

Anwendung des Modells CoTAM zur Simulation von Stofftransport und geochemischen Reaktionen

Kay Hamer und Rainer Sieger

Besonders danken wir
Michaela, Leonie Sophie und Frauke
sowie
M. Isenbeck-Schröter, K. Wallmann und H. D. Schulz

Vorwort

Eines der wichtigsten – oder vielleicht das wichtigste – Handwerkszeuge bei der Bearbeitung von Fragestellungen im Bereich des Grundwassers sind heute Computer-Modelle, welche die Fließbewegungen des unterirdischen Wassers nachvollziehen. Dabei sind Modelle zur Grundwasserhydraulik heute so weit ausgereift, daß sie auch für jeden Praktiker in der Anwendung „Stand der Technik“ sind.

Sehr viel komplexer sind jedoch Modelle zum Transport reagierender Stoffe – und das sind fast alle – im fließenden Grundwasser, weil zum physikalisch beschreibbaren Transport des Wassers die Vielfalt geochemischer und biogeochemischer Reaktionen innerhalb der transportierten Lösung sowie zwischen Lösung und Gestein wirksam werden. Häufig noch in Gebrauch befindliche Modelle, die diese Reaktionen nur über einigermaßen willkürlich eingebrachte Quellen und/oder Senken für gelöste Stoffe, über einen Halbwertszeit-Abbau oder über voll reversible Adsorption/Desorption entlang einer linearen Isotherme als Retardation berücksichtigen, sind nicht mehr dem Stand der geochemischen Kenntnis entsprechend und dürfen sicherlich nicht mehr als taugliches Werkzeug angesehen werden.

In der Verfeinerung von Modellen zum Stofftransport im Grundwasser kann man durchaus verschiedene Wege gehen. Der mehr physikalisch interessierte Modellierer sieht die Problematik mehr in der komplexen Dreidimensionalität der Fließwege im Untergrund und reduziert die geochemischen Reaktionen auf ein überschaubares und modelltechnisch behandelbares Minimum. Der Geochemiker sucht umgekehrt die Transport-Physik zu vereinfachen, damit die komplexe Vielfalt der Reaktionen sachgerecht dargestellt werden kann. Der letztere Weg wird seltener beschritten, da Geochemiker im allgemeinen eine etwas geringere Affinität zur Mathematik haben.

Beide Wege, beide Sichtweisen haben jedoch im gleichen Maße ihre Berechtigung, sind zur Behandlung der natürlichen Vielfalt notwendig. Eine letztlich sinnvolle Kombination beider Wege ist in absehbarer Zeit aus verschiedenen Gründen (z. B. Leistung der Rechner) jedoch wohl nicht möglich. Das hier vorgestellte Modell *CoTAM* entstand im Fachgebiet „Geochemie und Hydrogeologie“ der Universität Bremen und geht daher den mehr geochemischen Weg. Es wird jedoch davon ausgegangen, daß der eindimensionale physikalische Stofftransport des Modells sachgerecht ist und für die Modellierung entlang hydraulisch bekannter Fließbahnen oder von besonders interessanten Teilen daraus auch in der Praxis angewendet werden kann.

In diesem Band werden die Ergebnisse eines vom Land Bremen im Rahmen des Programms „Arbeit und Umwelt“ finanzierten Forschungsprojektes mit dem Titel „Modellierung und Laborversuche zum Transport von Schwermetallen im Grundwasser“ vorgestellt.

Hauptziel der Bearbeitung war es, die Ergebnisse von Laborversuchen unter standardisierbaren Bedingungen in ein Modell einzubringen, das mit diesen Daten geochemische Prozesse beim Stofftransport deterministisch behandelt und auf natürliche Fälle übertragbar macht. Als Doktoranden in diesem Programm fanden dabei Herr Hamer als Geochemiker und Modellierer sowie Herr Sieger als Mathematiker und Modellentwickler zu einem Team zusammen und konnten so das hier vorgelegte Ergebnis erreichen.

Da in diesem Projekt die Schwermetalle das Thema waren, stehen naturgemäß die Prozesse der Adsorption und Desorption entlang verschiedener Isothermen im Vordergrund und sind im Modell *CoTAM* auch breiter berücksichtigt. Zum ersten Mal sind jedoch auch vorzugsweise biogeochemische Redox-Prozesse über kombinierbare Halbreaktionen einbezogen. Ebenfalls zum ersten Mal erfolgte auch die Kopplung eines sachgerechten physikalischen Transports mit dem geochemischen Reaktionsmodell *PHREEQE*. Für die so berücksichtigten beiden Prozeßgruppen der Redox-Reaktionen und der Lösungs-/Fällungsreaktionen braucht das Modell zukünftig noch weitere Anwendung und Verbesserung.

Auf Anregung von H. Wiggering hat der Verlag Ernst & Sohn diesen Band in sein Programm aufgenommen. Wir haben dieses Angebot dankbar angenommen, denn es war unser Ziel, das Modell *CoTAM* als „public domain“ allgemein verfügbar zu machen. Sicher wird das Modell nicht alle praktischen Wünsche erfüllen, sicher werden sich noch manche Verbesserungen und Erweiterungen als notwendig erweisen. Jeden Hinweis dazu werden die Autoren bestimmt gerne aufgreifen. Die hier vorgestellte *CoTAM*-Version soll nicht die letzte bleiben!

Bremen, Januar 1994

Horst D. Schulz

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	VII
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XVI
Abkürzungen	XVII
I Anwendung des Modells <i>CoTAM</i> zur Simulation von Stofftransport und geochemischer Reaktionen	
1 Einleitung	3
2 Prozesse in porösen Sedimenten und ihre Modellierung	5
2.1 Wechselwirkungen zwischen Festphase und Lösung	5
2.1.1 Massenwirkungsgesetz	5
2.1.2 Lösungs- und Fällungsreaktionen	6
2.1.3 Komplexbildung	6
2.1.4 Redoxreaktionen	7
2.1.5 Sorption und Desorption	8
2.1.6 Oberflächenfällung	12
2.1.7 Transport an Kolloiden	13
2.2 Grundlagen des hydrodynamischen Stofftransports	14
2.2.1 Grundwasserströmung	14
2.2.2 Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser	16
Advektion	16
Diffusion	17
Dispersion	17
2.2.3 Herleitung der Transportgleichung	19
2.3 Modellierung der in porösen Sedimenten stattfindenden Prozesse	22
3 Numerische Verfahren	27
3.1 Analytische Lösungen	27
3.2 Differenzenverfahren	28
3.2.1 Differenzenapproximation	28
3.2.2 Crank-Nicolson-Differenzenschema	33

3.2.3	Randbedingungen	35
	Randbedingung am Säuleneinlauf	36
	Randbedingung am Säulenauslauf	38
3.3	Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme mit tridiagonalen Koeffizientenmatrizen	40
3.4	Newton-Raphson-Verfahren	42
4	Algorithmen im Modell <i>CoTAM</i>	45
4.1	Algorithmus des Transportmodells	45
4.2	Algorithmische Kopplung geochemischer Modelle mit dem Modell <i>CoTAM</i>	49
4.2.1	Algorithmus des Modells <i>REDOX</i>	50
4.2.2	Kopplung von <i>CoTAM</i> und <i>PHREEQE</i>	53
4.3	Schematische Darstellung des Programms <i>CoTAM</i>	54
5	Material und Methoden	55
5.1	Probenaufbereitung und Analysenverfahren	55
5.2	Versuchswasser	55
5.3	Aquifermaterial	55
5.4	Laborversuche	57
5.4.1	Vorversuche	57
	Löslichkeit der Tracer	57
	Eignung der Versuchsmaterialien	58
5.4.2	Sorptions- und Desorptionsversuche	59
	Schüttelversuche	59
	Umlaufsäulenversuch	59
5.4.3	Säulenversuche	61
5.4.4	Fällungsversuche	63
6	Methoden der Auswertung	64
6.1	Säulenversuche	64
6.1.1	Masse, Porenvolumen, Trockenlagerungsdichte und Fließstrecke	64
6.1.2	Abstandsgeschwindigkeit, Dispersivität und effektives Porenvolumen	64
6.1.3	Effektive Sorptionskapazität	65
6.2	Sorptionsversuche	65
6.2.1	Sorptionsgleichgewichte	65
6.2.2	Kinetik der Sorptionsreaktionen	67
6.3	Das Transportmodell <i>CoTAM</i>	67
7	Ergebnisse	70
7.1	Ergebnisse zu Sorption und Desorption	70
7.1.1	Säulenversuche	70
	Versuche mit konservativen Tracern	70
	Die Durchgangskurven der Schwermetalle	71
	Die Durchgangskurven des Arsenats	74

7.1.2	Schüttel- und Umlaufsäulenversuche	77
	Gleichgewichtsisothermen	77
	Kinetik der Sorption	81
7.2	Lösungs- und Fällungsreaktionen im Fließfeld	85
7.2.1	Fällungsversuche	85
7.2.2	Säulenversuche	85
8	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	93
8.1	Sorption und Desorption	93
8.1.1	Wahl des Sorptionsmodells	93
8.1.2	Schüttelversuche	95
8.1.3	Modellierung	96
	Kinetischer Ansatz	96
8.1.4	Freundlich-Isothermen	97
	Sorptionsraten	98
8.1.5	Vergleich von Schüttelversuchen und Umlaufsäulenversuchen	101
8.1.6	Desorption und ihre Modellierung	101
8.1.7	Elementspezifische Aspekte	105
	Cadmium	107
	Kupfer	108
	Blei	109
	Arsenat	109
	Vergleich der eingesetzten Schwermetalle und Aquiferkomponenten	112
8.2	Lösungs- und Fällungsreaktionen	112
8.2.1	Fällungsversuche	112
8.2.2	Säulenversuch mit Kupfer	113
8.2.3	Säulenversuch mit Cadmium	115
8.2.4	Vergleich der Säulenversuche mit Calcitanteil	119
9	Modellierung komplexer geochemischer Systeme	121
9.1	Bemerkungen zum Isothermenmodell – Das Paradoxon der Two-Site- Langmuir-Isotherme	121
9.2	Lösung und Fällung – Möglichkeiten der Modellierung	122
9.3	Stofftransport gekoppelt mit Redox-Reaktionen und Lösungs-/Fällungs- Gleichgewichten	128
9.4	Perspektiven	133
Literatur	134
Anhang	143
A.1	Modellierungen mit <i>PHREEQE</i>	143
A.2	Modellierungsparameter <i>CoTAM</i>	144
A.3	Zusammensetzung der Versuchswässer (Schwermetalle)	146

II CoTAM-Handbuch

1 Anleitung zum Programm CoTAM	149
1.1 Lieferumfang	149
1.2 Vorausgesetzte Hardware	149
1.3 Programm-Installation	150
1.4 Anpassen der Zugriffspfade	152
1.5 Aufruf des Programms mit COTAM.BAT	154
2 Allgemeine Bedienungshinweise	155
2.1 Aufruf eines Menüpunktes	155
2.2 Eingabe von Parametern und Texten	155
2.3 Verlassen der Untermenüs	156
2.4 Dateiauswahl	156
2.5 Aufruf und Beenden von CoTAM	157
3 Arbeiten mit CoTAM	160
3.1 Einheiten	160
3.2 CoTAM	160
3.3 Datei	161
3.4 Säule	165
3.5 Hydrodynamik	166
3.6 Zeit	167
3.7 Numerik	168
3.8 Tracer	169
3.9 Modellierung	171
4 Datenformate	173
4.1 DAT	174
4.2 PAR	175
4.3 UMS und STO	176
4.4 PHR	177
4.5 EXP	178
4.6 PRN	179
4.7 PRX	180
4.8 AUR	181
4.9 LPR	181
5 Beispielanwendung	182
6 Hinweise für Programmierer	184

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Bildung von Oberflächenkomplexen zwischen Oxidoberfläche und Kationen	10
2.2	A: Modellhafter Ablauf einer Oberflächenfällung nach Farley et al. (1985). B: Schematischer Verlauf einer Isotherme bei Berücksichtigung von Oberflächenfällung (nach Dzombak und Morel, 1990).	13
2.3	Darstellung eines repräsentativen Elementarvolumens (REV) in einem dreidimensionalen Koordinatensystem	19
3.1	Örtlich diskretisierte Säule und Notation	29
3.2	Schematische Darstellung der Interpolation der Konzentration auf der Grenze zweier benachbarter REV	33
3.3	Numerische Dispersion	36
3.4	Auswirkungen eines zu kleinen Speicherfeldes auf die numerische Lösung	38
3.5	Vergleich der Kurvenverläufe zwischen den numerischen Lösungen für verschiedene Randbedingungen und der analytischen Lösung der Transportgleichung	40
4.1	Hauptalgorithmus des Modells <i>CoTAM</i>	49
4.2	Gesamtstruktur des Modells <i>CoTAM</i>	54
5.1	Schematischer Aufbau eines Umlaufsäulenversuches	60
5.2	Schematischer Versuchsaufbau der Säulenversuche	62
6.1	Ermittlung der Parameter einer Two-site Langmuir-Isotherme	66
6.2	Bestimmung der Ratenkonstanten durch lineare Regression	68
7.1	Durchgangskurve und Simulation für Bromid durch eine Säule mit Quarzsand-Torf-Gemisch	70
7.2	Durchgangskurven der Säulen 2 (Quarzsand-Feldspat) und 3 (Quarzsand-Goethit)	72
7.3	Verteilung der Stoffe Arsenat, Cadmium, Kupfer und Blei über die Säulenlänge nach 60 Tagen	73
7.4	Sorptionskapazität der Säulen 1–6 gegenüber Blei, Cadmium und Kupfer	74
7.5	Rückgewinn von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer aus den Säulenversuchen 1–6	75
7.6	Durchgangskurven von Arsenat	76

7.7	Verteilung von Arsenat über die Säulenlänge 60 Tage nach Versuchsbeginn .	76
7.8	Durchgangskurve von Arsenat durch Säule 9	77
7.9	Durchgangskurve für Arsenat durch die Säule 10	78
7.10	Ergebnisse der Schüttelversuche und Isothermen für die Sorption von Kupfer am verschiedenen Festphasen	79
7.11	Ergebnisse der Schüttelversuche und Isothermen für die Sorption von Kupfer am verschiedenen Festphasen (Fortsetzung)	80
7.12	Sorption von Arsenat an Quarzsand (pH-Wert 4.5)	82
7.13	Sorption von Arsenat an Quarzsand (pH-Wert 4.25)	83
7.14	Desorption von Arsenat von Quarzsand (pH-Wert 4.25)	84
7.15	Konzentrations-Zeit-Diagramme der Sorption von Kupfer an verschiedenen Festphasen in drei Konzentrationsstufen	86
7.16	Ratenkonstante Nr.1 für die Sorptionsreaktionen	87
7.17	Ratenkonstante Nr. 2 für die beobachteten Sorptionsreaktionen	88
7.18	Umlaufsäulenversuch 1: Konzentrations-Porenvolumen-Darstellung mit Ra- tenanpassung. Sorption von Arsenat bei pH 4.5.	89
7.19	Konzentrations-Porenvolumen-Diagramme der Umlaufsäulenversuche 2–5 . .	89
7.20	Die Konzentration des Kupfers während des Fällungsversuches	90
7.21	Durchgangskurve von Cadmium durch Säule 12	90
7.22	pH-Wert, HCO_3^- und Cadmium-Konzentration in Säule 12 jeweils 8, 15 und 28 Tage nach Versuchsbeginn	91
7.23	pH-Wert, HCO_3^- - und Kupfer-Konzentration in Säule 11 jeweils 8, 15 und 28 Tage nach Versuchsbeginn	92
8.1	Koordinierungen von Hydroxylgruppen an Oberflächen	94
8.2	Sorption von Kupfer an Quarzsand-Goethit-Gemisch	96
8.3	Gemessene und modellierte Durchgangskurve für Arsenat durch eine Quarz- sandsäule	97
8.4	Durchgangskurve von Arsenat durch Säule 9 (Quarzsand)	98
8.5	Durchgangskurve von Kupfer durch Säule 3 (Quarzsand-Goethit)	99
8.6	Weg des Sorbats zur Oberfläche als Summe mehrerer gleichzeitig wirkender Kräfte	100
8.7	Sorption von Blei an Quarzsand	102
8.8	Modellierung des Arsenattransports durch eine Quarzsandsäule (Säule 9) bei pH 4.25	103
8.9	Durchgangskurve für die Arsenatdesorption von Quarzsand (Säule 9)	104
8.10	Reaktionspfade bei Hysterese	105
8.11	Reaktionspfade für Sorption und Desorption bei Annahme eines nicht desorbierbaren Anteils	106
8.12	Vergleich von Sorptions- und angenommener Desorptionsisotherme zur Modellierung des Transports von Arsenat in Quarzsand	106
8.13	Desorption von Arsenat	107
8.14	Modellierung des Cadmiumtransportes in den Säulen 5 und 6	108
8.15	Durchgangskurven für Kupfer	110

8.16	Modellierte und gemessene Durchgangskurven für Blei durch verschiedene Säulen	111
8.17	pH-Wert und gemessene Kupferkonzentration sowie Speziesverteilung für den Zeitpunkt des Versuchsendes	114
8.18	Berechnung der Kupfer-Verteilung in Säule 11 nach 28 Tagen	116
8.19	pH-Wert, gemessene und berechnete Cadmiumkonzentration sowie Speziesverteilung für den Zeitpunkt des Versuchsendes	118
9.1	Schema der Prozesse bei der Fällung von Cadmium/Kupfer	123
9.2	Fiktive Möglichkeiten für die Verteilung des pH-Wertes auf dem Fließweg von Säule 11 zwischen den Meßwerten im Abstand von 5 cm	125
9.3	Modellierung des Kupfertransports in Säule 11	126
9.4	Gemessene und simulierte Verteilung der Kupfer-Konzentration 28 Tage nach Versuchsbeginn in Säule 11	127
9.5	Rein diffusiver Stofftransport für unterschiedliche Stoffe und unterschiedliche Diffusionskoeffizienten	129
9.6	Ergebnis der Beispiel-Modellierung mit <i>CoTAM</i> und <i>REDOX</i> . Kurve a: Zustand nach 0.1 Jahren; Kurve b: Zustand nach 3 Jahren. Die Berechnung erfolgte ohne Berücksichtigung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes. . . .	130
9.7	Konzentrationsprofile als Ergebnis der Beispiel-Modellierung mit <i>CoTAM</i> , <i>REDOX</i> und <i>PHREEQE</i> . Dargestellt ist der stationäre Zustand ($T = 5$ a)	132
9.8	Gemessene Konzentrationsprofile der Stationen GeoB 1043, GeoB 1508 und GeoB 1702	132

Tabellenverzeichnis

I Anwendung des Modells *CoTAM* zur Simulation von Stofftransport und geochemischer Reaktionen

5.1	Analysenverfahren und Nachweisgrenzen	56
5.2	Versuchswasser	56
5.3	Zusammensetzung der verwendeten Aquifermaterialien	56
5.4	Sorptionseigenschaften der eingesetzten Versuchsmaterialien gegenüber Arsenat, Cadmium, Kupfer und Blei	58
6.1	Bestimmung der Eingabeparameter für das Modell <i>CoTAM</i>	69
7.1	Maße und Transportparameter der Säulen	71
7.2	Isothermenparameter für die Sorption von Kupfer	78
7.3	Isothermenparameter für die Sorption von Blei	80
7.4	Isothermenparameter für Arsenat an Quarzsand	81
8.1	Vergleich gemessener und im Modell angepaßter Ratenkonstanten	98
8.2	K_d -Werte zur Modellierung der Cd-Durchgangskurven	108
9.1	Allgemeine und numerische Parameter für eine hypothetische Beispiel-Modellierung des Stofftransports in marinen Sedimenten mit dem Modell <i>CoTAM</i>	129
9.2	Stoffspezifische Parameter für eine hypothetische Beispiel-Modellierung des Stofftransports in marinen Sedimenten mit dem Modell <i>CoTAM</i>	129
Anhang		
A.I	Modellierungen der Durchgangskurven von Kupfer	144
A.II	Modellierungen der Durchgangskurven von Blei	144
A.III	Modellierungen der Durchgangskurven von Arsenat	145
A.IV	Konzentrationen der Tracer in den Versuchswässern	146

II *CoTAM*-Handbuch

3.1	PHREEQE-Element-Nummern	170
5.1	Parameter für Tracerversuch Teil I	182
5.2	Parameter für Tracerversuch Teil II	182

Abkürzungen

A	durchströmte Fläche, cm^2
a	stöchiometrische Faktoren im Modell <i>REDOX</i>
α	Dispersivität, cm
α_L	longitudinale Dispersivität, cm
C	Konzentration in Lösung, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_0	Zustromkonzentration in Lösung, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_s	sorbierte Stoffmenge, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
$C_{s,\text{max}}$	Bindungskapazität (Langmuir-Isotherme), $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
C_o	Courant-Zahl, dimensionslos
<i>CoTAM</i>	<i>Column Transport and Adsorption Model</i>
C_{total}	Gesamtkonzentration im REV, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
D_B	Bioturbationskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_I	Bioirrigationskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_i	longit. Dispersionskoeff. in inhomogenen Modellgebieten, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_L	longitudinaler Dispersionskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_{mD}	molekularer Diffusionskoeffizient, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
D_S	Diffusionskoeffizient im porösen Medium, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau
f	Formationsfaktor, $\Omega \cdot \Omega^{-1}$
h	Standrohrspiegelhöhe, cm
Δh	Standrohrspiegelhöhendifferenz, cm
I	Isothermenfunktion, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
J_A	advektiver Stofffluß, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
J_D	dispersiver Stofffluß, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
J_{mD}	molekularer Diffusionsfluß, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
J_{sD}	Diffusionsfluß in einem porösen Medium, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
k	stoffspezifische Konstante der Freundlich-Isotherme, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
K	Bindungsaffinität (Langmuir-Isotherme), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
K_d	Verteilungskoeffizient (Henry-Isotherme), $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Δl	durchströmte Strecke, cm
M	Grundwasserleitermächtigkeit, cm
MS	Anzahl der an einem geochemischen System beteiligten Spezies
Δm_A	Massendifferenz hervorgerufen durch Advektion, mol
Δm_D	Massendifferenz hervorgerufen durch Dispersion, mol
Δm_x	Massenbilanz für ein REV in x -Richtung, mol

$1/n$	stoffspezifische Konstante der Freundlich-Isotherme
n_e	durchflußwirksame Porosität, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$
P_e	Gitter-Peclet-Zahl, dimensionslos
ϕ	Porosität als Funktion der Tiefe, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$
<i>PHREEQE</i>	pH-redox-equilibrium-equations , Computerprogramm zur Lösung thermodynamischer Gleichgewichte (Parkhurst et al., 1980)
q	Quellen- und Senkenterm in der Strömungsgleichung, $\text{cm}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
q_b	Feuchtraumdichte, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
r	Sorptions-/Desorptionsratenkonstante, d^{-1}
R	Retardationsfaktor, dimensionslos
R_d	Retardationsfaktor (Henry-Isotherme), dimensionslos
REV	repräsentatives Elementar-Volumen
S	sorbierte Stoffmenge bezogen auf ein Elementarvolumen, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
SI	Sättigungsindex, dimensionslos
S_{eff}	effektive Sorptionskapazität, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
θ	Tortuosität, $\text{cm}^1 \cdot \text{cm}^{-1}$
Θ	Zeitwichtungparameter, dimensionslos
t	Zeit, d
Δt	Zeitintervall, d
v_a	Abstandsgeschwindigkeit, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
v_f	Filtergeschwindigkeit, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
v_i	Abstandsgeschwindigkeit in inhomogenen Modellgebieten, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
U	Umsatzraten (im Modell <i>REDOX</i>), $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$
ω	Sedimentationsrate, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
x	Ortskoordinate
Δx	durchströmte Strecke in x -Richtung, cm
Δy	durchströmte Strecke in y -Richtung, cm
Δz	durchströmte Strecke in z -Richtung, cm

Teil I

**Anwendung des Modells *CoTAM*
zur Simulation
von Stofftransport und geochemischer Reaktionen**

1 Einleitung

Vergiftungsfälle in Japan verursacht durch Quecksilber und Cadmium haben die Öffentlichkeit weltweit für die Problematik von Metallen in der Umwelt sensibilisiert und in den 70er und 80er Jahren zu einer Vielzahl von Untersuchungen nach Herkunft und Ausbreitungsverhalten dieser Stoffe geführt. Schwermetalle werden sowohl aus natürlichen Quellen als auch aus industriellen Aufbereitungsverfahren von Erzen und Metallen, Metallverarbeitung und Umgang mit Abfallstoffen freigesetzt (Förstner und Wittmann, 1979). Deponien, Industriestandorte und Altlasten aller Art sind daher neben natürlichen Vorkommen potentielle Quellen für den Eintritt von Schwermetallen in Boden und Grundwasser. Über den Boden können diese Schadstoffe mit dem Sickerwasser in das Grundwasser gelangen und anschließend über große Bereiche verteilt werden. Das Transportverhalten der Schwermetalle im Grund- und Sickerwasser wird dabei durch hydrodynamische Prozesse und gegebenenfalls durch Wechselwirkungen mit Boden oder Aquifermaterial und mikrobielle Abbauvorgänge bestimmt. In einem Schadensfall sind diese Prozesse bei einer Prognose zur Ausbreitung der Schwermetalle und der Planung eventueller Sanierungsmaßnahmen zu berücksichtigen.

Mögliche Untersuchungen zum Transport von Schwermetallen im Grundwasser lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Wichtig sind die Feld- und Laborversuche zur Messung der verschiedensten Parameter, zum anderen gewinnt die rechnergestützte Darstellung des Verhaltens von Schadstoffen mit Hilfe von Simulationsmodellen immer mehr an Bedeutung. Um das Ausbreitungsverhalten von Schwermetallen möglichst realitätsnah modellieren zu können, benötigt man prozessorientierte Simulationsmodelle (Rödelsperger et al., 1992). Der Einsatz dieser Computermodelle erfordert eine Eichung mit Daten aus unabhängigen Labor- und Feldversuchen (Huwe und van der Ploeg, 1992).

Vor diesem Hintergrund förderte das Land Bremen das Forschungsvorhaben FV 28 „Modellierung und Laborversuche zum Transportverhalten von Schwermetallen im Grundwasser“ im Rahmen des Programms „Arbeit und Umwelt“. Unter Projektleitung von Prof. H. D. Schulz und in Zusammenarbeit mit Dr. M. Isenbeck-Schröter (beide Universität Bremen) arbeiteten die Autoren K. Hamer und R. Sieger an diesem Projekt mit dem Ziel, eine aufeinander abgestimmte Kombination von Computermodell und Laborversuchen zu erarbeiten, die die Modellierung des Ausbreitungsverhaltens von Schwermetallen im Grundwasser erlaubt.

Während die Simulation der Grundwasserströmung und die des rein hydrodynamischen Stofftransports heute keine grundsätzlichen Probleme mehr bereiten (z. B. Kinzelbach, 1986), stehen ähnliche Modelle, die den hydrodynamischen Stofftransport zusammen mit gleichzeitig ablaufenden geochemischen Reaktionen simulieren, nicht im gleichen

Umfang zur Verfügung. Zielsetzung dieses Projekts war deshalb unter anderem die Entwicklung eines Modells, das eine Modellierung des Transports von im Wasser gelösten Schwermetallen erlaubt.

Parallel zur Entwicklung des entsprechenden Computermodells *CoTAM* (Sieger, 1993a und 1993b) wurden die geochemischen Fragestellungen von Hamer (1993) bearbeitet, wobei zusätzlich zu seinen Untersuchungen die Diplomarbeiten von J. Schubert, F. Reitz und R. von Lührte in die Auswertung mit eingebunden wurden.

Der geochemische Teil des Forschungsvorhabens hatte folgende Zielsetzungen:

Da es viele Variationen in der Beschaffenheit des Aquifermaterials und des Grundwassertyps gibt, sind zur Untersuchung jedes Schadenfalles eigene Laboruntersuchungen notwendig. Vor diesem Hintergrund war es daher wichtig, eine Kombination von Laboruntersuchungen zu entwickeln, welche die bei der Schadstoffausbreitung beteiligten Prozesse einzeln erfassen konnte. Nur mit einem derartig prozeßorientiertem Konzept auf Labor- und Modellebene ist aus Sicht der Autoren eine Anwendung auf verschiedene Situationen überhaupt denkbar.

Zu den Prozessen, die im Grundwasserleiter stattfinden, gehören neben dem hydrodynamischen Transport Sorptions- und Desorptionsreaktionen, an denen gelöste Stoffe und feste Bestandteile teilnehmen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag bei diesen beiden Prozeßgruppen, da Sorption und Desorption begleitend zur Grundwasserströmung immer stattfinden, und zwar auch bei Auftreten anderer Reaktionen (Calmano, 1989). Da es für die labortechnische und modellhafte Erfassung dieser Prozesse bisher keine Standarduntersuchungen gibt (Selim und Amacher, 1988), sollten bestehende Modellvorstellungen und Verfahren getestet und gegebenenfalls verbessert werden.

Der nächste Schritt war das Einbeziehen anderer Reaktionstypen wie Lösungs- und Fällungsreaktionen. Diese Reaktionen können stattfinden, wenn das Grundwasser in einen Aquifer anderer geologischer und damit verbunden anderer chemischer Beschaffenheit eintritt oder es zu Mischungen verschiedener Grundwässer kommt. Außer Sorption und Desorption sollte dieser Reaktionstyp im Labor wie auch im Modell simuliert werden. Versuche und Modell sollten so konzipiert sein, daß beide um weitere Reaktionstypen ergänzt werden können.

2 Prozesse in porösen Sedimenten und ihre Modellierung

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Prozesse, die den Stofftransport in porösen Sedimenten beeinflussen, gegeben und Möglichkeiten, diese mit Computermodellen nachzuvollziehen, vorgestellt werden. Der Transport in Wasser gelöster Stoffe wird durch hydrodynamische Prozesse und gegebenenfalls durch Sorption und Desorption, chemische Gleichgewichte, Transport von Kolloiden und Abbauvorgänge mikrobieller oder radioaktiver Natur bestimmt. Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die Reaktionen im Grundwasserleiter eingegangen. Gegenstand des zweiten Abschnitts sind die Gesetzmäßigkeiten des hydrodynamischen Transportes, der letzte Teil behandelt die modellhafte Verknüpfung und Simulation dieser Prozesse. Umfassende Darstellungen der Transportvorgänge im Grundwasser finden sich zum Beispiel in Hölting (1989), Mattheß (1990) oder in Kobus et al. (1992).

2.1 Wechselwirkungen zwischen Festphase und Lösung

2.1.1 Massenwirkungsgesetz

Die chemischen Prozesse Lösung und Fällung, Komplexbildung sowie Redoxreaktionen lassen sich als eine Reaktion vom Typ



mit A, B, C, D an der Reaktion beteiligte Ionen

a, b, c, d stöchiometrische Koeffizienten

beschreiben (z. B. Stumm und Morgan, 1981). Im Gleichgewichtszustand gilt dann das Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.2)$$

mit K thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion, dimensionslos

$[\cdot]$ Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Ionen, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Liegt eine Fällungs-/Lösungs-Reaktion vom Typ



mit $A_a B_b$ als Festphase vor, so ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz (2.2) die Beziehung

$$K = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[A_a B_b]} \quad (2.4)$$

Handelt es sich bei $A_a B_b$ um eine reine feste Phase, so wird die Aktivität dieser Festphase gleich 1 gesetzt (Sigg und Stumm, 1991). Es ergibt sich damit aus 2.4 das Löslichkeitsprodukt K_L zu

$$K_L = [A]^a \cdot [B]^b . \quad (2.5)$$

Wird das Löslichkeitsprodukt in einer Lösung unterschritten, so kann der entsprechende Stoff gelöst werden; wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, ist eine Fällung möglich. Der Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einem Mineral wird mit dem Sättigungsindex (SI) beschrieben

$$SI = \log \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{K_L} . \quad (2.6)$$

2.1.2 Lösungs- und Fällungsreaktionen

Sämtliche Minerale eines Grundwasserleiters und die im Grundwasser gelösten Stoffe können von Lösungs- und Fällungsreaktionen betroffen sein. Diese Reaktionen beschreiben den Übergang einer festen Phase in die entsprechende ionare Form und umgekehrt hin zu einem quasistationären Zustand oder Gleichgewicht. Ein sehr intensiv untersuchtes Gleichgewicht im Grundwasser ist das Calcit-Kohlensäure Gleichgewicht (z. B. Schulz und Baumann, 1985; Schulz, 1988; Svensson und Dreybrodt, 1992).

Bei Fällungsreaktionen können andere gelöste Stoffe aus der Lösung mitgefällt werden (Leckie et al., 1980; Mattheß, 1990), obwohl deren Löslichkeitsprodukt noch nicht überschritten ist. Dieses Phänomen wurde bei der Fällung von Eisen-III-Hydroxid gut untersucht (Leckie et al., 1980). Die Bearbeiter stellten dabei fest, daß die Effekte der Mitfällung nur auf Sorption der mitgefällten Stoffe an den bei der Fällung von Eisen-III-Hydroxid neu entstanden Oberflächen zurückzuführen sind. Es konnte nämlich kein Unterschied in den Endkonzentrationen der Lösung festgestellt werden, unabhängig davon, ob die untersuchten gelösten Stoffe schon vor oder erst nach der Fällung des Eisen-III-Hydroxides dazugegeben wurden.

2.1.3 Komplexbildung

Das Verständnis für das chemische Verhalten von Metallionen in natürlichen Gewässern beruht unter anderem auf der Anwendung koordinationschemischer Prinzipien (Turner, 1981), die eine Einsicht in Wechselwirkungen zwischen Metallen und Liganden geben. So ist zum Beispiel von Aluminium bekannt, daß es in einem System mit Wasser Hydroxokomplexe bilden kann. So können z. B. $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al(OH)_3]^0$ - und $[Al(OH)_4]^-$ -Komplexe auftreten.

Diese verschiedenen Verbindungen von Al^{3+} in Wasser bezeichnet man als Spezies von Al^{3+} . Je nach Zusammensetzung der Lösung sind weitere Komplexbildungen möglich. Dieser Zusammenhang ist von Interesse, wenn man davon ausgeht, daß jede Spezies andere chemische und physikalische Eigenschaften haben kann, was vor allem auf verschiedene

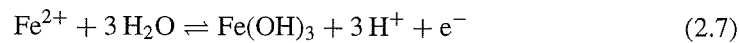
Ionengrößen und Ladungen der verschiedenen Spezies zurückzuführen ist (z. B. Scheffer und Schachtschabel, 1990).

2.1.4 Redoxreaktionen

Bei Redoxreaktionen ändern die beteiligten Elemente ihre Oxidationsstufe, es finden also Elektronenübergänge statt. In natürlichen Systemen gilt organisches Material als bedeutendstes Reduktionsmittel, während Sauerstoff, Nitrat, Sulfat sowie Eisen- und Manganoxide als Oxidationsmittel an den Redoxreaktionen beteiligt sind.

Die dabei auftretenden Veränderungen in der Zusammensetzung der Porenlösung, die Beeinflussung wichtiger Milieuparameter wie pH- und Eh-Wert sowie die induzierten Mineral-Lösungs- und Fällungsreaktionen werden unter dem Begriff Frühdiagenese zusammengefaßt. Die in der Literatur häufig zitierten grundlegenden Arbeiten zu den dabei ablaufenden geochemischen Reaktionen finden sich bei Froehlich et al. (1979) und Berner (1980).

Der Redoxzustand einer Lösung läßt sich mit Hilfe von Elektroden als Potential in der Maßeinheit Millivolt (mV) messen. Bezugspotential ist das der Standardwasserstoffelektrode. Es wird als Eh-Wert angegeben (z. B. Stumm und Morgan, 1981). Für die Redoxgleichung



ergibt sich das Redoxpotential aus der Nernstschen Gleichung

$$E_h = E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (2.8)$$

mit

- E_h Redoxpotential, mV
- E_0 Standardpotential, mV
- R Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- T Temperatur, K
- F Faradaykonstante ($96,564 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1}$)
- n Zahl der Elektronenübergänge
- $[\text{Fe}^{2+}]$ Aktivität der oxidierten Spezies, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- $[\text{Fe}^{3+}]$ Aktivität der reduzierten Spezies, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

In vielen chemischen Berechnungen setzt man die Ionenaktivität statt der analytisch gemessenen Konzentration einer Substanz ein. Dies ist erforderlich, weil sich bei höherer Konzentration der Elektrolyte die Anziehungskräfte zwischen den Ionen so auswirken, daß die wirksame Konzentration, die sogenannte Aktivität, niedriger ist, als die analytisch bestimmbare (z. B. Stumm und Morgan, 1981).

Für die Charakterisierung unterschiedlicher frühdiagenetischer Reaktionshorizonte in Sedimenten führten Froehlich et al. (1979) die Unterteilung in oxische, suboxische und anoxische Zonen ein. Die Klassifizierung der unterschiedlichen Sedimentmilieus kann

dabei entweder nach Berner (1981) über die Konzentration des freien Sauerstoffs bzw. der H_2S -Konzentration im Porenwasser oder nach Froehlich et al. (1979) durch die dominierenden terminalen Elektronenakzeptoren erfolgen. Nach dieser Klassifizierung erfolgt der Abbau der organischen Substanz im oxischen Milieu durch den freien Sauerstoff, im suboxischen durch Nitrat, Mangan- und Eisenoxide und in der anoxischen Zone durch Sulfat. Nach dem Aufbrauch aller Oxidationsmittel wird die Fermentation (Methanbildung) zum vorherrschenden Prozeß. Die einzelnen Prozesse drücken sich in einer Abnahme der Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen bzw. durch eine Zunahme der Eisen- und Mangangehalte im Porenwasser aus (z. B. Dahmke et al., 1991; Lücke, 1991; Schulz et al., im Druck). Für diese Prozesse ist die Menge und die Zusammensetzung der organischen Substanz von wesentlicher Bedeutung (Froehlich et al., 1979).

Auf die Modellierung frühdiagenetischer Prozesse wird ausführlich in den Abschnitten 2.3 und 4.2.1 eingegangen.

2.1.5 Sorption und Desorption

Sorption ist der Oberbegriff für die Aufnahme von Stoffen an der Oberfläche und im Inneren fester, insbesondere poröser Körper. Sie umfaßt dabei Absorption, Adsorption und Chemosorption (Sposito, 1982).

Unter Absorption versteht man das Eindringen eines Stoffes in einen Festkörper ohne Mitwirkung von Oberflächen oder chemischen Kräften. Problematisch ist der Begriff der Adsorption: In der Physik wird darunter die Bindung von Stoffen an Oberflächen allein durch elektrostatische Kräfte verstanden und von der Chemosorption unterschieden, bei der kovalente Kräfte wirken (z. B. Brdicka, 1988). In der Bodenkunde hingegen wird zwischen unspezifischer und spezifischer Adsorption unterschieden. Unspezifische Adsorption meint Sorption durch elektrostatische Kräfte. Diese Bindung erfolgt durch Absättigung von Restvalenzen im Kristallgitter oder van der Waalscher Kräfte und ist reversibel. Dem wird die spezifische Adsorption gegenübergestellt. Die hierbei wirkenden kovalenten Bindungen sind stärker als elektrostatische, so daß man der spezifischen Adsorption irreversiblen Charakter zuschreibt (z. B. Scheffer und Schachtschabel, 1990). Bei dieser Gegenüberstellung wird deutlich, daß die Begriffe Chemosorption und spezifische Adsorption denselben Vorgang meinen.

Hier soll im weiteren die Abnahme einer Konzentration eines gelösten Stoffes durch Anlagerung an eine Oberfläche mit dem Oberbegriff Sorption (Sposito, 1982; Mattheß, 1990) bezeichnet werden. Nach ihrem Charakter wird die Sorption dann gemäß der bodenkundlichen Definition in spezifisch und unspezifisch unterteilt und die Absorption vernachlässigt.

Als Ort der Sorption stellte man sich in früheren Betrachtungen die sogenannte elektrische Doppellage an Feststoffoberflächen vor. Gouy (1910) und Chapman (1913) berücksichtigten allein elektrostatische Anziehungskräfte und betrachteten jedes Ion als punktförmige Ladung. Man erkannte, daß die Annahme punktförmiger Ladungen allein aus Platzgründen

zu überhöhten Konzentrationen adsorbierter Stoffe an Oberflächen führt und nahm Ladungen mit einem Radius hydratisierter (Stern, 1924) oder unhydratisierter Ionen (Graham, 1947) an.

Dieses, nach seinen Autoren benannte Gouy-Chapman-Stern-Graham- oder GCSG-Modell ist für die meisten Sorptionsprozesse eine zu starke Vereinfachung, da es nur elektrostatische Kräfte berücksichtigt. So konnten Stumm et al. (1976) Sorption von Bleiionen an Aluminiumoxiden weit unter dem Ladungsnullpunkt der Oberfläche nachweisen, also Sorption von Kationen an positiv geladener Oberfläche, was mit elektrostatischen Kräften allein nicht zu erklären ist. Mit dem Ladungsnullpunkt einer Oberfläche ist der pH-Wert gemeint, bei dem eine Oberfläche elektrisch neutral ist. Wird dieser Wert unterschritten, so ist die Oberfläche positiv geladen und gemäß GCSG-Modell könnten nur Anionen sorbiert werden.

Erst die Berücksichtigung chemischer Potentiale führte zur Übereinstimmung von Modellrechnung und Labordaten. James und Healy (1972) kombinierten elektrostatische Terme aus dem GCSG-Modell und Gleichgewichtskonstanten für wäßrige Lösungen. Sie benutzten die chemischen Sorptionsterme zum Anpassen von Modellrechnungen an die Laborversuche.

Diverse Untersuchungen zeigten, daß das Ausmaß der Sorption in einem bestimmten, sorbent- und sorbatspezifischen pH-Bereich stark zunahm (z. B. Schindler et al., 1976). Bei Kationen stimmte dieser Bereich mit dem der Hydrolyse überein (Tiller, 1968; Davies und Leckie, 1978; Leckie et al., 1980). Die Bearbeiter gingen daher davon aus, daß die hydrolysierte Kationenspezies sorbiert wurde.

Bei der Untersuchung der pH-Wert-Abhängigkeit der Adsorption stellten Davies und Leckie (1978) fest, daß bei der Sorption von Schwermetallen pro Mol Schwermetall 1 bis 2 Mol H^+ desorbiert wurden. Erwartet hatten die Bearbeiter 1 oder 2 Mol, je nachdem ob das entsprechende Schwermetall mono- oder bidentat sorbiert worden wäre (Bild 2.1). Die Freisetzung von 1 bis 2 Mol wurde mit der gleichzeitig stattfindenden Sorption an mono- und bidentaten Bindungsstellen interpretiert und als Multi-Site-Modell vorgestellt (Bild 2.1) (Davies und Leckie, 1978).

Der bidentate Anteil entspricht dabei laut den Bearbeitern einem konstant chemischen Anteil der Bindung, der sogenannten intrinsischen Bindung, während der monodentate für den elektrostatischen, pH-Wert-abhängigen Anteil steht. Für diese beiden Bindungsanteile stellten Davies und Leckie (1978) und Stumm et al. (1976) analog zur Chemie wäßriger Lösungen chemische Gleichungen auf. Als reaktive Teile der Oberfläche nahmen die Bearbeiter Hydroxylgruppen an, die an der Oberfläche lokalisiert sind und, ähnlich Liganden in Lösung, Komplexverbindungen mit Kationen bilden können. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte nannten sie Oberflächenkomplexe und das Reaktionsmodell Oberflächen-Komplexierungsmodell. Für die Bildung dieser Oberflächenkomplexe versuchten sie, Massenwirkungsbeziehungen aufzustellen und die Massenwirkungskonstanten zu bestimmen. Eine umfassende Darstellung dieses Modells findet sich in Dzombak und Morel (1990).

