ersichtlich, haben die am Transport beteiligten Prozesse einen Einfluß auf die Verteilung der Schadstoffkonzentration im Grundwasserleiter. Zur Veranschaulichung dieser Effekte sei davon ausgegangen, daß ein Schadstoff sich in einer bestimmten Konzentration in Strömungsrichtung im Grundwasser bewegt. Wird die Konzentration des Stoffes über die Zeit aufgetragen, so bewegt sich der Schadstoff als „Rechteckimpuls“ auf der X-Achse (siehe folgende Abbildung).

Kommt der Einfluß von Konvektion und Dispersion zum Tragen, so wird der Rechteckimpuls verwischt, der Schadstoff kommt in der Form einer Glockenkurve an.

Kommt zur Konvektion und Dispersion noch die Adsorption, so nimmt die Menge des ankommenden Schadstoffes (Fläche unter der Kurve) ab.

Wird zusätzlich noch ein Abbau betrachtet, so nimmt mit der Menge des Schadstoffes auch dessen Konzentration im Grundwasser ab.

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 13 von 34
-------	-------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------

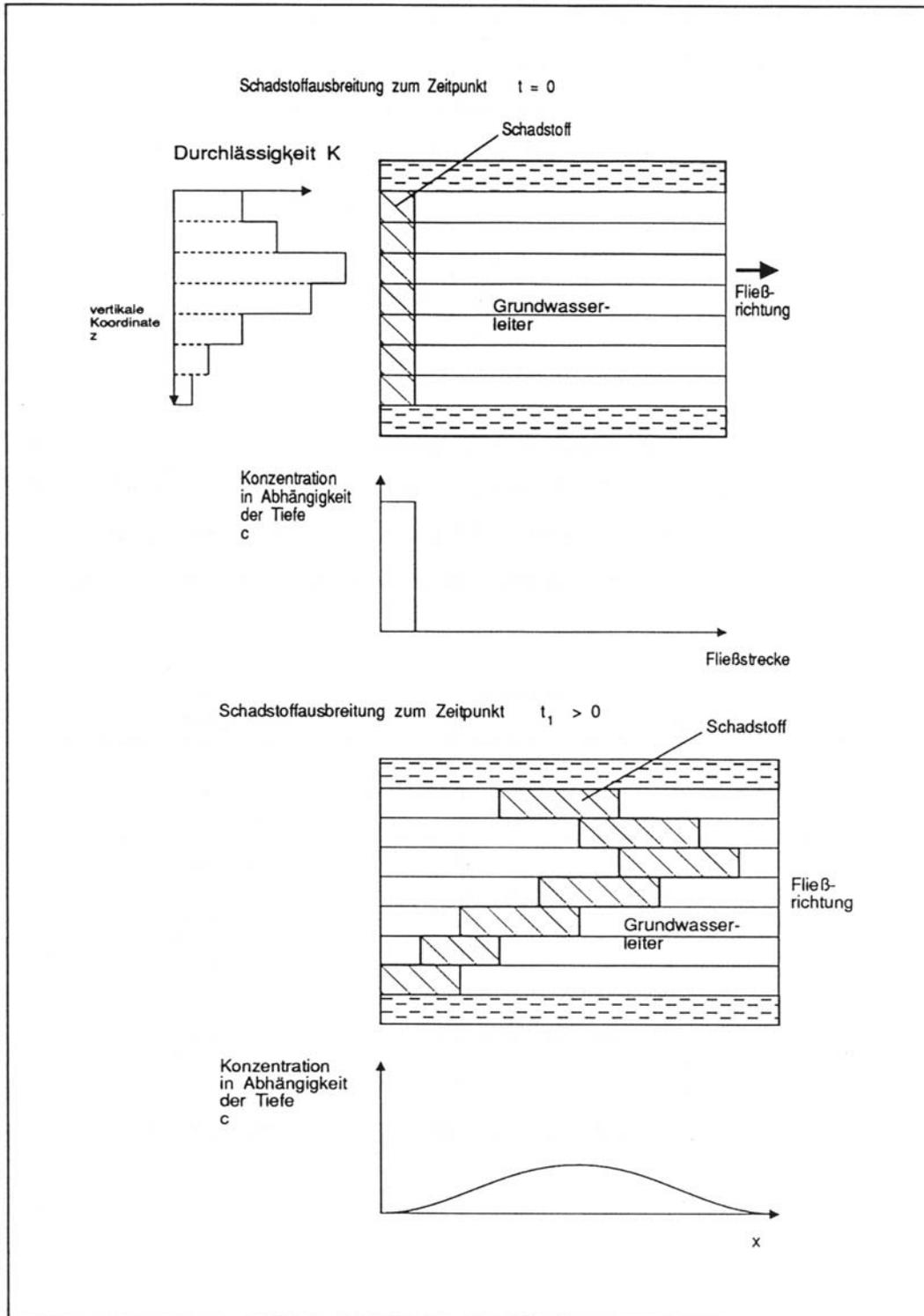


Abbildung 7: Stoffausbreitung bei geschichteten Grundwasserleitern

### 3.2 Effektive Porosität

Die effektive Porosität geht ebenfalls in die Transportberechnung ein und kann im Laborversuch durch einen Wassersättigungsversuch bestimmt werden. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über üblicherweise vorkommende Werte für  $n_e$  in **Lockergesteinen**. Eine mittlere schichtspezifische effektive Porosität für alle Proben wird nach Gleichung 4 berechnet.

$$n_e = 46,2 + 4,5 \ln K [\%]$$

Wenn keine Labormessungen an Bodenproben vorliegen, kann zur Abschätzung der effektiven Porosität die o.g. Gleichung nach Marotz oder das Diagramm nach Johnson berücksichtigt werden. Dabei sind die Randbedingungen für die Anwendbarkeit der Gleichung nach Marotz zu beachten.

<i>Lockergestein</i>	<i>n<sub>e</sub> [%]</i>
Ton	< 5
Feinsand	10 - 20
Mittelsand	12 - 25
Grobsand	15 - 30
kiesiger Sand	16 - 28
Feinkies	15 - 25
Mittelkies	14 - 24

Tabelle 2: Nutzbare Porosität von Lockergesteinen nach MATTHESS

Die Abbildung 8 zeigt ein Diagramm zur Abschätzung der nutzbaren Porosität in Anlehnung an Johnson.