Monodentate Komplexierung



Bidentate Komplexierung

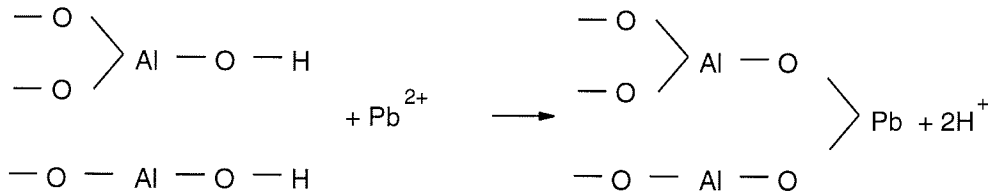


Bild 2.1

Schematische Darstellung der Bildung von Oberflächenkomplexen zwischen Oxidoberfläche und Kationen

Diese Interpretation findet ihre physikalische Bestätigung in Oberflächenuntersuchungen. Mit Hilfe von Infrarot-Spektren identifizierten Kiselev (1971) auf Siliziumhydroxid zwei und Peri (1965) auf Aluminiumhydroxid fünf verschiedene Hydroxylgruppen. Die Bedeutung der Differenzierungsmöglichkeit liegt darin, daß Hydroxylgruppen die Bindungspartner der Ionen bei der Adsorption an der Oberfläche sind (Davies und Leckie, 1978; Müller, 1990) (siehe auch Bild 2.1). Auf den untersuchten Oberflächen sind also zwei bzw. fünf verschiedene Arten von Oberflächenkomplexen möglich.

In weiteren Oberflächenuntersuchungen zeigten Wersin et al. (1989) anhand von Elektronenspin-Resonanz-Spektren drei verschiedene Bindungsformen von Mn^{2+} an Siderit. Bei niedrigen Konzentrationen trat nur ein Resonanzspektrum auf, bei mittleren waren es zwei und bei hohen drei. Wersin et al. vermuteten je nach Konzentrationsbereich physikalische Sorption, Oberflächenfällung (Abschnitt 2.1.6) und im hohen Konzentrationbereich Fällung.

Eine ganz neue Vorstellung von Sorption entwickelten Lasaga und Gibbs (1990) mit der ab-initio-quantum-Theorie. Die Basis für diese Theorie bilden Spektralanalysen, die eine Beurteilung von Bindungsstärke und Winkel der adsorbierten Bestandteile zulassen. Diese stereochemischen Kriterien lassen sich nur kleinmaßstäblich anwenden.

Eine weitverbreitete Methode, Sorptionsreaktionen zu beschreiben, ist die Anwendung von Isothermen. Eine Sorptionsisotherme beschreibt die Verteilung eines Stoffes in einem System mit Sorbat und Sorbens zwischen gelöstem C_l und sorbiertem Zustand C_s bei konstanter Temperatur. Zu den bekanntesten Isothermen gehören die nach Henry (1803), Freundlich (1909) und Langmuir (1918). Die Henry-Isotherme beschreibt das Verhältnis zwischen der Konzentration der gelösten Wasserinhaltsstoffe und der an der Festphase

sorbierten Stoffmenge durch einen linearen Zusammenhang

$$C_s = K_d \cdot C_l \quad \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (2.9)$$

mit C_s sorbierte Stoffmenge, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
 C_l Konzentration in Lösung, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 K_d Verteilungskoeffizient, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Für die Isotherme nach Freundlich gilt

$$C_s = k \cdot C_l^{1/n} \quad \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (2.10)$$

mit den stoffspezifischen Konstanten k ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) und $1/n$.

Für $n = 1$ ergibt sich die oben beschriebene Henry-Isotherme. Zu beachten ist außerdem, daß der empirisch zu gewinnende Parameter n keinen Einfluß auf die Einheit der Gleichung (2.10) hat. Bei praktischen Anwendungen der Freundlich-Isotherme ist $1/n$ meist kleiner 1 (Selim et al., 1990).

Beide Isothermen zeigen einen stetigen Verlauf ohne Maximum und setzen so einen nicht erschöpfbaren Vorrat an Bindungsplätzen an der Oberfläche des Sorbenten voraus. Im Gegensatz zu diesen rein empirischen Isothermen geht die von Langmuir von einer begrenzten Zahl an Bindungsplätzen aus, die alle mit der gleichen Affinität belegt werden können

$$C_s = \frac{C_{s,\text{max}} \cdot K \cdot C_l}{1 + K \cdot C_l} \quad \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (2.11)$$

mit $C_{s,\text{max}}$ maximal sorbierbarer Anteil, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
 C_s sorbierter Anteil im Gleichgewicht, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
 C_l gelöster Anteil im Gleichgewicht, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 K Bindungsaffinität, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Der Versuch, Sorptionsexperimente mit den Isothermen von Freundlich oder Langmuir zu beschreiben, ergab, daß beide Isothermen Sorptionen nicht immer abbilden können. In systematischen Untersuchungen zeigte Mead (1981), daß sich Two-Site-Isothermen von allen untersuchten Isothermen zur Beschreibung der Sorption von Phosphat an Böden am besten eignen. Im Falle einer Two-site Langmuir-Isotherme gilt

$$C_s = \sum_{k=1}^{k_{\text{max}}} \frac{C_{s,\text{max},k} \cdot K_k \cdot C_l}{1 + K_k \cdot C_l} \quad \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (2.12)$$

mit k Zählindex der einzelnen Bindungsvarianten
 k_{max} maximale Anzahl der Bindungsvarianten.

Die Anwendung derartiger „Two-site“-Modelle ist weit verbreitet (Pierce und Moore, 1982; Flühler und Jury, 1983; Mansell et al., 1985; Selim und Amacher, 1988; Hamer et al.,

1992; Isenbeck-Schröter et al., 1993). Es blieb dabei offen, ob die zwei Teilisothermen zwei unterschiedliche Mechanismen charakterisieren (Holford, 1974; Ryden, 1977) oder ausschließlich mathematische Beschreibungen sind (Cameron und Klute, 1977; Posner und Bowden, 1980; Sposito, 1982) und somit keine Rückschlüsse auf Mechanismen zulassen.

Gerth und Brümmer (1983) und Nyffeler et al. (1984) untersuchten die Sorption diverser Schwermetalle und stellten fest, daß einige Systeme schon nach einer Stunde einen Gleichgewichtszustand erreicht hatten, während andere Systeme noch nach Tagen Konzentrationsänderungen aufwiesen. Diese zeitliche Abhängigkeit läßt sich für eine Sorptionsreaktion, die der allgemeinen Gleichung

$$C_s = f(C_1) \quad (2.13)$$

folgt, mit der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial C_s(t)}{\partial t} = r \cdot (C_s - C_s(t))^n \quad (2.14)$$

mit C_s sorbierter Anteil im Gleichgewicht, mol · g⁻¹
 $C_s(t)$ aktuell sorbierter Anteil, mol · g⁻¹
 t Zeit, d
 r Ratenkonstante, d⁻¹
 n Ordnung der Reaktion

beschreiben.

Kuo und Lotse (1974) und Selim und Amacher (1988) modellierten Sorptionsreaktionen unter der Annahme einer Reaktion 2. Ordnung. Die meisten Bearbeiter (z. B. Pierce und Moore, 1982; Flühler und Jury, 1983) gehen von Kinetiken 1. Ordnung aus.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es verschiedene Möglichkeiten gibt, Sorption zu beschreiben: Rein elektrostatische Modelle, deterministische Vorstellungen wie das Oberflächenkomplexierungsmodell oder die ab-initio-quantum-Theorie. Die beiden letzten wollen jeweils Reaktionsmechanismen und Bindungszustände erfassen. Schließlich gibt es die system-beschreibenden Isothermen-Modelle. Nur von der letztgenannten Modellgruppe sind Koppelungen an Transportmodelle bekannt (Abschnitt 2.3).

2.1.6 Oberflächenfällung

Bei hohen Stoffkonzentrationen können an Oberflächen sorbierte Ionen die Oberfläche verändern, so daß weitere Sorption möglich ist. Wie Bild 2.2 zeigt, baut diese Vorstellung auf dem Oberflächenkomplexierungsmodell auf. Bei niedrigen Konzentrationen gebildete Oberflächenkomplexe bilden die neue Oberfläche, an der sich bei noch höheren Konzentrationen die neuen Komplexe aufbauen. Dieser Vorgang wird Oberflächenfällung genannt (Farley et al., 1985). In Isothermen bildet er sich wie folgt ab: Mit steigender Konzentration in der flüssigen Phase C_1 nähert sich die Isotherme einem Sorptionsmaximum, bis der Konzentrationsbereich erreicht ist, in dem Oberflächenfällung einsetzt. Die Steigung der Isotherme nimmt dann sprunghaft zu (Bild 2.2).

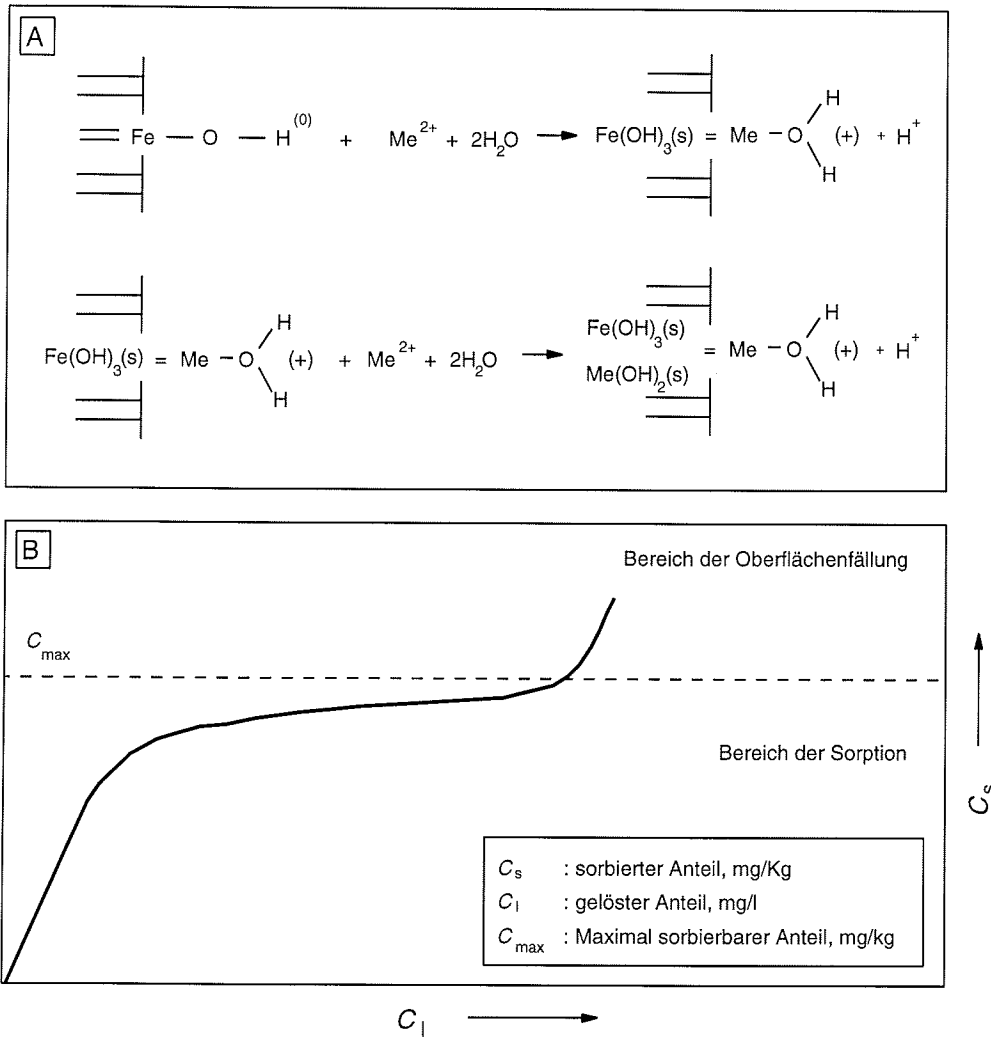


Bild 2.2

A: Modellhafter Ablauf einer Oberflächenfällung nach Farley et al. (1985). B: Schematischer Verlauf einer Isotherme bei Berücksichtigung von Oberflächenfällung (nach Dzombak und Morel, 1990).

2.1.7 Transport an Kolloiden

Die Bedeutung von Kolloiden im Grundwasser beim Schadstofftransport wurde bisher kaum untersucht. McCarthy und Zachara (1989) wiesen nach, daß Schadstoffe, an Kolloiden sorbiert, über Entfernungen im Kilometerbereich im Grundwasser transportiert werden. Als Kolloide untersuchten sie Produkte aus Fällungsreaktionen, DOC, Biokolloide, Bakterien und Viren und Kolloidteilchen aus Tannin und Lignin.

Da es an quantitativen Untersuchungen zu diesem Thema mangelt, ist eine Erfassung oder Modellierung dieser Prozesse noch nicht möglich.

2.2 Grundlagen des hydrodynamischen Stofftransports

Das im Kapitel 4 dargestellte Computerprogramm *CoTAM* ist in der Lage, den Transport von im Wasser gelösten Stoffen für unterschiedliche geochemische Systeme (Säulenversuche, gesättigte Grundwasserleiter, Stoffflüsse in marinen Sedimenten) zu modellieren. Die folgenden Abschnitte behandeln die einzelnen hydrodynamischen Prozesse, die in die Beschreibung der zu beobachtenden Transportvorgänge eingehen.

Ausführliche Darstellungen der transportbestimmenden Prozesse finden sich unter anderem bei DVWK (1989), Hölting (1989), Mattheß (1990), Häfner et al. (1992) und Kobus et al. (1992).

Da die Transportvorgänge in Grundwasserleitern wesentlich durch die Abstandsgeschwindigkeit v_a und die Fließrichtung des Grundwassers dominiert werden, ist die Berechnung eines Strömungsfeldes mit Hilfe eines hydraulischen Modells unerlässlich. Aus diesem Grund wird zunächst auf die Berechnung der Grundwasserströmung eingegangen.

Der Transport von im Wasser gelösten Stoffen wird im zweiten Abschnitt behandelt. Neben der Advektion werden die Effekte, die durch die Diffusion bzw. Dispersion verursacht werden, betrachtet.

Über die Methode der Kontinuumsmechanik durch Einführung eines repräsentativen Elementar-Volumens (z. B. Bachmat und Bear, 1964; Bear, 1972; Bear, 1979) wird schließlich die später zu lösende (eindimensionale) Transportgleichung hergeleitet.

2.2.1 Grundwasserströmung

Die Herleitung und Lösung der Strömungsgleichung wurde vielfach beschrieben. Einen guten Überblick über die Entwicklung numerischer Verfahren zur Lösung der Strömungsgleichung geben die Arbeiten von Remson et al. (1971), Rushton und Redshaw (1979) und Kinzelbach (1986).

Unter stationären Bedingungen in einem isotropen gespannten Grundwasserleiter hat die Strömungsgleichung bei einer horizontalebene Betrachtungsweise die in der folgenden Gleichung dargestellte Form (z. B. Kinzelbach, 1986)

$$\operatorname{div}(k_f \cdot M \cdot \operatorname{grad} h) + q = 0 \quad \frac{\frac{\text{cm}^3}{\text{d}}}{\text{cm}^2} \quad (2.15)$$

- mit h Standrohrspiegelhöhe als Funktion des Ortes, cm
 k_f Durchlässigkeitsbeiwert, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
 M Grundwasserleitermächtigkeit, cm
 q Quellen- und Senkenterm, $\text{cm}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Bei praktischen Anwendungen wird diese Gleichung meist mit einem numerischen Strömungsmodell gelöst. Aktuelle und leistungsfähige Modelle, die neben der Lösung der Strömungsgleichung auch den Stofftransport im Fließfeld berücksichtigen, sind bei Vogt (1990) und Eckert und Rüber (1992) (*SICK 100* (AGM, 1987)) beschrieben. Weit verbreitet sind außerdem die Programme *ASM* (Kinzelbach und Rausch, 1992) und *MODFLOW* (McDonald et al., 1984).

Bei horizontalebene Modellen beschränkt sich die Betrachtung auf nur zwei Dimensionen. Dies ist nach der Dupuit-Annahme immer dann zulässig, wenn der vertikale Druckgradient verschwindet bzw. vernachlässigt werden kann (de Marsily, 1986).

Aus dem durch Lösen der Strömungsgleichung berechneten Gradienten $\Delta h/\Delta l$ zwischen zwei Punkten des Modellgebietes läßt sich mit Hilfe der Darcy-Gleichung die mittlere Fließgeschwindigkeit berechnen (Häfner et al., 1992). Die mittlere Fließgeschwindigkeit wird häufig auch als Filtergeschwindigkeit v_f ($\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$) bezeichnet (z. B. Hölting, 1989). Es gilt (z. B. Kinzelbach, 1986)

$$v_f = -k_f \cdot \frac{\Delta h}{\Delta l} \quad \frac{\text{cm}}{\text{d}} \quad (2.16)$$

mit Δh Standrohrspiegelhöhendifferenz, cm
 Δl durchströmte Strecke, cm
 v_f Filtergeschwindigkeit, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$.

Durch Division mit der durchflußwirksamen Porosität des Grundwasserleiters n_e , die in der Einheit ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) angegeben wird, ergibt sich aus der Filtergeschwindigkeit die Abstandsgeschwindigkeit v_a ($\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$) (z. B. Kinzelbach, 1986)

$$v_a = \frac{v_f}{n_e} \quad \frac{\text{cm}}{\text{d}} \quad (2.17)$$

mit v_a Abstandsgeschwindigkeit, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
 n_e durchflußwirksame Porosität, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Strömungsgleichung (2.15) ist mit der den Transport von im Wasser gelösten Stoffen beschreibenden Transportgleichung, die im Abschnitt 2.2.3 dargestellt wird, über die Dichte und die Viskosität der transportierenden Flüssigkeit sowie über das Strömungsfeld im betrachteten Modellgebiet verbunden. Dabei tritt eine Veränderung der physikalischen Parameter der Flüssigkeit durch den zu transportierenden Stoff nur bei sehr hohen Konzentrationen desselben auf. In der Regel läßt sich daher annehmen, daß die Dichte und Viskosität des Grundwassers im betrachteten Zeitintervall konstant bleiben. Dadurch können in stationären Fließfeldern die Strömungs- und die Transportgleichung entkoppelt und separat gelöst werden (Schöpfer, 1989).

In instationären Strömungsfeldern müssen beide Gleichungen simultan gelöst werden. In der Regel kann dabei jedoch das Strömungsfeld während eines Zeitintervalls Δt als konstant angesehen werden. Für die Berechnung eines Zeitschritts können dann Strömungs- und Transportgleichung wiederum entkoppelt werden.

Bei Säulenversuchen wird die Strömung des Wassers in der Säule häufig mit Hilfe von Pumpen vorgegeben (z. B. Klotz, 1973). In diesen Fällen kann auf den Einsatz von Modellen zur Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit v_a verzichtet werden. Diese kann hier über Volumenmessungen bestimmt werden. Die durchflußwirksame Porosität n_e ergibt sich aus der Auswertung der entsprechenden Tracerversuche.

2.2.2 Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser

Der Transport von Inhaltsstoffen, die im Grundwasser gelöst sind, wird neben den geochemischen Vorgängen wie z. B. Sorption, Lösung/Fällung, Reduktion/Oxidation ganz wesentlich durch Advektion, hydrodynamische Dispersion und Diffusion beeinflusst. Bei der Betrachtung des Stofftransports durch Deponieabdichtungen dominiert die Diffusion aufgrund des sehr kleinen advektiven Anteils über die Effekte der hydrodynamischen Dispersion. Die ebenfalls konzentrationsverändernden mikrobiologischen Abbauprozesse, die z. B. beim Transport organischer Schadstoffe von Bedeutung sind, werden hier nicht weiter behandelt. Im folgenden Abschnitt werden die oben genannten Prozesse beschrieben und anschließend zu der dann im weiteren betrachteten eindimensionalen hydrodynamischen Transportgleichung zusammengefügt.

Die einzelnen Transporteffekte werden dabei in einem makroskopischen Maßstab betrachtet, d. h., die Effekte werden über eine große Anzahl einzelner Poren gemittelt. Man geht also von einem repräsentativen Elementar-Volumen aus, das erheblich größer als die typische Größe einer Einzelpore ist (z. B. Bachmat und Bear, 1964; Bear, 1979).

Advektion

Unter Advektion, häufig auch als Konvektion bezeichnet, versteht man die Bewegung von Inhaltsstoffen in Richtung der Grundwasserströmung. Die Größe des advektiven Flusses J_A ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) wird bei Betrachtungen in makroskopischen Maßstäben durch Filtergeschwindigkeit und Konzentration bestimmt (z. B. Häfner et al., 1992). Eine Konzentrationsfront wird durch Advektion ohne Veränderung ihrer Kontur mit der Filtergeschwindigkeit fortbewegt. Für den Stofffluß in porösen Medien ergibt sich im eindimensionalen Fall (z. B. de Marsily, 1986)

$$J_A = v_f \cdot C_1 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.18)$$

mit C_1 Konzentration in Lösung, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Ersetzt man die Filtergeschwindigkeit v_f gemäß der Gleichung (2.17) durch das Produkt aus Abstandsgeschwindigkeit v_a und durchflußwirksamer Porosität n_e , so ergibt sich für den advektiven Stofffluß in porösen Medien die Beziehung

$$J_A = n_e \cdot v_a \cdot C_1 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.19)$$

Diffusion

Mit molekularer Diffusion wird ein physikalischer Ausgleichsprozess im Porenmaßstab bezeichnet, der bewirkt, daß infolge der Brownschen Molekularbewegung Stoffteilchen von Orten höherer Konzentration zu Orten niedrigerer Konzentration gelangen (diffundieren). Durch Diffusion erfolgt damit ein allmählicher Konzentrationsausgleich (DVWK, 1989).

Der molekulare Diffusionsfluß J_{mD} ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) in freier Lösung wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben. Im eindimensionalen Fall ergibt sich für den diffusiven Fluß in x -Richtung (z. B. Kinzelbach, 1986)

$$J_{mD} = -D_{mD} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.20)$$

mit D_{mD} molekularer Diffusionskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$.

Die durch die Partikel des Grundwasserleiters bedingte Tortuosität θ ($\text{cm}^1 \cdot \text{cm}^{-1}$), (Tortuosität: Verhältnis zwischen der realen und der kürzesten Distanz zwischen zwei Punkten im Porenraum (Schlüter, 1990)), bewirkt, daß ein Ion nicht ungehindert entsprechend dem stärksten Gradienten diffundieren kann. Eine vom Grundwasserleiter abhängende Diffusionskonstante D_S ($\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$) läßt sich mit Hilfe der Tortuosität wie folgt angeben (Berner, 1980):

$$D_S = \frac{D_{mD}}{\theta^2} \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{d}} \quad (2.21)$$

Die Tortuosität kann nicht direkt gemessen werden (Schlüter, 1990). Ein indirektes Maß für die Tortuosität läßt sich jedoch mit Hilfe des Formationsfaktors f angeben. Dieser kann aus dem Verhältnis des elektrischen Widerstandes des Porenwassers im gesättigten Medium zum elektrischen Widerstand des zufließenden Wassers bzw. des überstehenden Bodenwassers bestimmt werden. Die Einheit des Formationsfaktors ($\Omega \cdot \Omega^{-1}$) ergibt sich somit aus der Meßgröße Ohm (Ω) des elektrischen Widerstandes.

Aus dem Formationsfaktor und der Porosität ergibt sich der auf die Gesteinsmatrix bezogene Diffusionskoeffizient eines im Wasser gelösten Stoffes durch

$$D_S = \frac{D_{mD}}{f \cdot n_e} \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{d}} \quad (2.22)$$

Durch Einführung der vom Grundwasserleiter abhängenden Diffusionskonstanten D_S und unter Berücksichtigung des zur Verfügung stehenden Porenvolumens ergibt sich schließlich der diffusive Stofffluß in einem porösen Medium J_{sD} ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) im eindimensionalen Fall durch

$$J_{sD} = -n_e \cdot D_S \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.23)$$

Dispersion

Unter der korngerüstbedingten Dispersion versteht man einen durch Geschwindigkeitsvariationen nach Betrag und Richtung innerhalb der Poren hervorgerufenen Transporteffekt.

Die von einem Punkt ausgehenden Stoffteilchen werden damit im betrachteten Zeitintervall Δt zum einen in Fließrichtung unterschiedlich weit transportiert und zum anderen unterschiedlich weit vom mittleren Weg abgelenkt (DVWK, 1989).

Nach Scheidegger (1954) kann auch der dispersive Stofffluß J_D ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) ähnlich wie der diffusive Stofffluß in einem porösen Medium J_{sD} durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben werden. Die Gültigkeit dieses Ansatzes konnte durch zahlreiche Säulenversuche verifiziert werden (z. B. Klotz, 1973). Scheidegger führte zudem als erster den Begriff der Dispersivität eines durchströmten Mediums ein (Scheidegger, 1954).

Die Dispersivität α ist dabei eine Gesteinsgröße. Sie nimmt mit abnehmender Porosität, abnehmendem Rundungsgrad der Kornform, wachsender Korngröße und wachsendem Ungleichförmigkeitsgrad des porösen Lockergesteins zu. Die Dispersivität trägt dabei die Einheit einer Länge (DVWK, 1989). Ist die Kornform und die Korngröße eines Lockergesteins konstant über die Fließstrecke, so ist die Dispersivität damit ein Maß für die Inhomogenität der Packung der Gesteinsmatrix (Häfner et al., 1992).

Wird der Stofffluß auf einem eindimensionalen Fließpfad betrachtet (z. B. Säulenexperimente, parallele Strömung im Grundwasserleiter, Stofftransport in marinen Sedimenten), so kann nach Einführung der longitudinalen Dispersivität α_L (cm) der diffusive/dispersive Stofffluß in einem porösen Medium durch

$$J_D = -n_e \cdot (\alpha_L \cdot v_a + D_S) \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.24)$$

beschrieben werden.

Das Produkt aus Dispersivität α und Abstandsgeschwindigkeit v_a wird im allgemeinen als Dispersionskoeffizient D ($\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$) bezeichnet (z. B. Mattheß, 1990; Häfner et al., 1992).

Da man experimentell die diffusiven Effekte nicht von dispersiven Effekten unterscheiden kann (Flühler et al., 1989), soll im weiteren der diffusive/dispersive Stofftransport durch den Dispersionskoeffizienten D_L ($\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$) in longitudinaler Richtung beschrieben werden. Dabei gilt (Scheidegger, 1961)

$$D_L = \alpha_L \cdot |v_a|^\mu + D_S \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{d}} \quad (2.25)$$

Der Exponent μ liegt in der Regel im Intervall $1 \leq \mu \leq 1.2$ (z. B. Klotz und Seiler, 1980). Die korngerüstbedingte Dispersion in Lockergesteinen kann in guter Näherung durch $\mu = 1$ beschrieben werden (Fried, 1975). Zu beachten ist hier, daß der empirisch zu ermittelnde Parameter μ keine Auswirkung auf die Einheit des Dispersionskoeffizienten hat.

Die Dispersivität nimmt in der Regel bei größer werdendem Betrachtungsmaßstab zu (z. B. Schröter, 1983; Häfner et al., 1992). Bei Dispersivitäten größer gleich 1 mm und Abstandsgeschwindigkeiten größer gleich 0,1 m/d kann darüberhinaus die reine Diffusion, die durch den Diffusionskoeffizienten D_S quantifiziert wird, gegenüber der Dispersion vernachlässigt werden (Kinzelbach, 1987).

Die Gleichung (2.24) läßt sich nun durch Einführung des Dispersionskoeffizienten (2.25) zusammenfassen und für $\mu = 1$ in ihrer Schreibweise vereinfachen. Im eindimensionalen Fall ergibt sich schließlich für den dispersiven Stofffluß in einem porösen Medium

$$J_D = -n_e \cdot D_L \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.26)$$

2.2.3 Herleitung der Transportgleichung

Für die Herleitung der Transportgleichung wird hier die Massenbilanz in einem repräsentativen Elementarvolumen (REV) mit den Kantenlängen Δx , Δy und Δz (cm) aufgestellt. Bild 2.3 zeigt ein solches Elementarvolumen innerhalb eines dreidimensionalen Koordinatensystems. Die durch die Seitenflächen des REVs während eines Zeitintervalls Δt (d) ein- und austretenden Massen m_x , m_y und m_z (mol) werden dabei durch die zugehörigen Massenflüsse bestimmt. Die einzelnen Massenflüsse werden durch die Summe aus advektivem Massenfluß (J_A) und diffusivem/dispersivem Massenfluß (J_D) gebildet.

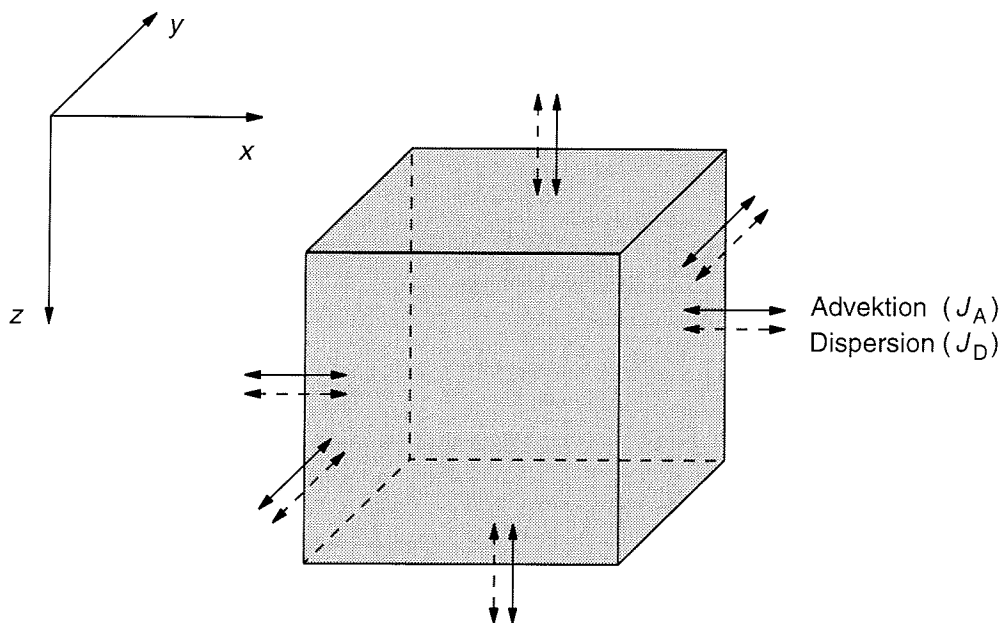


Bild 2.3

Darstellung eines repräsentativen Elementarvolumens (REV) in einem dreidimensionalen Koordinatensystem (nach Kinzelbach, 1987)

Geht man bei den folgenden Betrachtungen davon aus, daß sich Trockenlagerungsdichte und durchflußwirksame Porosität während des Zeitintervalls Δt im betrachteten REV nicht ändern, so läßt sich die Stoffflußbilanz im REV durch

$$\Delta J = J|_{x+\Delta x} - J|_x \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.27)$$

beschreiben. Gilt nun

$$J|_{x+\Delta x} > J|_x \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}, \quad (2.28)$$

so überwiegt der Stoffaustrag aus dem REV gegenüber dem Stoffeintrag, und die Stoffbilanz erhält einen positiven Wert. Da die Stoffbilanz jedoch in diesem Fall negativ sein soll, wird in Gleichung (2.29) ein negatives Vorzeichen eingeführt.

Für die Massenbilanz in x -Richtung (Δm_x , mol) gilt dann

$$\Delta m_x = -[\Delta J_D + \Delta J_A] \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t \quad \text{mol}. \quad (2.29)$$

Durch Division mit Δx , Δy , Δz (cm) und Δt (d) erhält man daraus

$$\frac{\Delta m_x}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t} = -\frac{\Delta J_D}{\Delta x} - \frac{\Delta J_A}{\Delta x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.30)$$

Ersetzt man nun den Quotienten aus Masse (m_x , mol) und Volumen des Elementarvolumens ($\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$, cm^3) durch die im REV enthaltene Stoffmasse, ausgedrückt als Konzentration bezogen auf das Gesamtvolumen des REVs, C_{total} ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), so ergibt sich

$$\frac{\Delta C_{\text{total}}}{\Delta t} = -\frac{\Delta J_D}{\Delta x} - \frac{\Delta J_A}{\Delta x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.31)$$

Die Konzentration C_{total} setzt sich dabei aus der an der Festphase sorbierten Stoffmenge und der in Lösung befindlichen Konzentration im betrachteten Volumenelement zusammen. Es gilt (Flühler und Jury, 1983)

$$C_{\text{total}} = n_e \cdot C_l + \varrho_b \cdot C_s \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (2.32)$$

mit ϱ_b Trockenlagerungsdichte, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Unter der in Gleichung (2.32) eingeführten Trockenlagerungsdichte ϱ_b ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) versteht man den Quotienten aus Gesamtmasse und Gesamtvolumen des betrachteten REV.

Damit folgt aus Gleichung (2.31), unter der Voraussetzung, daß die durchflußwirksame Porosität und die Trockenlagerungsdichte im Zeitintervall Δt konstant bleiben,

$$n_e \cdot \frac{\Delta C_l}{\Delta t} + \varrho_b \cdot \frac{\Delta C_s}{\Delta t} = -\frac{\Delta J_D}{\Delta x} - \frac{\Delta J_A}{\Delta x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.33)$$

Wird das REV nun auf einen Punkt im Raum zusammengeschrumpft, d. h. $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta y \rightarrow 0$, $\Delta z \rightarrow 0$, und betrachtet man den Massenaustausch in einem gegen Null gehenden Beobachtungszeitraum Δt , so gilt im Grenzübergang

$$n_e \cdot \frac{\partial C_l}{\partial t} + \varrho_b \cdot \frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{\partial J_D}{\partial x} - \frac{\partial J_A}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.34)$$

Ersetzt man anschließend in der Gleichung (2.34) die Massenflüsse J_A und J_D durch die Ausdrücke der Gleichung (2.19) bzw. der Gleichung (2.26), so folgt im eindimensionalen Fall für den Stofftransport in einem porösen Medium

$$n_e \cdot \frac{\partial C_l}{\partial t} + \varrho_b \cdot \frac{\partial C_s}{\partial t} = n_e \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - n_e \cdot \frac{\partial}{\partial x} (v_a(x) \cdot C) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.35)$$

bzw. nach Division mit n_e

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\varrho_b}{n_e} \cdot \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v_a(x) \cdot C) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.36)$$

Definiert man die sorbierte Stoffmenge bezogen auf ein repräsentatives Elementarvolumen als S ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) durch

$$S = \frac{\varrho_b}{n_e} \cdot C_s \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}, \quad (2.37)$$

so folgt schließlich

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L(x) \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v_a(x) \cdot C_1) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.38)$$

Die Massenbilanzen in y - und z -Richtung werden analog betrachtet.

Im weiteren soll hier nur der eindimensionale Stofftransport in x -Richtung (bzw. bei der Betrachtung des Stofftransports durch Deponieabdichtungen oder in marinen Sedimenten in z -Richtung) betrachtet werden. In diesem Fall wird der hydrodynamische Transport durch die bereits vorgestellte Gleichung (2.36) bzw. (2.38) beschrieben.

Die Gleichung (2.38) gilt für über die Strecke X variierende Werte von D_L und v_a . Für homogene Situationen, d. h. $D_L(x) = D_L$ und $v_a(x) = v_a$, läßt sich diese Gleichung vereinfachen. Es gilt dann

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.39)$$

Diese Form der Transportgleichung ist in der Literatur für die eindimensionale Beschreibung von Transportvorgängen in gesättigten Grundwasserleitern weit verbreitet. Wird die Sorption als eine Gleichgewichtsreaktion interpretiert, so kann nach entsprechender Umformung der linken Seite der Gleichung (2.39) und Einführung des dimensionslosen Retardationsfaktors R (Hashimoto et al., 1964) die Schreibweise dieser Gleichung weiter vereinfacht werden. Es gilt dann

$$R \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.40)$$

mit $R = 1 + \frac{\varrho_b}{n_e} \cdot \frac{\partial I(C_1)}{\partial C_1}$.

Für $I(C)$ können an dieser Stelle die in Abschnitt 2.1.5 dargestellten Isothermenfunktionen (Henry, Freundlich, Langmuir) eingesetzt werden.

Nimmt man nun an, daß die Sorptions-/Desorptionsprozesse einer Kinetik 1. Ordnung folgen, so ist das aus der Gleichung (2.38) abgeleitete Transportgleichungssystem

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L(x) \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v_a(x) \cdot C_1) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.41)$$

mit

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \sum_{k=1}^{k_{\max}} r_k \cdot \left(\frac{\varrho_b}{n_e} \cdot I_k(C_1) - S_k \right) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}$$

als ein gekoppeltes System partieller Differentialgleichungen zu lösen.

Im weiteren soll nur diese Form der eindimensionalen Transportgleichung zur Beschreibung des Transports von im Wasser gelösten Stoffen betrachtet werden. Die für die Lösung dieser Gleichung erforderlichen numerischen Verfahren werden im Kapitel 3 vorgestellt.

2.3 Modellierung der in porösen Sedimenten stattfindenden Prozesse

Für die schnelle Abschätzung von Transportvorgängen bei akuten Schadensfällen und für die Auswertung von Tracerexperimenten stehen ein-, zwei- und dreidimensionale analytische Lösungen zur Verfügung. Die wichtigsten analytischen Lösungen der Transportgleichung werden, bedingt durch die Ähnlichkeit der Grundgleichungen, bereits in der Literatur zur Wärmeleitung (z. B. Carslaw und Jaeger, 1971) und Diffusion (z. B. Crank, 1975) angegeben. Diese Lösungen verlangen in der Regel die Einhaltung verschiedener Randbedingungen. So gelten diese Lösungen im allgemeinen nur für stationäre, homogene Parallelströmungen. Der betrachtete Aquifer wird meist als homogen, isotrop und in seiner räumlichen Erstreckung als unendlich angenommen (Kinzelbach, 1987). Geochemische Prozesse können bis auf die Berücksichtigung einfacher Gleichgewichtsreaktionen wie der durch eine lineare Isotherme beschreibbaren Sorption und zeitlich konstanter Abbauvorgänge (radioaktiver Zerfall) nicht oder nur sehr eingeschränkt durch analytische Lösungen erfaßt werden.

Die Untersuchung komplexerer Transportvorgänge erfolgt daher mit Computern unter Einsatz numerischer Verfahren zur Lösung der Transportgleichung.

Die Modelle zur Simulation der im Aquifer stattfindenden Prozesse (Abschnitt 2.1 und 2.2) lassen sich in drei Gruppen einteilen:

Die erste Gruppe befaßt sich mit Reaktionen von gelösten und festen Stoffen in wäßriger Lösung (Abschnitt 2.1) ohne Berücksichtigung einer Grundwasserströmung. In diesem Zusammenhang sollen die Programme *WATEQ2* (Ball et al., 1979), *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) und *GEOCHEM* (Sposito und Mattigold, 1980), die sich zur Berechnung von Mineralgleichgewichten eignen, und die Modellvorstellungen zu Sorptionsreaktionen (Abschnitt 2.1.5) (James und Healy, 1972; Stumm et al., 1976; Davies und Leckie, 1978; Leckie et al., 1980; Lasaga und Gibbs, 1990; Dzombak und Morel, 1990) genannt werden.

Die zweite Gruppe beschäftigt sich ausschließlich mit dem hydrodynamischen Transport. Eine Übersicht zu analytischen wie auch numerischen Ansätzen liefert Kinzelbach (1987).

Die dritte Modellgruppe betrachtet neben den Wechselwirkungen zwischen Lösung und Festphase zusätzlich den hydrodynamischen Transport.

Ein Ansatz, den Transport reagierender Tracer im Grundwasser zu modellieren, ist das Retardationskonzept (Mayer und Tompkins, 1947). Dabei wird für jeden Stoff eine Verzögerung gegenüber konservativen Tracern ermittelt. Diese Verzögerung, der sogenannte

Retardationsfaktor R_d , ergibt sich aus folgendem Quotienten:

$$R_d = \frac{v_a}{v_{tr}} \quad (2.42)$$

oder auch über die bereits dargestellte Beziehung

$$R_d = 1 + K_d \cdot \frac{Q_b}{n_e} \quad (2.43)$$

mit v_a Abstandsgeschwindigkeit des idealen Tracers, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
 v_{tr} Transportgeschwindigkeit des nichtidealen Tracers, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$.

Die verlangsamte Fließgeschwindigkeit eines reagierenden Stoffes ist dabei auf Wechselwirkungen des gelösten Stoffes mit dem Aquifermaterial zurückzuführen. Randbedingungen für diese Konzept sind allerdings die Konstanz der K_d -Werte über alle Konzentrationsbereiche und die vollständige Reversibilität der so beschriebenen Reaktionen (Mayer und Tompkins, 1947; Jackson et al., 1980; Isenbeck et al., 1985 und 1987). Da diese Bedingungen in der Natur selten anzutreffen sind, ist das Retardationskonzept nur auf wenige Fälle sinnvoll anwendbar (Jackson et al., 1980; Mattheß und Ubell, 1983).

In der Praxis wird das Programm *MOC* (Konikow und Bredehoeft, 1978) häufig verwendet, welches eine zweidimensionale Simulation des Transports von im Wasser gelösten Stoffen erlaubt. Im Modell wird dies durch eine Kombination der Transportgleichung mit Quellen und Senken für die chemischen Reaktionen erreicht. Sehr ähnlich strukturiert sind die Modelle des Programmpaketes *SICK 100* (AGM, 1987). Diese Modelle können leicht an unterschiedliche Randbedingungen angepaßt werden. Der Transportteil geht dabei in der Regel von Stoffen aus, die sich beim Transport wie ideale Tracer verhalten oder vollständig reversibel einer Gleichgewichtskinetik folgend sorbiert werden. Die Auswirkungen weiterer Reaktionen auf die Stoffkonzentration in Lösung wird dabei durch Quellen und Senkenterme modelliert.

Für die Modellierung kinetisch gesteuerter Sorptionsprozesse in wassergesättigten Säulenversuchen entwickelten Flühler und Jury (1983) das eindimensionale Transportmodell *DISPER*. Ähnliche Fragestellungen bearbeiteten Mansell et al. (1985) mit Phosphat, Selim und Amacher (1988) mit Chromat, Stollenwerk und Kipp (1990) mit Molybdat und Hamer et al. (1992) mit Cadmium und Kupfer. Isenbeck-Schröter et al. (1993) arbeiteten ebenfalls mit Phosphat. Das von den beiden letztgenannten Bearbeitern verwendete Programm *CoTAM* baut im wesentlichen auf dem Programm *DISPER* von Flühler und Jury (1983) auf.

Ein weitere Ansatz für die Modellierung geochemischer Prozesse innerhalb eines durchströmten Mediums wurde von Schulz und Reardon (1983) vorgestellt. In ihrem Mischungszellen-Modell wurden die Berechnung des hydrodynamischen Transports von der der geochemischen Reaktionen getrennt. Mit diesem Algorithmus, in der Literatur auch „operator splitting“ (z. B. Noye, 1987) bezeichnet, lassen sich komplizierte, geochemische Wechselwirkungen der transportierten Stoffe untereinander mit hydrodynamischen Transportvorgängen verbinden (*PORWAT* – Dahmke et al., 1991; Kinzelbach, 1992; *TraBi* – Schäfer, 1992; Lensing et al., im Druck).

Für zunächst rein diffusiv gesteuerte Transportvorgänge (z. B. Deponieabdichtungen, marine Sedimente) baut das Modell *CoTAM* auf diesem Ansatz auf. Für den Transport gelöster Stoffe in diesen Geosystemen gelten dabei ähnliche Formen der Transportgleichungen, wie sie für den Stofftransport in gesättigten Grundwasserleitern aufgestellt wurden (Abschnitt 2.2.3). Nach Berner (1980) kann eine allgemeine Transportgleichung für den überwiegend diffusiven Transport in nichtkompaktierten marinen Sedimenten unter Berücksichtigung umsatzgesteuerter Prozesse wie folgt angegeben werden

$$\frac{\partial(\phi \cdot C_1)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_B(z) \frac{\partial(\phi \cdot C_1)}{\partial z} + \phi \cdot (D_1(z) + D_S(z)) \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \omega \cdot \frac{\partial}{\partial z} (\phi \cdot C_1) + \phi \cdot \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.44)$$

mit z Tiefe bezogen auf die Sedimentoberfläche, cm

ϕ Porosität als Funktion der Tiefe, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$

D_B Bioturbationskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$

D_1 Bioirrigationskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$

D_S Diffusionskoeffizient im Sediment, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$

ω Sedimentationsrate, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$

a stöchiometrische Faktoren der betrachteten Reaktion

U Umsatzraten aller Reaktionen die C beeinflussen, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Werden die Porosität ϕ (in durchströmten porösen Medien entspricht ϕ der durchflußwirksamen Porosität n_e) und die Trockenlagerungsdichte ρ_b als konstant über die Tiefe angenommen, so vereinfacht sich die Gleichung (2.44) zur bereits dargestellten Transportgleichung (2.38), die jetzt um einen Reaktionsterm erweitert ist

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(z) \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \omega \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.45)$$

mit $D = D_B + D_1 + D_S$.