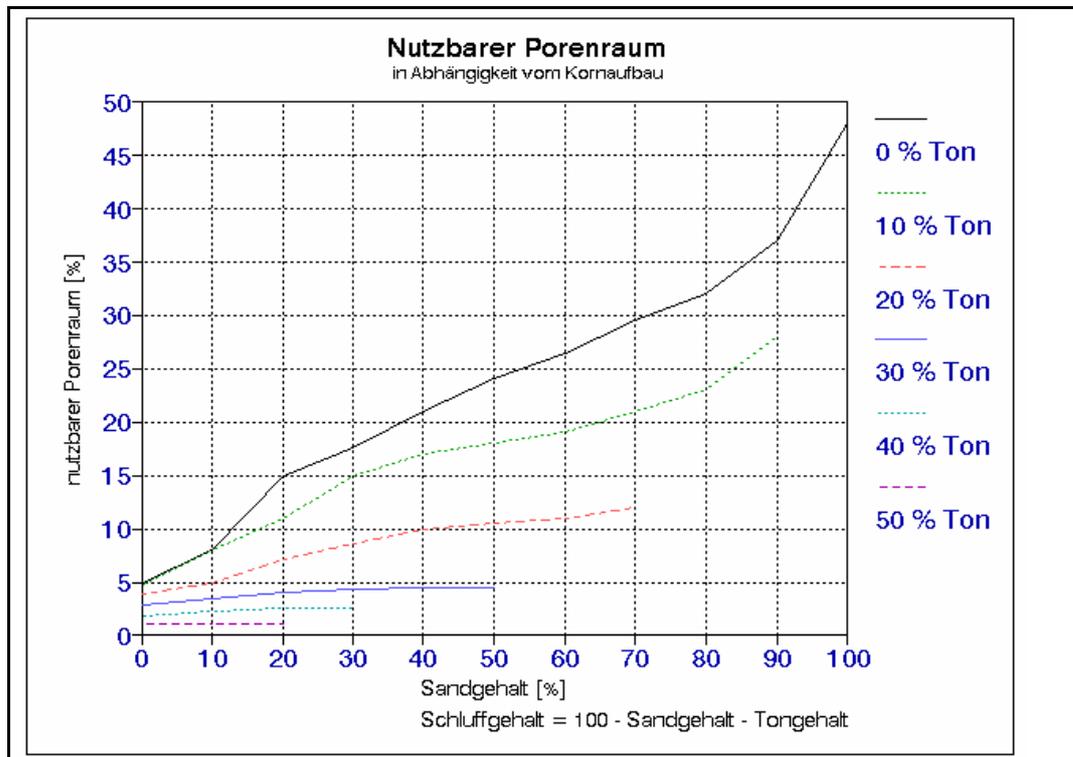


Abbildung 8: Abschätzung der effektiven Porosität (verändert nach Johnson, 1967)

### 3.3 Festgestein

Grundsätzlich sind die Inhomogenitäten und die Anisotropie der Durchlässigkeiten im Festgestein wesentlich größer als im Lockergestein und meist durch tektonisch bedingte Trennflächensysteme oder Lösungsvorgänge bedingt. Im Festgestein wird die Durchlässigkeit hauptsächlich durch die Gefüge- und Lagerungsverhältnisse bestimmt. Dabei findet die Hauptwasserbewegung im Trennflächensystem und in Lösungshohlräumen statt. Im Kluftgestein bewegt sich das Grundwasser in Abhängigkeit von der Kluftweite und der Strömungsgeschwindigkeit im laminaren oder turbulenten Fluß oder in einem Übergangsstadium zwischen den beiden Strömungsarten. Die Grundwasserbewegung im anisotropen Gebirge kann mit Hilfe von dreidimensionalen numerischen Lösungen der Strömungsgleichung simuliert werden.

Einen Überblick über die Gebirgsdurchlässigkeiten verschiedener Festgesteine gibt die nachfolgende Abbildung. Sowohl bei den psephitischen-psammitischen Gesteinen als auch bei den Karbo-

natgesteinen ist die Gebirgsdurchlässigkeit in der Regel wesentlich größer als die Gesteinsdurchlässigkeit.

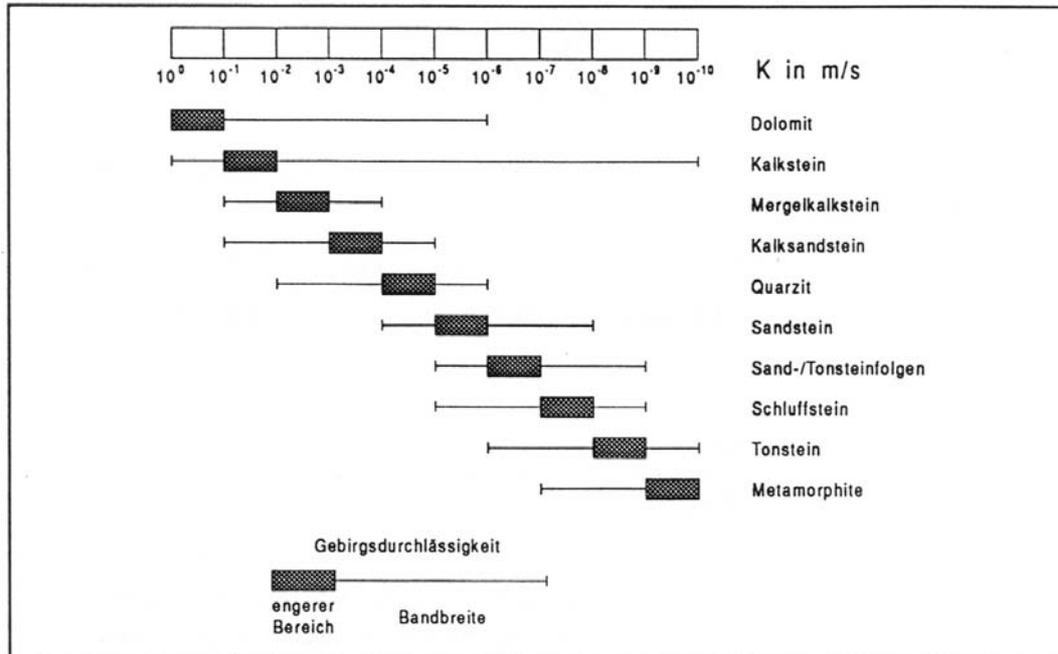


Abbildung 9: Überblick über die Gebirgsdurchlässigkeiten verschiedener Festgesteine nach Krapp (1979)

Bei starker Anisotropie der Durchlässigkeit durch Kluft- oder Lösungskanäle im Gestein ist besonders bei verkarsteten und stark tektonisch beanspruchten Festgesteinen eine Vorhersage der Abstandsgeschwindigkeit auf der Grundlage von Gesteins- und Gebirgsdurchlässigkeiten nicht möglich. Deshalb werden generell für Festgesteins-Grundwasserleiter Pump- und Tracerversuche zur Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit vorgeschlagen.