Bei der Betrachtung fröhdiagentischer Prozesse in marinen Sedimenten wird man in der Praxis zunächst die Sorptionseffekte vernachlässigen ($\partial S / \partial t = 0$).

Trennt man nun für die Lösung der Gleichung (2.45) den reinen Transportteil des Algorithmus vom Reaktionsteil, so sind nach dem Ansatz von Schulz und Reardon (1983) in einem numerischen Zeitschritt nacheinander die Transportgleichung und die Reaktionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.46)$$

unabhängig voneinander zu lösen.

Die Reaktionsgleichung (2.46) wird durch Diskretisierung in der Zeit in eine Differenzenform überführt (siehe auch Abschnitt 3.2)

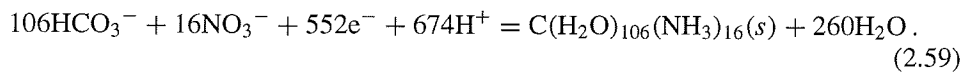
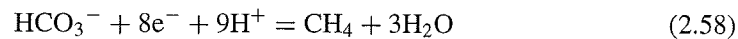
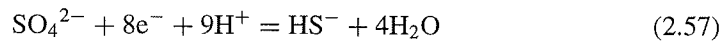
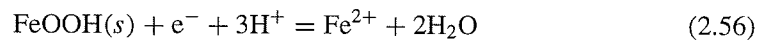
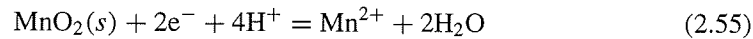
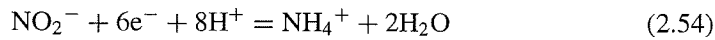
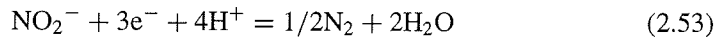
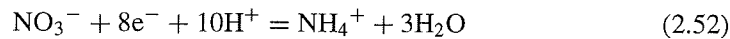
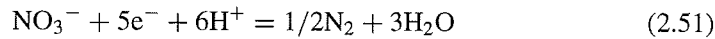
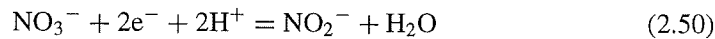
$$\frac{C(z, t + \Delta t) - C(z, t)}{\Delta t} + E(\Delta t) = \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.47)$$

Durch Umstellen und Vernachlässigung des Fehlerterms $E(\Delta t)$ erhält man daraus

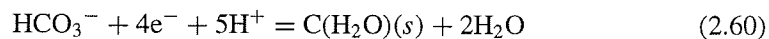
$$C(z, t + \Delta t) = C(z, t) + \Delta t \cdot \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}. \quad (2.48)$$

Die Berechnung der Konzentration der neuen Zeitstufe ($t + \Delta t$) kann damit als Polygonzug-Verfahren von Euler (Stoer und Bulirsch, 1978) angesehen werden.

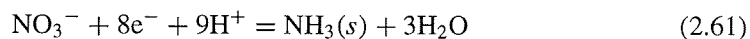
Für die in marinen Geosystemen ablaufenden Prozesse müssen eine Fülle von Reaktionsgleichungen aufgestellt werden. Neben den Komplexbildungs- und Lösungs-/Fällungsreaktionen sind dies vor allem Redox-Reaktionen. Diese Redox-Reaktionen werden im Modell *CoTAM* mit dem Teilmodell *REDOX* behandelt. Sie lassen sich als Reduktions-Halbreaktionen unter Beteiligung von Elektronen formulieren. Für das Modell *REDOX* wurden die folgenden wichtigsten Halbreaktionen berücksichtigt (2.49) bis (2.59) (Sieger und Wallmann, 1993):



Die in der Gleichung (2.59) dargestellte Reaktion beschreibt die Bildung der organischen Substanz. Das C/N-Verhältnis entspricht dabei dem Redfield-Verhältnis ohne Berücksichtigung des Phosphatanteils (Redfield, 1958). Die Reaktionsgleichung (2.59) läßt sich in die beiden Teilreaktionen



und



zerlegen.

Die hier beschriebenen Reaktionen werden durch die zugehörigen Umsatzraten sowie deren stöchiometrische Faktoren quantifiziert. Durch die im Programm *CoTAM* implementierte Eingabe der Umsatzraten für jede Reaktion und für jedes REV können unterschiedliche kinetische Ansätze beim Abbau der organischen Substanz vom Benutzer des Modells eingesetzt werden. Die Umsatzraten müssen dabei lediglich einen durch die Kinetik bestimmten funktionalen Zusammenhang zur Eindringtiefe ins Sediment aufweisen.

Nach dem Aufruf des Modells *REDOX* kann *CoTAM* das thermodynamische Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) zur Modellierung beliebiger Lösungs- und Fällungsreaktionen aufrufen.

Der Algorithmus des Modells *REDOX* und die Ankopplung des Modells *PHREEQE* werden in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 dargestellt.

3 Numerische Verfahren

Für die Lösung der in Abschnitt 2.2.3 dargestellten Transportgleichungen werden heutzutage aufgrund der hohen Komplexität der Fragestellungen verstärkt numerische Verfahren eingesetzt. Dem prinzipiellen Nachteil der approximativen Lösung des gestellten Problems steht die relativ einfache Anpassung der Verfahren an sich verändernde Randbedingungen gegenüber. Im Gegensatz dazu lassen sich analytische Lösungen in der Regel nur für bestimmte Randbedingungen und vereinfachte Modellvorstellungen angeben. Aus diesen Gründen können analytische Lösungen der Transportgleichung nur zur Abschätzung des Transportverhaltens konservativer Tracer bzw. zur Verifikation numerischer Lösungen herangezogen werden.

In diesem Kapitel werden neben einer speziellen analytischen Lösung, die zur Überprüfung der numerischen Verfahren und zur Berechnung einer Säulenvorbelegung benutzt wurde, alle numerischen Verfahren dargestellt, die für das Modell *CoTAM* relevant sind.

Nach der Darstellung einer analytischen Lösung der eindimensionalen Transportgleichung (2.40) für spezielle Rand- und Anfangsbedingungen wird in das Verfahren der finiten Differenzen zur numerischen Bearbeitung dieser Gleichung eingeführt. Die dabei durch den Einsatz nichtlinearer Sorptions-Isothermen entstehenden ebenfalls nichtlinearen Gleichungssysteme werden mit dem Newton-Raphson-Verfahren (z. B. Stoer, 1989) bearbeitet. Bei Anwendung dieses Verfahrens muß für eindimensionale Fälle ein tridiagonales lineares Gleichungssystem gelöst werden. Als Gleichungslöser kann daher der Thomas-Algorithmus (z. B. Press et al., 1992) eingesetzt werden.

3.1 Analytische Lösungen

Für die Berechnung einer Startkonzentrationsverteilung zu Beginn einer Modellierung bzw. für die Verifizierung der verwendeten numerischen Verfahren und die Auswertung von Durchgangskurven konservativer Tracer in Säulenversuchen wurde im Modell *CoTAM* eine analytische Lösung der Transportgleichung implementiert. Die angegebene Lösung gilt für den Sonderfall einer unendlich langen, homogenen Säule, die zu Beginn der Tracereingabe vollständig mit Wasser – ohne Tracer – gesättigt ist. Der eingegebene Tracer kann innerhalb der Säule sorbiert werden. Eine analytische Lösung für die Transportgleichung (2.40) läßt sich jedoch nur angeben, wenn der Sorptionsprozeß vollständig reversibel ist und durch eine lineare Isothermenfunktion (Henry-Isotherme) beschreibbar ist. Der in Abschnitt 2.2.3 eingeführte Retardationsfaktor ergibt sich in diesem Fall durch

(de Marsily, 1986) (siehe auch Abschnitt 2.3)

$$R_d = 1 + \frac{Q_b}{n_e} \cdot K_d. \quad (3.1)$$

Weitere geochemische Wechselwirkungen und biologische Abbauprozesse werden in der analytischen Lösung vernachlässigt.

Unter diesen Rand- und Anfangsbedingungen läßt sich bei kontinuierlichem Zustrom des im Wasser gelösten Stoffes die folgende analytische Lösung der eindimensionalen hydrodynamischen Transportgleichung (2.40) angeben (Ogata und Banks, 1961):

$$C_1(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v_a \cdot t}{R_d}}{2\sqrt{\frac{D_L \cdot t}{R_d}}} \right) + \exp\left(\frac{x \cdot v_a}{D_L}\right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v_a \cdot t}{R_d}}{2\sqrt{\frac{D_L \cdot t}{R_d}}} \right) \right] \quad (3.2)$$

mit C_0 Konzentration des zufließenden Tracers, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Funktion $\operatorname{erfc}(a)$ in der Gleichung (3.2) bezeichnet das komplementäre Gaußsche Fehlerintegral

$$\operatorname{erfc}(a) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a \exp(-\xi^2) d\xi. \quad (3.3)$$

Dieses Integral kann nicht geschlossen gelöst werden. In der Literatur sind daher die entsprechenden Funktionswerte tabelliert (z. B. Javandel et al., 1984) bzw. es werden entsprechende numerische Approximationen dieser Funktion angegeben (z. B. Javandel et al., 1984; Kinzelbach, 1986; Press et al., 1992).

Die analytische Lösung der Transportgleichung (2.40) ist im Modell *CoTAM* implementiert und kann zur interaktiven Auswertung von Tracerversuchen in Säulen angewendet werden.

3.2 Differenzenverfahren

Für das Modell *CoTAM* wurde für die Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung ein numerisches Verfahren aus der Klasse der finiten Differenzenverfahren gewählt. In diesem Abschnitt wird zunächst ein allgemeines Differenzenverfahren für die Lösung der rein hydrodynamischen Transportgleichung (2.38) ohne Berücksichtigung der Sorptionsprozesse ($\partial S/\partial t$) eingeführt. Aus dem allgemeinen Differenzenverfahren wird dann das später eingesetzte Crank-Nicolson-Schema entwickelt.

3.2.1 Differenzenapproximation

Für die Anwendung eines finiten Differenzenverfahrens zur Lösung der Transportgleichung muß das betrachtete Modellgebiet und der betrachtete Zeitraum zunächst örtlich bzw. zeitlich diskretisiert werden (z. B. Smith, 1970; Stoer, 1989).

Im hier betrachteten eindimensionalen Fall entsteht durch die örtliche Diskretisierung eine Kette aus einzelnen aneinandergereihten Elementarvolumen (REV). Die einzelnen REV haben jeweils die Breite Δy und die Höhe Δz . Die Länge Δx soll für jedes Elementarvolumen variieren können, um eine Anpassung des Modellgebiets an spezielle Aufgabenstellungen zu erleichtern. Zählt man die REV mit dem Zählindex i , so wird die Länge eines Elementarvolumens REV_i mit Δx_i ($i = 1, \dots, n$) bezeichnet; n ist die Anzahl aller betrachteten REV; $\sum_{i=1}^n \Delta x_i = X$; X ist die Länge des betrachteten Modellgebiets.

Für die Beschreibung der ebenfalls variablen Dispersionskoeffizienten und Abstandsgeschwindigkeiten wird die in Bild 3.1 dargestellte Notation eingeführt.

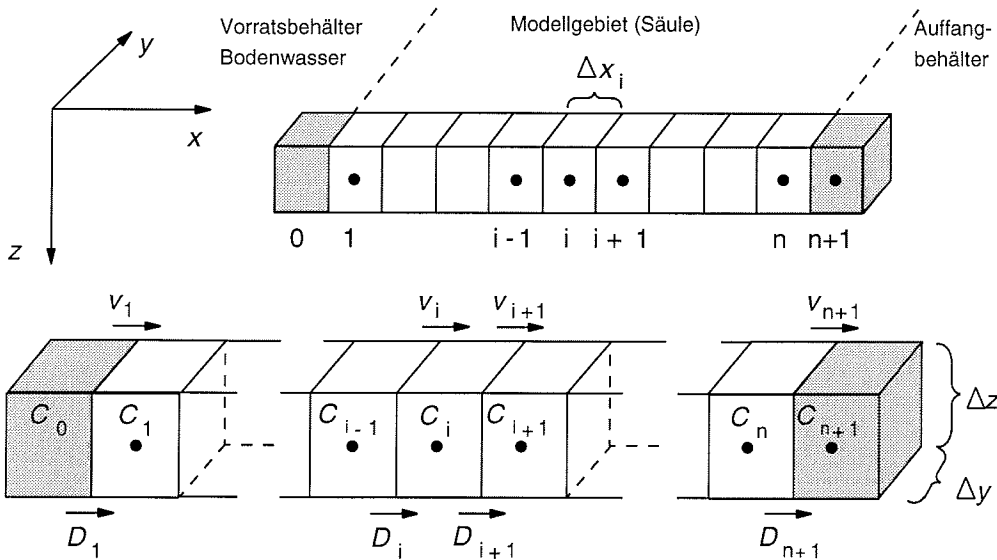


Bild 3.1
Örtlich diskretisierte Säule und Notation

Die Konzentrationen der im Wasser gelösten Substanzen C_i werden jeweils als Mittelwert der Konzentrationsverteilung im REV_i angesehen. Da diese in der Regel von REV zu REV variieren werden sie zur Vereinfachung der Schreibweise kurz mit C_i ($i = 1, \dots, n$) bezeichnet. Die Abstandsgeschwindigkeiten v_i ($i = 1, \dots, n$) und die Dispersionskoeffizienten D_i ($i = 1, \dots, n$) sind jeweils im Übergang zwischen zwei REV definiert. Dabei bezeichnen v_i bzw. D_i die entsprechenden Werte im Übergang zwischen REV_{i-1} und REV_i . Analog beschreiben v_{i+1} bzw. D_{i+1} die Werte im Übergang zwischen REV_i und REV_{i+1} . Die Konzentration C_0 im REV_0 repräsentiert den Vorratsbehälter bei Säulenexperimenten bzw. das bei der Betrachtung mariner Sedimente relevante überstehende Bodenwasser. Zu beachten ist hier, daß die Konzentration im gesamten REV den Wert C_0 hat. Das REV_{n+1} mit der zugehörigen Konzentration C_{n+1} liegt außerhalb des betrachteten Modellgebiets. Es repräsentiert bei der Modellierung von Säulenversuchen den Auffangbehälter, in dem das aus der Säule austretende Porenwasser gesammelt wird. Bei der Modellierung von diffusiv gesteuerten Transportvorgängen wird das betrachtete Modellgebiet durch die Einführung dieses REVs entsprechend verlängert. Da man hier in der

Regel an Konzentrationsprofilen interessiert ist, fällt der dadurch gemachte Fehler nicht ins Gewicht.

Für eine homogene Säule, d. h. $v_i = v_a$ und $D_i = D_L$ für alle i , und bei Wahl einer äquidistanten Diskretisierung ($\Delta x_i = \Delta x$ für alle i) können bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Sorptionsprozesse ($R_d = 1$) die einzelnen partiellen Ableitungen der hydrodynamischen Transportgleichung (2.40) nach dem Satz von Taylor über die Reihenentwicklung einer Funktion (z. B. in Bronstein und Semendajajew, 1981) durch Differenzen approximiert werden.

Es ergibt sich

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} + E(\Delta t) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{C_{i+1}(t') - C_{i-1}(t')}{2\Delta x} + E(\Delta x)^2 \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{C_{i-1}(t') - 2C_i(t') + C_{i+1}(t')}{(\Delta x)^2} + E(\Delta x)^2 \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^2} \quad (3.6)$$

Die Verfahrensordnung der jeweiligen Differenzenapproximation wird durch den Exponenten am Restglied (bzw. Fehlerterm) E beschrieben. So trägt die Differenzenapproximation der Ableitung nach der Zeit (Gleichung (3.4)) die Verfahrensordnung 1. Die Differenzenapproximation der Ableitungen nach x (Gleichung (3.5) und (3.6)) erhalten dagegen die Verfahrensordnung 2. Die Güte eines Verfahrens wächst mit seiner Ordnung.

Wird in die Differenzenapproximation (3.5) und (3.6) einmal t und einmal $t + \Delta t$ für t' eingesetzt, so kann durch Einführung eines Zeitwichtungsparameters Θ eine gewichtete Überlagerung der Approximation der örtlichen Ableitungen zu verschiedenen Zeitpunkten erreicht werden. Bei Vernachlässigung der Restglieder E und Wahl von $R_d = 1$ kann jetzt ein Differenzenverfahren zur Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung (2.40) angegeben werden

$$\begin{aligned} \frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} = & \\ & (1 - \Theta) \cdot \left(D_L \cdot \frac{C_{i-1}(t) - 2C_i(t) + C_{i+1}(t)}{(\Delta x)^2} \right) \\ & + \Theta \cdot \left(D_L \cdot \frac{C_{i-1}(t + \Delta t) - 2C_i(t + \Delta t) + C_{i+1}(t + \Delta t)}{(\Delta x)^2} \right) \\ & + (1 - \Theta) \cdot \left(v_a \cdot \frac{C_{i-1}(t) - C_{i+1}(t)}{2\Delta x} \right) \\ & + \Theta \cdot \left(v_a \cdot \frac{C_{i-1}(t + \Delta t) - C_{i+1}(t + \Delta t)}{2\Delta x} \right) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

für $i = 2, \dots, n$.

Für die Berechnung der gesuchten Konzentrationen C_i ($i = 2, \dots, n$) im REV_i zum Zeitpunkt $\Delta t + t$ werden Kenntnisse über die Konzentrationen zum Zeitpunkt t bzw. zum

Zeitpunkt $t + \Delta t$ in den REV $i - 1$, i und $i + 1$ benötigt. Die Differenzgleichung für die Berechnung der Konzentration C_1 am Anfang des Modellgebiets bzw. der Konzentration C_{n+1} im Auffangbehälter werden durch die an diesen Orten zu wählenden Randbedingungen bestimmt. Diese werden im Abschnitt 3.2.3 gesondert betrachtet.

Für eine inhomogene Säule, d. h., die Abstandsgeschwindigkeit und die Dispersion können von REV zu REV variieren, läßt sich ein ähnliches Differenzschema mit der im Abschnitt 2.2.3 benutzten Vorgehensweise zur Herleitung der Transportgleichung entwickeln (Kinzelsbach, 1986). Der im folgenden dargestellte Ansatz erlaubt darüberhinaus auch die Wahl einer nicht äquidistanten Ortsdiskretisierung.

Für den Massenaustausch Δm_A (mol) durch Advektion folgt aus der Gleichung (2.19)

$$\Delta m_A = n_e \cdot A \cdot \Delta t \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}(t') + C_i(t')}{2} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i(t') + C_{i+1}(t')}{2} \right) \text{ mol} \quad (3.8)$$

für $i = 2, \dots, n$ und mit $A = \Delta y \cdot \Delta z$, durchströmte Fläche, cm^2 .

Die in der Differenzgleichung (3.8) auf den Übergängen von einem REV zum nächsten benötigten Konzentrationen werden aus algorithmischen Gründen durch eine arithmetische Mittelung der zugehörigen Nachbarkonzentrationen berechnet.

Für die durch Dispersion ausgetauschte Masse Δm_D (mol) folgt aus der Gleichung (2.26)

$$\Delta m_D = n_e \cdot A \cdot \Delta t \cdot \left(D_i \frac{C_{i-1}(t') - C_i(t')}{\frac{\Delta x_{i-1}}{2} + \frac{\Delta x_i}{2}} - D_{i+1} \frac{C_i(t') - C_{i+1}(t')}{\frac{\Delta x_i}{2} + \frac{\Delta x_{i+1}}{2}} \right) \text{ mol} \quad (3.9)$$

für $i = 2, \dots, n$.

Für die in einem Zeitintervall Δt gespeicherte bzw. entspeicherte Masse Δm_s (mol) im Elementarvolumen REV_i folgt

$$\Delta m_s = n_e \cdot A \cdot \Delta x_i \cdot (C_i(t + \Delta t) - C_i(t)) \quad \text{mol} \quad (3.10)$$

für $i = 2, \dots, n$.

Führt man die Gleichungen (3.8) bis (3.10) unter Beachtung der Vorzeichenkonvention für Gleichung (2.29) zusammen, so entsteht schließlich ein Differenzenverfahren zur Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung für inhomogene Modellgebiete (Gleichung (2.38)). Sorptionsprozesse werden in diesem Ansatz zunächst noch nicht berücksichtigt. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} n_e \cdot A \cdot \Delta x_i \cdot (C_i(t + \Delta t) - C_i(t)) = \\ 2 \cdot n_e \cdot A \cdot \Delta t \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}(t') - C_i(t')}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i(t') - C_{i+1}(t')}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\ + n_e \cdot A \cdot \Delta t \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}(t') + C_i(t')}{2} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i(t') + C_{i+1}(t')}{2} \right) \text{ mol} \end{aligned} \quad (3.11)$$

für $i = 2, \dots, n$.

Durch Umstellen ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} = & \\ & \frac{2}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}(t') - C_i(t')}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i(t') - C_{i+1}(t')}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\ & + v_i \cdot \frac{C_{i-1}(t') + C_i(t')}{2\Delta x_i} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i(t') + C_{i+1}(t')}{2\Delta x_i} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

für $i = 2, \dots, n$.

Aus der Gleichung (3.12) kann nun durch Einsetzen von t bzw. $t + \Delta t$ für t' und Einführung eines Zeitwichtungsparameters Θ wiederum ein Differenzenschema entwickelt werden, daß die zeitgewichtete Addition von Differenzenapproximationen örtlicher partieller Ableitungen erlaubt.

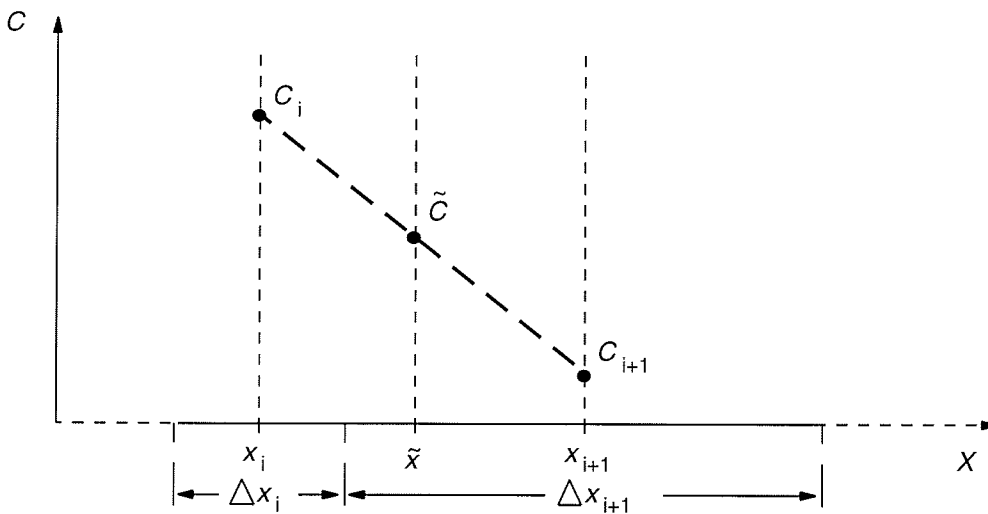
Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} = & \\ & (1 - \Theta) \cdot \frac{2}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}(t) - C_i(t)}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i(t) - C_{i+1}(t)}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\ & + \Theta \cdot \frac{2}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}(t + \Delta t) - C_i(t + \Delta t)}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} \right. \\ & \quad \left. - D_{i+1} \cdot \frac{C_i(t + \Delta t) - C_{i+1}(t + \Delta t)}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\ & + (1 - \Theta) \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}(t) + C_i(t)}{2\Delta x_i} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i(t) + C_{i+1}(t)}{2\Delta x_i} \right) \\ & + \Theta \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}(t + \Delta t) + C_i(t + \Delta t)}{2\Delta x_i} \right. \\ & \quad \left. - v_{i+1} \cdot \frac{C_i(t + \Delta t) + C_{i+1}(t + \Delta t)}{2\Delta x_i} \right) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

für $i = 2, \dots, n$.

Wie Bild 3.2 zu entnehmen ist, kommt es bei der Differenzenapproximation des Advektionsterms bei Wahl einer nichtäquidistanten Ortsdiskretisierung zu einer Besonderheit, wenn die Konzentration auf der Grenze zweier benachbarter REV durch eine arithmetische Mittelung bestimmt wird.

Der zur gemittelten Konzentration gehörende Ort \tilde{x} liegt nicht auf der Grenze der beiden beteiligten REV. Die so durch die Wahl einer nichtäquidistanten Ortsdiskretisierung

**Bild 3.2**

Schematische Darstellung der Interpolation der Konzentration auf der Grenze zweier benachbarter REV. Der zur arithmetischen Mittelung im Advektionsterm gehörende Ort \tilde{x} liegt neben der REV-Grenze.

hervorgehobenen Fehler führen zu einer Verschlechterung der Verfahrensordnung. Sie können minimiert werden, wenn die Variation der Δx_i klein gehalten bzw. auf eine nichtäquidistante Ortsdiskretisierung ganz verzichtet wird.

Aus den jetzt eingeführten Darstellungen eines Differenzschemas können nun durch Variation des Zeitwichtungsparemeter Θ verschiedene Schemata zur Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung (2.40) bzw. (2.41) abgeleitet werden. Auf die Entwicklung des expliziten und des impliziten Schemas soll an dieser Stelle verzichtet werden. Diese findet sich z. B. bei Kinzelbach (1986) oder Sieger (1993b). Für die Darstellung des später im Programm *CoTAM* eingesetzten Crank-Nicolson-Schemas wird die Differenzenapproximation (3.13) verwendet.

3.2.2 Crank-Nicolson-Differenzschema

Für das Modell *CoTAM* wurde das von Crank und Nicolson (1947) vorgestellte Differenzschema benutzt. Bei diesem Schema wird der Zeitwichtungsparemeter Θ auf den Wert 0.5 gesetzt. Im Falle eines inhomogenen Modellgebietes und variabler Ortsdiskretisierung resultiert aus der verwendeten Differenzgleichung (3.13) nach Einsetzen von Θ und Ordnen die Differenzgleichung (3.14). Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die diskreten Zeitpunkte $(t_1, t_2, \dots, t_{\max})$ mit dem Index j gezählt. Die Konzentration C_1 im Elementarvolumen REV_i zum Zeitpunkt t_j wird im weiteren mit C_i^j bezeichnet, die Konzentration zum Zeitpunkt $t_j + \Delta t = t_{j+1}$ entsprechend mit C_i^{j+1} . Das Crank-Nicolson-Differenzschema läßt sich für ein inhomogenes Modellgebiet für $i = 2, \dots, n + 1$

in der Form

$$\begin{aligned}
 C_i^{j+1} - \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}^{j+1} - C_i^{j+1}}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i^{j+1} - C_{i+1}^{j+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\
 - \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}^{j+1} + C_i^{j+1}}{2\Delta x_i} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i^{j+1} + C_{i+1}^{j+1}}{2\Delta x_i} \right) = \\
 C_i^j + \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}^j - C_i^j}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i^j - C_{i+1}^j}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\
 + \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}^j + C_i^j}{2\Delta x_i} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i^j + C_{i+1}^j}{2\Delta x_i} \right) \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}
 \end{aligned} \quad (3.14)$$

angeben.

Durch weiteres Umordnen und Einführen dreier Hilfsvektoren kann die Gleichung (3.14) in die Form

$$a_i \cdot C_{i-1}^{j+1} + (1 + b_i) \cdot C_i^{j+1} + c_i \cdot C_{i+1}^{j+1} = W_i^j \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (3.15)$$

mit $W_i^j = -a_i \cdot C_{i-1}^j + (1 - b_i) \cdot C_i^j - c_i \cdot C_{i+1}^j \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ für $i = 2, \dots, n + 1$

$$a_i = -\frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(\frac{D_i}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} + \frac{v_i}{4} \right)$$

$$b_i = \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(\frac{D_i}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} + \frac{D_{i+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \frac{v_i}{4} + \frac{v_{i+1}}{4} \right)$$

$$c_i = -\frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(\frac{D_{i+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \frac{v_{i+1}}{4} \right)$$

gebracht werden.

Da alle benötigten Konzentrationen der Zeitstufe $t + \Delta t$ unbekannt sind, muß zur Berechnung der Konzentrationsverteilung in der Säule in jedem Zeitschritt ein lineares $(n + 2 \times n + 2)$ -Gleichungssystem (LGS) gelöst werden. Die rechte Seite des Gleichungssystems ($W_i^j, i = 1, \dots, n + 2$) muß dabei jeweils aus den Konzentrationen der aktuellen Zeitstufe j neu berechnet werden. Es ergibt sich schließlich

$$\begin{bmatrix} \hat{b} & \hat{c} & & & & & \\ a & b & c & & & & \\ & a & b & c & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & a & b & c & \\ & & & r & \tilde{a} & \tilde{b} & \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_1^{j+1} \\ C_2^{j+1} \\ C_3^{j+1} \\ \vdots \\ C_{n+1}^{j+1} \\ C_{n+2}^{j+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_1^j \\ W_2^j \\ W_3^j \\ \vdots \\ W_{n+1}^j \\ W_{n+2}^j \end{bmatrix}. \quad (3.16)$$

Die Werte $\hat{b}, \hat{c}, \tilde{a}, \tilde{b}$ und r beinhalten die algorithmische Umsetzung der Randbedingungen und werden im Abschnitt 3.2.3 behandelt.

Das LGS (3.16) hat im eindimensionalen Fall eine tridiagonale Gestalt und ist daher mit einem speziellen Gauss-Jordan-Verfahren (Engeln-Müllges, 1988) oder mit dem im Abschnitt 3.3 vorgestellten Thomas-Algorithmus leicht zu lösen.

Um bei Anwendung des Crank-Nicolson-Schemas numerische Stabilität zu gewährleisten, ist die Einhaltung des Courant- (Courant et al., 1928) bzw. des Peclet-Kriteriums erforderlich. Das Courant-Kriterium garantiert dabei, daß in einem Zeitschritt Δt die Konzentration in einem REV nicht größer werden kann als die Summe der Konzentrationen in den advektiven Zuflüssen, bzw. daß in einem Zeitschritt nicht mehr Masse Inhaltsstoff das REV verlassen kann, als in ihm zu Beginn des Zeitschritts enthalten ist (Kinzelbach, 1987). Im eindimensionalen Fall ergibt sich für die dimensionslose Courant-Zahl (C_0)

$$C_0 = \left| \frac{\Delta t \cdot v_a}{\Delta x} \right|. \quad (3.17)$$

Bei Verwendung des Crank-Nicolson-Schemas sind die Diskretisierungen in Ort und Zeit so zu wählen, daß gilt

$$C_0 \leq 1. \quad (3.18)$$

Die Verletzung des Courant-Kriteriums führt zu einem Schwingen der Lösung innerhalb des Modellgebiets.

Die ebenfalls dimensionslose Gitter-Peclet-Zahl (P_e) wird durch das Verhältnis zwischen advektivem und dispersivem Massenfluß im betrachteten REV bestimmt. Es gilt (z. B. Kinzelbach, 1987)

$$P_e = \left| \frac{v_a \cdot \Delta x}{D_L} \right|. \quad (3.19)$$

Das Verhältnis, in dem Advektion und Dispersion im numerischen Verfahren zueinander stehen, kann demnach durch Wahl der Ortsdiskretisierung Δx bestimmt werden. Arbeiten verschiedener Autoren (z. B. Roache, 1972; Richtmyer und Morton, 1967; Collatz, 1966) zeigen, daß der Effekt der numerischen Dispersion (Bild 3.3) minimiert werden kann, wenn Δx so gewählt wird, daß für die Gitter-Peclet-Zahl gilt

$$P_e \leq 2. \quad (3.20)$$

Wird der Dispersionskoeffizient D_L durch die Beziehung $D_L = v_a \cdot \alpha_L$ (Abschnitt 2.2.2) ausgedrückt, so ergibt sich aus (3.20) als Forderung an die Wahl von Δx :

$$\Delta x \leq 2 \cdot \alpha_L \quad \text{cm}. \quad (3.21)$$

Die Einhaltung der beiden Kriterien führt meist zu feinen Diskretisierungen in Ort und Zeit und damit in der Regel zu langen Rechenzeiten. Barnewitz und Schäfer (1993) erhöhten aus diesem Grund bei der Bildung der Differenzenapproximation für homogene Modellgebiete die Anzahl der berücksichtigten Terme der Taylorreihe. Sie erreichten damit höhere Fehlerordnungen bei der Orts- und Zeitdiskretisierung. Dies hat zur Folge, daß das Verfahren selbst bei Gitter-Peclet-Zahlen größer 10 nur eine geringe Schwingungsneigung zeigt. In das Modell *CoTAM* konnte diese Verbesserung der Fehlerordnung und damit eine Verminderung der Rechenzeit noch nicht einfließen.

3.2.3 Randbedingungen

Die Differenzgleichung (3.14) beschreibt zunächst nur den Lösungsweg für die Berechnung der mittleren Konzentration in einem Elementarvolumen, das sich innerhalb des

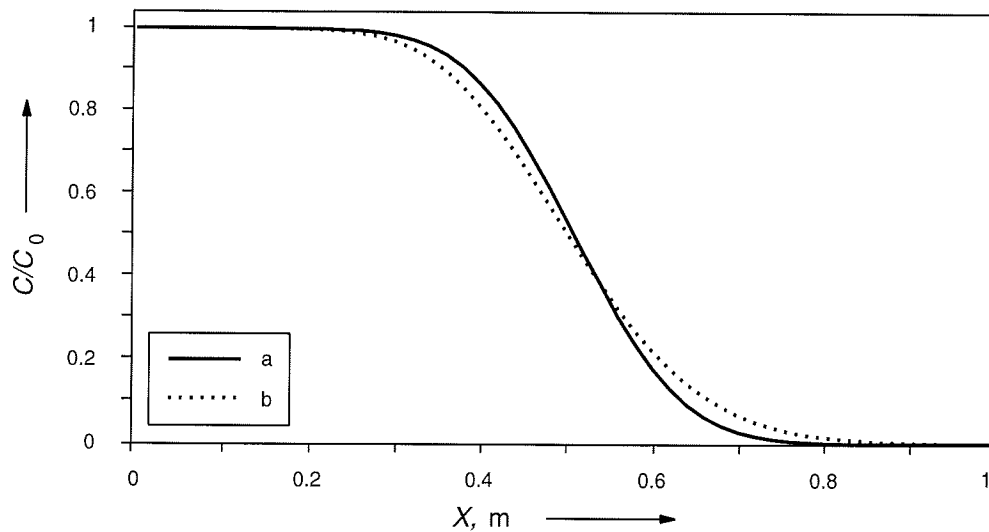


Bild 3.3

Dargestellt sind die Kurvenverläufe der analytischen bestimmten (Kurve a) bzw. der durch das hier nicht weiter dokumentierte Demo-Programm *IMPLIZIT* numerisch bestimmten (Kurve b) Lösung der Transportgleichung (2.40) innerhalb einer Säule zu einem geeignet gewählten Zeitpunkt T . Der Kurvenverlauf der numerischen Lösung fällt gegenüber der analytisch bestimmten deutlich flacher aus. Dieser Effekt wird als numerische Dispersion bezeichnet.

Modellgebietes befindet. Für die am Rand des Gebietes liegenden REV muß die Differenzgleichung an die Randbedingungen angepaßt werden. Da hier nur der Stofftransport im eindimensionalen Fall beschrieben wird, kann das Modellgebiet als eine Art Säule aufgefaßt werden. Der Modellrand, an dem das kontaminierte Wasser zufließt, soll daher im weiteren mit Säuleneinlauf und der Rand, an dem das Wasser wieder austritt, mit Säulenauslauf bezeichnet werden.

Randbedingung am Säuleneinlauf

Die Randbedingung am Säuleneinlauf (REV_1) kann unterschiedlich definiert werden. Der einfachere Fall wird dabei durch eine Dirichlet-Randbedingung (z. B. Schwarz, 1986) beschrieben. Hier wird angenommen, daß die Konzentration im REV_1 gleich der Zustromkonzentration (Konzentration C_0 im außerhalb des Modellgebiets liegenden REV_0) ist. Die Konzentration C_1 ist dann in jedem Zeitschritt bekannt. In einem expliziten Schema (z. B. Kinzelbach, 1986) kann daher die Berechnung der Konzentration im REV_1 entfallen. Bei der Berechnung der Konzentration im REV_2 wird automatisch auf den Wert von REV_1 zurückgegriffen. Da der Wert hier bekannt ist, ist die Konzentration im REV_2 ohne weiteres berechenbar.

Beim Crank-Nicolson-Schema ist die Variable \hat{b} in der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (3.16) auf den Wert 1 und die Variable \hat{c} auf den Wert 0 zu setzen. Der Wert $C_1(t)$ wird für alle Zeiten t der Einstromkonzentration C_0 gleichgesetzt.

Die Dirichlet-Randbedingung bzw. deren algorithmische Umsetzung beschreibt die von Flühler und Jury (1983) und später im Abschnitt 5.4.3 bearbeitete experimentelle Situation nur unzureichend, da die Konzentration C_1 zwangsläufig immer der Zustromkonzentration entspricht. Flühler und Jury wählten daher für ihr Modell *DISPER* die Randbedingung am Säuleneinlauf als Cauchy-Randbedingung. Die Cauchy-Randbedingung ist eine Kombination aus Dirichlet- und Neumann-Randbedingung (Schwarz, 1986). Für das Modell *DISPER* wurde sie mit Hilfe der advektiven und dispersiven Flüsse J_A und J_D in Differenzschreibweise wie folgt formuliert

$$v_a \cdot C_0 = v_a \cdot C_1^{j+1} + \left(D_L \cdot \frac{C_1^{j+1} - C_2^{j+1}}{\Delta x} \right) \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}. \quad (3.22)$$

Dabei beschreibt die linke Seite der Gleichung (3.22) den Zustrom der Konzentration C_0 durch Advektion in die Säule und die rechte Seite den Abfluß durch Advektion und Dispersion vom REV_1 in das REV_2 . Die Folge ist eine zu Beginn der Modellierung gegenüber der Zustromkonzentration geringere Konzentration C_1 im REV_1 (Flühler et al., 1990).

Für das Modell *CoTAM* wurde diese Randbedingung im Detail erweitert. Die in Bild 3.1 gewählte Notation führt am Säuleneinlauf dazu, daß der Konzentrationsgradient nur über die halbe Länge des Elementarvolumens REV_1 zu bilden ist, da davon auszugehen ist, daß die Zustromkonzentration C_0 im Zuleitungsschlauch bzw. die Konzentration im Bodenwasser am Ort x_0 (Säulenanfang) der Säule bekannt ist.

Mit diesen Betrachtungen läßt sich die Differenzgleichung (3.22) um einen zusätzlichen Term erweitern. Dieser Term beschreibt den Zustrom der Konzentration C_0 durch Dispersion und Diffusion. Für den Fall der Modellierung des Stofftransports in inhomogenen Modellgebieten ergibt sich die folgende Differenzgleichung

$$v_1 \cdot C_0 + D_1 \cdot \frac{C_0 - C_1^{j+1}}{\frac{\Delta x_1}{2}} = v_2 \cdot \frac{C_1^{j+1} + C_2^{j+1}}{2} + D_2 \cdot \frac{C_1^{j+1} - C_2^{j+1}}{\frac{\Delta x_1}{2} + \frac{\Delta x_2}{2}} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}. \quad (3.23)$$

Da die Dispersionskoeffizienten D_i durch

$$D_i = v_i \cdot \alpha_i + D_{s,i} \frac{\text{cm}^2}{\text{d}} \quad (3.24)$$

definiert sind (Abschnitt 2.2.2), ist auch die Modellierung des rein diffusiven Transports, wie er beim diffusiv gesteuerten Stofftransport in Deponieabdichtungen zu betrachten ist, durch Einsatz dieser erweiterten Randbedingung möglich.

Für das Crank-Nicolson-Schema läßt sich nun aus der Gleichung (3.23) die noch fehlende erste Gleichung des Differenzschemas (3.15) entwickeln

$$a_1 \cdot C_0 + b_1 \cdot C_1^{j+1} + c_1 \cdot C_2^{j+1} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (3.25)$$

mit

$$a_1 = \left(\frac{2 \cdot D_1}{\Delta x_1} + v_1 \right)$$

$$b_1 = - \left(\frac{2 \cdot D_1}{\Delta x_1} + \frac{2 \cdot D_2}{\Delta x_1 + \Delta x_2} + \frac{v_2}{2} \right)$$

$$c_1 = \left(\frac{2 \cdot D_2}{\Delta x_1 + \Delta x_2} - \frac{v_2}{2} \right).$$

Randbedingung am Säulenauslauf

Die Umsetzung der Randbedingung am Säulenende (freier Abfluß der Lösung aus der Säule) ist nicht so einfach zu erfüllen. Bei der Anwendung der analytischen Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung wird verlangt, daß die Konzentration C_1 im Unendlichen immer den Wert Null annimmt (Abschnitt 3.1). Bei der Modellierung des Stofftransports mit Hilfe eines numerischen Verfahrens hat das Speicherfeld, in dem die Konzentrationswerte abgelegt werden müssen, aber immer eine endliche Länge. Zur numerischen Bearbeitung dieses Problems gibt es mehrere alternative Möglichkeiten.

Die einfachste Möglichkeit ist zunächst die Wahl eines ausreichend großen Speicherfeldes. Das Speicherfeld sollte dabei so groß gewählt werden, daß der transportierte Stoff im Laufe der Simulation nicht bis zum Ende dieser im Computer modellierten Säule vordringt. In diesem Fall kann die Konzentration im letzten Elementarvolumen als fester Wert mit $C_{n+1} = 0$ angenommen werden. Dieses Vorgehen erfordert von vornherein die Bereitstellung eines sehr großen Speicherfeldes. In jedem Zeitschritt müssen zudem die Konzentrationen für alle REV dieses Speicherfeldes berechnet werden. Damit erfüllt diese Randbedingung nicht die Anforderungen, die an ein numerisches Verfahren gestellt werden (geringer Speicherbedarf, kurze Rechenzeiten). Bild 3.4 zeigt den Fehler, der durch die Wahl eines zu kleinen Speicherfeldes entstehen kann.

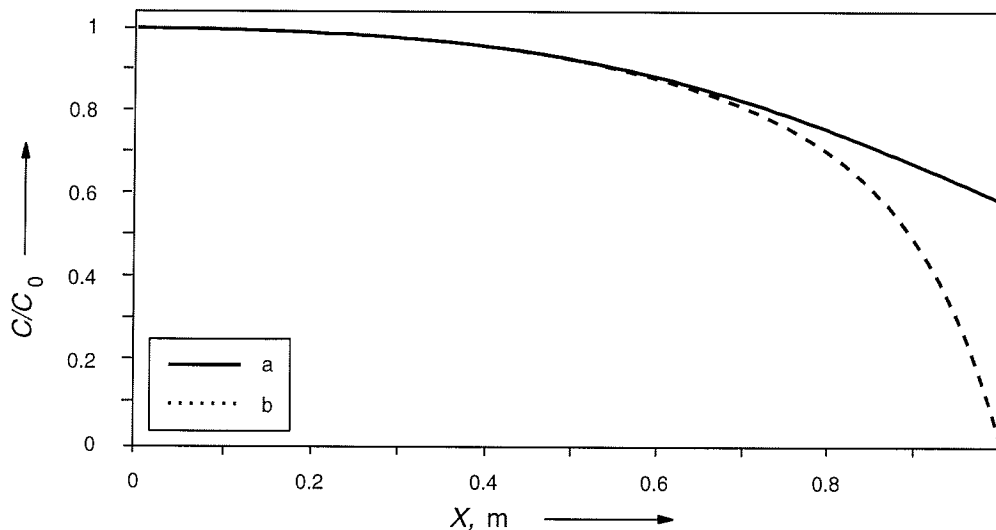


Bild 3.4

Auswirkungen eines zu kleinen Speicherfeldes auf die numerische Lösung. Die Konzentration im Elementarvolumen REV_{n+1} wurde zu Null gesetzt. Analytische (Kurve a) und numerische (Kurve b) Lösung stimmen ab $X = 0.5$ m nicht mehr überein. Berechnet wurden die Kurven mit dem hier nicht weiter dokumentierten Demo-Programm *EXPLIZIT*.