### 3.4 Retardierung der Schadstoffe im Grundwasserleiter

Der Retardierungsfaktor verdeutlicht die Retention des Schadstoffstromes durch matrixspezifische Eigenschaften des Untergrundes.

$V_p$  = Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schadstoffes

Die Schadstoffretardierung wird durch folgende Parameter beschrieben:

$$R = 1 + K_D \rho / n_e$$

$K_D$  = Verteilungskoeffizient des Stoffes zwischen Boden und Grundwasser [ml/g]

$\rho_s$  = Dichte des Bodens der Schicht [t / m<sup>3</sup>]

$n_e$  = effektive Porosität des Sediments [1]

Die Dichte des feuchten Bodens ist im Laborversuch nach DIN 19 683 zu ermitteln. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über Dichten einiger wassergesättigter Böden.

Bodenart	Dichte des wassergesättigten Bodens [t /m <sup>3</sup> ]
Sand, locker	1,82
Kiessand, dicht	2,24
Löß	2,00
Lehm	2,15
Ton	2,00

Tabelle 3: Dichten einiger wassergesättigter Böden

Ein weitverbreitetes Sorptionsmodell zur Bestimmung des  $K_F$  ( $K_D$ )– Wertes ist die Anwendung der empirischen Beziehung nach *Freundlich*:

$$C_{Bo} = K_F * C_W^{n_F}$$

- $C_{Bo}$             Konzentration im Boden
- $K_F$               *Freundlich*-Verteilungskoeffizient
- $C_W$               Konzentration der wässrigen Phase
- $n_F$                 *Freundlich*-Exponent

Durch Logarithmieren von  $C_{Bo}$  und  $C_W$  kann die *Freundlich*-Isotherme linearisiert werden und ermöglicht durch eine lineare Regression die Bestimmung der Sorptionsparameter:

$$\log C_{Bo} = n_F * \log C_W + \log K_F$$

Der  $\log K_F$  ergibt sich aus dem y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden,  $n_F$  entspricht deren Steigung. Die rein empirische Natur der *Freundlich*-Gleichung zeigt sich dadurch, dass keine Obergrenze der Konzentration am Adsorber festgelegt ist. Bei Erhöhung der Konzentration in der Lösung muß jedoch irgendwann einmal die maximale Adsorption erreicht werden. Obwohl die *Freundlich*-Gleichung diesen Fall nicht berücksichtigt, ist sie, wie die Praxis zeigt, in einem weiten Konzentrationsbereich anwendbar. Ausgenommen sind extrem hohe und extrem niedrige Konzentrationen.

Der *Freundlich*-Exponent  $n_F$  ist im Idealfall gleich 1, dann ist  $K_F = K_D$ . Die Adsorption wird dann durch einen linearen Verteilungskoeffizienten  $K_F$  beschrieben und die *Freundlich*-Gleichung vereinfacht sich zu:

$$C_{Bo} = K_F * C_W$$

Bei Werten für den Exponenten  $> 1$  kann auf eine steigende Adsorption bei steigender Konzentration in der Angebotslösung geschlossen werden. Für  $n_F < 1$  verringert sich dagegen die Adsorption mit steigender Konzentration in der wässrigen Lösung, weil es bei höheren Konzentrationen für die Moleküle zunehmend schwieriger wird, leicht zugängliche Adsorptionsplätze zu besetzen. Beispiele für Adsorptionsisothermen zeigen die Abbildung 10 und die Tabelle 4.

Schadstoffe	Regressionsfunktionen					
	K <sub>F</sub> -Wert Aufschüttung	N-Wert Aufschüttung	K <sub>F</sub> -Wert Hochflutlehm	N-Wert Hochflutlehm	K <sub>F</sub> -Wert Terrasse	N-Wert Terrasse
Blei	8417	1,17	7354	1,0	256	0,77
Kupfer	586,7	1,03	174,4	0,66	51,5	0,54
Zink	63,9	0,86	63,9	0,87	34,8	0,54
Naphthalin	83,1	0,56	5,4	0,72	0,71	1,23
Acenaphthen	56,3	0,75	7,6	0,83	0,1	1,58
Phenanthren	330,0	0,96	98,6	0,9	1,44	1,9
Fluoranthren	464,4	1,18	195,4	0,81	8,4	1,19
Pyren	618,7	1,17	292,7	0,84	4,8	1,57
Chrysen	618,7	1,17	292,7	0,84	4,8	1,5
Benzo(a)pyren	8582	2,22	4041	1,52	2066	1,16
Dibenz(a,h)anthracen	4020	1,84	4098	1,66	4987	1,34
Gesamt-PAK	221,8	0,76	38,6	0,91	4,2	1,15
Trichlorethen	1,26	1,0	1,26	1,0	0,12	1,0
Tetrachlorethen	3,64	1,0	3,64	1,0	0,36	1,0

	niedriges Adsorptionspotential
	mittleres Adsorptionspotential
	hohes Adsorptionspotential

Tabelle 4: Beispiele gemessene K<sub>D</sub>-Werte aus Laborversuchen

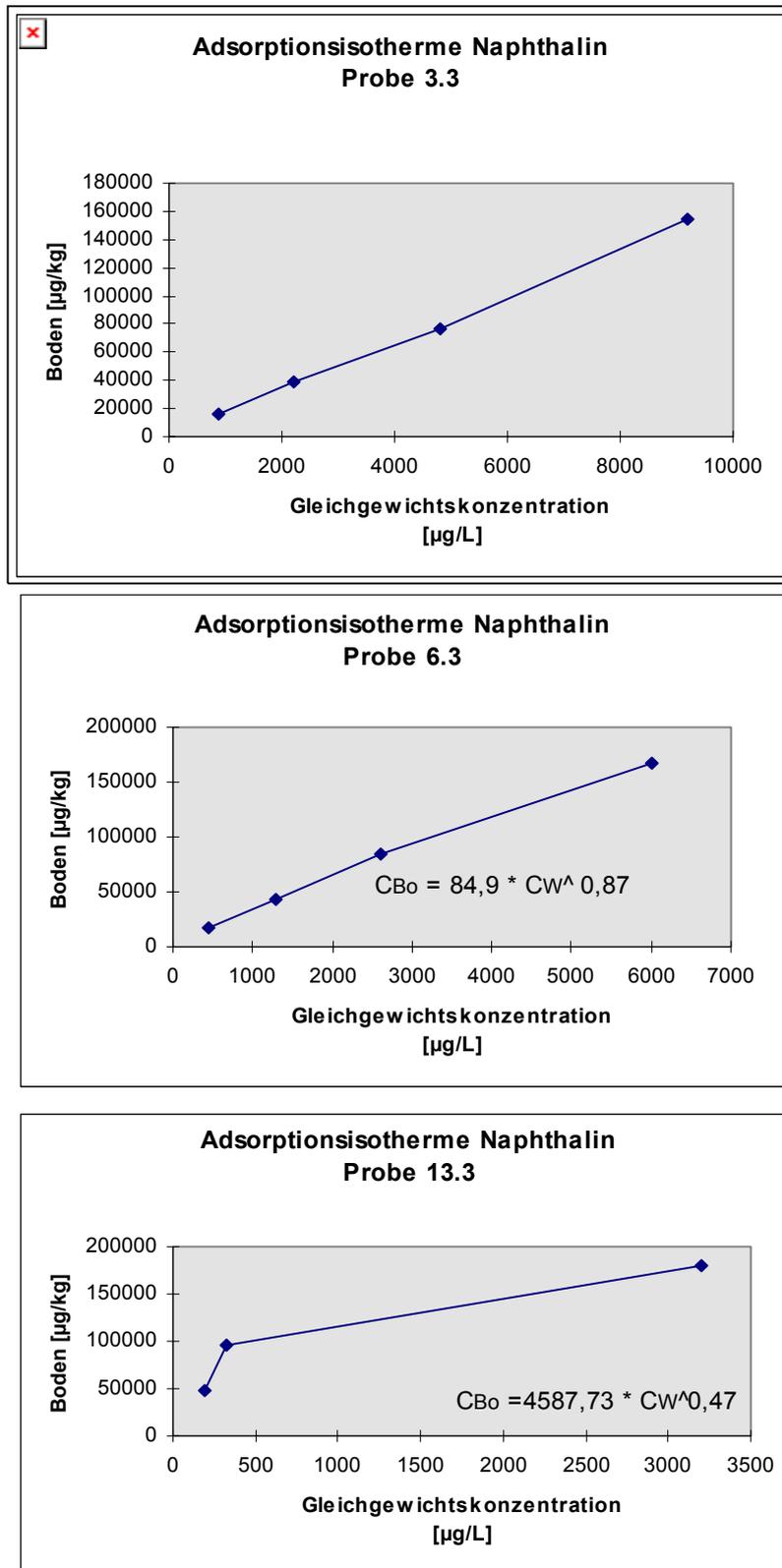


Abbildung 10: Adsorptionsisothermen für verschiedene Substrate

Der  $K_D$  - Verteilungskoeffizient ist der auf den Boden und die Bodenparameter bezogene  $K_{oc}$  - Verteilungskoeffizient zwischen der Konzentration im Boden und der Konzentration im Grundwasser. Dieser kann sowohl empirisch bestimmt werden, als auch auf der Basis von Regressionsformeln aus dem  $K_{oc}$ -Wert und dem Gehalt an organischer Substanz  $C_{org}$  berechnet werden.

$$K_D = K_{oc} * C_{org} [l / kg]$$

Der größte Anteil der organischen Schadstoffe ist unpolar, nicht wassermischbar und nur mittelgut bis gering wasserlöslich. Weniger stark vertreten sind die polaren wassermischbaren Stoffe, die mit Wasser nichtionische molekulardisperse Lösungen bilden. Organische Säuren, Basen und ihre Salze kommen als weitere Gruppe hinzu, die echte ionare Lösungen in Wasser bilden. Die Wasserlöslichkeit organischer Chemikalien kann mit Hilfe des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{ow}$ ) oder anhand der maximalen Wasserlöslichkeit (S) ausgedrückt werden .

<i>Wasserlöslichkeit</i>	<i>Funktionaler Zusammenhang: <math>K_{oc}</math></i>
BRIGGS (1981)	= -0,52 log S (Mol) + 0,9
KARICKHOFF (1980)	= -0,54 log S + 0,44
KOOPER et al. (1987)	= -0,729 log S (Mol) + 0,231
<i>Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient</i>	<i>Funktionaler Zusammenhang: <math>K_{oc}</math></i>
SCHWARZENBACH & WESTALL (1981)	= 0,72 log $K_{ow}$ + 0,49
KARICKHOFF (1980)	= log $K_{ow}$ - 0,21

Tabelle 5: Funktionale Abhängigkeiten von  $K_{oc}$ ,  $K_{ow}$  und S

SCHADSTOFF	Koc [cm <sup>3</sup> /g]	Kd [l/kg] berechnet mit Corg=0.1%
Acenapthen	4600	4,6
Aldrin	96000	96
Anthracen	15849	15
Benzo(a)pyren	467735	467
Benzol	60	0,06
Chlorbenzol	330	0,33
Fluoranthen	38000	38,00
Fluoren	7300	7,30
Naphthalin	1300	1,30
Phenanthren	14000	14,00
Phenol	14	0,01
Tetrachlorethen	364	0,36
Toluol	300	0,30
Trichlorethen	126	0,13
Vinylchlorid	57	0,06
Xylole	240	0,24

Tabelle 6: Beispiele für K<sub>D</sub>-Werte

### 3.5 Abbau von Schadstoffen im Grundwasser

Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  eines chemischen Stoffes dient oftmals zur Beschreibung des Abbauverhaltens und als Maß für seine biologische und hydrolytische Persistenz. Der Abbau von Substanzen im Grundwasser wird durch die allgemeine Abbaufunktion 1. Ordnung (siehe folgende Gleichungen) beschrieben.

$$C_t = C_0 + e^{-\lambda t} \text{ mg/l}$$

- $\lambda$  = Abbaukonstante [1/d]
- $C_0$  = Anfangskonzentration [mg/ l]
- $C_t$  = Konzentration zum Zeitpunkt t [mg/ l]
- $T_{1/2}$  = Halbwertszeit [1/d]

Die Halbwertszeit kann im Feldversuch oder aus empirischen Studien abgeleitet werden. Die Halbwertszeiten werden in Tagen angegeben und nach Abbau im Boden und im Grundwasser differenziert.