Flühler und Jury (1983) wählten alternativ in ihrem Modell *DISPER* für die Randbedingung am Säulenauslauf eine Neumann-Randbedingung. Mit Hilfe dieser Randbedingung kann der Fluß über den Rand Γ durch eine geeignete Funktion $g(t)$ beschrieben werden.

Ein leicht zu programmierender Spezialfall ist die Modellierung eines undurchlässigen Randes. Hier gilt

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \vec{n}} \right|_{\Gamma} = 0. \quad (3.26)$$

Durch Einführung eines Hilfselementarvolumens REV_{n+2} außerhalb des Modellgebietes läßt sich diese Randbedingung durch den folgenden Zusammenhang ausdrücken

$$\left. \frac{\partial C_{n+1}}{\partial x} \right|_{n+1} = \frac{C_{n+2} - C_n}{2\Delta x} + E(\Delta x)^2 = 0. \quad (3.27)$$

Durch Multiplizieren mit $2\Delta x$ und unter Vernachlässigung des Fehlerterms $E(\Delta x)^2$ folgt daraus

$$C_{n+2} - C_n = 0. \quad (3.28)$$

Im Crank-Nicolson-Schema erhält man für die Variablen r , \tilde{a} und \tilde{b} der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (3.16) sowie für den Eintrag $C_{n+2}(t)$

$$r = -1 \quad (3.29)$$

$$\tilde{a} = 0 \quad (3.30)$$

$$\tilde{b} = 1 \quad (3.31)$$

$$C_{n+2}(t) = 0. \quad (3.32)$$

Man beachte hierbei, daß es sich bei der $n+2$ -ten Gleichung um eine durch die Verwendung der hier vorgestellten Randbedingung zusätzlich aufgenommene Hilfsgleichung handelt.

Vergleiche mit analytisch berechneten Durchgangskurven zeigen, daß das Konzept des undurchlässigen Randes zu erheblich höheren Konzentrationen am Säulenauslauf führt (Bild 3.5). Für das Modell *CoTAM* wurde daher die Transmissionsrandbedingung implementiert (Shamir und Harleman, 1967). Hier wird angenommen, daß sich am Ende der Säule der Konzentrationsgradient zwischen den $REV(n)$ und $(n+1)$ nach „außen“ fortsetzt. Das heißt

$$\frac{C_n - C_{n+1}}{\Delta x} = \frac{C_{n+1} - C_{n+2}}{\Delta x} + E(\Delta x). \quad (3.33)$$

Daraus folgt unter Vernachlässigung des Fehlerterms $E(\Delta x)$ für die unbekannte Variable C_{n+2} in der zusätzlich aufgenommenen Hilfsgleichung

$$C_{n+2}^{j+1} = 2C_{n+1}^{j+1} - C_n^{j+1}. \quad (3.34)$$

Für das Crank-Nicolson-Schema ergeben sich die Variablen r , \tilde{a} und \tilde{b} der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (3.16) sowie der Eintrag $C_{n+2}(t)$ zu

$$r = 1 \quad (3.35)$$

$$\tilde{a} = -2 \quad (3.36)$$

$$\tilde{b} = 1 \quad (3.37)$$

$$C_{n+2}(t) = 0. \quad (3.38)$$

Mit dieser Form der Randbedingung läßt sich bei großen Abstandsgeschwindigkeiten ($v_a \geq 0.1$ m/d) die beste Übereinstimmung mit der analytischen Lösung des Problems feststellen (Bild 3.5).

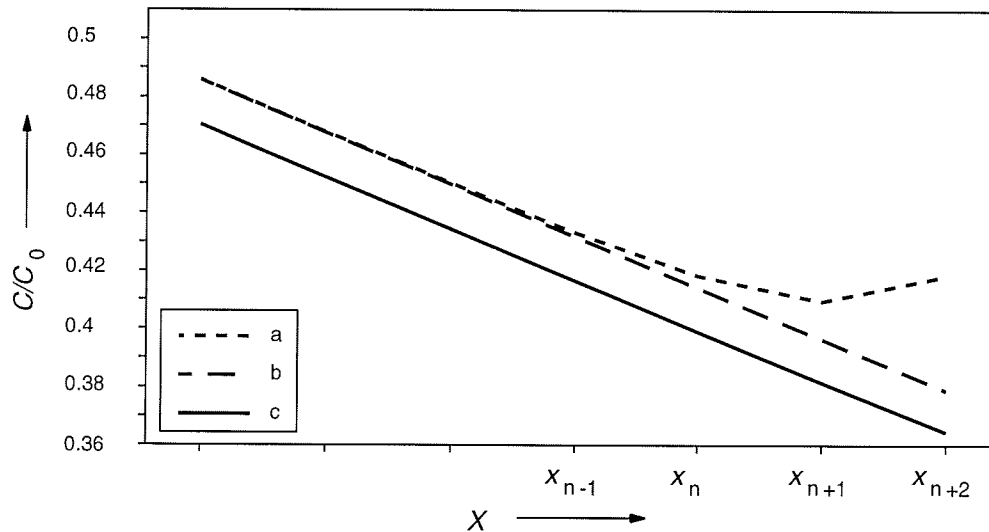


Bild 3.5

Vergleich der Kurvenverläufe zwischen den numerisch berechneten Lösungen am Rand bei Wahl der Randbedingung (3.27) (Kurve a) bzw. der Randbedingung (3.34) (Kurve b) im Vergleich zur analytisch berechneten Lösung (Kurve c).

Bei kleineren Abstandsgeschwindigkeiten bewirkt die vereinfachende Annahme des konstanten dispersiven Flusses über den Rand hinaus (Transmissionsrandbedingung), daß der dispersive Abfluß gleich dem Zufluß ist. Die Folge ist, daß die Konzentration am Säulenauslauf während der Simulation nur durch advective Einflüsse variiert. Sie ist daher für die Modellierung rein diffusiv gesteuerter Prozesse, wie sie in marinen Sedimenten zu betrachten sind, ungeeignet. In diesem Fall muß also auf die Modellierung eines undurchlässigen Randes zurückgegriffen werden.

3.3 Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme mit tridiagonalen Koeffizientenmatrizen

Für die Lösung linearer Gleichungssysteme der Gestalt $A \cdot x = b$ mit tridiagonal besetzten Koeffizientenmatrizen A eignen sich im allgemeinen spezielle Abwandlungen des Gauss-Jordan-Verfahrens (z. B. Schwarz, 1986; Engeln-Müllges, 1988). Für das Modell *DISPER* benutzten Flühler und Jury (1983) einen ebenfalls direkten Lösungsalgorithmus der bei Pinder und Cray (1977) als Thomas-Algorithmus bezeichnet wird und in einer sehr speicherplatzsparenden Variante bei Press et al. (1992) angegeben ist. Dieser Algorithmus erlaubt auf einfache Art und Weise die Einbindung der Hilfsgleichungen für die Randbedingung am Säulenauslauf.

Bevor der Thomas-Algorithmus hergeleitet wird, sei zunächst für die tridiagonale Koeffizientenmatrix eine speicherplatzsparende Notation eingeführt. Bei der hier betrachteten tridiagonalen Matrix reicht es aus, die einzelnen Diagonalen in einer $(n + 2 \times 3)$ -Matrix abzulegen. Nach Schwarz (1986) ergibt aus der im Modell *CoTAM* erzeugten $(n + 2 \times n + 2)$ -Matrix

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & \cdots & & & \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & \cdots & & & \\ & & & \cdots & a_{n+1,n} & a_{n+1,n+1} & a_{n+1,n+2} \\ & & & \cdots & r & \tilde{a} & \tilde{b} \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

die komprimierte $(n + 2 \times 3)$ -Matrix

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} 0 & g_{1,2} & g_{1,3} \\ g_{2,1} & g_{2,2} & g_{2,3} \\ & \vdots & \\ g_{n+1,1} & g_{n+1,2} & g_{n+1,3} \\ \tilde{a} & \tilde{b} & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.40)$$

In dieser Matrix stehen in der mittleren Spalte die Einträge der Hauptdiagonalen aus der Ursprungsmatrix. Entsprechend enthält die erste (bzw. die letzte) Spalte der Matrix \mathbf{G} die Einträge der linken (bzw. der rechten) Nebendiagonalen der Matrix \mathbf{A} . Der Eintrag r in der Ursprungsmatrix ist in den Algorithmus direkt integriert.

Durch Einführung dieses Speichermodells kann der Speicherplatzverbrauch gegenüber einer Speicherung der vollständigen Matrix, wie sie z. B. von Flühler und Jury (1983) in ihrem Modell *DISPER* implementiert wurde, von $(n + 2)^2$ auf $3 \cdot (n + 2)$ Speicherplätze reduziert werden.

Die Herleitung des Thomas-Algorithmus für die Lösung tridiagonaler linearer Gleichungssysteme basiert auf dem zeilenweisen Umstellen des LGSs nach der jeweiligen Unbekannten x_i .

Aus

$$\begin{aligned} g_{1,2} \cdot x_1 &+ g_{1,3} \cdot x_2 & &= b_1 \\ g_{2,1} \cdot x_1 &+ g_{2,2} \cdot x_2 &+ g_{2,3} \cdot x_3 &= b_2 \\ & & &\vdots \\ g_{i,1} \cdot x_{i-1} &+ g_{i,2} \cdot x_i &+ g_{i,3} \cdot x_{i+1} &= b_i \\ & & &\vdots \\ r \cdot x_n &+ \tilde{a} \cdot x_{n+1} &+ \tilde{b} \cdot x_{n+2} &= b_{n+2} \end{aligned} \quad (3.41)$$

folgt durch Umstellen und Einführung zweier Hilfsvektoren \mathbf{H} und \mathbf{E}

$$\left. \begin{aligned}
 x_1 &= \frac{b_1}{g_{1,2}} - \frac{g_{1,3}}{g_{1,2}} \cdot x_2 \stackrel{\text{def}}{=} h_1 + e_1 \cdot x_2 \\
 &\quad \text{mit } h_1 = \frac{b_1}{g_{1,2}} \text{ und } e_1 = -\frac{g_{1,3}}{g_{1,2}} \\
 x_2 &= \frac{b_2 - h_1 \cdot g_{2,1} - g_{2,3} \cdot x_3}{g_{2,2} + e_1 \cdot g_{2,1}} \stackrel{\text{def}}{=} h_2 + e_2 \cdot x_3 \\
 &\quad \text{mit } h_2 = \frac{b_2 - h_1 \cdot g_{2,1}}{g_{2,2} + e_1 \cdot g_{2,1}} \text{ und } e_2 = -\frac{g_{2,3}}{g_{2,2} + e_1 \cdot g_{2,1}} \\
 &\quad \vdots \\
 x_i &= \frac{b_i - h_{i-1} \cdot g_{i,1} - g_{i,3} \cdot x_{i+1}}{g_{i,2} + e_{i-1} \cdot g_{i,1}} \stackrel{\text{def}}{=} h_i + e_i \cdot x_{i+1} \\
 &\quad \text{mit } h_i = \frac{b_i - h_{i-1} \cdot g_{i,1}}{g_{i,2} + e_{i-1} \cdot g_{i,1}} \text{ und } e_i = -\frac{g_{i,3}}{g_{i,2} + e_{i-1} \cdot g_{i,1}} \\
 &\quad \vdots \\
 x_{n+2} &= \frac{b_{n+2} - r \cdot (h_n + e_n \cdot h_{n+1}) - \tilde{a} \cdot h_{n+1}}{r \cdot e_n \cdot e_{n+1} + \tilde{a} \cdot e_{n+1} + \tilde{b}}.
 \end{aligned} \right\} \quad (3.42)$$

Werden in Gleichung (3.43) für r , \tilde{a} und \tilde{b} die im Abschnitt 3.2.3 hergeleiteten Einträge benutzt, so ergibt sich bei Wahl der ersten Randbedingung (undurchlässiger Rand) für x_{n+2} die bei Flüßler und Jury (1983) angegebene Lösung

$$x_{n+2} = \frac{b_{n+2} + h_n + e_n \cdot h_{n+1}}{1 - e_n \cdot e_{n+1}} \quad (3.44)$$

bzw. bei Wahl der Transmissionsrandbedingung

$$x_{n+2} = \frac{b_{n+2} + h_{n+1} \cdot (2 - e_n) - h_n}{1 - e_{n+1} \cdot (2 - e_n)}. \quad (3.45)$$

Durch Rückwärtseinsetzen der berechneten Lösungen in \mathbf{H} und \mathbf{E} kann das lineare Gleichungssystem abschließend gelöst werden.

3.4 Newton-Raphson-Verfahren

Zur Lösung von nichtlinearen Gleichungen bzw. nichtlinearen Gleichungssystemen kann das Newton-Raphson-Verfahren benutzt werden. Die Gleichung, bzw. das Gleichungssystem, ist für die Anwendungen dieses numerischen Verfahrens zunächst als Nullstellenproblem zu formulieren. Nach Stoer (1989) ergibt sich dann folgende Aufgabenstellung:

$$\text{Zu lösen } \mathbf{F}(\mathbf{X}) = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.46)$$

Der Vektor \mathbf{F} faßt dabei alle von x_i abhängigen Funktionsgleichungen des Gleichungssystems zusammen.

Gelöst wird das so formulierte Nullstellenproblem beim Newton-Raphson-Verfahren (häufig auch nur Newton-Verfahren genannt) iterativ. Bei iterativen Verfahren, die wie das

vorgestellte Newton-Raphson-Verfahren in einer sogenannten Fixpunkt-Notation darstellbar sind, wird zunächst immer eine mögliche (geschätzte) Lösung angegeben. Auf diese Näherungslösung wird dann eine Verfahrensfunktion Φ angewendet. Das durch Anwendung dieser Funktion gefundene Ergebnis wird als neue (bessere) Näherungslösung des Problems interpretiert. Auf diese Lösung kann dann wiederum die Verfahrensfunktion Φ angewendet werden. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. Häufig wird dabei die Summe der Abweichungsquadrate zwischen den Lösungen zweier aufeinander folgender Iterationsstufen als Maß für die Güte der Lösung genommen (z. B. $\sum_{i=1}^n ({}^{(q)}x_i - {}^{(q+1)}x_i)^2 < \epsilon$; $\epsilon > 0$; (q) : q . Iterationsstufe).

Beim Newton-Raphson-Verfahren erhält man als Verfahrensfunktion Φ

$$\Phi({}^{(q)}\mathbf{X}) = {}^{(q+1)}\mathbf{X} = {}^{(q)}\mathbf{X} - \mathbf{DF}^{-1}({}^{(q)}\mathbf{X}) \cdot \mathbf{F}({}^{(q)}\mathbf{X}) \quad (3.47)$$

mit

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}; \quad \mathbf{F}(\mathbf{X}) = \begin{bmatrix} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{bmatrix}; \quad \mathbf{DF}(\mathbf{X}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}$$

Bei der Umsetzung des Newton-Raphson-Verfahrens in einen von einem Computer ausführbaren Algorithmus stößt man bei der Berechnung der in jedem Iterationsschritt neu zu bildenden Invertierten der Funktionalmatrix \mathbf{DF} auf erhebliche numerische Probleme. Für praktische Anwendungen dieses Verfahrens wird daher zunächst die Gleichung (3.47) umgestellt

$${}^{(q)}\mathbf{X} - {}^{(q+1)}\mathbf{X} = \Delta\mathbf{X} = \mathbf{DF}^{-1}({}^{(q)}\mathbf{X}) \cdot \mathbf{F}({}^{(q)}\mathbf{X}). \quad (3.48)$$

Durch beidseitiges Multiplizieren der Funktionalmatrix ergibt sich daraus

$$\mathbf{DF}({}^{(q)}\mathbf{X}) \cdot \Delta\mathbf{X} = \mathbf{F}({}^{(q)}\mathbf{X}). \quad (3.49)$$

Das Problem der Bildung einer invertierten Funktionalmatrix und einer anschließenden Matrixmultiplikation ist damit reduziert auf das Lösen eines linearen Gleichungssystems. Das Lösen eines solchen Gleichungssystems gehört zu den Standardproblemen der numerischen Mathematik. Für kleine Systeme mit bis zu einigen hundert Gleichungen ist das Gauss-Jordan-Verfahren anwendbar. Bei größeren Systemen werden dagegen iterative Verfahren wie z. B. das SOR-Verfahren eingesetzt (z. B. Young, 1971; Stoer und Bulirsch, 1978). Bei tridiagonalen Koeffizientenmatrizen läßt sich darüberhinaus der im Abschnitt 3.3 vorgestellte Thomas-Algorithmus anwenden.

Ein Algorithmus zum Lösen eines nichtlinearen $(n \times n)$ -Gleichungssystems, das als Nullstellenproblem formuliert ist, läßt sich nunmehr wie folgt angeben:

1. Schätzen einer Lösung ${}^{(0)}x_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$),
2. Lösen des linearen Gleichungssystems $\mathbf{DF}(\mathbf{X}) \cdot \Delta\mathbf{X} = \mathbf{F}(\mathbf{X})$,

3. ${}^{(q+1)}x_i = {}^{(q)}x_i - \Delta x_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$),
4. Testen, ob Abbruchkriterium erfüllt ist. Ist dies nicht der Fall, dann ${}^{(q)}x_i = {}^{(q+1)}x_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) und Sprung zum Punkt 2.

Ein wesentliches Problem bei der Anwendung des Newton-Raphson-Verfahrens ist das Schätzen der ersten Lösung ${}^{(0)}x_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Diese „Startlösung“ muß die Lösung des Gleichungssystems schon relativ genau treffen. Liegt die Startlösung innerhalb des Einzugsgebietes des Verfahrens, so konvergiert das Verfahren sehr schnell gegen die gesuchte Lösung. Bei praktischen Anwendungen werden dabei selten mehr als 20 Iterationen benötigt. Liegt die angegebene Startlösung außerhalb des Einzugsgebietes, so konvergiert das Verfahren nicht gegen die Lösung. Für diesen Fall ist daher das Erreichen einer maximalen Anzahl von Iterationen als Abbruchkriterium in einem Programm zu implementieren. Besitzt das zu lösende Gleichungssystem mehrere Nullstellen, so kann das Newton-Raphson-Verfahren bei unterschiedlicher Wahl der Startlösung gegen unterschiedliche Nullstellen konvergieren.

Ein weiteres Problem ist die Bestimmung der Funktionalmatrix \mathbf{DF} . Für die Bildung dieser Matrix müssen alle Funktionen f_i ($i = 1, 2, \dots, n$) jeweils nach jeder Unbekannten x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) partiell abgeleitet werden. Bei kleinen Systemen ($n < 20$) kann diese Aufgabe vom Programmierer noch explizit vorgenommen werden. Bei größeren Systemen wird man diese Aufgabe jedoch speziellen Algorithmen überlassen (Engeln-Müllges, 1988).

4 Algorithmen im Modell *CoTAM*

In diesem Kapitel werden die im vorausgegangenen Kapitel entwickelten Ansätze und numerischen Verfahren zum Modell *CoTAM* zusammengefügt. Die Beschreibung der Algorithmen erfolgt dabei zunächst rein verbal.

Im ersten Abschnitt wird der Hauptalgorithmus des Modells entwickelt. Dieser ist eine direkte Umsetzung der von Flühler und Jury (1983) ausgeführten Theorie zu ihrem Modell *DISPER*. Er beschreibt die Lösung der Transportgleichung unter Berücksichtigung kinetisch gesteuerter Sorptionsprozesse. Auf die Unterschiede zwischen beiden Modellen wird jeweils besonders hingewiesen.

Die weiteren Abschnitte stellen selbstentwickelte Algorithmen für die Behandlung von Redoxprozessen und die Kopplung des Modells *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) mit dem Programm *CoTAM* vor.

Der letzte Abschnitt dieses Kapitels beschreibt den Gesamtalgorithmus des Programms *CoTAM* abschließend in Form eines Struktogramms.

4.1 Algorithmus des Transportmodells

Im Abschnitt 3.2 wurde ausführlich auf das im Modell *CoTAM* zum Einsatz kommende Verfahren der finiten Differenzen eingegangen. Bearbeitet wurde die rein hydrodynamische Transportgleichung (2.40) mit $R_d = 1$. Ein Differenzenschema für die Approximation des Sorptionsterms wird jetzt vorgestellt. Flühler und Jury (1983) stellten die Ableitung der sorbierten Stoffmenge nach der Zeit ($\partial S/\partial t$) durch eine arithmetische Mittelung der rechten Seite der zweiten Gleichung im System (2.41) bezüglich der Zeit dar. Sie erhielten aus

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \sum_{k=1}^{k_{\max}} r_k \cdot \left(\frac{q_b}{n_e} \cdot I_k(C) - S_k \right) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (4.1)$$

die Approximation

$$\frac{\Delta S_i}{\Delta t} = \sum_{k=1}^{k_{\max}} r_k \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot (f_{i,k}^j - S_{i,k}^j) + \frac{1}{2} \cdot (f_{i,k}^{j+1} - S_{i,k}^{j+1}) \right) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (4.2)$$

mit $f_{i,k}^j = \frac{q_b}{n_e} \cdot I_k(C_i^j)$.

Durch Umformen läßt sich die Unbekannte $S_{i,k}^{j+1}$ eliminieren. Die Gleichung (4.2) wird dadurch in

$$\frac{\Delta S_i}{\Delta t} = \frac{\sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k \cdot (f_{i,k}^{j+1} + (f_{i,k}^j - 2S_{i,k}^j))}{\Delta t} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (4.3)$$

mit $\alpha_k = \frac{r_k \cdot \Delta t}{2 + r_k \cdot \Delta t}$ überführt.

Werden für die Diskretisierung des Transportgleichungssystems (2.41) die Crank-Nicolson-Diskretisierung (3.14) und die Diskretisierung des Sorptionsterms (Gleichung (4.3)) zusammengefügt, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} + \frac{\sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k \cdot (f_{i,k}^{j+1} + (f_{i,k}^j - 2S_{i,k}^j))}{\Delta t} = \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}^j - C_i^j}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i^j - C_{i+1}^j}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\ + \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}^{j+1} - C_i^{j+1}}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i^{j+1} - C_{i+1}^{j+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\ + \frac{1}{2} \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}^j + C_i^j}{2\Delta x_i} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i^j + C_{i+1}^j}{2\Delta x_i} \right) \\ + \frac{1}{2} \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}^{j+1} + C_i^{j+1}}{2\Delta x_i} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i^{j+1} + C_{i+1}^{j+1}}{2\Delta x_i} \right) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

für $i = 2, \dots, n + 1$. Im Gegensatz zu Flühler und Jury (1983) ist diese Differenzengleichung für inhomogene Modellgebiete formuliert. Sie wird für das Modell *CoTAM* an dieser Stelle aus programmiertechnischen Gründen mit Δt multipliziert. Auf diese Weise wird die Zeitdifferenz in den Zähler gebracht. Flühler und Jury stellten die für homogene Modellgebiete angegebene Differenzengleichung so um, daß die Zeitdifferenz weiter im Nenner bleibt.

Durch Umstellen läßt sich aus der entstandenen Differenzengleichung ein Nullstellenproblem für $i = 2, \dots, n + 1$ formulieren

$$G_i(C^{j+1}) = a_i \cdot C_{i-1}^{j+1} + b_i \cdot C_i^{j+1} + c_i \cdot C_{i+1}^{j+1} + \sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k \cdot f_{i,k}^{j+1} + W_i^j = 0 \quad (4.5)$$

mit $W_i^j = a_i \cdot C_{i-1}^j + (b_i - 2) \cdot C_i^j + c_i \cdot C_{i+1}^j + \sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k \cdot (f_{i,k}^j - 2S_{i,k}^j)$
 und (siehe Gleichung (3.15))

$$a_i = -\frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(\frac{D_i}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} + \frac{v_i}{4} \right)$$

$$b_i = \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(\frac{D_i}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} + \frac{D_{i+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \frac{v_i}{4} + \frac{v_{i+1}}{4} \right) + 1$$

$$c_i = -\frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(\frac{D_{i+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \frac{v_{i+1}}{4} \right).$$

Die Rand-Gleichungen $i = 1$ und $i = n + 2$ folgen aus den Randbedingungen. Für den Säuleneinlauf ergibt sich (Abschnitt 3.2.3)

$$G_1(\mathbf{C}^{j+1}) = b_1 \cdot C_1^{j+1} + c_1 \cdot C_2^{j+1} + W_1^j = 0 \quad (4.6)$$

mit $W_1^j = a_1 \cdot C_0$ und (siehe Gleichung (3.25))

$$a_1 = \left(\frac{2 \cdot D_1}{\Delta x_1} + v_1 \right)$$

$$b_1 = -\left(\frac{2 \cdot D_1}{\Delta x_1} + \frac{2 \cdot D_2}{\Delta x_1 + \Delta x_2} + \frac{v_2}{2} \right)$$

$$c_1 = \left(\frac{2 \cdot D_2}{\Delta x_1 + \Delta x_2} - \frac{v_2}{2} \right).$$

Für den Säulenauslauf lassen sich gemäß Abschnitt 3.2.3 zwei Gleichungen angeben. Flühler und Jury wählten die Modellierung eines undurchlässigen Randes

$$C_{n+2}^{j+1} - C_n^{j+1} = 0 \implies G_{n+2}(\mathbf{C}^{j+1}) = C_n^{j+1} - C_{n+2}^{j+1}. \quad (4.7)$$

Für das Modell *CoTAM* wurde zusätzlich die Transmissionsrandbedingung nach Shamir und Harleman (1967), (Abschnitt 3.2.3), implementiert. Hier gilt

$$C_n^{j+1} - 2C_{n+1}^{j+1} + C_{n+2}^{j+1} = 0 \implies G_{n+2}(\mathbf{C}^{j+1}) = C_{n-1}^{j+1} - 2C_{n+1}^{j+1} + C_{n+2}^{j+1}. \quad (4.8)$$

Insgesamt erhält man nun ein Nullstellenproblem, das sich durch

$$\mathbf{G}(\mathbf{C}^{j+1}) = 0 \quad (4.9)$$

beschreiben läßt. Dieses Nullstellenproblem wird durch den Einsatz des Newton-Raphson-Verfahrens iterativ gelöst (Flühler und Jury, 1983)

$$\mathbf{G}^{(q)}(\mathbf{C}^{j+1}) = \mathbf{DG}^{(q)}(\mathbf{C}^{j+1}) \cdot \Delta \mathbf{C} \quad (4.10)$$

mit $\Delta \mathbf{C} = {}^{(q)}C_i^{j+1} - {}^{(q+1)}C_i^{j+1}$ für $i = 1, \dots, n + 2$.

Die für das Newton-Raphson-Verfahren benötigte Funktionalmatrix \mathbf{DG} muß in jedem Iterationsschritt neu aufgebaut werden. Während die beiden Nebendiagonalen dieser tri-diagonalen Matrix durch die Koeffizienten c_1 , a_{n+2} , a_i und c_i ($i = 2, \dots, n + 1$) konstant besetzt sind, muß die Hauptdiagonale jeweils durch Berechnen der partiellen Ableitungen der Isothermenfunktion nach C_i^{j+1} neu gebildet werden. Allgemein ergeben sich – bei

Verwendung der im Abschnitt 3.3 eingeführten speicherplatzsparenden Notation für die Funktionalmatrix \mathbf{DG} – die Einträge $dg_{i,2}$ zu

$$dg_{1,2} = b_1 \quad (4.11)$$

$$dg_{i,2} = b_i + \sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k \cdot \frac{\partial f_{i,k}^{j+1}}{\partial C_i^{j+1}} \quad \text{für } i = 2, \dots, n+1. \quad (4.12)$$

Für die verschiedenen im Modell *CoTAM* benutzten Isothermenfunktionen (Henry, Freundlich und Langmuir) folgen daraus unterschiedliche Einträge auf der Hauptdiagonalen der Funktionalmatrix.

$$\text{Henry-Isotherme} \quad dg_{i,2} = b_i + \alpha \cdot \frac{Q_b}{n_e} \cdot K_d \quad (4.13)$$

$$\text{Freundlich-Isotherme} \quad dg_{i,2} = b_i + \alpha \cdot \frac{Q_b}{n_e} \cdot \frac{1}{n} \cdot K \cdot C_i^{1/n-1} \quad (4.14)$$

$$\text{Langmuir-Isotherme} \quad dg_{i,2} = b_i + \frac{Q_b}{n_e} \cdot \sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k \cdot \frac{P_{2k-1} \cdot P_{2k}}{(P_{2k} + C_i^{j+1})^2}. \quad (4.15)$$

Der Wert $dg_{n+2,2}$ wird durch den gewählten Randbedingungstyp bestimmt und ist bereits im Algorithmus für die Lösung des Gleichungssystems (4.10) enthalten (Abschnitt 3.3).

Nach der Lösung des Nullstellenproblems muß, bevor die Berechnung der Konzentration im nächsten Zeitschritt erfolgen kann, die jetzt aktuell sorbierte Stoffmenge berechnet werden. Diese folgt unmittelbar aus der Gleichung (4.3). Durch Umstellen dieser Gleichung ergibt sich

$$S_i^{j+1} = S_i^j + \sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k \cdot \left(f_{i,k}^{j+1} + (f_{i,k}^j - 2S_{i,k}^j) \right) \quad (4.16)$$

für $i = 2, \dots, n+1$.

Zusammenfassend kann der so formulierte Algorithmus des Transportteils des Modells *CoTAM* (bzw. des Modells *DISPER*) in Form eines Struktogramms dargestellt werden (Bild 4.1).

CoTAM berechnet wie das Modell *DISPER* von Flühler und Jury (1983) vor der eigentlichen numerischen Lösung des Transportproblems zunächst eine analytische Lösung zum Zeitpunkt $t_{\text{analy}} \leq \Delta t$. Die dadurch verursachte Vorbelegung der Konzentrationsvektoren ermöglicht die Erfüllung der Massenbilanzbedingung für den ersten Zeitschritt (Flühler und Jury, 1983).

Durch die Schleife *für alle zu transportierenden Stoffe* wird ausgedrückt, daß der Transportalgorithmus für mehrere Stoffe nacheinander aufgerufen wird. Der Algorithmus geht an dieser Stelle davon aus, daß diese Stoffe sich geochemisch gegenseitig nicht beeinflussen.

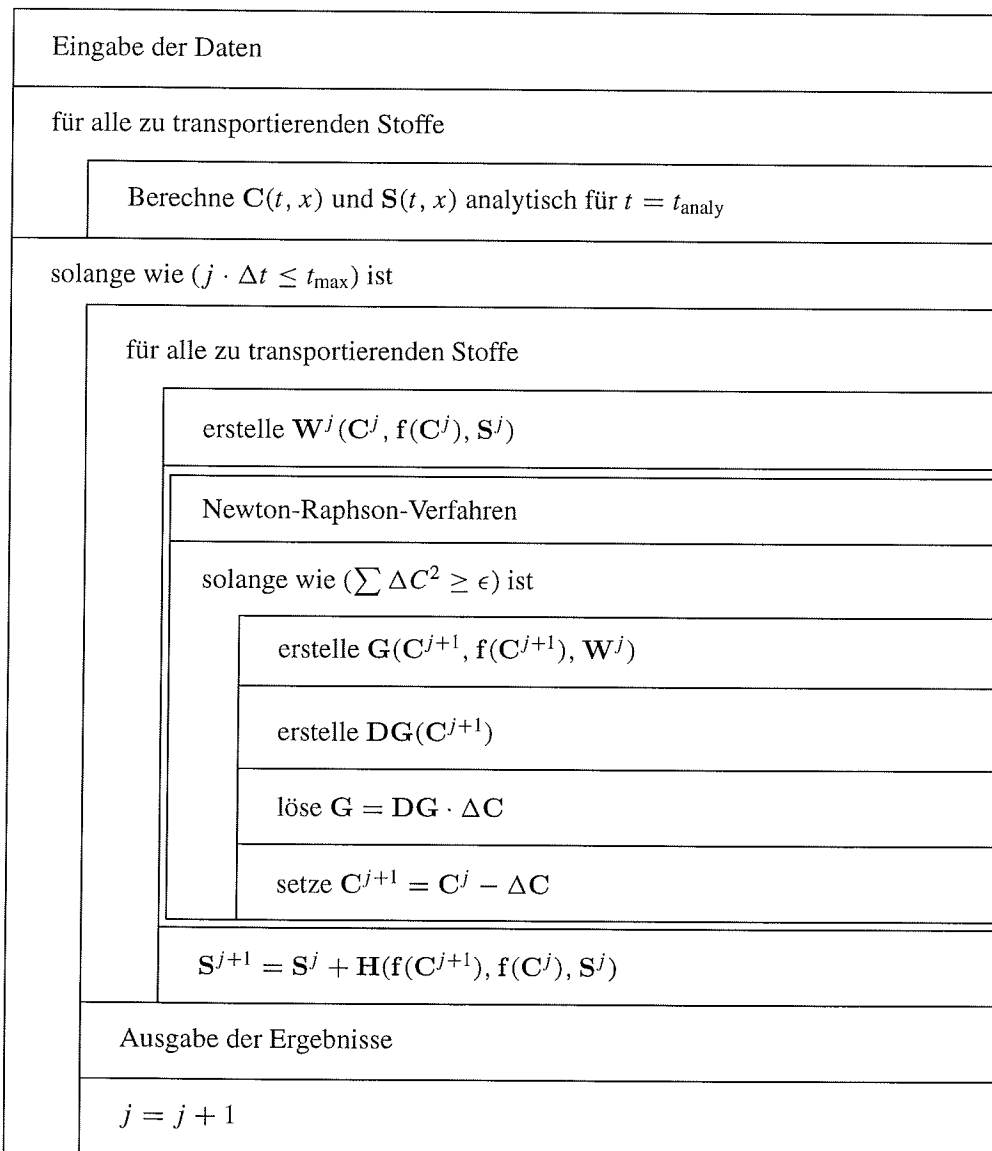


Bild 4.1
Hauptalgorithmus des Modells *CoTAM*

4.2 Algorithmische Kopplung geochemischer Modelle mit dem Modell *CoTAM*

Die Einbindung geochemischer Reaktionen in ein Transportmodell kann über die Kopplung des hydrodynamischen Transportteils mit einem geeigneten Modell zur Berechnung geochemischer Prozesse erfolgen (Schulz und Reardon, 1983; Dahmke et al., 1991).

Bei diesen Modellen wird in jedem Zeitschritt zunächst nur die auf hydrodynamischen Prozessen beruhende Konzentrationsverteilung einzelner Stoffe berechnet. Dabei wird in diesem Modellteil angenommen, daß die Stoffe untereinander nicht reagieren. Anschließend dienen die berechneten Stoff-Konzentrationen als Eingabekonzentrationen für ein geochemisches Modell. Die mit diesem Modell modifizierten Konzentrationen werden an das Transportmodell zurückgegeben und der Zeitschritt beendet.

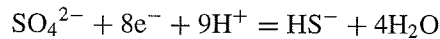
Das Modell *CoTAM* ruft nacheinander zwei Modelle zur Modellierung geochemischer Reaktionen auf. Da eine Berechnung von Redox-Reaktionen mit *PHREEQE* nur sehr eingeschränkt möglich ist – z. B. kann die Kinetik dieser Reaktionen nicht berücksichtigt werden – wurde im Rahmen dieser Arbeit das Modell *REDOX* entwickelt. Es berechnet zunächst alle wesentlichen Redox-Reaktionen im Sediment bzw. in einem Grundwasserleiter oder in der ungesättigten Bodenzone. Der Algorithmus des Modells *REDOX* wird im Abschnitt 4.2.1 dargestellt. Anschließend werden die Konzentrationen der einzelnen Stoffe dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) übergeben. Dieses Modell berechnet auf der Grundlage eines separaten Datensatzes – der die geochemischen Randbedingungen bestimmt – und der Eingabekonzentrationen aus dem Transportmodell eine Speziesverteilung und die Sättigungszustände diverser Minerale. Aufgrund der Sättigungszustände können anschließend Lösungs- oder Fällungsreaktionen modelliert werden. Diese Reaktionen führen dann zur Veränderung der Lösungsinhalte, die dann wiederum an das Transportmodell zurückgegeben werden.

4.2.1 Algorithmus des Modells *REDOX*

Für die Umsetzung der im Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Reduktions-Halbreaktionen in einen Computeralgorithmus müssen für alle Gleichungen dieses Systems algebraische Gleichungen der Form

$$C(z, t + \Delta t) = C(z, t) + \Delta t \cdot \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

aufgestellt werden (siehe Gleichung (2.48)). Die Umsatzraten in dieser Gleichung müssen nur jeweils für die betrachtete Gesamtreaktion angegeben werden. Für die Reaktion



(vgl. Gleichung (2.57) in Abschnitt 2.1.4) läßt sich zum Beispiel das folgende System algebraischer Gleichungen aufstellen:

$$C^{j+1}(\text{SO}_4^{2-}) = C^j(\text{SO}_4^{2-}) + \Delta t \cdot u_9 \quad (4.17)$$

$$C^{j+1}(\text{e}^-) = C^j(\text{e}^-) + 8 \cdot \Delta t \cdot u_9 \quad (4.18)$$

$$C^{j+1}(\text{H}^+) = C^j(\text{H}^+) + 9 \cdot \Delta t \cdot u_9 \quad (4.19)$$

$$C^{j+1}(\text{HS}^-) = C^j(\text{HS}^-) - \Delta t \cdot u_9 \quad (4.20)$$

Der Index j bezeichnet die Zeitstufe; (\cdot) bezeichnet die Konzentration der Spezies in Lösung. Die Bildung von Wasser (H_2O) kann vernachlässigt werden, da sie für die Modellierung nicht von Interesse ist.

Unter der Annahme, daß die Festphasen in einem ausreichenden Maße zur Verfügung stehen und daher nicht weiter berücksichtigt werden müssen, kann nun das folgende System gekoppelter Gleichungen aufgestellt werden

$$(\text{O}_2)^{j+1} = (\text{O}_2)^j + \Delta t \cdot u_1 \quad (4.21)$$

$$(\text{NO}_2^-)^{j+1} = (\text{NO}_2^-)^j + \Delta t \cdot (-u_2 + u_5 + u_6) \quad (4.22)$$

$$(\text{NH}_4^+)^{j+1} = (\text{NH}_4^+)^j + \Delta t \cdot (-u_4 - u_6) \quad (4.23)$$

$$(\text{Mn}^{2+})^{j+1} = (\text{Mn}^{2+})^j + \Delta t \cdot (-u_7) \quad (4.24)$$

$$(\text{Fe}^{2+})^{j+1} = (\text{Fe}^{2+})^j + \Delta t \cdot (-u_8) \quad (4.25)$$

$$(\text{SO}_4^{2-})^{j+1} = (\text{SO}_4^{2-})^j + \Delta t \cdot u_9 \quad (4.26)$$

$$(\text{HS}^-)^{j+1} = (\text{HS}^-)^j + \Delta t \cdot (-u_9) \quad (4.27)$$

$$(\text{CH}_4)^{j+1} = (\text{CH}_4)^j + \Delta t \cdot (-u_{10}) \quad (4.28)$$

$$(\text{NO}_3^-)^{j+1} = (\text{NO}_3^-)^j + \Delta t \cdot (u_2 + u_3 + u_4 + u_{\text{CN}}) \quad (4.29)$$

$$(\text{HCO}_3^-)^{j+1} = (\text{HCO}_3^-)^j + \Delta t \cdot (u_{10} + u_{\text{CN}} \cdot \text{C/N}) \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} (\text{H}^+)^{j+1} = (\text{H}^+)^j &+ \Delta t \cdot (4u_1 + 2u_2 + 6u_3 + 10u_4 + 4u_5 \\ &+ 8u_6 + 4u_7 + 3u_8 + 9u_9 + 9u_{10} \\ &+ u_{\text{CN}}(5\text{C/N} + 9)). \end{aligned} \quad (4.31)$$

Um zu gewährleisten, daß die Elektronenbilanz immer erfüllt ist, muß die Umsatzrate u_{CN} wie folgt berechnet werden

$$u_{\text{CN}} = -\frac{4u_1 + 2u_2 + 5u_3 + 8u_4 + 3u_5 + 6u_6 + 2u_7 + u_8 + 8u_9 + 8u_{10}}{4\text{C/N} + 8}. \quad (4.32)$$

Das oben beschriebene System gekoppelter Gleichungen ist nun in der Lage, die Auswirkung verschiedener Redox-Reaktionen auf die wäßrige Lösung zu modellieren. Dabei bestimmen die Umsatzraten u_1 bis u_{10} sowie die Konstante u_{CN} , wieviel von dem jeweiligen Stoff in einem Zeitschritt abgebaut bzw. gebildet wird. Dabei ist zu beachten, daß maximal nur soviel abgebaut wird, wie von dem zugehörigen Stoff vorhanden ist. Für die Erfüllung dieser Bedingung muß entweder das betrachtete Zeitintervall verkleinert werden oder die Umsatzraten müssen in jedem Zeitschritt den zur Verfügung stehenden Konzentrationen der Stoffe angepaßt werden. Da das Verkleinern des Zeitintervalls zu einer erheblichen Steigerung der Rechenzeit führen würde bzw. bei Reaktionskinetiken 0. Ordnung in der Regel nicht anwendbar ist, werden im Modell *REDOX* die an der jeweiligen Reaktion beteiligten Umsatzraten solange verkleinert, bis die bei der Reaktion verringerte Konzentration minimal den Wert 0 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) erhält.

Der dafür entwickelte Algorithmus wird nach Berechnung der Transportgleichung (Abschnitt 4.1) für jedes REV_i ($i = 1, \dots, n + 1$) durchgeführt. Um unnötige Berechnungen zu vermeiden, wird zunächst die Summe über alle in diesem Horizont wirkenden Umsatzraten gebildet. Erst wenn diese Summe ungleich Null ist, findet ein Umsatz in diesem Horizont statt, und die dann folgenden Berechnungen werden nötig.

Ist die Summe der Absolutbeträge der Umsatzraten im Horizont i größer Null, werden die eingelesenen Umsatzraten $u_{i,k}$ ($k = 1, \dots, MS$) an die Hilfsvariablen \hat{u}_k ($k = 1, \dots, MS$) übergeben. Im weiteren wird dann nur noch mit diesen Hilfsvariablen gearbeitet. Dadurch wird erreicht, daß im nächsten Zeitschritt wieder die eingelesenen Umsatzraten zur Verfügung stehen.

Anschließend wird für jeden Stoff berechnet, wie groß bzw. wie klein die Umsatzrate maximal (minimal) sein darf. Die hierfür eingeführte Hilfsvariable wird mit X_l ($l = 1, \dots, MS$) bezeichnet. Für X_l ergibt sich

$$X_l = -C_l / \Delta t . \quad (4.33)$$

Für jeden Stoff (C_l ($l = 1, \dots, MS$)), mit Ausnahme der Stoffe, für deren Berechnung die Variable u_{CN} benötigt wird, werden nun die zugehörigen Umsatzraten modifiziert. Dazu wird zunächst die Summe der beteiligten Umsatzraten, multipliziert mit den zugehörigen stöchiometrischen Faktoren (a), gebildet. Diese Summe wird dann durch die Hilfsvariable X_l dividiert. Die so berechnete Hilfsvariable Y_l ($l = 1, \dots, MS$) beschreibt den Zusammenhang zwischen der tatsächlich möglichen Umsatzrate X_l und den eingegebenen Umsatzraten u_k ($k = 1, \dots, MS$). Danach wird getestet, ob der Wert der Hilfsvariablen Y_l größer als 1 ist. Ist dies der Fall, so werden alle beteiligten Umsatzraten \hat{u}_k ($k = 1, \dots, MS$) durch Y_l dividiert.

Es entstehen dadurch modifizierte Umsatzraten \tilde{u}_k ($k = 1, \dots, MS$). Nach jeder Modifizierung werden die Umsatzraten \hat{u}_k ($k = 1, \dots, MS$) mit den entsprechenden Umsatzraten \tilde{u}_k überschrieben.

Durch die Abfrage „ist $Y_l > 1$ “ wird gewährleistet, daß die Absolutbeträge der eingegebenen Umsatzraten nur verkleinert nicht aber vergrößert werden. Da die Konzentrationen C_l ($l = 1, \dots, MS$) bei der Berechnung von X_l immer größer gleich Null sind, wird bei der Berechnung der modifizierten Umsatzraten \tilde{u}_k auch das Vorzeichen beibehalten.

Vor der Modifizierung der Umsatzraten, die an den Redox-Reaktionen von Nitrat, Hydrogencarbonat und H^+ beteiligt sind, muß zunächst die Umsatzrate u_{CN} vermöge der Gleichung (4.32) berechnet werden.

Nach dieser Neuberechnung der Variablen u_{CN} können nun für Nitrat, Hydrogencarbonat und H^+ die zugehörigen Y_l berechnet und anschließend die beteiligten Umsatzraten modifiziert werden.

Sind für alle Stoffe in einem Sedimenthorizont i ($i = 1, \dots, n+1$) die entsprechenden Umsatzraten \tilde{u}_k berechnet, so erfolgt abschließend eine Neuberechnung der Konzentrationen $C_{i,l}$ ($i = 1, \dots, n+1$; $l = 1, \dots, MS$) durch

$$C_{i,l} = C_{i,l} + \Delta t \cdot \sum_{k=1}^{MS} a_{l,k} \cdot \tilde{u}_k . \quad (4.34)$$

4.2.2 Kopplung von *CoTAM* und *PHREEQE*

Für die Berechnung beliebiger thermodynamischer Gleichgewichtsreaktionen wurde das Programm *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) eingesetzt. Dieses Programm ist ausreichend validiert und hat seine Leistungsfähigkeit bei der Berechnung unterschiedlichster geochemischer Fragestellungen unter Beweis gestellt (z. B. Kölling, 1990; Schulz und Kölling, 1992). Die Steuerung dieses Modells erfolgt über einen Eingabedatensatz, der z.B. mit Hilfe des Programms *FREAKIN* (Kölling, 1992) erstellt werden kann.

Das Modell *CoTAM* setzt *PHREEQE* in der Version vom 6.7.1990 ein. Für die eigentliche Kopplung mußte aus dem eigenständigen Programm *PHREEQE* ein von *CoTAM* aufrufbares Unterprogramm entwickelt werden. Die notwendigen Änderungen beschränkten sich dabei im wesentlichen auf die Entfernung aller Ein- und Ausgabebefehle (Sieger, 1993b).

PHREEQE kann bei Bedarf von *CoTAM* in jedem numerischen Zeitschritt für alle REV_i ($i = 1, \dots, n + 1$) aufgerufen werden. Vorher wird einmalig der *PHREEQE*-Eingabedatensatz sowie die *PHREEQE*-Datenbasis geladen. Durch Veränderung dieser beiden Datensätze kann die Modellierung an unterschiedliche geochemische Milieubedingungen angepaßt werden.

Beim Aufruf des Unterprogramms *PHREEQES* (*PHREEQE* als Subroutine) werden die vom Transportalgorithmus und gegebenenfalls von *REDOX* berechneten Konzentrationen aller transportierten Stoffe in den globalen *PHREEQE*-Konzentrationsvektor übergeben. Das berechnete Ergebnis gibt *PHREEQES* in einem ebenfalls globalen Ergebnisvektor an das Transportmodell *CoTAM* zurück.

4.3 Schematische Darstellung des Programms *CoTAM*

Bild 4.2 zeigt in Form eines Struktogramms die Gesamtstruktur des Programms *CoTAM*.

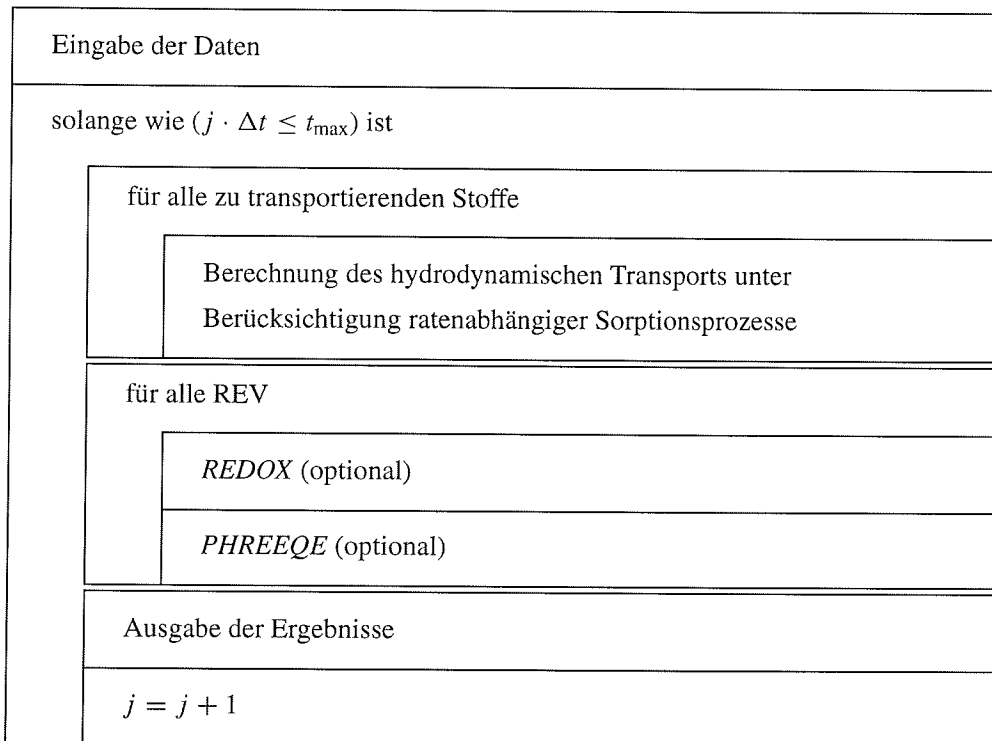


Bild 4.2

Gesamtstruktur des Modells *CoTAM*

In der ablaufenden Zeitschleife wird zunächst der hydrodynamische Transport unter Berücksichtigung ratenabhängiger Sorptionsprozesse für alle am Gesamtsystem beteiligten Stoffe nacheinander berechnet.

Für die Modellierung geochemischer Prozesse können in jedem Zeitschritt nacheinander für alle REV die Modelle *REDOX* und *PHREEQE* mit den Konzentrationen der jeweiligen REV aufgerufen werden.

5 Material und Methoden

5.1 Probenaufbereitung und Analysenverfahren

In den Lösungen der Laborversuche konnten amorphe und mikrokristalline Phasen in kolloidaler Größe auftreten. Durch Filtration aller Proben mit $0.2 \mu\text{m}$ Membranfiltern aus Nylon (Firma Sartorius) ließen sich Kolloide abtrennen (Holdren und Speyer, 1986). Der Anteil der Kolloide am Transport wurde also nicht betrachtet.

Die gefilterten Proben wurden mit konzentrierter Salpetersäure s. p. auf einen pH-Wert unter 2 angesäuert. Sämtliche Proben wurden bei 4°C gelagert. Angaben zu den Analysenverfahren und die entsprechenden Nachweisgrenzen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Da es verschiedene Definitionen der Nachweisgrenze gibt, sei hier darauf hingewiesen, daß hier darunter ein Analysenwert verstanden wird, der mindestens drei Standardabweichungen über dem mittleren Blindwert liegt (Fritz und Schenk, 1989).

5.2 Versuchswasser

Die Zusammensetzung des künstlich angesetzten Versuchswassers (Tabelle 5.2) entsprach der des Grundwassers im oberen Aquifer des Segeberger Forstes in Schleswig-Holstein (Taylor, 1989). Die Konzentrationen der Inhaltsstoffe blieben im Rahmen der Einwaagegenauigkeit konstant. Allein die Gehalte der hygroskopischen Kalium- und Magnesiumsalze zeigten Abweichungen von bis zu 15 % vom Sollwert.

5.3 Aquifermaterial

In der Natur setzen sich Porengrundwasserleiter aus verschiedenen mineralischen und organischen Komponenten zusammen. Um den unterschiedlich starken Einfluß verschiedener Aquiferkomponenten auf das Transportverhalten im Grundwasser gelöster Stoffe erfassen zu können, wurden in den Versuchen die in Tabelle 5.3 aufgeführten Aquifermaterialien eingesetzt. Das einfachste System stellte Quarzsand dar. In alle anderen Systeme war neben Quarzsand eine zusätzliche Komponente mit eingebracht worden, deren Anteil jeweils natürlichen Verhältnissen entsprach (Mattheß, 1990). Das Ziel der Materialauswahl bestand nicht darin, unterschiedliches Transportverhalten einzelner gelöster Stoffe im Grundwasser den einzelnen Aquiferkomponenten quantitativ zuzuweisen, sondern vielmehr darin durch Wahl verschiedener Festphasen mögliche Grenzen der zu entwickelnden Laborverfahren und des Computermodells erkennen zu können.

Tabelle 5.1

Analysenverfahren und Nachweisgrenzen

Parameter	Methode	Nachweisgrenze
K, Na, Al, Si	Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem	< 0.1 mg/l
Pb, Cd, Cu, Mn	Plasma ICP/6500-XR der Firma Perkin Elmer	< 0.01 mg/l
Li		1.5 mg/l
Ca, Mg		< 0.02 mg/l
As	Hydridsystem an der ICP/6500-XR (Nölte, 1991)	0.02 mg/l
As	Polarographie mit Polarrecord E 506	0.02 mg/l
Pb, Cu, Cd	Kontroller E 608 und Meßstand 663 der Firma Metrohm	< 0.01 mg/l
Pb, Cu, Cd	Atomabsorptionsspektrometer AAS 1100 mit HGA-Programmer 300 und Probenautomat AS-40 der Firma Perkin Elmer	0.001 mg/l
SO ₄ , NO ₃	HPLC der Firma Knauer; Wescan	< 0.05 mg/l
Cl, Br	Anion/R- Säule mit UV-Detektion	
pH- und Eh-Wert	WTW pH 196 T, Sondenmessung	
Leitfähigkeit	WTW Conductometer LF 191	

Konzentration	Soll, mg/l	Ist, mg/l		
Na	14.8	14.7	14.6	14.9
K	1.99	3.69	2.20	1.89
Ca	10.7	10.7	10.9	10.6
Mg	3.70	4.40	4.30	3.95
Al	3.88	3.75	3.65	3.76
Mn	0.16	0.17	0.18	0.17
Cl	22.0	26.5	22.4	22.4
NO ₃	12.0	11.8	11.4	12.1
SO ₄	55	59	54	55
Si	0.09	0.08	0.05	0.12
Einsatzzeit		Phase 1	Phase 2	Phase 3

Tabelle 5.2
Versuchswasser

Nr. der Säule	Aquifermaterial	Gewichts-% der Zusatzkomponente
1, 7 bis 10	Quarzsand	0
2	Quarzsand + Feldspat	10
3	Quarzsand + Goethit	0.5
4	Quarzsand + Montmorillonit	1
5	Quarzsand + Manganoxid	0.04
6	Quarzsand + Torf	0.1
11 und 12	Quarzsand + Calcit	0.1–2

Tabelle 5.3
Zusammensetzung der ver-
wendeten Aquifermaterialien

In den Versuchen wurde der Quarzsand S30T der Firma Schlingmeier (38173 Schwülper) als Hauptkomponente eingesetzt. Es handelt sich um einen Mittelsand. Vor den Experimenten wurde der Sand zweimal mit technischer Salzsäure erhitzt, um aufbereitungsbedingte metallische Verunreinigungen herauszulösen. Anschließend wurde der Sand mit destilliertem Wasser gespült.

Beim Feldspat handelte es sich um einen Albit der Varietät Clevelandit. Er stammt aus dem Quarz-Feldspat-Pegmatit „Väne Ryr“ bei Uddevalla in Schweden. Die Handstücke wurden mit einem Backenbrecher zerkleinert und anschließend durch Siebung fraktioniert und im Ultraschallbad gereinigt. Zur Befüllung der Säulen wurden nur die Korngrößen verwendet, die auch im Quarzsand vertreten waren.

Der Calcitmarmor aus den Steinbrüchen bei Carrara wurde wie der Feldspat aufbereitet.

Der Goethit (Best-Nr. 12346) und das Mangandioxid (Best-Nr. 13242) wurden von der Firma Riedel-de Häen bezogen. Laut Herstellerangaben wurde der Goethit durch Titration aus einer Fe-II-Sulfat-Lösung mit Soda gewonnen.

Der Montmorillonit entstammte einer Tongrube bei Landshut (Firma Krantz, Bonn; Best-Nr. X02351-2) und als organische Substanz wurde ein handelsüblicher Hochmoortorf verwendet.

5.4 Laborversuche

Es wurden folgende Versuchsarten durchgeführt:

- Schüttel- und Umlaufsäulenversuche zur Untersuchung von Sorptions- und Desorptionsreaktionen,
- Versuche zum Fällungsverhalten und
- Säulenversuche, in denen Sorptions-Desorptionsreaktionen und Lösungs-Fällungs-Gleichgewichte gekoppelt mit der Strömung des Wassers durch die Säule untersucht werden konnten.

Alle Versuche wurden in klimatisierten Labors bei 21 °C durchgeführt.

5.4.1 Vorversuche

Löslichkeit der Tracer

In den Säulenversuchen sollten die Schwermetalle und das Arsenat in Konzentrationen im Versuchswasser gelöst werden, bei denen Fällung nicht zu erwarten war, um so ausschließlich Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte untersuchen zu können.

Als Voruntersuchung wurden mit dem Computerprogramm *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1983) die Sättigungsindizes für Mineralgleichgewichte in der Versuchslösung berechnet. Dazu wurde die Zusammensetzung des Versuchswassers (Tabelle 5.2) mit den Konzentrationen der Schwermetalle Blei, Cadmium und Kupfer sowie Arsenat (Anhang A.3) berücksichtigt. Nach diesen Berechnungen war keine Fällung zu erwarten (Anhang A.1).

Das Versuchswasser wurde in 10 oder 60 l PE-Ballons angesetzt. Anschließend wurden die Schwermetalle und das Arsenat aus wäßrigen Stammlösungen dazugegeben und die Lösung mit Hilfe eines Magnetrührers oder einer Pumpe homogenisiert. Die angesetzten Lösungen wurden 48 Stunden nach dem Ansetzen, direkt vor Versuchsbeginn und nach Gebrauch beprobt und gemessen. Es ließen sich keine signifikanten Konzentrationsänderungen feststellen. Die Schwermetallkonzentrationen im Versuchswasser wichen während der Versuchsdauer um maximal 0.11 mg/l, und damit weniger als 4 % von der mittleren Konzentration ab (Anhang A.3).

Eignung der Versuchsmaterialien

Die Materialien, die in den Versuchen eingesetzt wurden, wurden auf ihre Sorptionseigenschaften getestet. Bei den Säulen handelte es sich um Plexiglasrohre. Als Verbindungen zwischen Versuchslösung und Säule dienten Silikonschläuche und Glasverbinder. Säulen, Schläuche und Verbinder wurden mit Versuchswasser und Schwermetall- und Arsenatkonzentrationen von 0.1 und 1 mg/l für 12 Stunden gefüllt. Nur im Silikonschlauch war bei der geringen Konzentrationsstufe eine Abnahme der eingesetzten Schwermetalle oder des Arsenats feststellbar. Ausgehend von 0.1 mg/l nahm die Konzentration maximal um 20 % ab, während bei der höheren Konzentrationsstufe eine Abnahme um bis zu 5 % nachweisbar war. Zusätzlich wurde ein Silikonschlauch von 2 m Länge mit einer Geschwindigkeit von 50 cm/d mit dem gleichen Versuchswasser durchströmt. Hier waren keine Konzentrationsänderungen meßbar (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4

Sorptionseigenschaften der eingesetzten Versuchsmaterialien gegenüber Arsenat, Cadmium, Kupfer und Blei

Material	Konzentrationsstufe 0.1 mg/l				Konzentrationsstufe 1 mg/l			
	Pb	Cd	Cu	As	Pb	Cd	Cu	As
Plexiglas	0.105	0.097	0.102	0.094	0.98	0.99	1.04	1.02
Duran Glas	0.096	0.103	0.105	0.097	0.99	1.01	0.99	0.99
PE	0.094	0.098	0.098	—	0.95	0.96	0.97	0.95
Silikon								
a) stop flow	0.089	0.094	0.095	0.081	0.95	0.98	0.97	0.96
b) gepumpt	0.097	0.099	0.101	0.094	0.98	1.01	1.02	0.98

Die Fällungsversuche wurden in Bechergläsern aus Duran Glas durchgeführt. Es konnten keine Änderungen der Konzentrationen von Blei, Arsenat, Cadmium oder Kupfer festgestellt werden.

In Schüttelversuchen wurden PE-Becher eingesetzt. Parallel zu den Versuchsreihen wurden Blindversuche durchgeführt. Die beobachtete Sorption wurde jeweils in der Auswertung berücksichtigt (Abschnitt 6.2).

5.4.2 Sorptions- und Desorptionsversuche

Sorptions- und Desorptionsversuche werden üblicherweise als Schüttelversuche durchgeführt (z. B. Benjamin und Leckie, 1981; Di Toro et al., 1986; Pierce und Moore, 1982; Fic, 1987; Mattheß, 1990). Dieses Verfahren wurde auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt und durch sogenannte Umlaufsäulenversuche ergänzt.

Schüttelversuche

Je 40 g Festphase und 50 ml Versuchswasser wurden in 100 ml PE-Becher gegeben und während der gesamten Versuchsdauer eine Minute pro Stunde im Überkopfschüttler geschüttelt. 24 Stunden später wurden pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen und der Schwermetallstandard hinzugegeben. Die Versuchsreihen wurden in Konzentrationen von 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 5, 10 und 50 mg/l mit drei Parallelversuchen und einem Blindversuch durchgeführt. Die Probennahme erfolgte nach 7 Tagen.

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Reaktionen wurde ein ähnlicher Versuchsaufbau gewählt: In 500 ml PE-Flaschen wurden 200 g Festphase mit 250 ml Versuchswasser versetzt, 24 Stunden equilibriert und nach Zugabe der Schwermetalle Proben in bestimmten Zeitabständen genommen (0,5, 1, 2, 6, 24, 48, 96 und 140 Stunden). Diese Untersuchungen wurden in den Konzentrationsstufen 0,1, 0,5 mg/l sowie in Höhe der Eingabekonzentration in den Säulenversuchen 1 bis 8 vorgenommen (Anhang A.3).

Umlaufsäulenversuch

Plexiglasrohre von 14 cm Länge und einem Innendurchmesser von 3 cm wurden mit künstlichem Aquifermaterial (Abschnitt 5.3) und Versuchswasser (Abschnitt 5.2) gefüllt (genaue Verfahrensbeschreibung in Abschnitt 5.4.3). Die Säulen waren oben und unten mit Gummistopfen verschlossen, die jeweils eine Ein- bzw. Auslaßspitze hatten, an denen Schläuche angeschlossen wurden. Versuchslösungen wurden durch Schläuche mit einer Schlauchpumpe (Firma Ismatec) aus einem Glasbehälter durch die Säule wieder in denselben Glasbehälter gepumpt. Die Lösungen passierten die Säulen also immer wieder. Aus diesem Grund wurde dieser Aufbau Umlaufsäulenversuch genannt (Bild 5.1). Der Glasbehälter war bis auf Schlauchdurchlässe mit Aluminiumfolie abgedeckt, um Kontamination und Verdunstung zu vermeiden. Die Lösungen in dem Behälter wurden durch Rühren (Teflonrührstäbe und Magnetrührer) homogenisiert.

Beim Bau der Säulen wurden die eingewogene Masse des Sandes sowie das Wasser in den Poren und in den Schläuchen gravimetrisch bestimmt. Anschließend wurden die

Säulen mit Versuchswasser konditioniert. Leitfähigkeit und pH-Wert waren hier die Kontrollparameter. Danach wurden die Versuche mit 200 ml arsenathaltigem Versuchswasser betrieben.

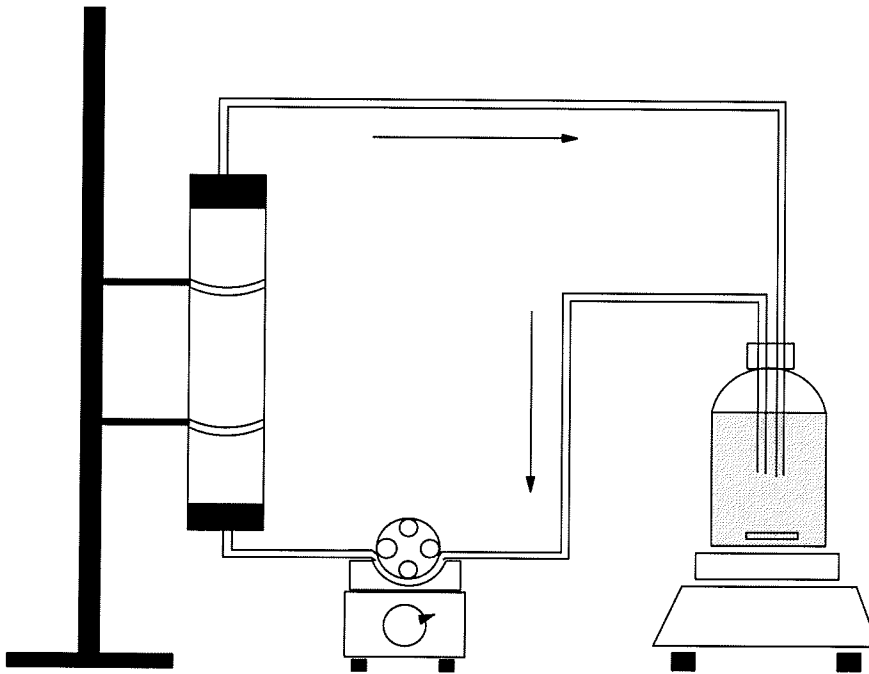


Bild 5.1

Schematischer Aufbau eines Umlaufsäulenversuchs. Die Versuchslösung wird mit einer Schlauchpumpe durch die 14 cm lange Säule wieder in das Vorratsgefäß gepumpt.

Diese Versuche wurden ausschließlich für das System Quarzsand als Festphase und Arsenat als Tracer durchgeführt. Es fanden zwei Versuchsreihen in verschiedenen Konzentrationsstufen mit drei Parallelversuchen bei den pH-Werten 4.2 und 4.5 statt. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug in den Säulen ca. 50 cm/d. Nach 7 Tagen wurden Proben genommen. In kontinuierlich beprobten Versuchen konnte gezeigt werden, daß nach dieser Dauer keine weitere Konzentrationsänderung auftrat.

Der Umlaufsäulenversuch mit der Konzentrationsstufe von 15 mg/l wurde zusätzlich mit verschiedenen Geschwindigkeiten durchgeführt und bis zum Versuchsende mehrfach beprobt, um die Kinetik der Reaktion und den Einfluß der Fließgeschwindigkeit zu ermitteln.

Zur Untersuchung der Desorption wurden die Behälter mit dem arsenathaltigen Versuchswasser gegen arsenatfreies Versuchswasser ausgetauscht. Nach Wechsel des Gefäßes wurde des Eluat solange verworfen, bis das Volumen der Schläuche und das Porenvolumen in den Säulen ausgetrieben war. Auch in diesen Versuchen betrug die Fließgeschwindigkeit 50 cm/d, und die Beprobung erfolgte jeweils nach einer Woche.

5.4.3 Säulenversuche

Bild 5.2 zeigt den schematischen Aufbau eines Säulenversuches. Alle Säulen bestanden aus Plexiglasrohren mit einem Innendurchmesser von 4.65 cm. Die Länge variierte zwischen 166 und 23 cm (Tabelle 7.1).

Die Säulen wurden von unten mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Auf den Gummistopfen folgte eine Nylon-Gaze und ein Feinkies (S50T der Firma Schlingmeier, 38719 Schwülper). Die Kieslage war 2.5 cm dick und sollte eine Verteilung des Tracers über den gesamten Säulenquerschnitt gewährleisten. Darauf wurde das Sediment des künstlichen Grundwasserleiters bis 4 cm unter Säulenoberkante eingebracht. Dann folgten wieder Kies, Gaze und Gummistopfen (Bild 5.2). Die Säule wurde von oben mit Grundwasserleitermaterial befüllt. Das geschah unter mäßigem Einrütteln und im wassergesättigten Zustand bei einem Wasserstand in der Säule von ca. 5 mm über dem eingefüllten Material. So konnte gewährleistet werden, daß das Material dicht gelagert, luftblasenfrei und ohne Schichtung eingebaut wurde. Aus der Masse des mit in die Säule eingebauten Wassers ließ sich das Porenvolumen in der Säule ableiten.

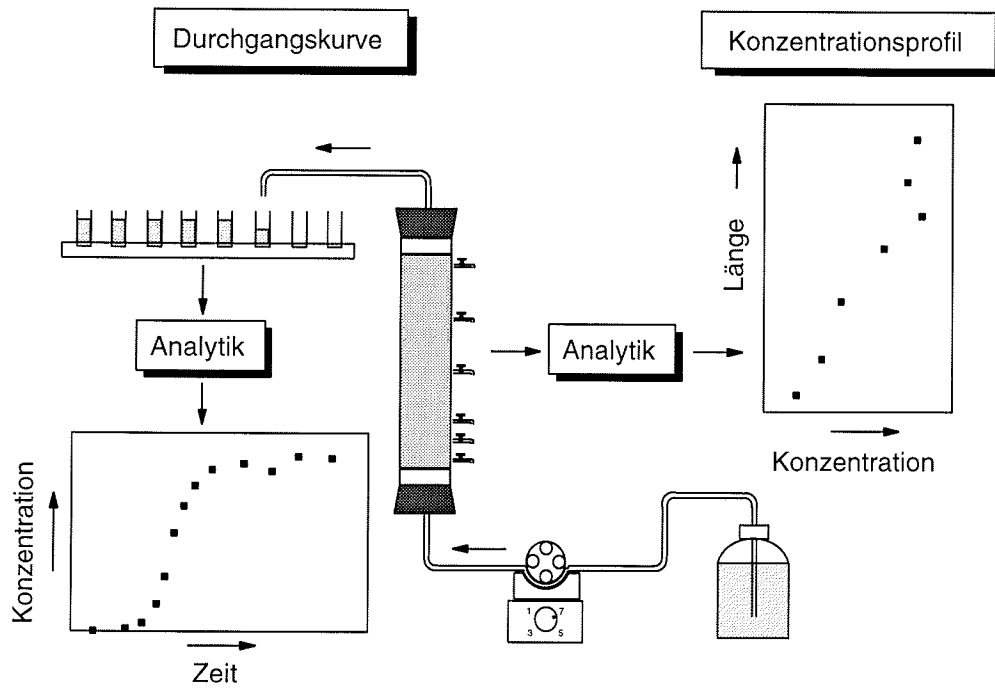
Die Säulen wurden mit Aluminiumfolie umwickelt, um Algenbewuchs im System zu vermeiden und lichtkatalysierte Reaktionen zu verhindern. Das Versuchswasser wurde aus dem Vorratsgefäß mit einer Schlauchpumpe der Firma Ismatec von unten in die Säulen gepumpt.

Das Eluat aus den Säulen wurde in Fraktionen in einem Fraktionssammler aufgenommen und gewogen. Auf diese Weise ließ sich die Pumpleistung überwachen. Für die Schlauchpumpe der Firma Ismatec wird vom Hersteller eine Abweichung von 5 % von der Sollleistung als gerätebedingt angegeben. Diese Angabe deckt sich mit eigenen Erfahrungen: Bei mittleren Abstandsgeschwindigkeiten von 50 cm/d wurden je nach Versuch Standardabweichungen zwischen 1.5 und 2.6 cm/d gemessen.

In Abständen von 5 bis 10 cm, je nach Länge der Säulen, waren Zweiwegehähne aus Kunststoff (K71B der Firma Edwards und Bentley; Uden, Holland) an den Säulen angebracht. Dadurch war es möglich, die Säulen an diesen Stellen zu beproben und die Verteilung gelöster Stoffe entlang des Fließweges festzustellen. Dazu wurde die Säule am oberen Ausfluß mit einer Schlauchklemme verschlossen und beginnend beim oberen Hahn jeweils an einem Hahn zur Zeit eine Probe genommen (Bild 5.2).

Die Säulenversuche lassen sich in vier Abschnitte einteilen:

- Konditionierungsphase
- Versuche mit konservativen Tracern
- Transportversuche mit Schwermetallen und Arsenat
- Desorption mit Wasser ohne Schwermetalle oder Arsenat.

**Bild 5.2**

Schematischer Versuchsaufbau der Säulenversuche. Neben Durchgangskurven konnte die Verteilung gelöster Stoffe über die Länge der Säulen bestimmt werden, indem man Proben an den Hähnen nahm.

Nach dem Befüllen wurden die Säulen mit Versuchswasser ohne Schwermetalle und Arsenat durchströmt, um zu gewährleisten, daß sich zwischen Versuchswasser und Festphase in der Säule ein quasistationärer Zustand einstellt. Zur Kontrolle wurden über die gesamte Versuchsdauer in regelmäßigen Abständen Leitfähigkeit und pH-Wert gemessen. Die Konditionierung galt als abgeschlossen, wenn der pH-Wert mit Werten um 4.4 und die Leitfähigkeit mit $260 \mu\text{S}/\text{cm}$ über eine Woche konstant blieben. Beide Parameter sind Funktionen der Ionenkonzentration (Mattheß, 1990) und damit geeignet, Konzentrationsänderung zum Beispiel durch Minerallösung zu erkennen.

Nach der Konditionierung der Säulen 1 bis 6 wurde Kaliumbromid, ein Tracer mit konservativen Eigenschaften, in einer Konzentration von 1.47 mg/l in die Säulen gegeben. Gemessen wurde die Durchgangskurve von Bromid. Dieser Versuch diente zur Bestimmung von Transport-Parametern in den Säulen. Dieser Versuchsabschnitt wurde mit einem zweiwöchigen Spülen der Säulen mit Versuchswasser ohne Kaliumbromid beendet, um es wieder aus dem System zu entfernen. In den Säulenversuchen 7 bis 12 wurde statt Kalium- Lithiumbromid in einer Konzentration von 69 mg/l eingesetzt und der Durchgang des Lithiums bestimmt.

In der nächsten Phase wurden die Säulen mit einem Versuchswasser beschickt, in dem Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer gelöst waren. Je nach Fragestellung wurden unter-

schiedliche Konzentrationen eingesetzt (Anhang A.3). Anschließend wurden die Säulen zur Untersuchung der Desorption mit Versuchswasser ohne Schwermetalle oder Arsenat durchspült.

In jeder Phase der Versuche konnten Proben an den Hähnen genommen werden.

An dieser Stelle sollen die Versuche 9 bis 12 hervorgehoben werden. Der Versuch 10 war eine Wiederholung des Versuchs 9, nur wurde hier der Fluß durch die Säule bei einem bestimmten Konzentrationsbereich für 24 h unterbrochen. Dieses Verfahren, das auch als flow-interruption-technique bezeichnet wird, wurde unter anderem von Brusseau et al. (1989) beschrieben und zur Bestimmung von Sorptionsraten eingesetzt.

In den Säulenversuchen 11 und 12 wurde die Fällung der Schwermetalle Cadmium und Kupfer unter Fließbedingungen untersucht. Im Gegensatz zu allen anderen waren diese Säulen geschichtet: Auf die ersten 5 cm reinen Quarzsandes folgte eine 10 cm dicke Quarzsandlage mit einem Anteil von 0.2 Gewichtsprozent Calcit, dann eine weitere Lage mit einem Gewichtsanteil von 1 % Calcit, während die letzten 25 cm einen Anteil von 2 Gewichtsprozent aufwiesen.

5.4.4 Fällungsversuche

Begleitend zu den Säulenversuchen 11 und 12 wurden Fällungsversuche durchgeführt. Nach der Konditionierung der Säulen wurde Eluat aus ihnen aufgefangen und dann in den Fällungsversuchen eingesetzt. In jeweils 250 ml dieses Eluats wurden Cadmium und Kupfer aus wäßrigen Stammlösungen eingebracht, so daß Kupfer in einer Konzentration von 1 mg/l und Cadmium in einer Konzentration von 2 mg/l vorlagen. Nach Einbringen der Schwermetalle wurden die Versuche in bestimmten Zeitabständen beprobt (0.5, 1, 2, 4, 8, 24, 50, 75, 97, 122, 170 Stunden), um so die Kinetik einer eventuellen Fällungsreaktion ermitteln zu können.

Es wurden je drei Parallelversuche durchgeführt; alle Experimente fanden in Duran Bechergläsern statt.

6 Methoden der Auswertung

6.1 Säulenversuche

Die Säulenversuche lieferten Durchgangskurven, die mit Hilfe begleitender Laborversuche und Computerprogramme ausgewertet und simuliert werden sollten. In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie Modellierungsparameter aus den Versuchen ermittelt wurden und wie die Auswertung vorgenommen wurde (siehe Tabelle 6.1 am Kapitelende).

6.1.1 Masse, Porenvolumen, Trockenlagerungsdichte und Fließstrecke

Beim Säulenbau wurden die Massen des eingefüllten Aquifermaterials und des Porenvolumens gravimetrisch ermittelt. Aus dem Quotienten von Masse und Gesamt-Porenvolumen ergab sich die Trockenlagerungsdichte.

Der Abstand zwischen den beiden Kontaktflächen von Gummistopfen am oberen und am unteren Ende einer Säule und dem Aquifermaterial in der Säule entsprach der Länge der Fließstrecke.

6.1.2 Abstandsgeschwindigkeit, Dispersivität und effektives Porenvolumen

Abstandsgeschwindigkeit, Dispersivität und effektives Porenvolumen der Säulen wurden aus Transportversuchen mit konservativen Tracern ermittelt. Der Transport eines konservativen, kontinuierlich eingegebenen Tracers durch eine homogene, unendlich lange Säule läßt sich mathematisch mit einer analytischen Lösung beschreiben (vgl. Abschnitt 3.1; Gleichung (3.2)). Für die Auswertung dieser Gleichung wurde eine Applikation für Lotus 1-2-3 programmiert. Mit diesem Programm wurden dann Durchgangskurven für Fließstrecken, die den Säulenlängen entsprachen, berechnet. Die so in Lotus 1-2-3 berechneten Durchgangskurven ließen sich mit den Meßwerten vergleichen. Während der Transportversuche wurden die Durchflüsse pro Zeit gravimetrisch bestimmt, so daß sie als Eichparameter für die zu berechnenden Durchgangskurven benutzt werden konnten.

Die effektive Porosität und die Dispersivität sind nicht direkt meßbar und mußten daher angepaßt werden. Zunächst wurde das gesamte Porenvolumen, das beim Bau der Säulen ermittelt worden war (Abschnitt 6.1.1), in die analytische Lösung eingesetzt und dann soweit herabgesetzt, bis eine Übereinstimmung zwischen Meßwerten und berechneter Kurve vorhanden war. Der so erhaltene Wert entsprach der effektiven Porosität. Die Steilheit der berechneten Kurve wurde der gemessenen durch Anpassung der Dispersivität angeglichen.

6.1.3 Effektive Sorptionskapazität

Während der Säulenversuche wurde bei bekannter Eingabekonzentration die Konzentrationen im Eluat gemessen. Erreichte die Konzentration im Eluat im Verlaufe des Versuchs die Eingabekonzentration, ließ sich aus der Differenz der Masse des Stoffes in der Eingabelösung minus der im Eluat und abzüglich der im Porenraum die Masse berechnen, die in dem eingegebenen Konzentrationsbereich sorbiert werden konnte; bezogen auf die Masse der Säule ließ sich so die effektive Sorptionskapazität berechnen (Gleichung (6.1))

$$S_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{in}} - m_{\text{out}} - m_{\text{pw}}}{m_{\text{säule}}} \quad (6.1)$$

mit m_{in} Masse des Tracers in der Eingabelösung, mg
 m_{out} Masse des Tracers im Eluat, mg
 m_{pw} Masse des Tracers im Porenwasser, mg
 $m_{\text{säule}}$ Masse des Aquifermaterials in der Säule, kg
 S_{eff} Effektive Sorptionskapazität, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Im weiteren Versuchsverlauf wurden die Säulen mit tracerfreiem Versuchswasser durchspült. Auch hier ergibt eine Bilanzierung einen wichtigen Säulenparameter, den Rückgewinn

$$\text{Rückgewinn in \%} = \frac{m_{\text{out}}}{m_{\text{in}}} \cdot 100. \quad (6.2)$$

6.2 Sorptionsversuche

6.2.1 Sorptionsgleichgewichte

Aus den Sorptionsversuchen wurden Isothermen ermittelt. Durch Logarithmieren der Freundlich-Isotherme (Gleichung (2.10)) ergibt sich die Geradengleichung

$$\log C_s = \log k + 1/n \cdot \log C_1, \quad (6.3)$$

so daß mittels linearer Regression die Parameter der Isotherme ermittelt werden konnten. Die Parameter der Langmuir-Isothermen (Gleichung (2.11) bzw. Gleichung (2.12)) wurden gemäß dem Verfahren von Sposito (1982) ermittelt. Sposito (1982) konnte zeigen, daß bei der Darstellung K_d gegen C_s jede Langmuir-Isotherme eine Gerade ergibt. Durch lineare Regression ließen sich die Parameter Sorptionkapazitäten der Teilisothermen (P1 und P3) und die Kehrwerte der Affinitäten (P2 und P4) aus den Steigungen und den Schnittpunkten mit der x -Achse ermitteln (Bild 6.1).

Im Falle einer Two-Site Langmuir-Isotherme (Gleichung (2.12)) ergaben sich dann zwei lineare Abschnitte, für die die Regressionen getrennt durchgeführt werden mußten. Im Übergangsbereich beider linearer Abschnitte verläuft die Isotherme leicht gekrümmt, so daß bei der linearen Regression die Zuordnung einzelner Werte in diesem Bereich nicht eindeutig ist. Um die gewählte Zuordnung zu überprüfen, wurde die Isotherme zusätzlich in der Darstellung C_s gegen C_1 mit den Meßwerten verglichen (Bild 6.1).

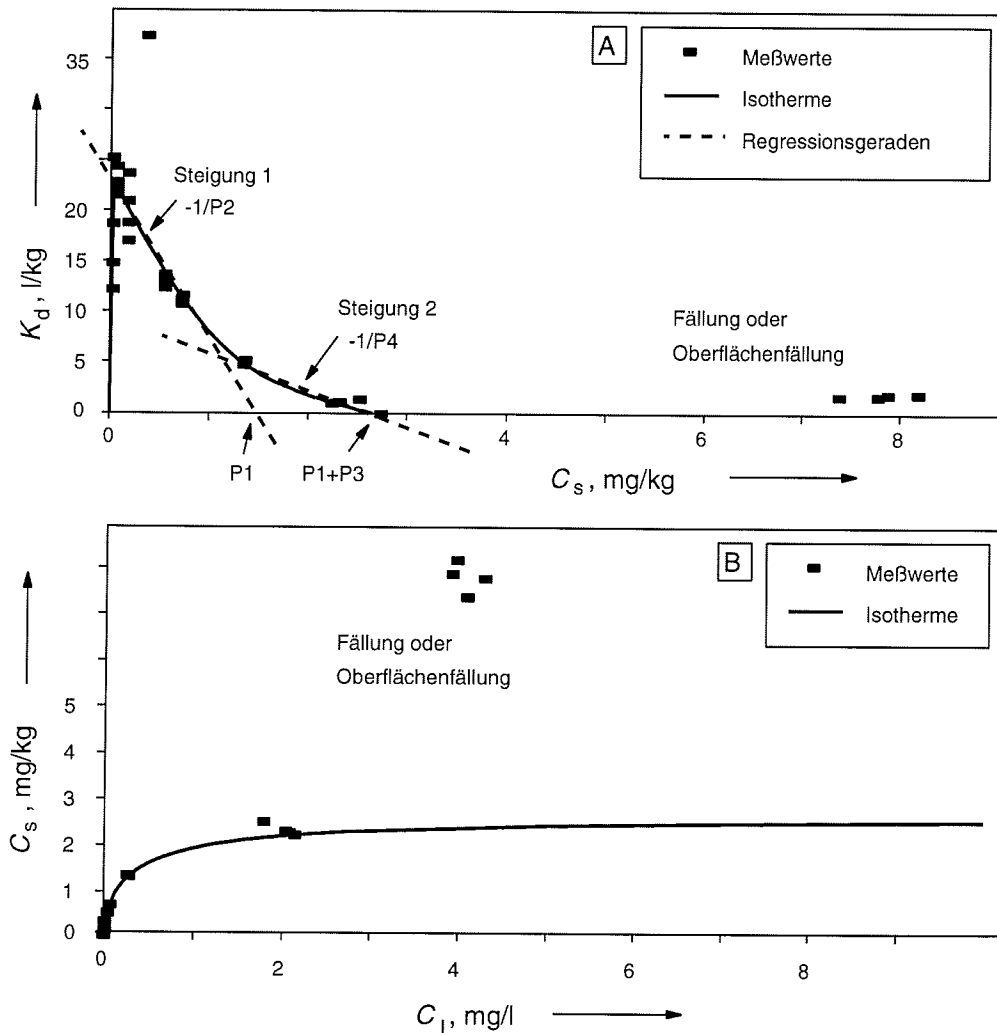


Bild 6.1

A: Ermittlung der Parameter einer Two-site Langmuir-Isotherme nach Sposito (1982). B: Vergleich der Isotherme nach Sposito (1982) mit den Meßwerten aus den Schüttelversuchen im C_s - C_1 -Diagramm. In beiden Darstellungen ist ein starker Anstieg der sorbierten Konzentration ab einem bestimmten Konzentrationsbereich sichtbar. Dies ist auf Fällungs- und Oberflächenfällungsreaktionen zurückzuführen.

Ein wichtiger Parameter der Langmuir-Isothermen ist das Sorptionsmaximum. Dies läßt sich aus Schüttelversuchen mit verschiedenen Konzentrationen bestimmen. In einigen Fällen wurde vor Erreichen des Sorptionsmaximums ein Konzentrationsbereich erreicht, in dem es zu Fällung oder Oberflächenfällung kam. Dies zeigte sich in der Darstellung der entsprechenden Versuche (Bild 7.10). Daher wurde in diesen Fällen statt des Sorptionsmaximums die effektive Sorptionskapazität, die aus den Säulenversuchen berechnet wurde (Abschnitt 6.1.3), in die Isothermengleichung eingesetzt. Nur so ließ sich dieser Parameter frei von Fällung oder Oberflächenfällung ermitteln (siehe Kapitel 8).

6.2.2 Kinetik der Sorptionsreaktionen

Sorptionsreaktionen erreichen erst nach einer gewissen Zeit einen Gleichgewichtszustand (z. B. Nyffeler et al., 1984). Die zeitliche Veränderung der Konzentration ergibt sich aus der Gleichung

$$\frac{\partial C_s(t)}{\partial t} = r \cdot (C_s - C_s(t))^n \quad (6.4)$$

mit t Zeit, s
 $C_s(t)$ aktuell sorbierter Anteil, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
 C_s sorbierter Anteil im Gleichgewicht, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
 n Ordnung der Reaktion
 r Ratenkoeffizient, h^{-1} .