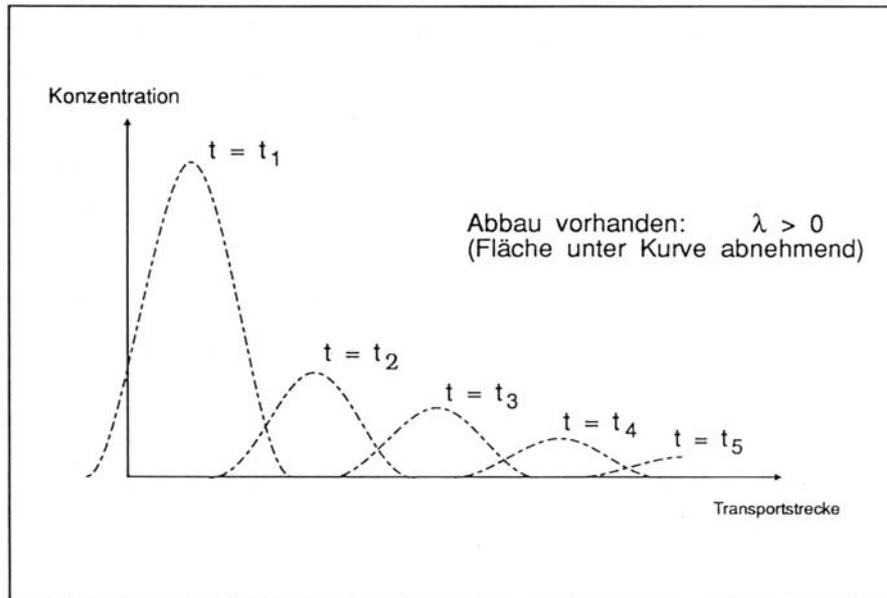
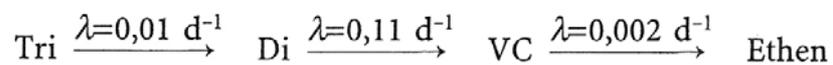


Abbildung 11: Konzentrationsverteilung eines Schadstoffes beim Transport

### Beispiel:

Trichlorethen (TCE) ist ein Lösungsmittel. Es wurde weltweit in Millionen Tonnen hergestellt (Produktion abnehmend) und in der Metall- und Textilbranche u. a. verwendet. Leider bemerkte man zu spät, daß es durch Beton sickern kann. Nun gibt es Tausende von Altlasten (verschmutztes Grundwasser).

TCE wird abgebaut zu (cis und trans) Dichlorethen mit einer Rate von 0,01 1/Tag, dieses mit einer Rate von 0,11 1/Tag zu Vinylchlorid (krebserregend !) und dieses mit einer Rate von 0,002 1/Tag zu Ethen (harmlos) (alle Raten erster Ordnung).



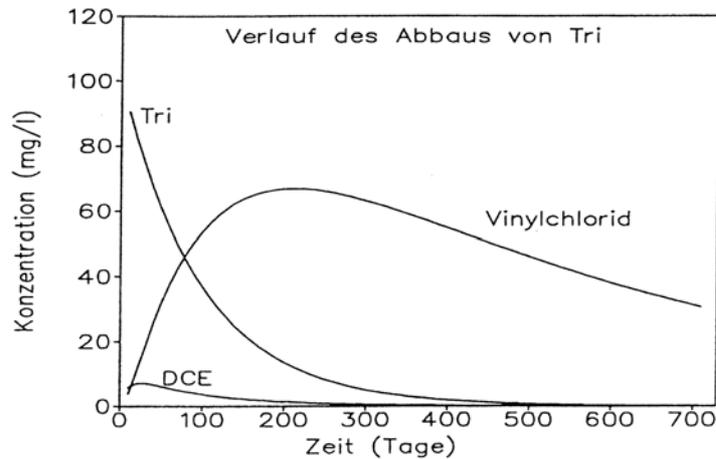


Abbildung 12: Abbau Trichlorethen

### 3.6 Dispersion im Grundwasserleiter

Die **dispersive Ausbreitung der Schadstoffe** basiert auf einer ungleichförmigen Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten im Porenraum, die durch die Ungleichkörnigkeit des Substrates und den diffusiven Ausgleich der Konzentrationsungleichgewichte begründet ist. Die Dispersion bewirkt eine wolkenförmige Verteilung des Schadstoffes im porösen Medium und kann durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Des weiteren überlagern Adsorptions-, Biodegradations- und Reaktionsprozesse den Stofftransport in der Bodenzone.

Der konvektive Transport eines Schadstoffes im Grundwasser wird durch die molekulare Diffusion und die korngerüstbedingte Dispersion überlagert. Diese überlagernden Prozesse bewirken eine diffuse Verteilung der Schadstoffe im Grundwasserleiter. Die beim Transport über größere Transportstrecken angenommene Makrodispersion zeigt eine deutliche Skalenabhängigkeit. Die Verteilung ist von den ungleichförmigen Strömungsgeschwindigkeiten in den Poren abhängig. Im Unterschied zur molekularen Diffusion ist die Dispersion abhängig von der Strömungsrichtung.

Die longitudinale Komponente der Dispersion bewirkt eine stärkere Schadstoffverteilung im Porenraum als die transversale. Das Fick'sche Gesetz beschreibt den Schadstofffluß.