Viele Bearbeiter gehen von Reaktionen erster Ordnung aus (z. B. Flühler und Jury, 1983; Nyffeler et al., 1984; Jannasch et al., 1988). Unter dieser Annahme läßt sich die Gleichung (6.4) wie folgt lösen

$$C_s(t) = C_s \cdot (1 - e^{-rt}). \quad (6.5)$$

Durch Logarithmieren und Umstellen ergibt sich eine Geradengleichung mit der Steigung r

$$-\ln(1 - C_s(t)/C_s) = r \cdot t. \quad (6.6)$$

Viele Sorptionsreaktionen lassen sich nur mit Two-site Isothermen beschreiben. Wieder unter der Voraussetzung einer Kinetik erster Ordnung führt die entsprechende Differentialgleichung vom Typ (6.4) nach Logarithmieren und Umstellen zu einer Kombination zweier Geraden, die jeweils die Ratenkonstanten für die Sorption an einer der beiden Teilisothermen als Steigung haben. Durch lineare Regression lassen sich die Ratenkonstanten in einem $-\ln(1 - C_s(t)/C_s) - t$ -Diagramm bestimmen, wenn die Ratenkonstanten unterschiedlich sind (Bild 6.2) (Jannasch et al., 1988).

6.3 Das Transportmodell *CoTAM*

Das im Kapitel 4 entwickelte Transportmodell *CoTAM* erlaubt die Simulation des Transports von gelösten Stoffen in Strömungsfällen, die unter Berücksichtigung ratenabhängiger Sorptions- und Desorptionsprozesse eindimensional betrachtet werden können. Eine Modellierung von Desorptionsprozessen wird dadurch möglich, daß neben einer Berechnung der Porenlösung stets die Belegung der verschiedenen Oberflächenplätze registriert wird. Ist eine Oberfläche bis zu ihren Kapazitätsgrenze belegt, wird im Modell kein weiterer Austausch zwischen Porenwasser und Oberfläche berücksichtigt.

Flühler und Jury (1983) stellten für ihr Programm *DISPER* einen Algorithmus vor, der in *CoTAM* übernommen und weiterentwickelt wurde. Alle an *DISPER* vorgenommenen Änderungen sind in Sieger (1993b) dargestellt und dokumentiert. Der Algorithmus basiert auf der Methode der finiten Differenzen und benutzt das Crank-Nicolson-Schema. Die

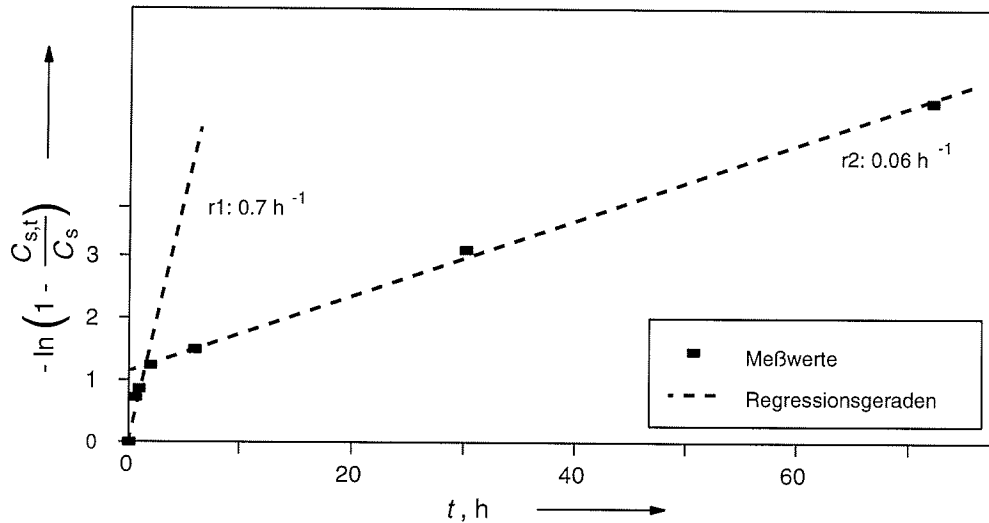


Bild 6.2

Bestimmung der Ratenkonstanten durch lineare Regression (Verfahren nach Jannasch et al., 1988)

Anwendung dieses Schemas führt zu einem System nichtlinearer Gleichungen, das mit dem Newton-Raphson-Verfahren gelöst wird (siehe auch Kapitel 4).

Im Programm ist die Fließstrecke in bis zu 1000 repräsentative Elementarvolumen (REV) diskretisierbar. Das Modell berücksichtigt für jeden Zeitschritt in jedem REV die Auswirkungen des hydrodynamischen Transport und die der Sorptionsprozesse. Zusätzlich besteht durch die Ankoppelung des Programms *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) an das Programm *CoTAM* (Abschnitt 4.2) die Option, für jedes REV der Fließstrecke in jedem Zeitschritt während der Modellierung die Speziesverteilungen des REVs zu berechnen und gegebenenfalls Mineralgleichgewichte zu berücksichtigen.

Die zur Simulation notwendigen Eingabeparameter lassen sich in vier Gruppen einteilen:

- Die Parameter der Säule (Länge, Porosität und Dichte)
- Parameter zur Hydrodynamik (Abstandsgeschwindigkeit und Dispersivität)
- Parameter der zeitlichen und räumlichen Diskretisierung
- Tracer-Parameter (Eingabekonzentration, Isothermenparameter)

Detaillierter Aufbau, Entwicklung des Algorithmus und Grenzen des Modells sind ausführlich in Sieger (1993b) dokumentiert bzw. können vom geneigten Leser anhand des Sourcecodes, der sich auf der beiliegenden Diskette befindet, nachvollzogen werden.

Im Modell *CoTAM* wird – wie schon im Vorgängermodell *DISPER* (Flühler und Jury, 1983) – eine besondere Notation für die Parameter der Langmuir-Isotherme verwendet: Die

Sorptionskapazitäten der Teilisothermen $C_{s,max1}$ und $C_{s,max2}$ werden P1 und P3 genannt und statt der Affinitäten K_1 und K_2 werden deren Kehrwerte P2 und P4 eingegeben. Die Modellierungen der Verfasser, die im Anhang A.2 zusammengefaßt sind, halten sich an die Notation von Flühler und Jury (1983).

Parameter	Versuchsaufbau	Kapitelverweis
Trockenlagerungsdichte	Charakteristika	6.1.1
effektive Porosität	der zu untersuchenden	6.1.2
Säulenlänge	Fließstrecke	
Abstandsgeschwindigkeit	Transportversuch	6.1.2
Dispersionslänge	konservativem Tracer	6.1.2
Gleichgewichtsisotherme	Schüttelversuche	6.2.1
	(+ Säulenversuche)	8.1.2
Sorptionsraten	Schüttelversuche	6.2.2
	(Anpassung von Durchgangskurven)	8.1.3

Tabelle 6.1

Bestimmung der Eingabeparameter für das Modell *CoTAM*

7 Ergebnisse

Es wurden Versuche zum Ausbreitungsverhalten von Schwermetallen und Arsenat unter Berücksichtigung von Sorption und Desorption und Lösungs-/Fällungsreaktionen durchgeführt. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Versuche, die sich ausschließlich mit den Sorptionsprozessen beschäftigen, dargestellt. Im Abschnitt 7.2 wird auf die Versuche zu Lösungs- und Fällungsgleichgewichten eingegangen.

7.1 Ergebnisse zu Sorption und Desorption

7.1.1 Säulenversuche

Versuche mit konservativen Tracern

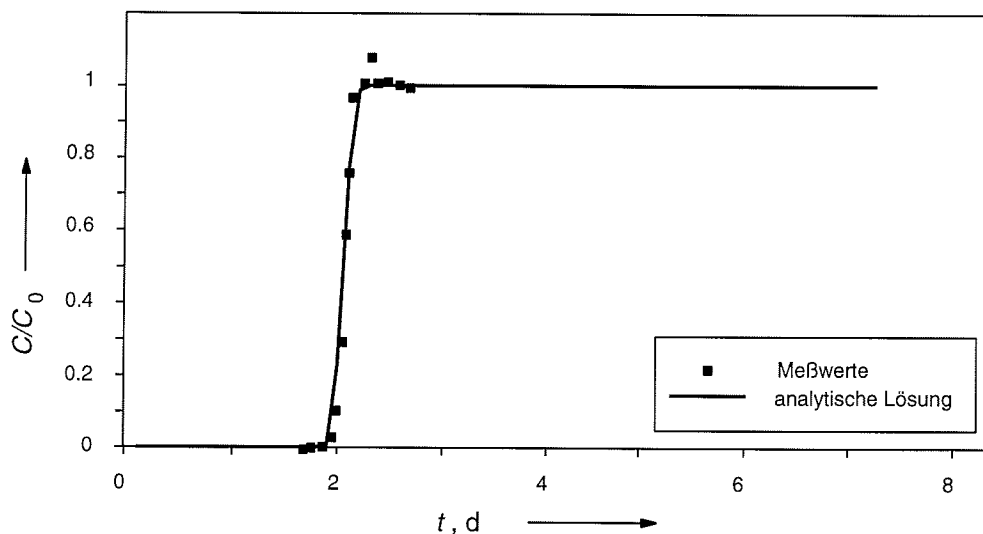


Bild 7.1

Durchgangskurve und Simulation für Bromid durch eine Säule mit Quarzsand-Torf-Gemisch. Gewählte Parameter: $v_a = 46.4 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$; $n_e = 0.3$; $\alpha_L = 0.05 \text{ cm}$.

Nach der Konditionierung der Säulen mit Versuchswasser, die je nach Länge und Art der Säulenfüllung 14 bis 40 Tage dauerte, wurden Durchgangskurven der Tracer Bromid oder Lithium aufgenommen, anhand derer die Transportparameter der Fließfelder in den Säulen ermittelt wurden (vgl. Abschnitt 6.1.2 und Tabelle 7.1). Als ein Auswertbeispiel ist hier

die Durchgangskurve für Bromid durch die Säule mit einem Quarzsand-Torf-Gemisch aufgeführt (Bild 7.1).

Tabelle 7.1

Maße und Transportparameter der Säulen

Nr.	Komponente	Poren- volumen	Masse	Trocken- lagerungs- dichte	eff. Poren- volumen	Länge	v_a	Dispersions- länge
		ml	kg	kg/m ³	cm ³ /cm ³	cm	cm/d	cm
A	<i>mit Bromid</i>							
1	Quarzsand	523	2.723	2.01	0.30	95	52.7	0.1
2	+ Feldspat	522	2.718	2.03	0.29	94	52.5	0.1
3	+ Goethit	505	2.750	2.02	0.31	94	53.0	0.4
4	+ Montmor	501	2.747	2.01	0.29	94	55.7	15
5	+ Manganox.	525	2.801	2.06	0.30	95	53.6	0.1
6	+ Torf	522	2.784	2.05	0.30	94	53.5	0.3
B	<i>mit Lithium</i>							
7	Quarzsand	899	5.028	2.10	0.31	166	50.7	0.1
8	Quarzsand	779	4.200	2.04	0.31	144	53.8	0.1
9	Quarzsand	125	0.698		0.31	24	66.5	0.1
10	Quarzsand	124	0.676		0.32	22	56.0	0.1
11	+ Calcit	258	1.460	2.12		47	58.0	0.1
12	+ Calcit	256	1.461	2.09		48	60.0	0.2

Die Durchgangskurven der Schwermetalle

Nach der Bestimmung der Transportparameter wurden die Säulenversuche mit Versuchswasser beschickt, in dem zusätzlich zu den schon aufgeführten Hauptelementen zum Teil drei verschiedene Schwermetalle und Arsenat gelöst waren (Anhang A.3). Alle Durchgangskurven sind ausführlich in Hamer (1993) aufgeführt.

Die Durchgangskurven der Säulen mit Feldspat (2) und Goethit (3) sind stellvertretend für die Kurven der Versuche 1 bis 8 abgebildet (Bild 7.2). Bei den Durchgangskurven der Säule (2) mit Feldspat wurde eine geringe Verzögerung gegenüber dem idealen Tracer Bromid beobachtet (Bild 7.2). Das gleiche gilt für die Säulen mit Quarzsand (1), Manganoxid (5) und Torf (6) als zusätzlicher Komponente. Stärkere Verzögerung gegenüber dem konservativen Tracer zeigten sich in den Versuchen mit Goethit (3) (Bild 7.2) und Montmorillonit (4).

In den Versuchen 1 bis 6 erschienen die Tracer immer in der gleichen Reihenfolge, angeführt von Cadmium, welches fast so schnell wie der konservative Tracer Bromid die Säulen passierte, gefolgt von Kupfer und Blei. Erst nach 20 Tagen war Arsenat meßbar, erreichte aber in den 60 Tagen Versuchsdauer nicht die Eingabekonzentration. Arsenat wird aus diesem Grund gesondert betrachtet (Abschnitt 7.1.1). Nach 60 Tagen wurden die Säulen der Länge nach an den Hähen beprobt. Die Verteilung der Tracer ist in Bild 7.3 gezeigt. Zur Untersuchung der Desorption wurden die Säulen anschließend mit schwermetall- bzw. arsenatfreiem Wasser durchspült.

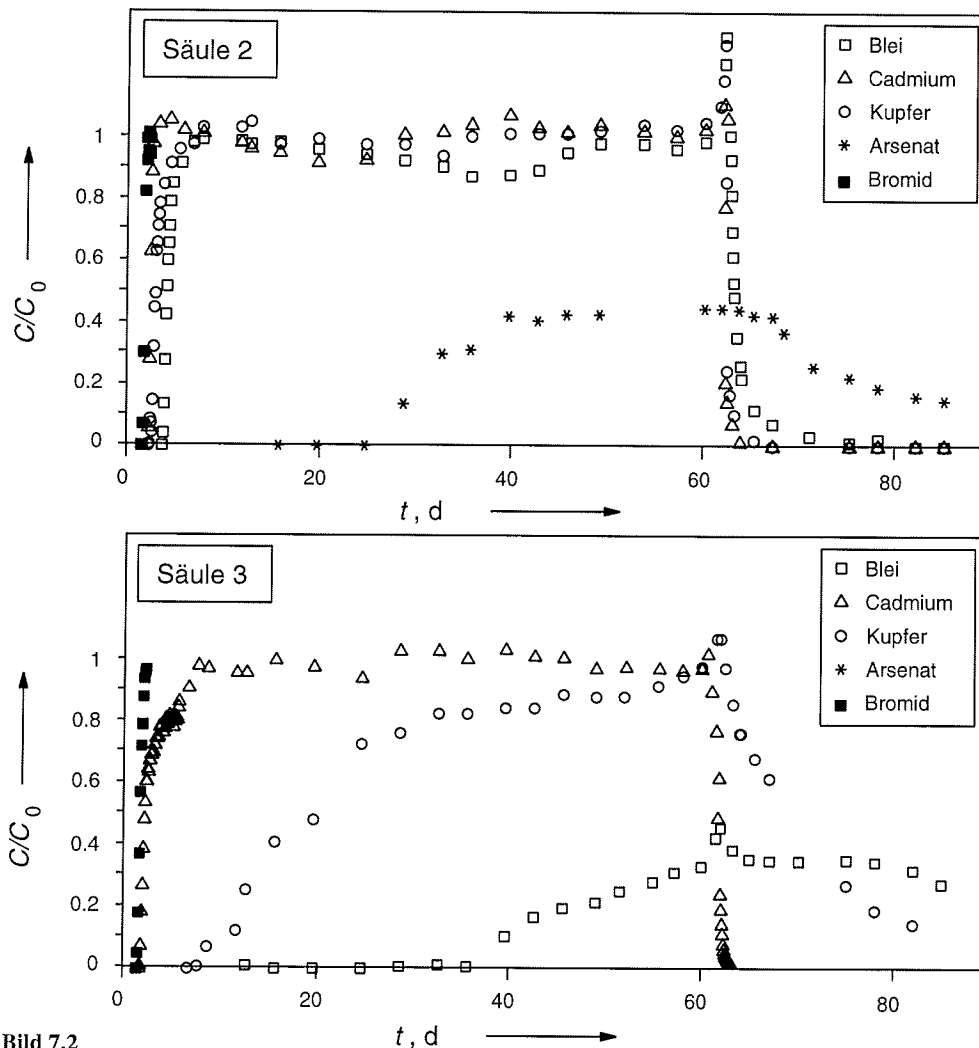
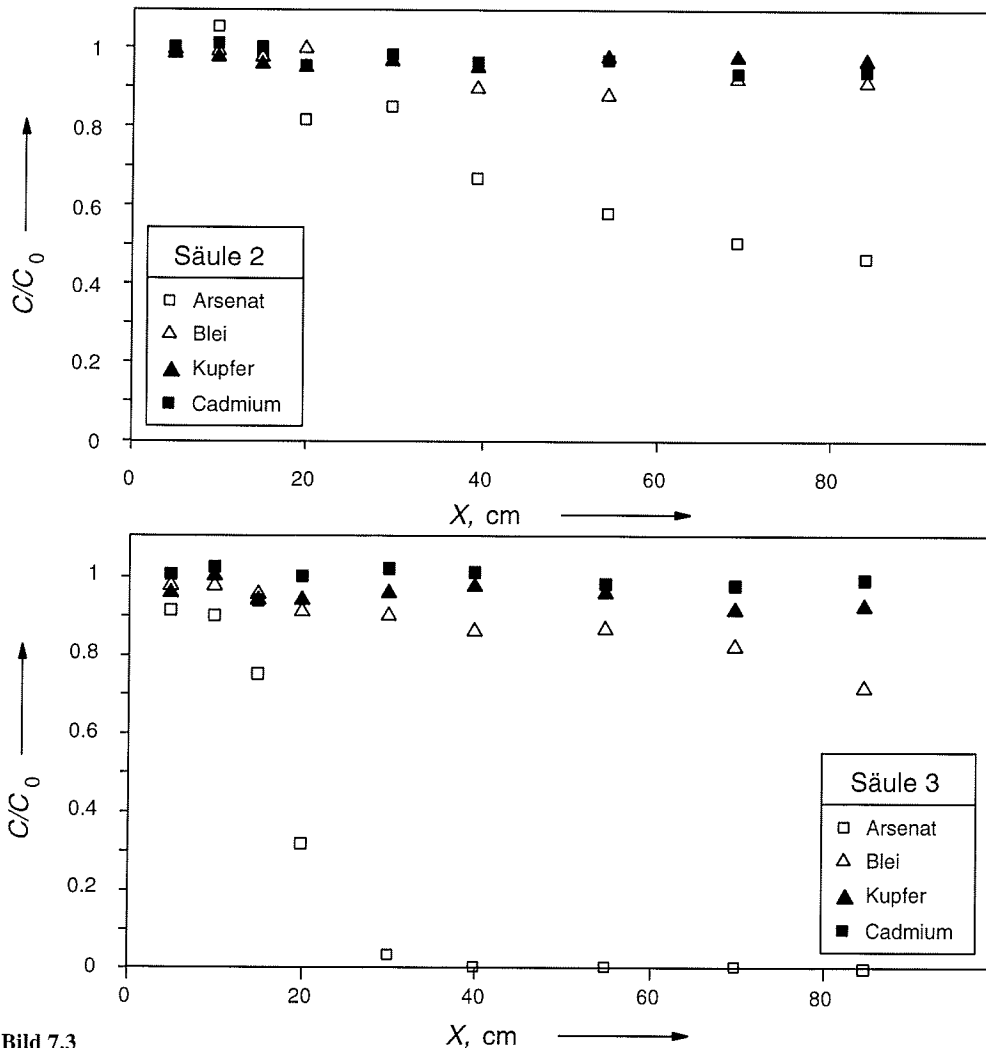


Bild 7.2

Durchgangskurven der Säulen 2 (Quarzsand-Feldspat) und 3 (Quarzsand-Goethit)

Direkt nach Beginn der Desorption stieg die relative Konzentration der Schwermetalle, die im Eluat der der Eingabe entsprachen hatte, auf Werte über eins. Dann fielen die Konzentrationen der Stoffe im Eluat in der gleichen Reihenfolge wie sie während der Sorption gestiegen waren.

In den Balkendiagrammen 7.4 und 7.5 sind Sorptionsmaxima und Rückgewinne der Säulenversuche dargestellt. In den Versuchen 1 bis 6 brachen die eingesetzten Schwermetalle und Arsenat in derselben Reihenfolge durch, in der auch die Höhe der Sorptionsmaxima stieg und das Ausmaß der Rückgewinne sank. Für die Stoffe, die im Eluat nicht die Eingabekonzentration erreichten, war das Sorptionsmaximum noch nicht erreicht, so daß

**Bild 7.3**

Verteilung der Stoffe Arsenat, Cadmium, Kupfer und Blei über die Säulenlänge nach 60 Tagen. Säule 2 (+Feldspat) und Säule 3 (+Goethit).

die angegebenen Werte nur Mindestgrößen sind. Das gleiche gilt für den Rückgewinn, wenn die Desorption noch nicht voll abgeschlossen war. Diese beiden Feststellungen gelten in den Versuchen 1 bis 6 grundsätzlich für Arsenat.

An dieser Stelle sollen kurz die Eigenschaften der Aquifermaterialien gegenübergestellt werden. Generell zeigen Goethit und Montmorillonit die höchsten Sorptionsmaxima, die geringsten Rückgewinne und verzögern den Durchgang der untersuchten Stoffe stärker als Quarzsand, Feldspat und Montmorillonit. Torf nimmt eine Mittelstellung ein.

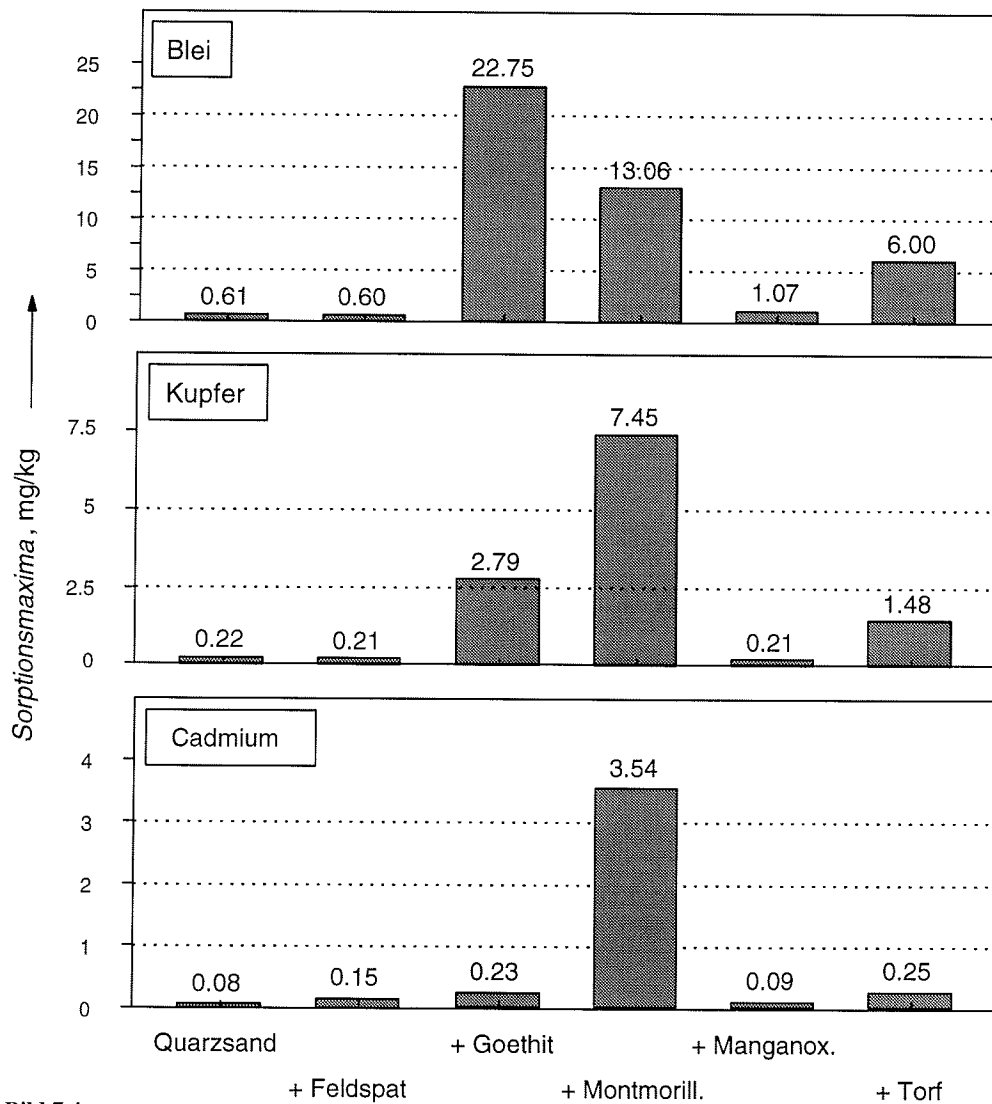


Bild 7.4

Sorptionskapazität der Säulen 1–6 gegenüber Blei, Cadmium und Kupfer bei den eingesetzten Konzentrationen

Die Durchgangskurven des Arsenats

Im Vergleich zu den untersuchten Schwermetallen nimmt Arsenat eine Sonderstellung ein, da in keinem der Versuche 1 bis 6 die Konzentration im Eluat die der Eingabe erreichte (Bild 7.6). In den Säulen mit Goethit und Montmorillonit als zusätzlicher Komponente wurde kein Durchgang beobachtet. Die vor Beginn der Desorptionsphase vorgenommene Beprobung der Hähne an den Säulen brachte Aufschluß über den Verbleib des Arsenats (Bild 7.7). In seiner vollen Eingabekonzentration tritt Arsenat in keiner der Säulen in

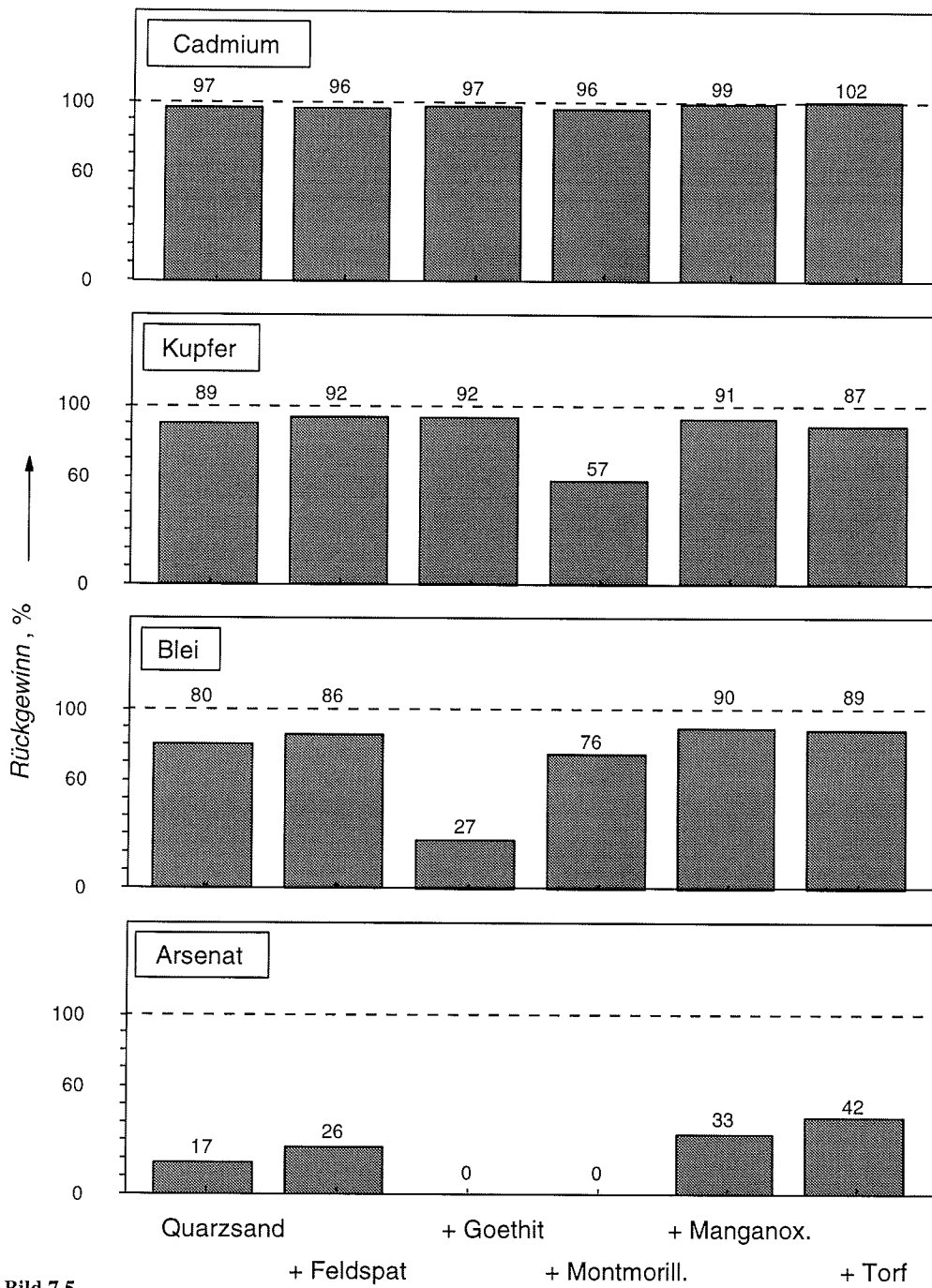


Bild 7.5
Rückgewinn von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer aus den Säulenversuchen 1–6

mehr als 10 cm Entfernung vom Einlaß in die Säule auf. In den Säulen mit Goethit und Montmorillonit ist es nach 25 bzw. 40 cm nicht mehr nachweisbar.

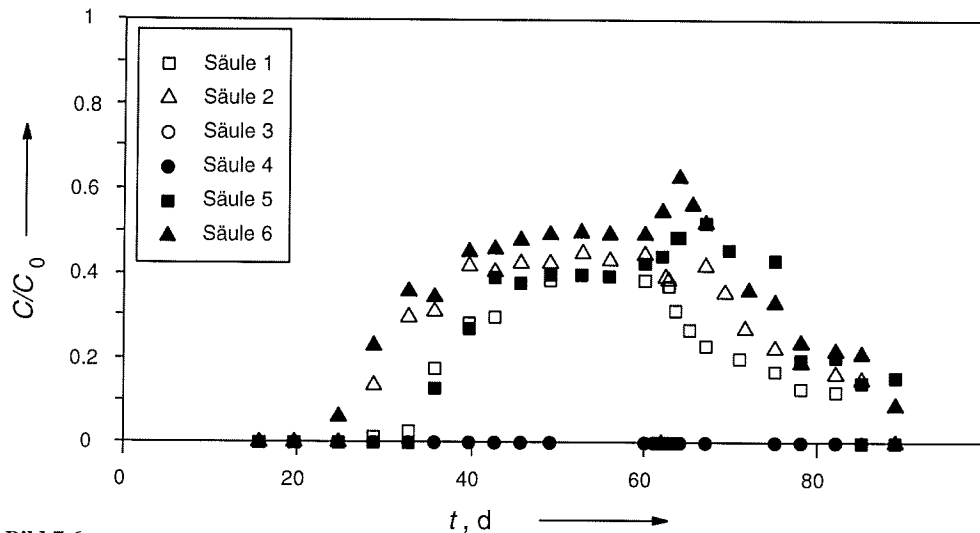


Bild 7.6

Durchgangskurven von Arsenat. In den Säulen mit Montmorillonit und Goethit wurde kein Durchgang beobachtet.

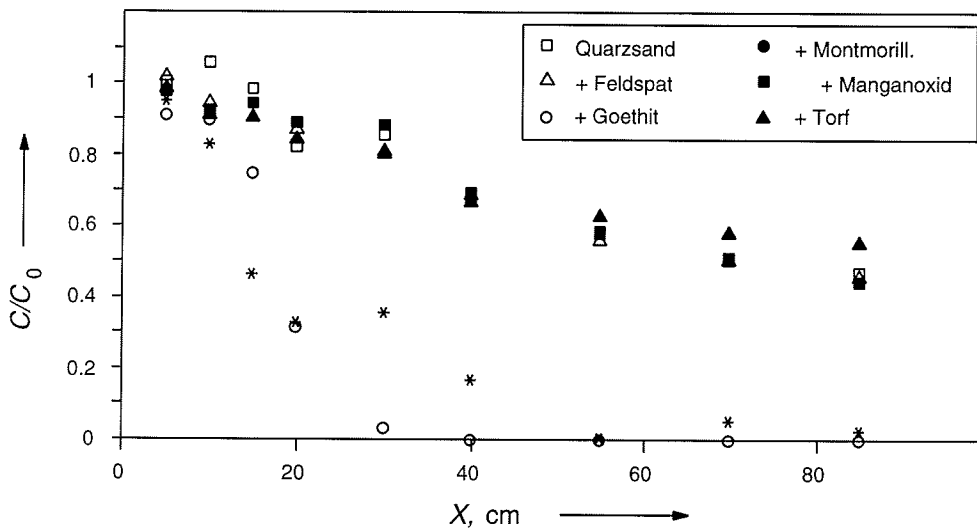


Bild 7.7

Verteilung von Arsenat über die Säulenlänge 60 Tage nach Versuchsbeginn

Im Rahmen von Diplomarbeiten (Reitz, 1992 und Schubert, 1993) wurden zwei weitere Säulenversuche (9 und 10) mit Arsenat durchgeführt. Die Säulen waren kürzer (Tabelle 7.1) und die Eingabekonzentration höher (Anhang A.3), so daß nach einer Zeit,

in der 8 Porenvolumen die Säulen durchströmt hatten, im Eluat die gleiche Arsenatkonzentration wie in der Eingabelösung nachgewiesen werden konnte (Bild 7.8). Auch in diesen Versuchen überstiegen die relativen Konzentrationen den Wert 1 kurz nach Beginn der Desorptionsphase. Außerdem wurde Arsenat nicht vollständig desorbiert.

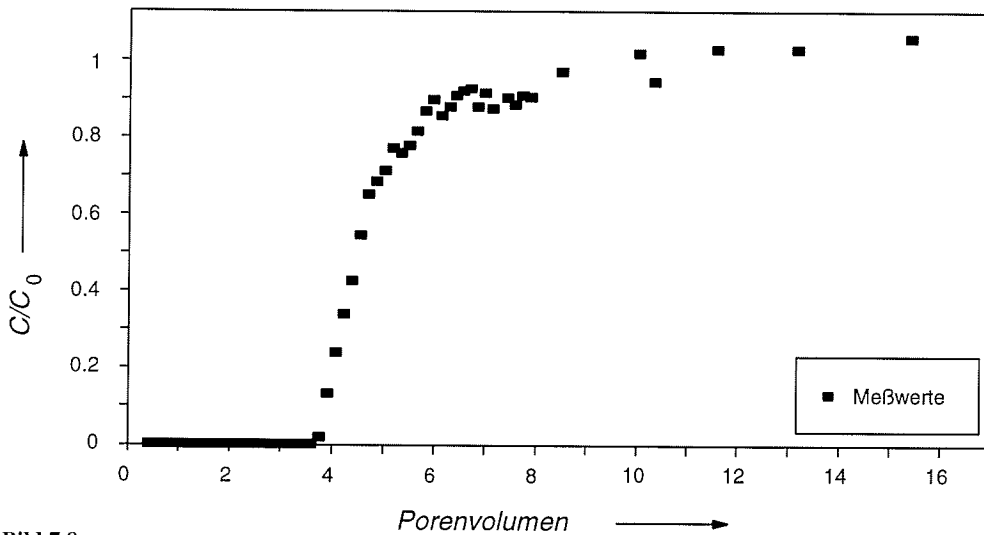


Bild 7.8

Durchgangskurve von Arsenat durch Säule 9 (Reitz, 1992)

Der gleiche Versuch wurden ein weiteres Mal durchgeführt, nur wurde diesmal der Durchfluß in bestimmten Konzentrationsbereichen für 24 Stunden unterbrochen (Flow-interruption-technique; Abschnitt 5.4.3). Nach dieser Unterbrechung war die Konzentration im Eluat geringer als vor der Unterbrechung, stieg dann aber schnell auf die Eingabekonzentration an (Bild 7.9).

7.1.2 Schüttel- und Umlaufsäulenversuche

Schüttel- und Umlaufsäulenversuche wurden zur Bestimmung von Sorptionsisothermen und Ratenkonstanten der dazugehörigen Reaktionen durchgeführt. In diesem Abschnitt werden in den Abbildungen zusätzlich zu den Meßwerten die Isothermen mit dargestellt.

Gleichgewichtsisothermen

Die gesamten Daten der Versuche sind in Hamer (1993) zusammengestellt. An dieser Stelle werden die Ergebnisse der Versuchsreihen mit Kupfer (Bild 7.10) und Arsenat (Bild 7.12 bis 7.14) vorgestellt.

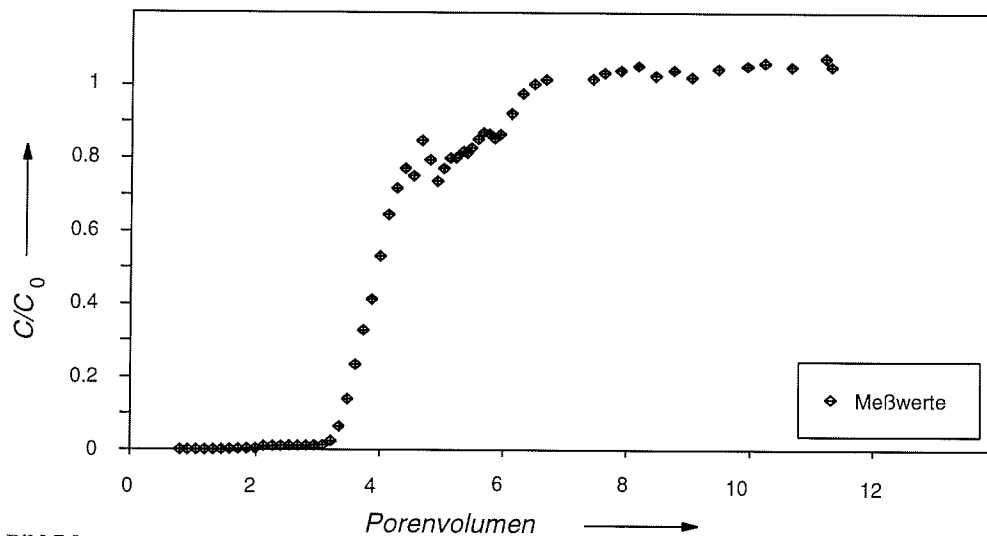


Bild 7.9

Durchgangskurve für Arsenat durch die Säule 10. Nach dem Durchfluß von 4,56 Porenvolumen wurde der Durchfluß für 24 Stunden unterbrochen (Schubert, 1993). Bei Wiederaufnahme des Durchflusses war die Konzentration im Eluat gesunken.

Bei der Ermittlung der Parameter für die Langmuir- und Two-site-Langmuir-Isothermen (Tabelle 7.2 bis 7.4) blieben die Schüttelversuche mit Startkonzentrationen über 2 mg/l unberücksichtigt (Begründung Abschnitt 6.1.2 und 8.1.2).

Die pH-Werte in den Schüttelversuchen mit dem Festphasengemisch aus Quarzsand und Montmorillonit stiegen während der Versuche von 4,5 auf bis zu 5,5 an. Es konnte nicht festgestellt werden, ob schon ein Sorptionsgleichgewicht oder ein quasistationärer Zustand erreicht wurde. Da diese Frage nicht geklärt werden konnte, wurden für diese Systeme keine Gleichgewichtsisothermen ermittelt.

Parameter	Quarzsand	Feldspat	Goethit	Manganoxid	Torf
P1, mg/kg	0,2–0,24	0,2	1,05	0,19–0,23	0,68
P2, mg/l	0,92–1,04	0,42	0,05	0,23–0,17	0,16
R, %	70	75	87	93	76
P3, mg/kg			1,61		0,74–0,83
P4, mg/l			0,70		0,94–1,02
R, %			98		98
Stichprobenumfang	27	27	36	27	27

Tabelle 7.2
Isothermenparameter für die Sorption von Kupfer

Bei Sorptionskapazitäten unter 0,2 mg/kg wiesen die Meßwerte eine Verteilung auf, bei der sich für die betreffenden Systeme keine Isothermen mit Korrelationskoeffizienten R über 0,65 bestimmen ließen. Dies gilt für Kupfer im System mit Quarzsand und für alle Experimente mit Cadmium.

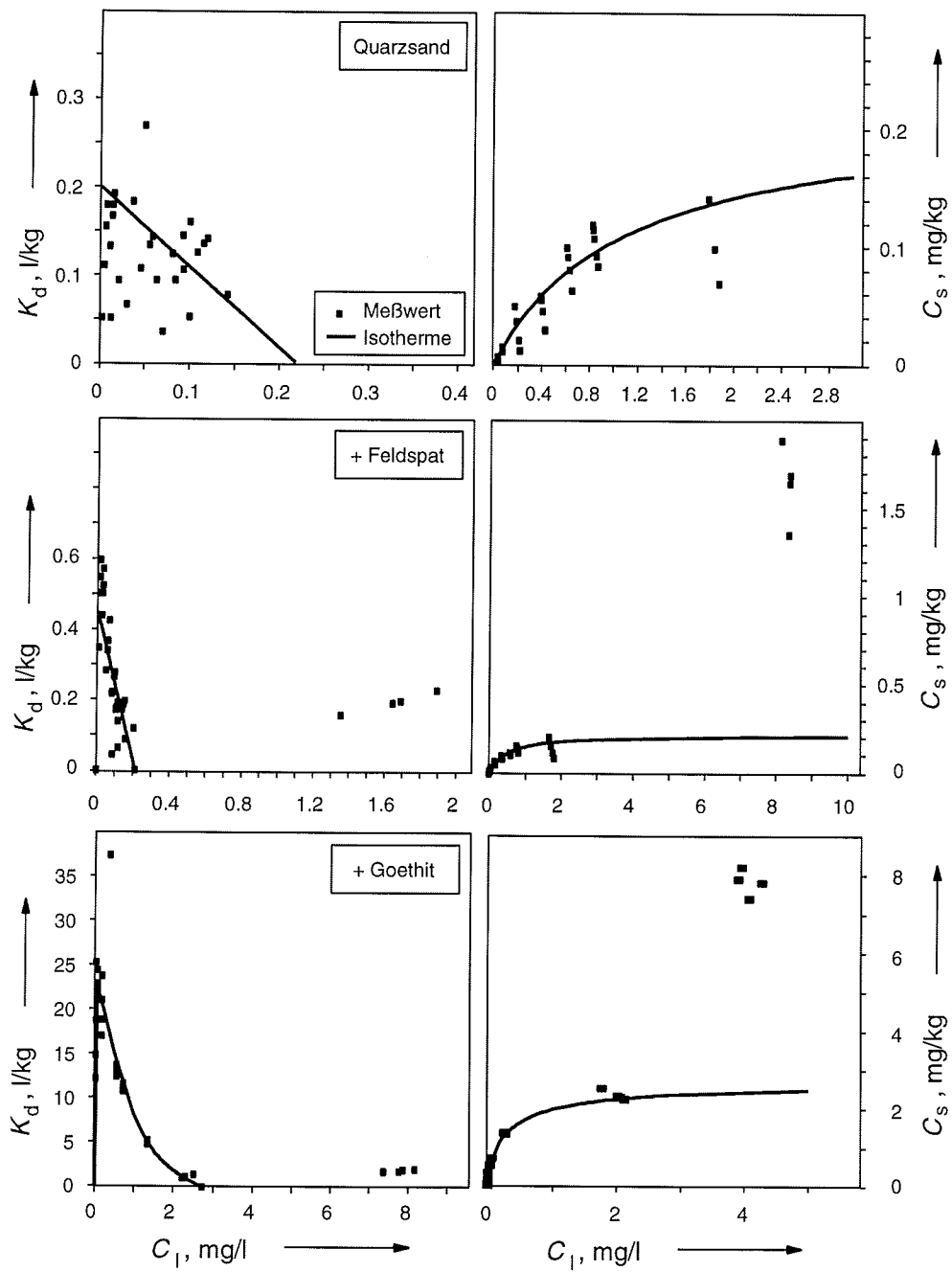


Bild 7.10

Ergebnisse der Schüttelversuche und Isothermen für die Sorption von Kupfer am verschiedenen Festphasen (Fortsetzung nächste Seite)

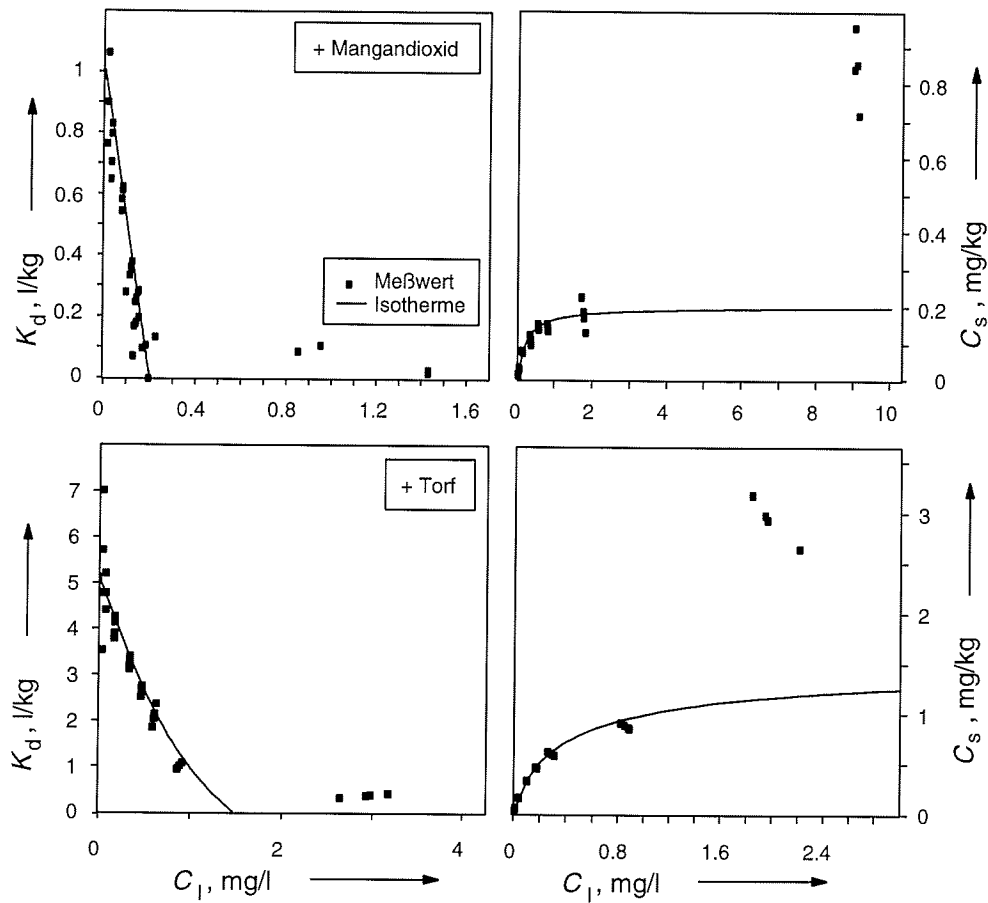


Bild 7.11

Fortsetzung von vorheriger Seite: Ergebnisse der Schüttelversuche und Isothermen für die Sorption von Kupfer am verschiedenen Festphasen

Parameter	Quarzsand	Feldspat	Goethit	Manganoxid	Torf
P1, mg/kg	0.32	0.106		0.12	0.17
P2, mg/l	0.20	0.02		0.007	0.014
R, %	97	95		84	86
P3, mg/kg	0.26	0.494		0.92	5.87
P4, mg/l	1.09	0.246		0.80	2.30
R, %	99	97		98	97
Stichprobenumfang	27	32	24	24	24

Tabelle 7.3

Isothermenparameter für die Sorption von Blei

Die Sorptionseigenschaften von Arsenat wurden in Umlaufsäulenversuchen mit Quarzsand als Aquifermaterial bei zwei verschiedenen pH-Werten untersucht. Der pH-Wert 4.5 entsprach dem in den Säulenversuchen 1 bis 8, der pH-Wert 4.25 dem in den Säulenver-

suchen 9 und 10. Die Freundlich- und Two-site-Langmuir-Isothermen sind in Bild 7.12 und 7.13 dargestellt. Die Freundlich-Isothermen überschätzen die Sorption in Bereichen höherer Konzentration. Für den pH-Wert 4.25 wurde zur Untersuchung der Desorption zweimal hintereinander das arsenhaltige Versuchswasser durch arsenatfreies ersetzt. Das erste Mal nach Erreichen eines Sorptionsgleichgewichtes, das zweite Mal zehn Tage nach dem Wechsel des Wassers (Bild 7.14). Die Parameter der dazugehörigen Isothermen sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

Parameter	Sorption		Desorption	
	pH 4.5	pH 4.25	pH 4.25	
			Desorption 1	Desorption 2
<i>Langmuir-Isothermen</i>				
P1, mg/kg	4.95	2.89		
P2, mg/l	0.10	0.09		
R, %	96.7	96.0		
P3, mg/kg	15.77	10.48		
P4, mg/l	3.63	6.19		
R, %	86.0	92.0		
Stichprobenumfang	28	36		
<i>Freundlich-Isothermen</i>				
k , cm ³ /g	5.51	3.34	11.35	19.01
$1/n$	0.432	0.425	0.594	0.739
R, %	97.0	99.0	95.6	95.4
Stichprobenumfang	28	36	15	14

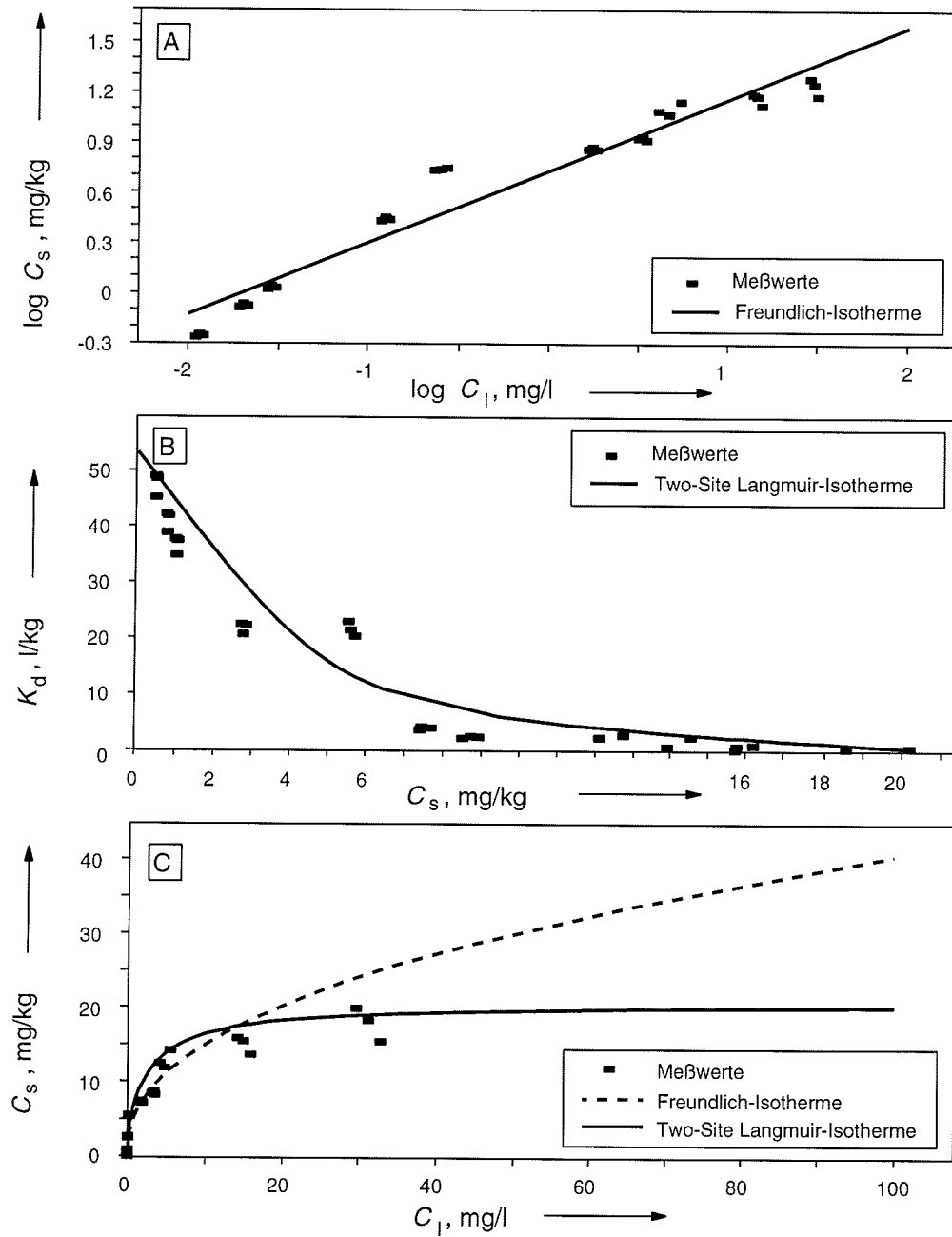
Tabelle 7.4
Isothermenparameter für
Arsenat an Quarzsand

Kinetik der Sorption

Für die Untersuchung der Sorptionskinetik wurden Schüttel- und Umlaufsäulenversuche durchgeführt. Generell war zu beobachten, daß sich die Konzentrationsabnahmen in den untersuchten Systemen in zwei Abschnitte teilen ließen: Einer raschen Konzentrationsabnahme innerhalb einer Zeit von 10 Stunden folgte der zweite Abschnitt, in dem sich die Konzentrationsabnahme verringerte. Die Sorption von Kupfer an verschiedenen Festphasen ist hier stellvertretend für die gesamten Daten der von Hamer (1993) durchgeführten Schüttelversuche dargestellt. In den Versuchen wurde Kupfer in drei Konzentrationen im Versuchswasser gelöst und mit verschiedenen Aquifermaterialien geschüttelt (Bild 7.15).

Die Darstellung des negativen Logarithmus $(1 - C_s(t)/C_s)$ gegen die Zeit ließ bei Annahme einer Kinetik 1. Ordnung eine Bestimmung der Ratenkonstanten der Sorptionsreaktionen zu (Abschnitt 6.2.2 und Bild 6.2). Sämtliche Ratenkonstanten sind in den Balkendiagrammen 7.16 und 7.17 aufgeführt.

Der Vergleich der Ratenkonstanten zeigt, daß die Aquifermaterialien Quarzsand/Montmorillonit und Quarzsand/Goethit nicht nur die höchsten Sorptionsmaxima aufweisen, sondern auch die höchsten Ratenkonstanten Nr. 1.

**Bild 7.12**

Sorption von Arsenat an Quarzsand (pH-Wert 4.5). A: $C_1 - C_s$ -Diagramm (logarithmisch). B: $C_s - K_d$ -Diagramm. C: $C_1 - C_s$ -Diagramm. Die Freundlich-Isotherme überschätzt die Sorption in höheren Konzentrationsbereichen.

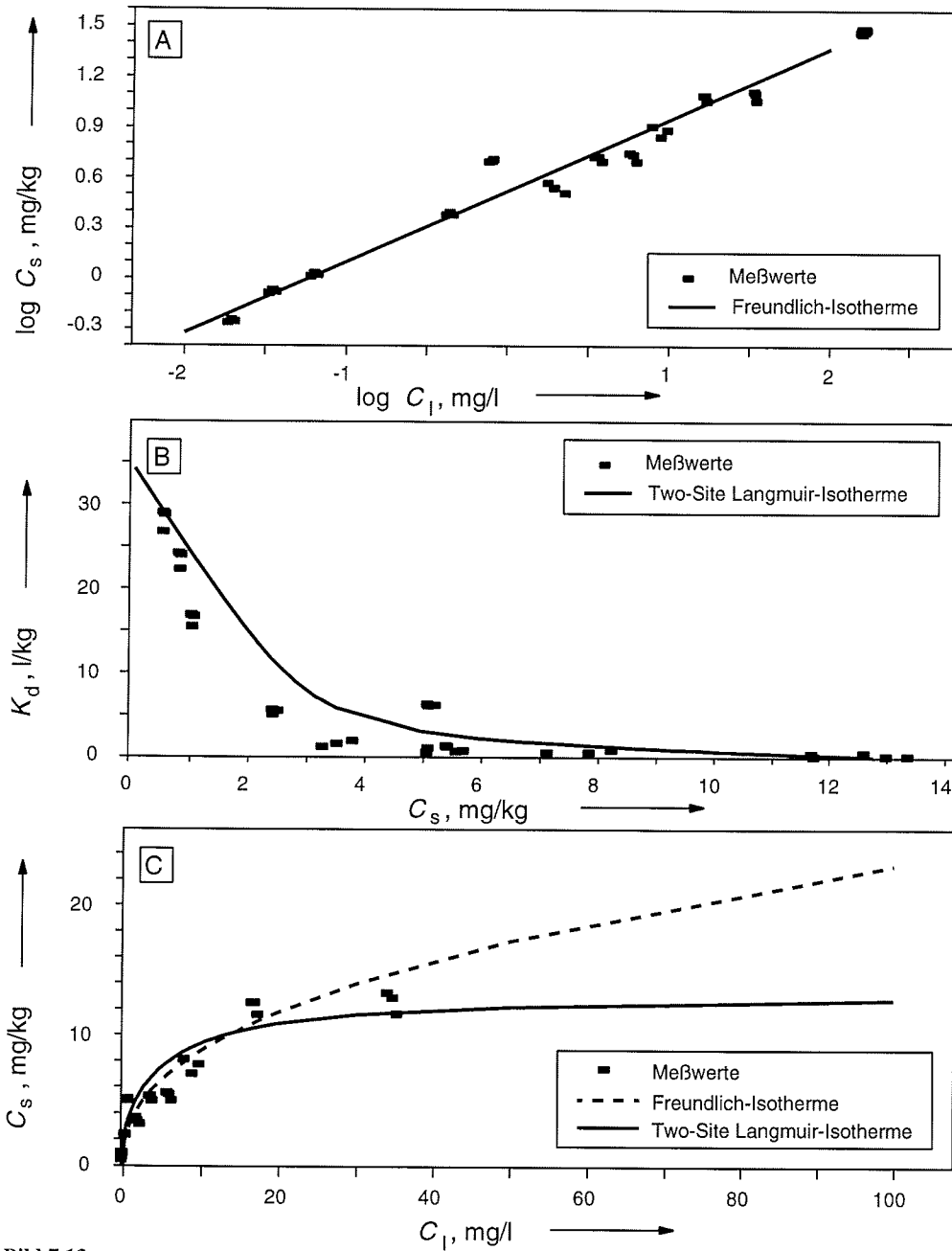


Bild 7.13

Sorption von Arsenat an Quarzsand (pH-Wert 4.25). A: $C_i - C_s$ -Diagramm (logarithmisch). B: $C_s - K_d$ -Diagramm. C: $C_i - C_s$ -Diagramm. Die Freundlich-Isotherme überschätzt die Sorption in höheren Konzentrationsbereichen.

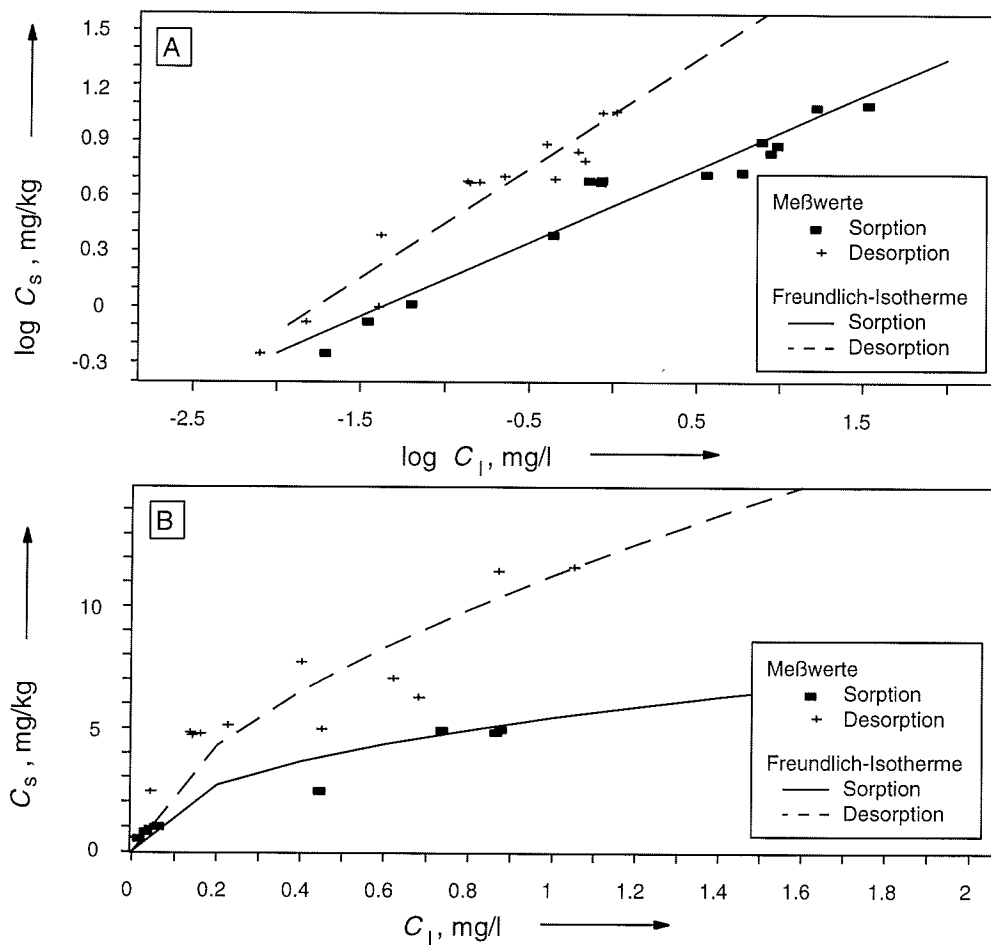


Bild 7.14

Desorption von Arsenat von Quarzsand (pH-Wert 4.25). Der Quarzsand wurde in einem vorherigen Versuchsabschnitt mit Arsenat belegt (Bild 7.13). Zum Vergleich sind die Meßwerte und Isothermen des vorangegangenen Sorptionschrittes in den Abbildungen zur Desorption mit aufgeführt. A: $C_l - C_s$ -Diagramm (logarithmisch). B: $C_l - C_s$ -Diagramm. Eine Langmuir-Isotherme konnte nicht bestimmt werden.

In den Versuchen mit 0.1 und 0.5 mg/l Arsenat war in keiner Probe Arsenat nachweisbar und somit keine Raten und Ratenkonstanten bestimmbar. In den Schüttelversuchen mit der Startkonzentration von 1.5 mg/l Arsenat ließen sich nur Mindestraten ermitteln, da in fast allen Versuchen eine Stunde nach Versuchsbeginn kein Arsenat in den Lösungen mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Kinetik der Arsenatsorption wurde zusätzlich in Umlaufsäulenversuchen betrachtet. In Umlaufsäulenversuch 1 wurde die Kinetik bei pH-Wert 4.5 untersucht (Bild 7.18). In den Versuchen 2 bis 5 (pH-Wert 4.2) konnte gezeigt werden, daß Geschwindigkeitsunterschiede im Bereich von 50–600 cm/d die Sorption nicht beeinflussen: Unabhängig

von der Durchflußgeschwindigkeit lagen die Kurven im C_s -Porenvolumen-Diagramm übereinander (Bild 7.19).

7.2 Lösungs- und Fällungsreaktionen im Fließfeld

Zur Untersuchung dieses Reaktionstyps wurden Fällungsversuche ohne Strömung und die Säulenversuche 11 und 12 durchgeführt (Daten v. Lührte, 1993). Die betreffenden Säulen waren geschichtet; auf reinen Quarzsand folgten Lagen mit steigenden Calcitanteilen (Abschnitt 5.4.3 und Bild 7.22 und 7.23). In diesem Versuchsaufbau sollten Lösungs- und Fällungsgleichgewichte, wie sie bei Eintritt eines sauren Grundwassertyps in einen kalkhaltigen Aquifer auftreten, untersucht werden.

7.2.1 Fällungsversuche

Nachdem in den Säulen ein quasistationärer Zustand eingestellt war, wurde Eluat gesammelt und in den Fällungsversuchen eingesetzt. In das Eluat wurden in getrennten Versuchen jeweils 2 mg/l Cadmium und 1 mg/l Kupfer eingebracht. Diese Systeme wurden acht Tage lang kontinuierlich beprobt. Während bei Cadmium keine Konzentrationsänderungen zu beobachten waren, sank die Kupferkonzentration auf 0.78 mg/l (Bild 7.20).

7.2.2 Säulenversuche

Im Säulenversuch 12 wurde die Durchgangskurve von Cadmium aufgenommen (Bild 7.21); im Eluat von Säule 11 konnte kein Kupfer nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden die Säulen zu bestimmten Zeitpunkten über die gesamte Säulenlänge beprobt.

Nach einer Fließstrecke von ca. 15 cm stiegen pH-Wert und HCO_3^- -Konzentration an, während die jeweilige Schwermetallkonzentration abnahm. Während der Versuchsdauer von 28 Tagen verschob sich dieser Bereich in Fließrichtung um bis zu 5 cm (Bild 7.22 und 7.23).

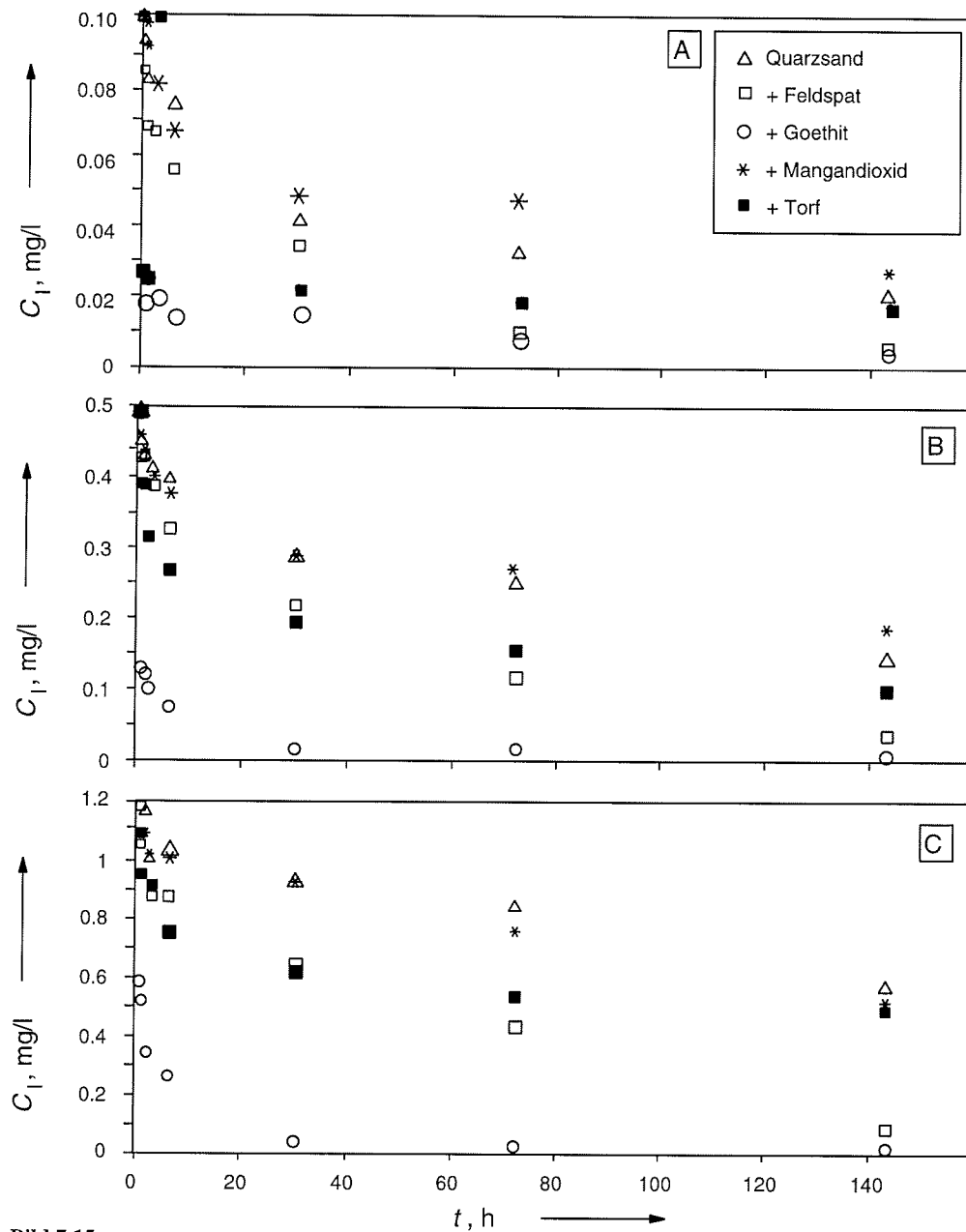


Bild 7.15

Konzentrations-Zeit-Diagramme der Sorption von Kupfer an verschiedenen Festphasen in drei Konzentrationsstufen: A: 0.1 mg/l; B: 0.5 mg/l; C: 1.2 mg/l. Einer schnellen Konzentrationsabnahme innerhalb von 10 h folgte eine Dauer langsamerer Konzentrationsveränderungen.

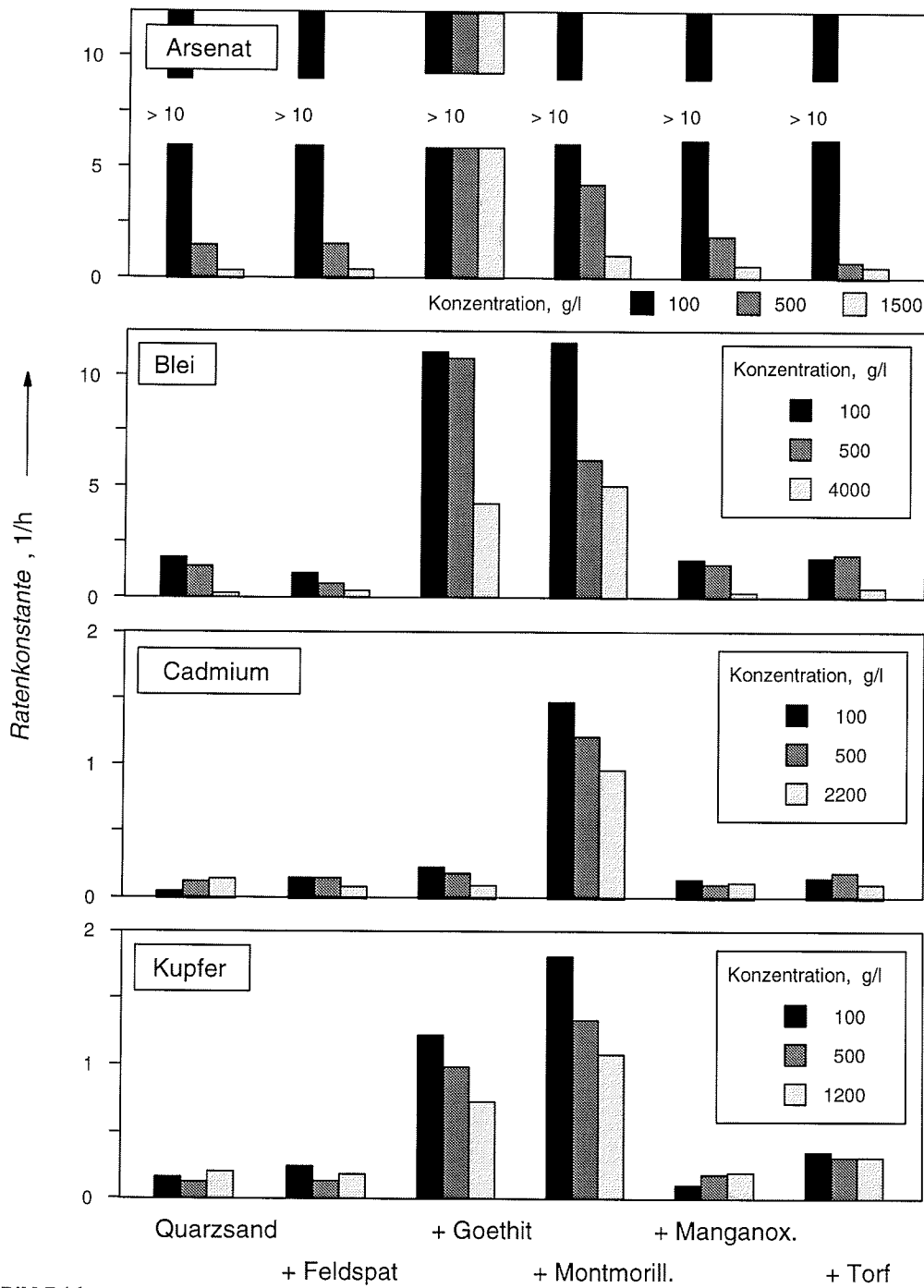


Bild 7.16
Ratenkonstante Nr. 1 für die Sorptionsreaktionen. Für Arsenat ließen sich nur Mindesthöhen ermitteln.

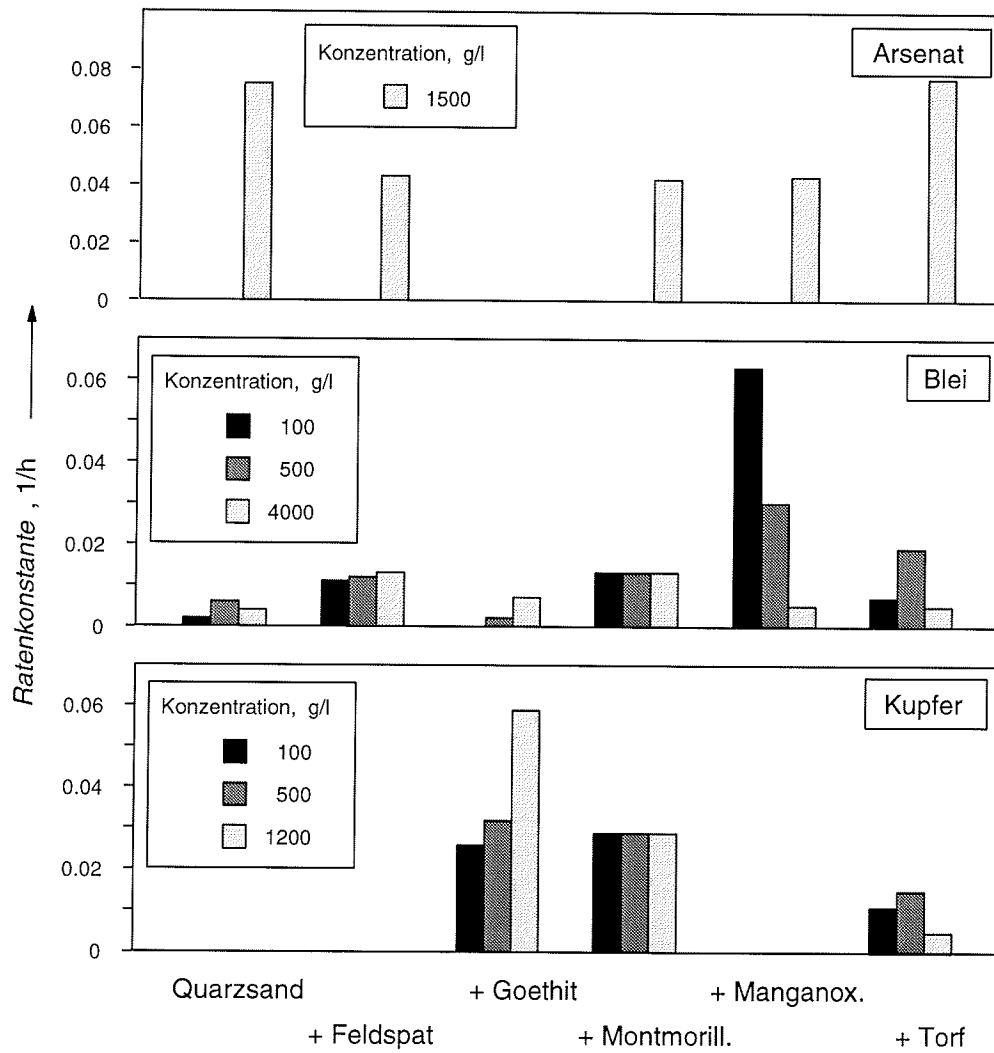


Bild 7.17

Ratenkonstante Nr. 2 für die beobachteten Sorptionsreaktionen. Für Reaktionen, die mit einfachen Langmuir-Isothermen (also nicht Two-Site) beschrieben werden konnten, gibt es keine Ratenkonstante Nr. 2. Für Arsenat ließen sich nur für die hohen Konzentrationsstufen Ratenkonstanten ermitteln.

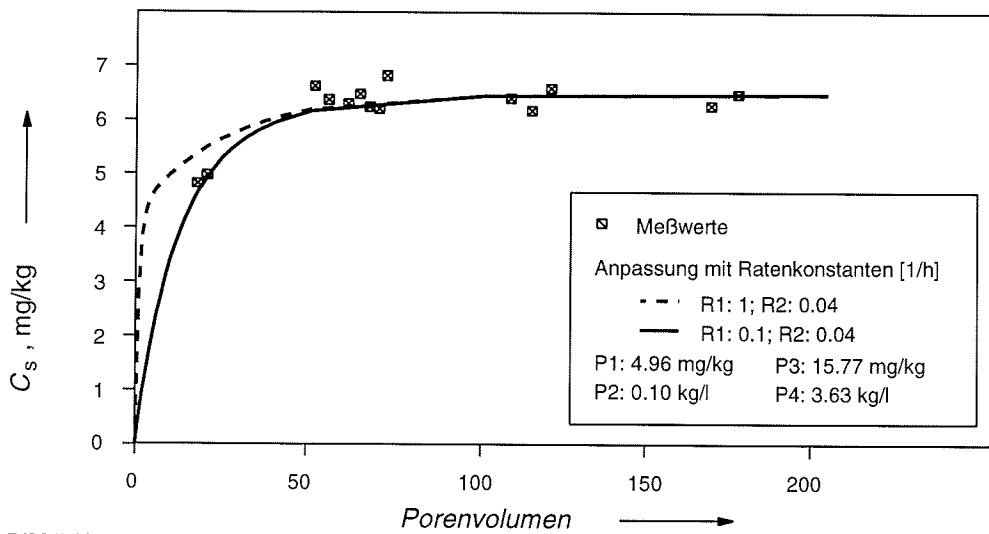


Bild 7.18

Umlaufsäulenversuch 1: Konzentrations-Porenvolumen-Darstellung mit Ratenanpassung. Sorption von Arsenat bei pH 4.5.

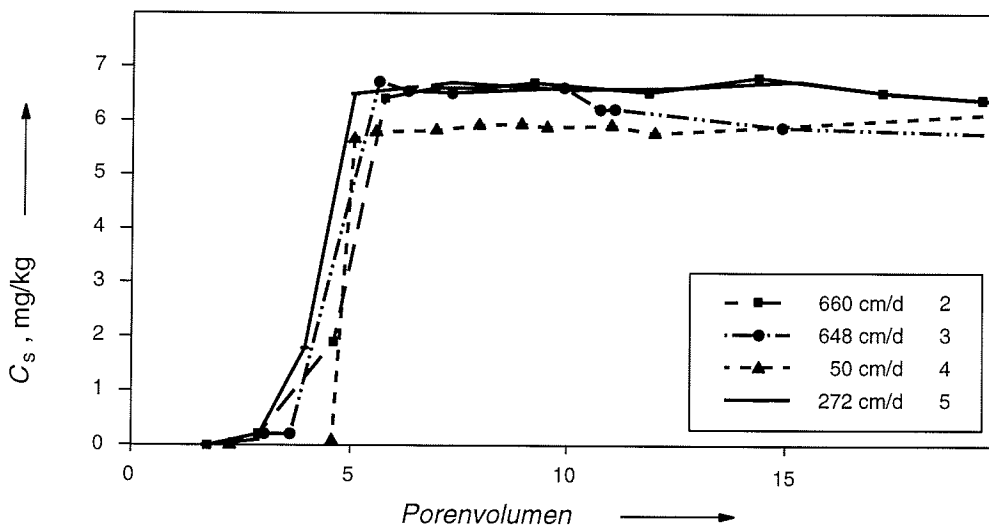


Bild 7.19

Konzentrations-Porenvolumen-Diagramme für die Umlaufsäulenversuche 2–5. Unabhängig von der Durchflußgeschwindigkeit liegen die Kurven übereinander.

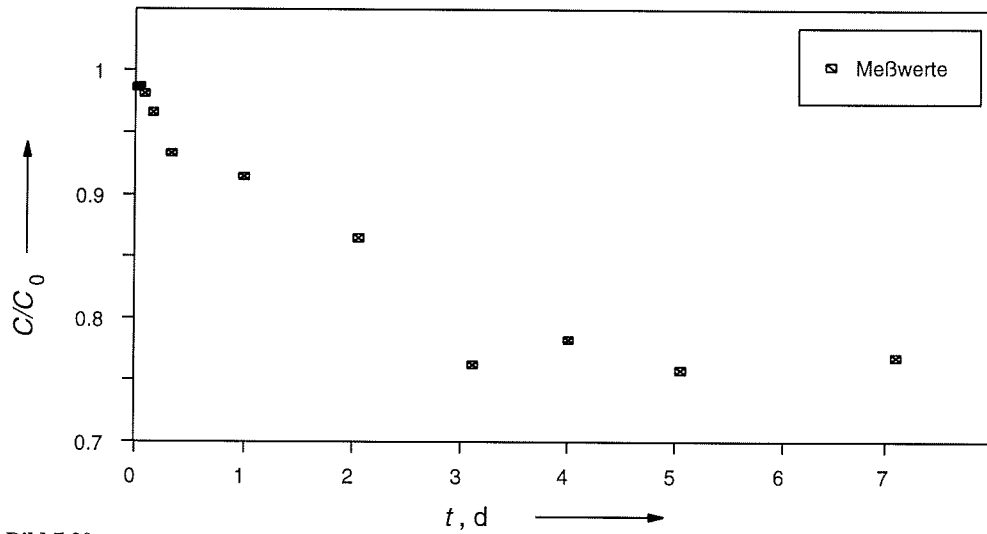


Bild 7.20

Die Konzentration des Kupfers während des Fällungsversuches (v. Lührte, 1993)

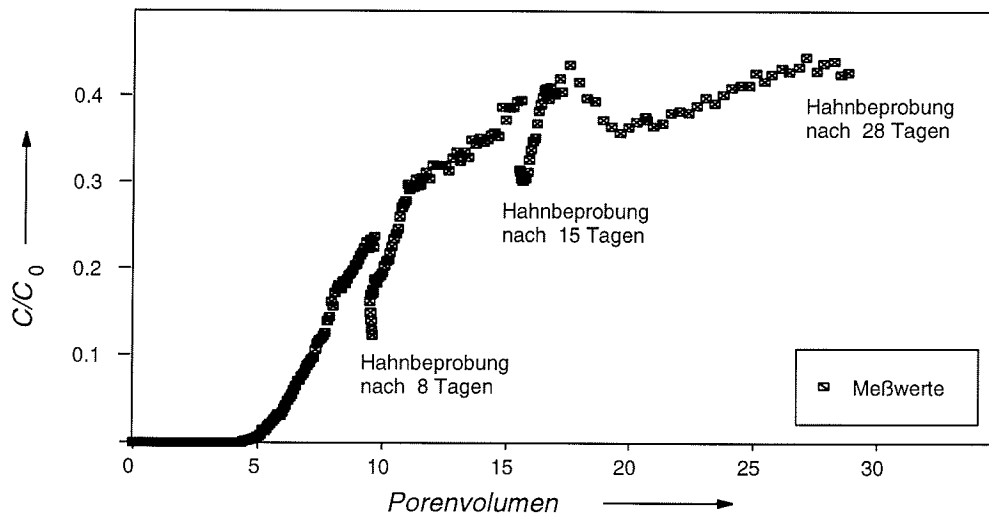


Bild 7.21

Durchgangskurve von Cadmium durch Säule 12. In Säule 11 war kein Durchgang von Kupfer nachweisbar.

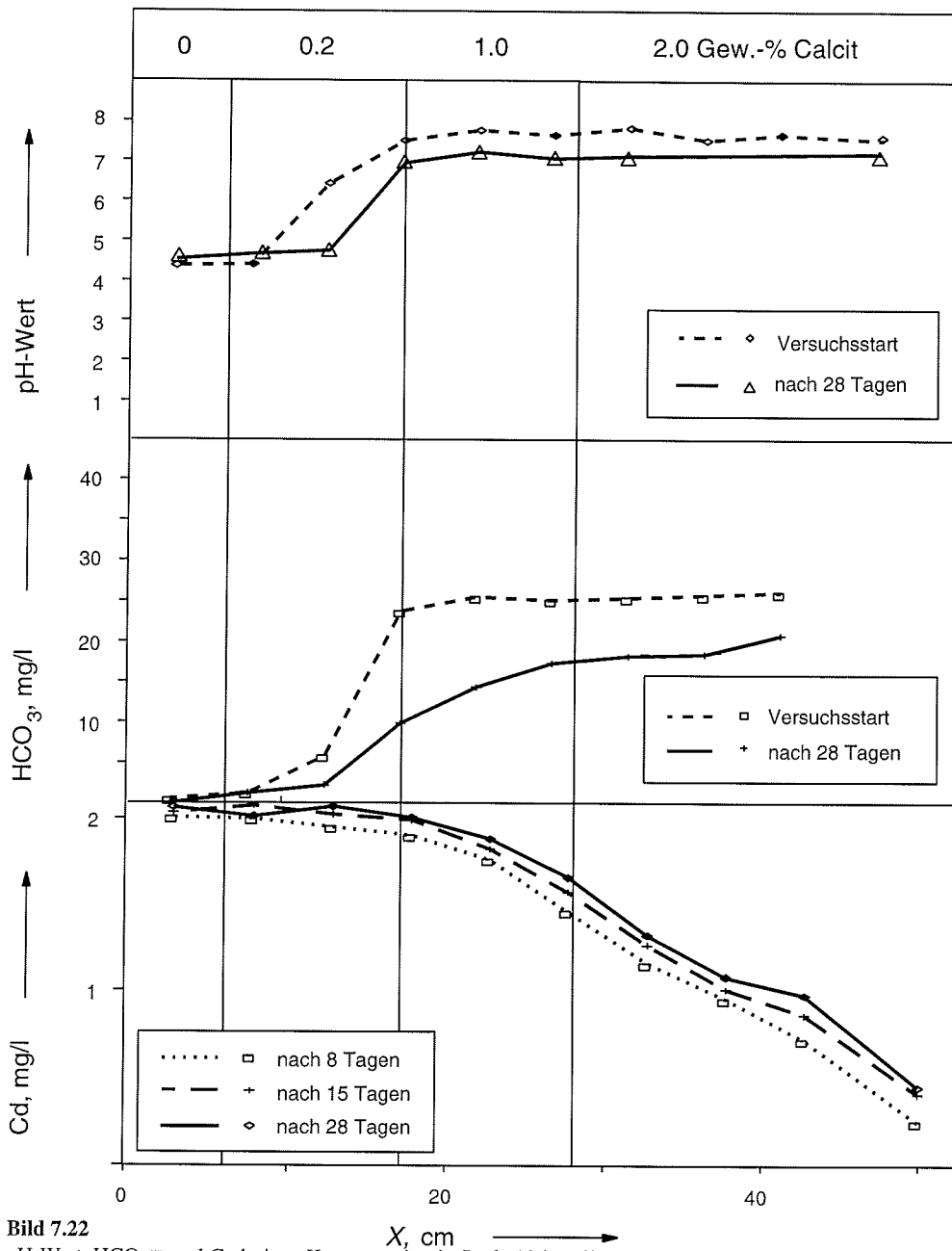


Bild 7.22
 pH-Wert, HCO_3^- und Cadmium-Konzentration in Säule 12 jeweils 8, 15 und 28 Tage nach Versuchsbeginn. Der Calcitanteil in der Säule steigt entlang des Fließweges von 0 auf 2 Gewichtsprozent.