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 24 von 34
-------	----------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------

$$\vec{j}_L = -D_L * \frac{\partial C}{\partial S_L} [mg\ m^2\ s^{-1}]$$

$$\vec{j}_T = -D_T * \frac{\partial C}{\partial S_T} [mg\ m^2\ s^{-1}]$$

$\vec{j}$	= in longitudinaler und transversaler Richtung	$[mg\ m^2\ s^{-1}]$
$\vec{j}_L$	= Massentransferkoeffizient	$[mg\ m^2\ s^{-1}]$
$D_L$	= longitudinaler Dispersionskoeffizient	$[m^2\ s^{-1}]$
$D_T$	= transversaler Dispersionskoeffizient	$[m^2\ s^{-1}]$
$\partial C/\partial S_L$	= Konzentrationsgradient in longitudinaler Richtung	
$\partial C/\partial S_T$	= Konzentrationsgradient in transversaler Richtung	

Eine Abschätzung der longitudinalen Dispersion kann über die nachgewiesene Skalenabhängigkeit vorgenommen werden. Die funktionale Verknüpfung zwischen Dispersion und Abstandsgeschwindigkeit über die Dispersivitätskoeffizienten  $\alpha_{L,T}$  werden mit der folgenden Gleichung beschrieben.

$$D_L = \alpha_L * v_a^\eta$$

und

$$D_T = \alpha_T * v_a^\eta$$

$$0,9 < \eta < 1,2$$

$\alpha_L$ :	longitudinaler Dispersivitätskoeffizient [m]
$\alpha_T$ :	transversaler Dispersivitätskoeffizient [m]

Die korngerüstbedingte Dispersion im Lockergestein kann dabei in guter Näherung durch  $\eta$ -Exponenten von 1 beschrieben werden. Dabei haben die Dispersivitätskoeffizienten die Dimension einer Länge [m] und sind abhängig vom Korndurchmesser, Lagerungsdichte, Kornform und dem Ungleichkörnigkeitsgrad. In klüftigen Gesteinen treten  $\eta$ -Exponenten größer als 1 auf. Speziell im Festgestein kann deshalb die longitudinale und transversale Dispersivität nur im Tracerversuch exakt ermittelt werden. Für rollige Lockergesteine wurden Dispersivitäten von 0,1 m - 100 m und bei Kluft- und Karstgesteinen 10 m - 100 m im Feldversuch gemessen. Dazu wird die longitudinale

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 25 von 34
-------	----------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------

Dispersivität  $\alpha_L$  [m] in Abhängigkeit der Fließstrecke  $r$  [m] nach dem Diagramm nach Beims (1983) (siehe Abbildung 12) ermittelt. In der Regel kann für einen homogenen Grundwasserleiter ein Verhältnis von 1/10 angenommen werden. Fehlen Daten zur transversalen Dispersivität  $\alpha_T$  [m] aus Feldversuchen, wird  $\alpha_T$  aus der folgenden Gleichung berechnet.

$$\alpha_T = \frac{\alpha_L}{10} [m]$$

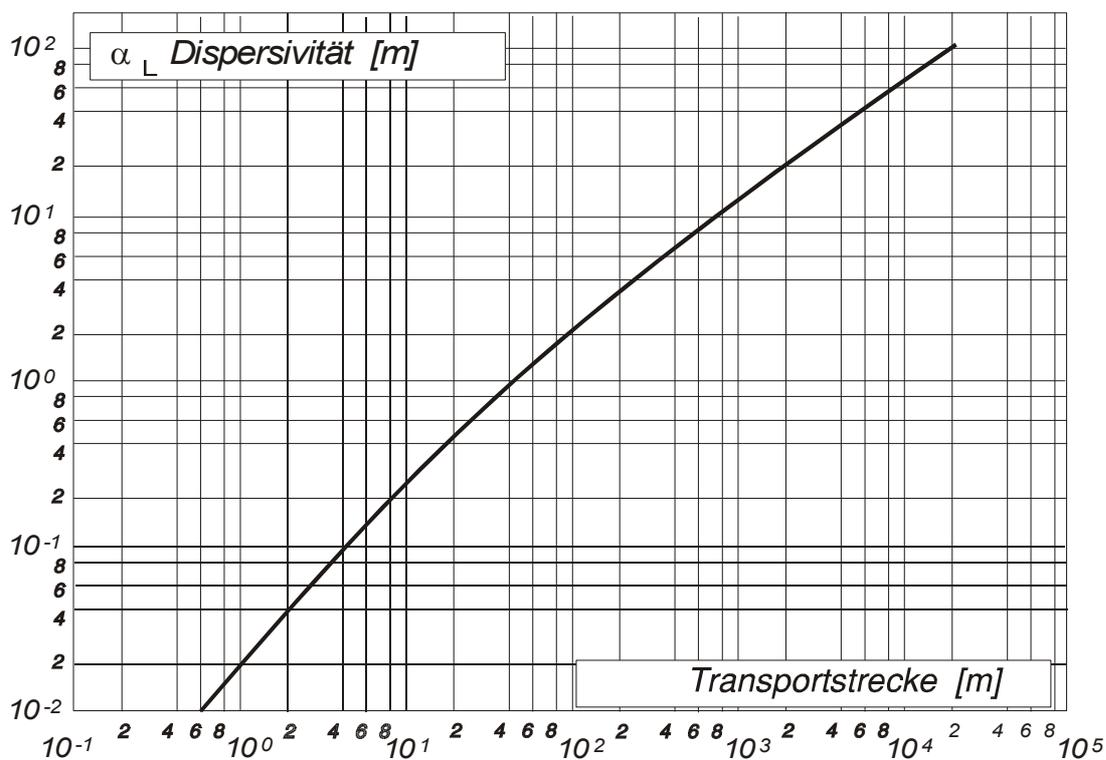


Abbildung 13: Longitudinale Dispersivität  $\alpha_L$  [m] in Abhängigkeit der Fließstrecke  $r$  [m]

### 3.7 Freisetzung von Schadstoffen aus Schadstoffphase

Die Verlagerung von Flüssigkeiten durch die ungesättigte Bodenzone ins Grundwasser ist entscheidend vom freigesetzten Gesamtvolumen des Stoffs, dem Freisetzungsort und dem Rückhaltevermögen der ungesättigten Bodenzone abhängig. Das Rückhaltevermögen des Bodens (**Residual- oder Restsättigung**) ist zu großen Anteilen von seiner Fähigkeit abhängig, Flüssigkeiten

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 26 von 34
-------	----------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------

in den Porenräumen zu speichern. Die Residualsättigung ist von der Viskosität der Flüssigkeit, dem Porenwasser- und Porenluftanteil, dem Gesamtporenvolumen, der Kornverteilung im Substrat und der Temperatur abhängig.

Das heißt, das Teeröl sickert **nicht zwangsläufig** in den Untergrund, sondern immer nur dann, wenn die Porenfüllungen miteinander verbunden sind. Das ist bei einem Schluffboden der Fall im Konzentrationsbereich von ca. 7.000 – 15.000 mg/kg.

Beispiele für Konzentrationen von Schadstoffen bei Residualsättigung in Abhängigkeit vom Substrat zeigt die nachfolgende Tabelle.

Schadstoffgruppe	Bodenart nach DIN 4022	Residualsättigung in der ungesättigten Bodenzone [l / m³]	Konzentration bei Residualsättigung [mg/kg] (gerundet)
Mineralöl-Kohlenwasserstoffe	Schluff	20 – 40	8.000 - 16.000
	Sand	5 - 20	2.000 - 8.000
	Kies	3 - 5	1.200 – 2.000
Chlorierte Kohlenwasserstoffe	Sand	30	28.000
	sandiger Kies	12	11.000
	Kies	3	2.800
Teeröl als Gesamt-PAK	Schluff	13 – 26	7.000 - 15.000
	Schluff sandig	12 - 23	-
	Kies	8 - 16	6.000 - 9.000

Tabelle 7: Angaben für die Residualsättigung bei Mineralölen, LHKW und Teerölen

Die Durchlässigkeit  $K$  eines des Bodens gegenüber einer Flüssigkeit hängt von der Dichte der Flüssigkeit  $\rho_{fl}$ , der Gravitation  $g$ , der dynamischen Viskosität  $\eta_{fl}$  sowie der Permeabilität  $k$  des Bodens ab. Es gilt:

$$K_{fl} = \frac{\rho_{fl} g}{\eta_{fl}} k$$

Für eine gegebene Temperatur und einen Boden mit der Permeabilität  $k$  lässt sich so das Verhältnis des Durchlässigkeitsbeiwertes  $K_{fl}$  der Flüssigkeit zu dem des Wassers  $K_{fw}$  ermitteln. Bei gleichem hydraulischen Gefälle gilt für das Verhältnis der Filtergeschwindigkeiten:

$$\frac{V_{fl}}{V_{fw}} = \frac{K_{fl} \eta_w}{K_{fw} \eta_{fl}}$$

In der nachfolgenden Tabelle 8 ist für einige Kohlenwasserstoffe das Verhältnis der Filterschwindigkeiten  $V_{fl}/V_{fw}$  angegeben.

Substanz	$\rho_{fl}$ Dichte	$\eta_{fl}$ Dynamische Viskosität	$V_{fl}/V_{fw}$
	$t/m^3$ 20°C	mPas 20°C	
Wasser	0,9982	1,005	1
Benzin	0,73-0,79	0,65	1,54
Dieselmotorenöl	0,82-0,86	2,80 - 6,40	0,36 - 0,15
Heizöl EI	0,83-0,85	3,40 - 6,40	0,29-0,15
Heizöl M	0,92-0,95	21 - 34	0,05-0,03
Heizöl S	0,95-0,98	75 - 380	0,013-0,003
Dichlormethan	1,327	0,4355	3,07
Trichlormethan	1,498	0,564	2,67
Tetrachlormethan	1,555	0,969	1,62
1,2-Dichlorethen trans	1,258	0,923	1,37
1,2-Dichlorethen cis	1,284	0,474	2,73
1,1,1-Trichlorethan	1,338	0,903 (15°C)	1,86
1,1,2-Trichlorethan	1,440	1,19	1,22
1,1,2-Trichlorethen	1,462	0,58	2,54
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,598	1,75	0,92
Tetrachlorethen	1,623	0,88	1,86
1,2-Dichlorpropan	1,156	0,865	1,35
o-Dichlorbenzol	1,306	1,0656	1,23
Chlortoluol	1,083	1,037 (15°C)	1,05
Benzol	0,879	0,652	1,36

Tabelle 8: Physikalische Daten und relative hydrologische Beweglichkeit verschiedener organischer Flüssigkeiten im Vergleich zu Wasser (nach MATTHESS & UBELL)

Schadstoff	Gewichtsprozent am Teeröl in %	Dichte kg/m <sup>3</sup>	Masse in kg/m <sup>3</sup> die in einem m <sup>3</sup> Feststoff enthalten ist	Sättigungskonzentration µg/l	Retardierung im Grundwasserleiter um den Faktor	Jahre zur Lösungseinstellung
Naphthalin	4,5	1100	0,74	10.600	247	13
Acenaphthen	0,07	1210	0,012	20	2.030	111
Phenanthren	1,7	1790	0,28	200	4.920	270
Pyren	0,44	1270	0,073	20	12.700	696
Benz(a)pyren	0,22	1310	0,036	0,3	425.000	23.300

Tabelle 9: Physikalische Daten von Teerölinhaltstoffen

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 28 von 34
-------	----------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------

### 3.8 Gleichgewichtsmodelle für die Gasphase

Zur Abschätzung der Schadstoffkonzentration in der Bodenluft, die im Bereich einer schädlichen Bodenkontamination durch flüchtige Verbindungen vorliegt, wird von einer Gleichgewichtsverteilung des betrachteten Schadstoffes zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Bodenphase ausgegangen. Die Annahme einer Gleichgewichtsverteilung führt im unmittelbaren Bereich der Kontamination bei Bodenkonzentrationen von wenigen mg/kg für flüchtige Substanzen zu hohen prognostizierten Stoffkonzentrationen in der Bodenluft im Bereich von  $1 \text{ g/m}^3$ . Bei der Ableitung von orientierenden Prüfwerten für flüchtige Schadstoffe wird davon ausgegangen, daß eine relativ homogene Kontamination in dieser Höhe in unmittelbarer Umgebung von Gebäuden vorliegt.

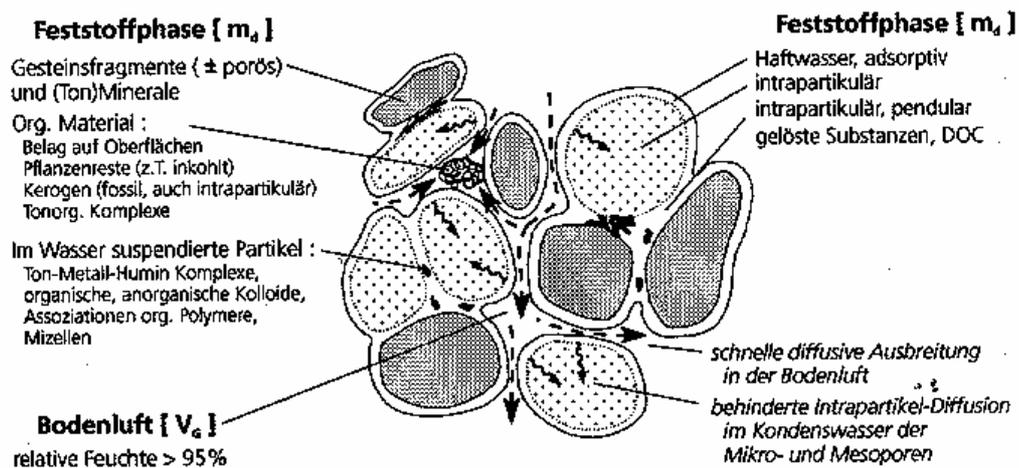


Abbildung 14: Der Boden als Drei-Phasen-System

Der **Verteilungskoeffizient  $K_{as}$**  beschreibt das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Stoffes in der Bodenluft und der Stoffkonzentration in der Bodenmatrix im Gleichgewichtszustand:

$$K_{as} = \frac{C_{\text{Bodenluft}}}{C_{\text{Bodenmatrix}}} \quad [\text{g} / \text{cm}^3]$$

$$C_{\text{Bodenlösung}} = \text{Schadstoffkonzentration in der Bodenluft} \quad [\text{mg}/\text{cm}^3]$$

$$C_{\text{Bodenmatrix}} = \text{Schadstoffkonzentration in der Bodenmatrix} \quad [\text{mg}/\text{g}]$$

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 29 von 34
-------	----------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------

Der Verteilungskoeffizient Bodenluft/Bodenmatrix einer Substanz kann mittels folgender Gleichung aus der stoffspezifischen Henry-Konstanten und dem Bodenadsorptionskoeffizienten  $K_d$  berechnet werden:

$$K_{as} = \frac{K_H}{K_d} = \frac{H}{K_d \cdot R \cdot T} = \frac{H}{K_d \cdot 2.264 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \quad [\text{g} / \text{cm}^3]$$

Die Gleichgewichtsverteilung eines Schadstoffes zwischen den verschiedenen Bodenphasen kann mittels folgender Verteilungskoeffizienten beschrieben werden:

- $K_d$  = Bodenadsorptionskoeffizient [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
- $H$  = Henry-Konstante [ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ]
- $K_{as}$  = Verteilungskoeffizient Bodenluft/Boden [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

Sofern Ergebnisse von experimentellen Bestimmungen des  $K_d$  für einen Schadstoff nicht verfügbar sind, kann dieser rechnerisch aus dem stoffspezifischen  $K_{OC}$  abgeleitet werden. Der  $K_{OC}$  ist der Verteilungskoeffizient zwischen reinem Kohlenstoff (100 % organischer Kohlenstoff) und Wasser.

$$K_d = K_{OC} \cdot \frac{\%OC}{100}$$

$K_{OC}$  = Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff/Wasser [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]

$\%OC$  = Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden [%]

Bei der Ableitung von orientierenden Prüfwerten für den Expositionspfad Boden-Raumluft wird in Bezug auf den **organischen Kohlenstoffgehalt** des Bodens jeweils ein Wert von **1 %** als Standardannahme zugrunde gelegt. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, daß in der Regel mit zunehmender Tiefe der organische Kohlenstoffgehalt des Bodens abnimmt. Während in landwirtschaftlich genutzten Oberböden der Gehalt an organischem Kohlenstoff häufig bei mindestens 2 % liegt, nimmt der Gehalt im B-Horizont von Ackerstandorten bereits deutlich ab. Im C-Horizont liegen die Gehalte an organischem Kohlenstoff in der Regel im Bereich < 1%.

Die **Henry-Konstante (H)** beschreibt die Gleichgewichtsverteilung eines Stoffes zwischen gasförmiger und wäßriger Phase. Die Henry-Konstante kann rechnerisch ermittelt werden aus dem Partialdruck des Stoffes in der Gasphase und der Stoffkonzentration in der wäßrigen Phase. Die Henry-Konstante besitzt die Dimension [ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ], kann jedoch vereinfachend durch Umrechnung auch als dimensionslose Konstante  $K_H$  angegeben werden:

U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 30 von 34
-------	----------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------

$$H = \frac{p}{C'_w} \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}] \quad \Rightarrow \quad K_H = \frac{H}{R \cdot T} = \frac{H}{2.264 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

H = Henry-Konstante [Pa·m<sup>3</sup>/mol]

p = Partialdruck des Stoffes in der Gasphase (hier: Bodenluft) [Pa]

C'<sub>w</sub> = Konzentration des Stoffes in der wässrigen Phase [mol/m<sup>3</sup>]

K<sub>H</sub> = dimensionslose Henry-Konstante [1]

R = Ideale Gaskonstante (= 8,314 J/mol·K)

T = Absolute Temperatur [K]

## 4 Aufgaben

1) Wenn die Ausgangskonzentration von Tri 100 mg/l ist, wie verändert sich die Konzentration nach einem Jahr?

Mit der folgenden Gleichung kann die Lösung berechnet werden:

$$C_t = C_0 e^{-\lambda t}$$

2) Bestimmen Sie die effektive Porosität eines Substrates mit einem Sandgehalt von 50% und einem Tongehalt von 10%.

3) Berechnen sie den  $K_D$  –Werte für die unten angegebenen Schadstoffe aus dem  $K_{OW}$  (siehe Skript) und dem  $K_{OC}$  –Wert.

SCHADSTOFF	$K_{oc}$	$K_{ow}$ - Wert	$K_d$ – Wert für $C_{org}=0.4\%$	R – Wert für $\rho_s = 1.6 \text{ t/m}^3$ , $n_e = 10 \%$
Acenapthen	4600			
Aldrin	96000			
Anthracen	15849			
Benzo(a)pyren	467735			
Benzol	60			
Phenanthren	14000			
Phenol	14			
Tetrachlorethen	364			
Trichlorethen	126			
Vinylchlorid	57			
Xylole	240			



U III	Institut für Wasser und Umwelt der FH Bochum	Grundwasserhydraulik und -erschließung Dr. Thomas Mathews	Seite 34 von 34
-------	-------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------	-----------------