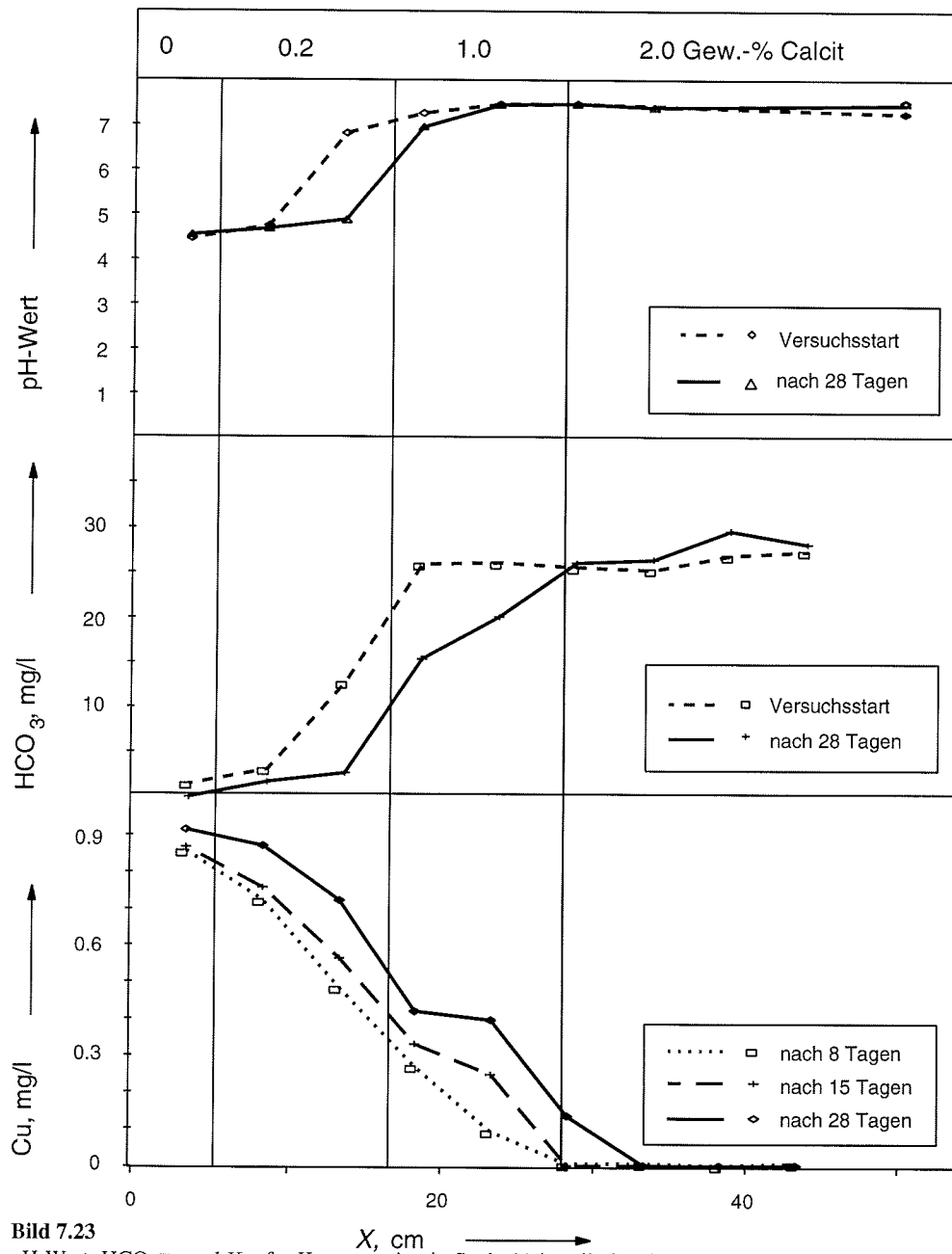


Bild 7.23
 pH-Wert, HCO_3^- - und Kupfer-Konzentration in Säule 11 jeweils 8, 15 und 28 Tage nach Versuchsbeginn. Der Calcitanteil in der Säule steigt entlang des Fließweges von 0 auf 2 Gewichtsprozent.

8 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sollte eine Kombination von Laborversuchen entwickelt werden, um Parameter zur Beschreibung von Transportverhalten zu ermitteln, die in ein Transportmodell zur Prognose eingesetzt werden können.

Eine Säule, in die Material eines Aquifers eingebaut wird und die mit der gleichen Geschwindigkeit durchströmt wird wie ein Grundwasserleiter, repräsentiert einen ein-dimensionalen Ausschnitt aus dem Strömungsfeld eines Grundwasserkörpers. In einem derartigen Säulenversuch finden alle Prozesse, die im Grundwasserleiter ablaufen, statt. Die möglichen Reaktionen (Kapitel 2) müssen separat untersucht werden, um beschreibende Parameter für die Einzelreaktionen zu ermitteln. Die Übertragbarkeit dieser Parameter auf einen Strömungsfall läßt sich dann anhand der Fallbeispiele der Säulenversuche überprüfen.

Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß Sorption und Desorption von Situationen mit Lösungs-/Fällungsreaktionen getrennt betrachtet werden konnten. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird auf die Sorptionsgleichgewichte eingegangen, im zweiten folgt eine Betrachtung unter Berücksichtigung von Mineralgleichgewichten.

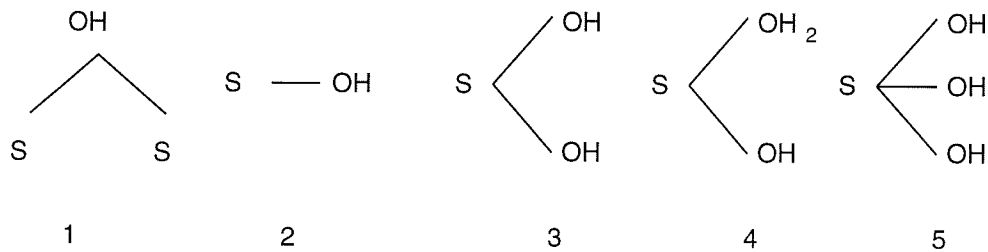
8.1 Sorption und Desorption

8.1.1 Wahl des Sorptionsmodells

In Kapitel 2 wurden verschiedene Modellvorstellungen zur Beschreibung der Sorption vorgestellt. An dieser Stelle soll kurz erläutert werden, warum ein Isothermenmodell dem Oberflächenkomplexierungsmodell vorgezogen wurde.

Untersuchungen (Schindler et al., 1976; Motschi, 1984 und Motschi und Rudin, 1984; zusammenfassende Darstellung in Dzombak und Morel, 1990) wiesen darauf hin, daß Hydroxylgruppen an den Oberflächen die Bindungspartner von Kationen bei ihrer Sorption sind. Für diese Bindungen ließen sich Reaktionsgleichungen aufstellen und Gleichgewichtskonstanten ermitteln, so daß diese Reaktionen wie Reaktionen in wäßriger Lösung zu behandeln waren (Stumm et al., 1976; Davies und Leckie, 1978; Dzombak und Morel, 1990).

Kiselev (1971) entdeckte mit Hilfe von IR-Aufnahmen an den Oberflächen von Siliziumdioxid zwei Arten von Hydroxylgruppen und Peri (1965) an Aluminiumoxid fünf verschiedene Arten Hydroxylgruppen (Bild 8.1).



S: Oberfläche

OH: Hydroxylgruppe

Bild 8.1

Koordinierungen von Hydroxylgruppen an Oberflächen (nach Peri (1965) aus Schindler und Stumm (1987))

Da die Hydroxylgruppen die Bindungspartner von Kationen an Oberflächen sind, sind demnach fünf verschiedene Reaktionsgleichungen aufzustellen und deren Gleichgewichtskonstanten und Kinetiken zu bestimmen, um eine Sorption an dieser Oberfläche gemäß dem Oberflächenkomplexierungsmodell zu beschreiben. Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen lassen sich nach thermodynamischen Gesetzen berechnen, aber der Umgang mit natürlichen Materialien zeigte, daß die Summe der berechneten Bindungskräfte nicht der tatsächlichen Bindungskapazität einer Oberfläche entsprach, sondern daß quasi-stationäre Zustände ungleich dem des thermodynamischen Gleichgewichts erreicht wurden (Honeyman und Santschi, 1988). Die Autoren führten dieses Phänomen auf gegenseitige Beeinflussung der einzelnen, benachbarten Hydroxylgruppen zurück und hielten das Oberflächenkomplexierungsmodell bei Umgang mit natürlichen Materialien für nicht anwendbar.

Zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen sind Isothermenmodelle weit verbreitet (Abschnitt 2.1.5). Während die Henry- und Freundlich-Isothermen empirischen Charakter haben, hat die Langmuir-Isotherme einen deterministischen Hintergrund. Es wird dabei eine begrenzte Zahl von Bindungsplätzen an der Oberfläche vorausgesetzt, die alle mit der gleichen Affinität belegt werden. Im Ansatz ähnelt die Langmuir-Isotherme dabei dem Oberflächenkomplexierungsmodell, ohne sich allerdings auf einen Reaktionsmechanismus festzulegen.

Die ungeklärte Bestimmung der Sorptionsparameter bei Anwendung des Oberflächenkomplexierungsmodells auf natürliche Festphasen führte daher zur Verwendung eines Isothermenmodells.

8.1.2 Schüttelversuche

Die Isothermen wurden aus den Ergebnissen von Schüttelversuchen ermittelt. Fast alle untersuchten Reaktionen ließen sich mit Langmuir- oder Two-Site-Langmuir-Isothermen beschreiben (Darstellung am Beispiel Kupfer siehe Bild 7.10). In den Darstellungen der Gleichgewichtskonzentration in Lösung C_l gegen den sorbierten Anteil C_s zeigten die Isothermen einen charakteristischen Verlauf. Gemäß dem Langmuir-Modell näherten sich die Isothermen bei steigender Konzentration in Lösung mit abnehmender Steigung einem Plateauwert an. Dieser Wert entspricht dem Sorptionsmaximum der sorbierenden Oberfläche. Bei weiter steigenden Konzentrationen in Lösung nahm die Steigung wieder sprunghaft zu. Dieses Verhalten wurde in den eigenen Versuchen jeweils mit Kupfer (Bild 7.10) und Blei (Hamer, 1993) festgestellt. Dieses Phänomen wurde schon vielfach beobachtet (Farley et al., 1985; Dzombak und Morel, 1990). Ein solcher Sprung in den Isothermen ließ sich nur mit dem Auftreten einer weiteren Reaktion zusätzlich zu oder nach der Sorption erklären. Die Möglichkeit der Mineralfällung aus übersättigter Lösung war in den untersuchten Systemen auszuschließen. Denn eine Konzentrationsabnahme des betreffenden Schwermetalls wurde weder in den Blindversuchen mit entsprechenden Konzentrationen festgestellt, noch war sie aufgrund thermodynamischer Berechnungen zu erwarten (Berechnungsgrundlage siehe Anhang A.1).

Bleam und McBride (1985), Farley et al. (1985) und Dzombak und Morel (1990) führten das Phänomen auf Oberflächenfällung zurück (Abschnitt 2.1.6). Die Bearbeiter wiesen darauf hin, daß Oberflächenfällung nur für Kationen bekannt ist. So ist zu erklären, daß bei den Untersuchungen mit Arsenat keine Hinweise auf Oberflächenfällung vorhanden waren.

Bei Auftreten von Oberflächenfällung war es schwierig, aus den Ergebnissen der Schüttelversuche ein Sorptionsmaximum zu bestimmen, denn dieser Wert konnte zwischen dem Bereich abnehmender Steigung der Isotherme zum Sorptionsmaximum hin und dem Konzentrationsbereich liegen, in dem die Oberflächenfällung beginnt (Bild 8.2).

Die Möglichkeit, das Sorptionsmaximum der Oberfläche durch nachträglich durchgeführte Schüttelversuche in dem fraglichen Konzentrationsbereich zu ermitteln, wurde aufgrund des damit verbundenen Aufwandes verworfen. Stattdessen wurde das effektive Sorptionsmaximum aus Säulenversuchen bestimmt (Abschnitt 6.1.3). Auf diese Möglichkeit wiesen schon Theis et al. (1988) hin. Um ein Sorptionsmaximum frei von Oberflächenfällung ermitteln zu können, wurden die entsprechenden Säulenversuche unter dem Konzentrationsniveau betrieben, in dem Oberflächenfällungsphänomene auftreten konnten. Das so bestimmte effektive Sorptionsmaximum wurde in die Isothermengleichung eingesetzt (Bild 8.2). Isothermen, die so ermittelt wurden, berücksichtigen also weder Oberflächenfällung noch Fällung und können nur bis zu dem Konzentrationsbereich angewandt werden, in dem ihr Sorptionsmaximum bestimmt wurde.

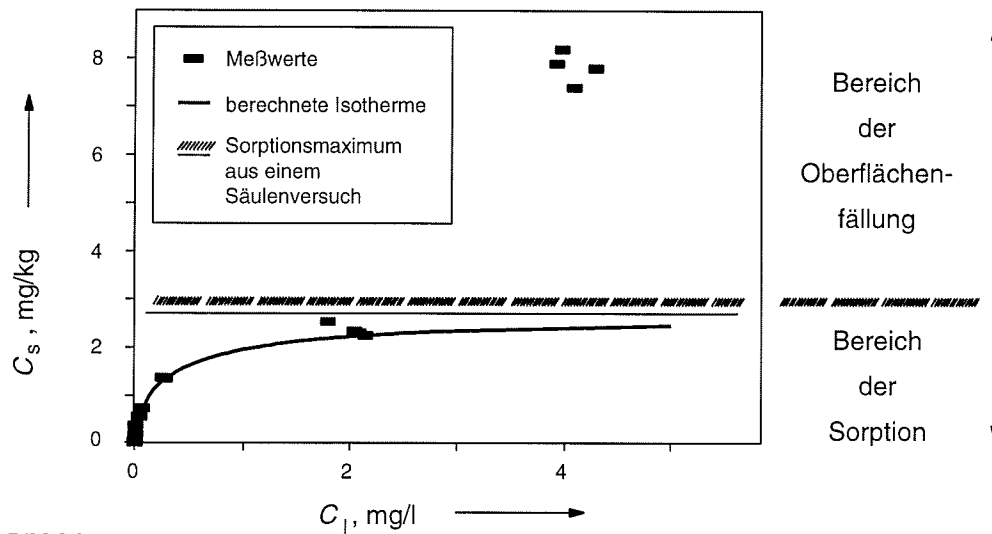


Bild 8.2

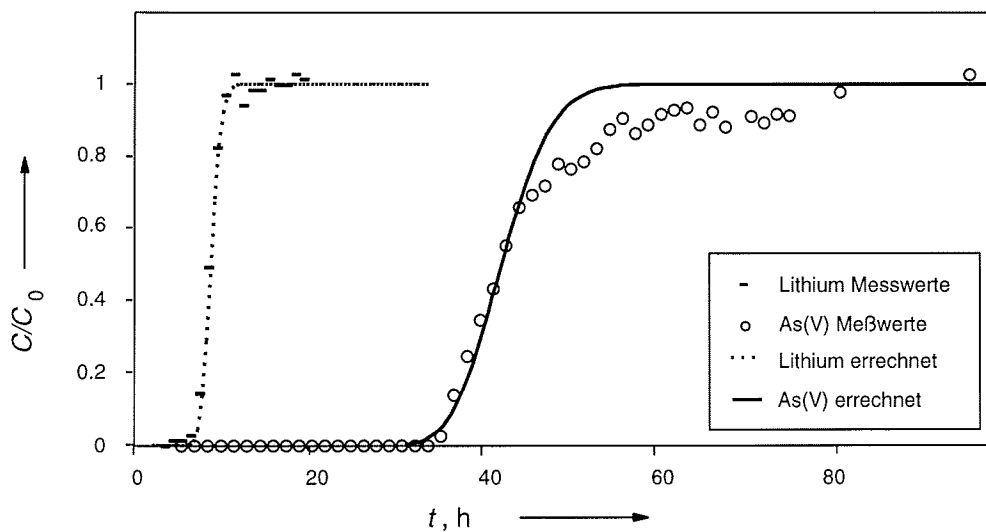
Sorption von Kupfer an Quarzsand-Goethit-Gemisch: Das Sorptionsmaximum liegt zwischen dem Bereich abnehmender Steigung zum Plateau hin und dem Konzentrationsbereich, in dem Oberflächenfällung die Sorption überlagert. Es wurde ein Säulenversuch mit einer Eingabekonzentration unterhalb des Niveaus von Oberflächenfällung durchgeführt. Aus ihm ließ sich das Sorptionsmaximum errechnen; dieser Wert wurde in die Isothermengleichung eingesetzt.

8.1.3 Modellierung

Kinetischer Ansatz

Für die Modellierung von Durchgangskurven unter Berücksichtigung von Sorptionsreaktionen existieren neben kinetischen Ansätzen auch Gleichgewichtsmodelle. In vielen gemessenen Durchgangskurven wies der Anstieg der Kurven zwei Abschnitte unterschiedlicher Steigung auf (Bild 8.3). Anpassungen einer Modellkurve an die Meßwerte mit Hilfe eines Gleichgewichtsansatzes waren für derartige Durchgangskurven nicht möglich. Dies konnte für die Sorption von Chromat (Schulz und Isenbeck-Schröter, 1992) und Arsenat an Quarzsand gezeigt werden (Bild 8.3).

Auf die Notwendigkeit eines kinetischen Ansatzes zur Modellierung der untersuchten Sorptionsreaktionen wiesen die Ergebnisse der kontinuierlich beprobten Schüttelversuche (Abschnitt 7.1.2) ebenso hin wie die Untersuchungen anderer Bearbeiter (z. B. Nyffeler et al., 1984; Mansell et al., 1985; Jannasch et al., 1988; Stollenwerk und Kipp, 1990; Isenbeck-Schröter et al., 1993). Das hier verwendete Modell *CoTAM* berücksichtigt eine Kinetik 1. Ordnung.

**Bild 8.3**

Gemessene und modellierte Durchgangskurve für Arsenat durch eine Quarzsandsäule. Mit dem Gleichgewichtsansatz läßt sich nur für einen Teil der Kurve eine Übereinstimmung zwischen Simulation und Meßwerten erzeugen (aus Reitz, 1992).

8.1.4 Freundlich-Isothermen

Zur Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte ließen sich Freundlich- und Langmuir-Isothermen bestimmen. Die Parameter für Freundlich-Isothermen wurden durch Regression über die Meßwerte in doppelt logarithmischer Darstellung ($\log C_s$ - $\log C_1$ -Diagramm; Abschnitt 6.2.1) ermittelt. Durch diese Darstellungsweise werden bei der Regression die Bereiche niedriger Konzentration in Lösung gegenüber denen höherer stärker gewichtet. Isothermen, die auf diese Weise bestimmt werden, können zu Fehleinschätzungen der Sorptionskapazitäten eines Aquifermaterials führen.

Bei der Sorption von Arsenat an Quarzsand konnte gezeigt werden, daß die entsprechenden Freundlich-Isothermen die Sorptionskapazitäten des Quarzsandes in höheren Konzentrationsbereichen überschätzen (Bild 7.12 und 7.14). In der Modellierung wurde die Überschätzung dadurch deutlich, daß die modellierten Durchgangskurven unabhängig von der Wahl der Sorptionsrate stets zeitlich verschoben nach den Meßwerten erschienen (Bild 8.4).

Da die Freundlich-Isothermen aufgrund der Bestimmung ihrer Parameter für Systeme, in denen es zu hoher Belegung der Oberflächen kommt, die Sorption an diesen Oberflächen nur unsicher beschreibt, wurden zur Modellierung der Säulenversuche im weiteren nur noch Langmuir- und Two-site-Langmuir-Isothermen verwendet.

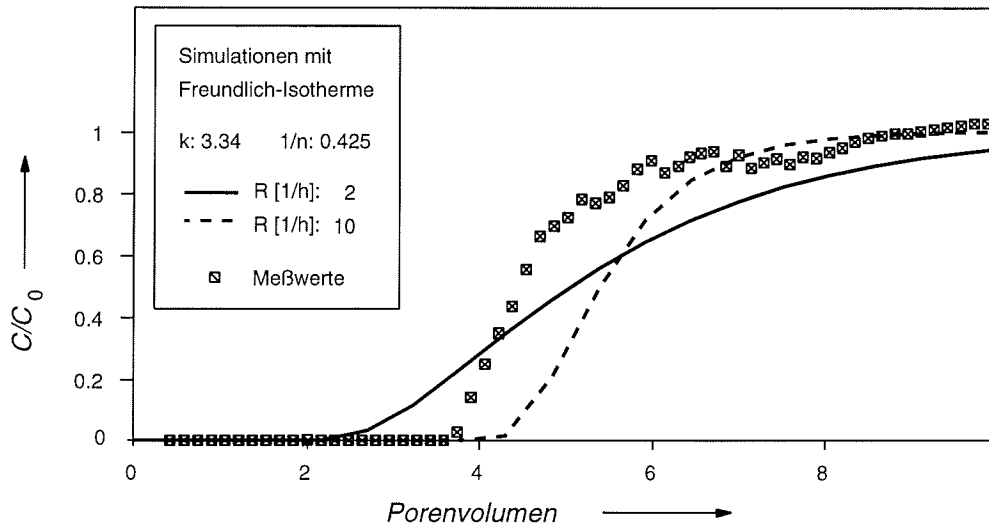


Bild 8.4

Durchgangskurve von Arsenat durch Säule 9 (Quarzsand). Die Verwendung einer Freundlich-Isotherme führt unabhängig von Wahl der Rate nicht zu Übereinstimmung von Modellierung und Meßwerten.

Sorptionsraten

Der Vergleich modellierter und gemessener Durchgangskurven sollte zeigen, ob die in separaten Versuchen ermittelten Sorptionsparameter (Tabelle 6.1) auf Situationen in Säulenversuchen anwendbar sind.

Tatsächlich erschienen die berechneten Kurven entweder später und waren steiler als die gemessenen oder flacher und früher. Erst eine Anpassung der Sorptionsraten brachte zufriedenstellende Übereinstimmung von Simulation und Meßwerten (Bild 8.5). Tabelle 8.1 ermöglicht einen Vergleich der in Schüttelversuchen gemessenen Ratenkonstanten mit den im Modell angepaßten.

<i>Kupfer</i>						
Meßwert	Ratenkonstante 1	4.8	4.3	17	4.8	7.5
	Ratenkonstante 2			1.44		0.12
Angepaßt	Ratenkonstante 1	3.0	3.0	0.288	1.5	2.0
	Ratenkonstante 2			0.048		0.28
Säulenversuch		1	2	3	5	6
<i>Blei</i>						
Meßwert	Ratenkonstante 1	3.84	7.2	100	0.48	10.8
	Ratenkonstante 2	0.096	0.24	0.24	0.24	0.24
Angepaßt	Ratenkonstante 1	6.0	3.0		3.0	
	Ratenkonstante 2	0.15	0.05		0.001	

Tabelle 8.1
Vergleich gemessener und im Modell angepaßter Ratenkonstanten, d⁻¹

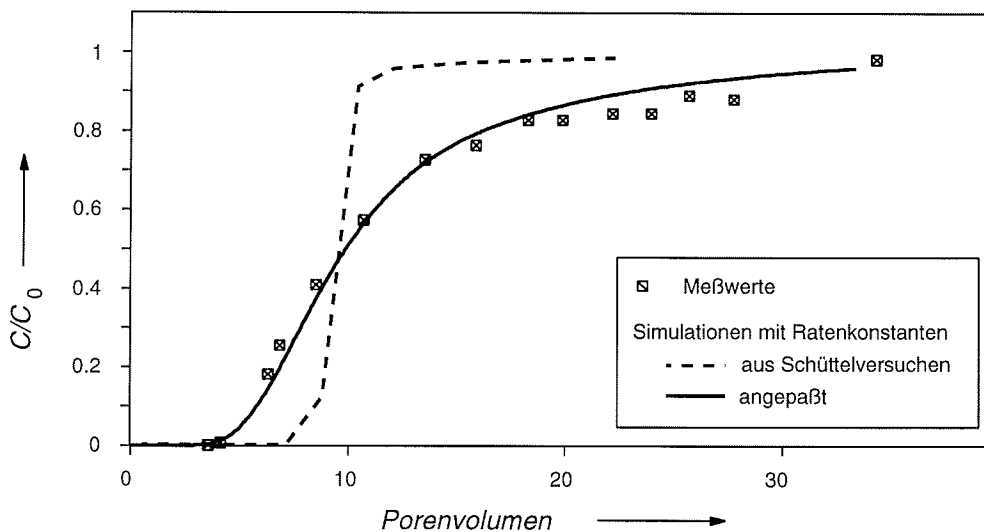
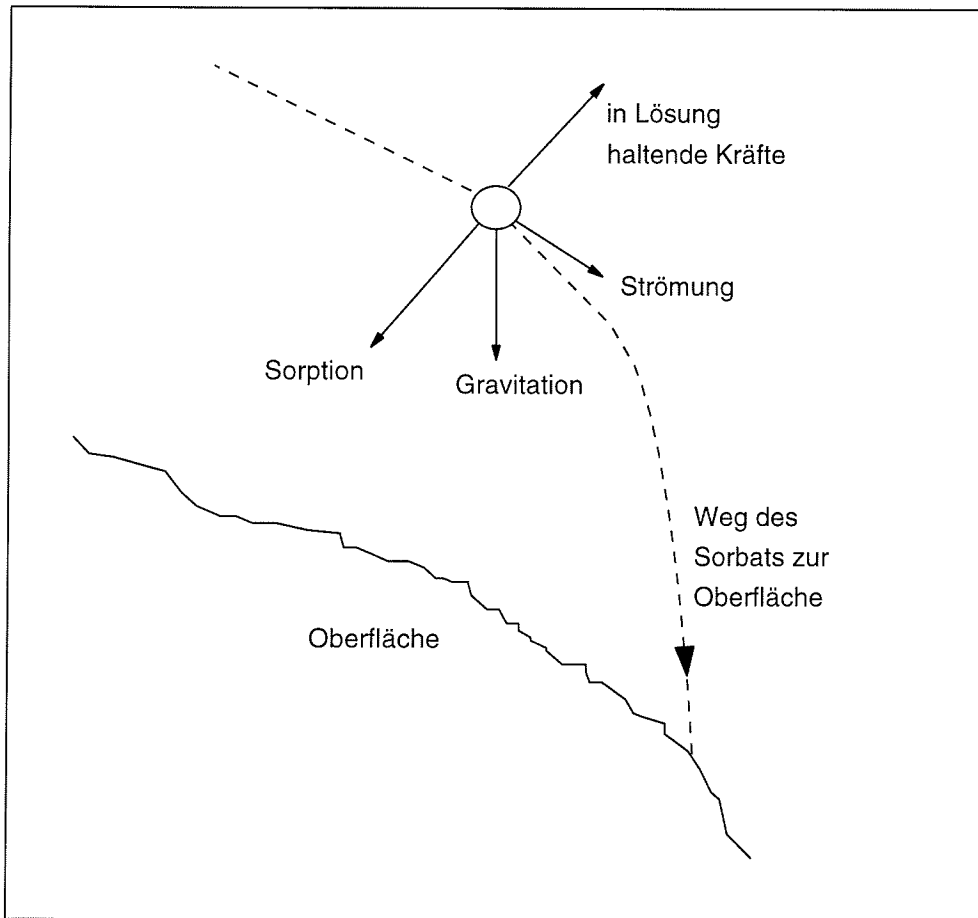


Bild 8.5

Durchgangskurve von Kupfer durch Säule 3 (Quarzsand-Goethit). Bei Anwendung von Ratenkonstanten aus Schüttelversuchen war keine Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Durchgangskurven möglich.

Das heißt, die Ratenkoeffizienten, die aus den Schüttelversuchen ermittelt wurden, sind so nicht auf die Verhältnisse in Säulenversuchen übertragbar. Die Ratenbestimmung in Schüttelversuchen und ihre anschließende Übertragung auf durchströmte Säulen wurde schon häufig untersucht. Mansell et al. (1985) ermittelten für die Sorption von Phosphat in Schüttelversuchen zu geringe Raten, um mit ihnen die Durchgangskurven entsprechender Säulenversuche nachmodellieren zu können. Die Bearbeiter führten das auf geringere Kontaktzeiten zwischen Sorbat und Sorbent im kontinuierlich bewegten Schüttelversuch gegenüber den langsam durchströmten Säulenversuchen zurück. Auch Wegner (1988) versuchte, Sorptionsreaktionen während des Transports durch eine Säule mit Raten, die in Schüttelversuchen ermittelt worden waren, zu beschreiben. Die Raten erwiesen sich als nicht übertragbar. Der Bearbeiter vermutete eine Abhängigkeit der Raten von der Fließgeschwindigkeit in der Säule. O'Melia (1987) diskutierte dieses Phänomen ebenfalls. Er hielt es für möglich, daß bei der Sorption mehrere Potentiale gleichzeitig wirken. Neben Gravitations-, Sorptions- und den Kräften, die ein Ion in Lösung halten, nahm er einen hydrodynamischen Vektor in diesem Kräftefeld an (Bild 8.6).

Der Grund für nicht gegebene Übertragbarkeit von Raten aus Schüttelversuchen auf Säulenversuche liegt in den systematischen Unterschieden der Versuchsaufbauten. Ein Schüttelversuch ist ein geschlossenes System, in dem die eingebrachte Stoffmenge konstant bleibt. Säulenversuche hingegen sind offene Systeme: Dieser Versuchsaufbau wird kontinuierlich von Versuchswasser durchströmt. Durch diese stete Zufuhr eines Stoffes in die Säule, deren Ausmaß eine Funktion der Zeit ist, wird die Anwendung einer Ratenkonstante mit der Einheit Zeit^{-1} , die aus geschlossenen Schüttelversuchen ermittelt wurde, auf die Situation eines Säulenversuches unsinnig.

**Bild 8.6**

Weg des Sorbats zur Oberfläche als Summe mehrerer gleichzeitig wirkender Kräfte (nach O'Melia, 1987)

Die Anpassungen modellierter Durchgangskurven an gemessene durch geeignetes Ändern der Raten zeigen, daß die Annahme, Raten für Sorptionsreaktionen in durchströmten Säulenversuchen besser nicht in geschlossenen Systemen zu ermitteln, auf den richtigen Weg weist. Dies wurde in einem Fallbeispiel getestet.

Im Säulenversuch 1 wurde zunächst die Durchgangskurve für Blei durch Quarzsand ermittelt und dann nach Bestimmung der Isotherme die Ratenkonstanten angepaßt. Dieselben Parameter wurden zur Simulation der Durchgangskurve von Blei durch die Säule 7 benutzt. Säule 7 war fast doppelt so lang wie Säule 1 (Tabelle 7.1). Die Simulation mit den Parametern aus Schüttelversuchen und den angepaßten Raten aus Säule 1 stimmen mit den Meßwerten aus den Versuchen 7 überein (Bild 8.7).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich Durchgangskurven aus Säulenversuchen mit Parametern modellieren lassen, die in unabhängigen Versuchen ermittelt wurden. Die Sorptionsisotherme wurde in Schüttelversuchen bestimmt; dies ist in geschlossenen Systemen möglich, da im Gleichgewicht sorbierte Konzentrationen nicht Funktionen der Zeit sind. Bei Auftreten von Oberflächenfällung oder Fällung ist das effektive Sorptionsmaximum der Oberfläche aus Durchgangskurven von Säulenversuchen zu errechnen. Die Kinetik der betrachteten Sorptionsreaktion ist in offenen Systemen zu untersuchen, wenn Übertragbarkeit auf Säulenversuche gewährleistet sein soll.

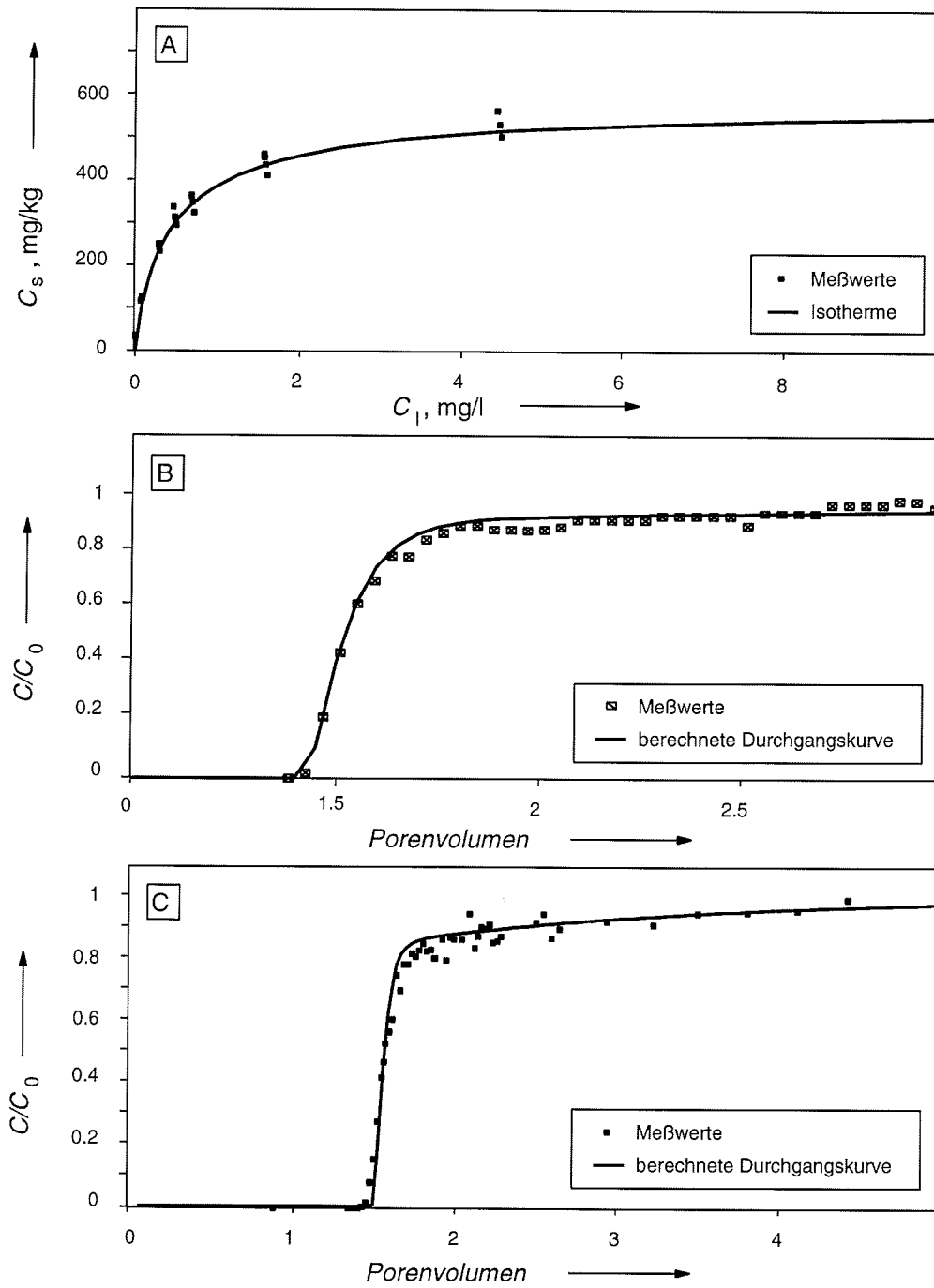
8.1.5 Vergleich von Schüttelversuchen und Umlaufsäulenversuchen

Mit Schüttelversuchen lassen sich Gleichgewichtsisothermen berechnen, die auf Säulenversuche übertragbar sind. Umlaufsäulenversuche bieten die gleichen Möglichkeiten. Für die Sorption von Arsenat an Quarzsand wurde mit diesem Versuchstyp eine Isotherme bestimmt, die eine Modellierung des Arsenattransports in Säule 9 ermöglichte (Bild 8.8). Erst bei der Untersuchung von Desorptionsprozessen zeigen Umlaufsäulenversuche gegenüber Schüttelversuchen Vorteile. Generell sind Daten zur Desorption aufwendiger zu bestimmen als die zur Sorption. Nach der Herstellung kontaminierten Materials sind feste und flüssige Phase zu trennen, um die Lösung durch eine im konkreten Fall arsenatfreie zu ersetzen. Bei der Trennung von fester und flüssiger Phase gehen nach eigenen Erfahrungen entweder Anteile des kontaminierten Materials verloren oder man schleppt in Form von Tropfen Arsenat mit in den Versuchsabschnitt, in dem die Desorption von Arsenat untersucht werden soll. Diese systematischen Fehlerquellen lassen sich bei Umlaufsäulenversuchen vermeiden, da sich im Anschluß an Sorptionsversuche in Umlaufsäulenversuchen mit demselben Versuchsaufbau Desorptionsstudien durchführen lassen. Wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, wird im Anschluß an die Sorptionsstudien das zirkulierende Versuchswasser durch arsenatfreies ersetzt.

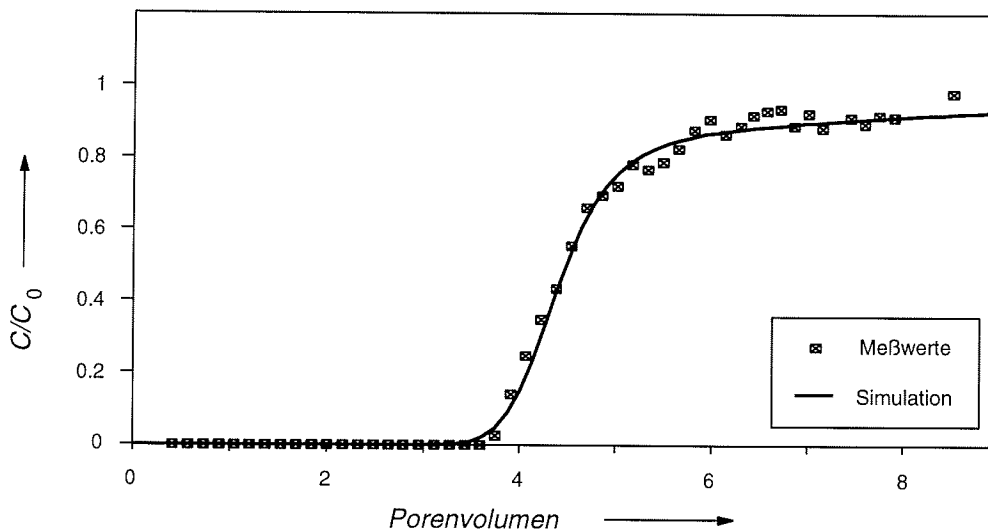
8.1.6 Desorption und ihre Modellierung

In vorherigen Abschnitten wurden die Gesetzmäßigkeiten der Sorption diskutiert. Bei Annahme von gleichen Reaktionsmechanismen für die Desorption, nur mit umgekehrten Vorzeichen, müßte sich die Desorption in der Durchgangskurve als Spiegelbild des Sorptionsabschnitts zeigen. Stattdessen beobachtete man direkt nach Beginn der Desorptionsphase häufig ein Ansteigen der relativen Konzentration auf Werte über 1, gefolgt von einem Verlauf, der kein spiegelsymmetrisches Abbild der Sorption darstellt (Bild 7.2).

Für diese Unterschiede werden zwei mögliche Erklärungen diskutiert: Entweder verlaufen Desorption und Sorption nach unterschiedlichen kinetischen Gesetzen oder diese Reaktionen sind nicht voll reversibel oder beides (z. B. Pickering, 1980; Di Toro et al., 1986; Comans, 1990; Reitz, 1992). Unabhängig davon, welche Erklärung zutrifft, benötigt man entweder Raten für die Desorption oder zusätzliche Desorptionsisothermen (Cameron und Klute, 1977).

**Bild 8.7**

Sorption von Blei an Quarzsand. A: Bestimmung der Isothermengleichung aus Schüttelversuchen. B: Anpassung der Raten in Säulenversuch 1. C: Vergleich gemessener und modellierter Durchgangskurven von Blei in Säule 7.

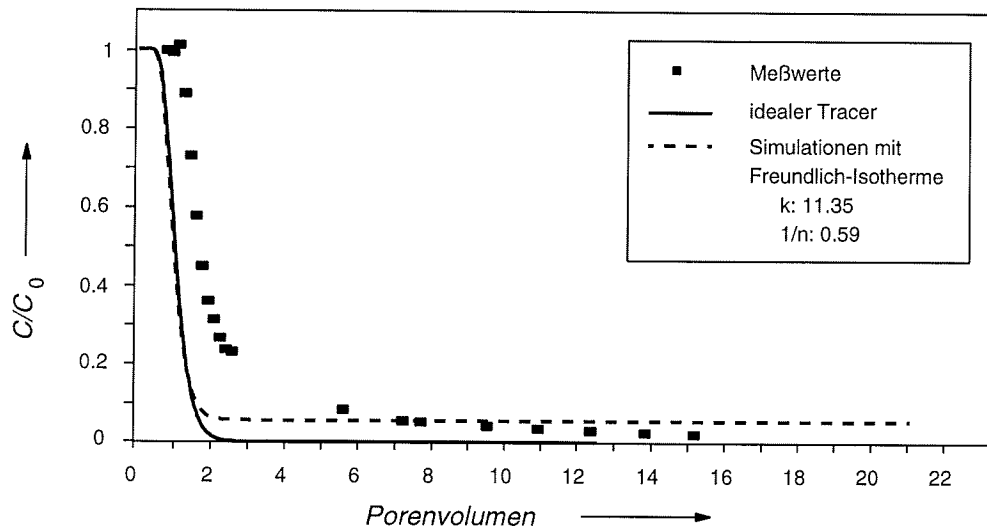
**Bild 8.8**

Modellierung des Arsenattransports durch eine Quarzsandsäule (Säule 9) bei pH 4.25 (Daten Reitz, 1992)

In eigenen Untersuchungen wurde für Arsenat an Quarzsand in Umlaufsäulenversuchen eine Desorptionsisotherme bestimmt. Gegenüber der Sorptionsreaktion war eine starke Hysterese zu beobachten, d. h., die Reaktion war nicht voll reversibel (Bild 7.14) (Scheffer und Schachtschabel, 1990). Das zeigte auch der Säulenversuch 9 mit Arsenat und Quarzsand. Von 13 mg/kg sorbiertem Arsenat wurden nur 7.2 mg/kg desorbiert. Die Modellierung dieses Säulenversuchs mit dieser Desorptionsisotherme (Bild 7.14) lieferte selbst bei Annahme von Gleichgewichtsdesorption eine Durchgangskurve, bei der die Konzentration des Arsenats früher abnimmt als beobachtet (Bild 8.9).

Ein Vergleich von Sorptions- und Desorptionsisotherme zeigt (Bild 8.10), weshalb diese Isotherme zur Fehleinschätzung der Desorption im Säulenversuch führen mußte. Bei der Sorption verläuft der Reaktionspfad auf der Sorptionsisotherme und nähert sich mit steigender Konzentration in Lösung (C_1) dem Sorptionsmaximum. Für die Desorption gilt die entsprechende Isotherme. Ausgehend von den vorher sorbierten 13 mg/kg ergibt sich für die Desorption eine Gleichgewichtskonzentration für die entsprechende wäßrige Lösung vom Wert C_d . Erst ab Konzentrationen unter diesem Wert C_d kann die Arsenatdesorption entlang der ermittelten Isotherme beginnen (Bild 8.10).

Übertragen auf den Säulenversuch bedeutet das Folgendes: Nach Erreichen des Sorptionsmaximums während der Sorptionsphase wird das noch arsenathaltige Porenwasser aus der Säule durch arsenatfreies ersetzt. In dieses arsenatfreie Wasser wird Arsenat desorbiert. Gemäß der Desorptionsisotherme beginnt die Desorption allerdings erst ab einer Konzentration vom Wert C_d und darunter. Höhere Konzentrationen läßt die Isotherme im Porenwasser nicht zu. Dies gilt generell für alle Desorptionsisothermen, die eine Hysterese gegenüber der Sorption aufweisen.

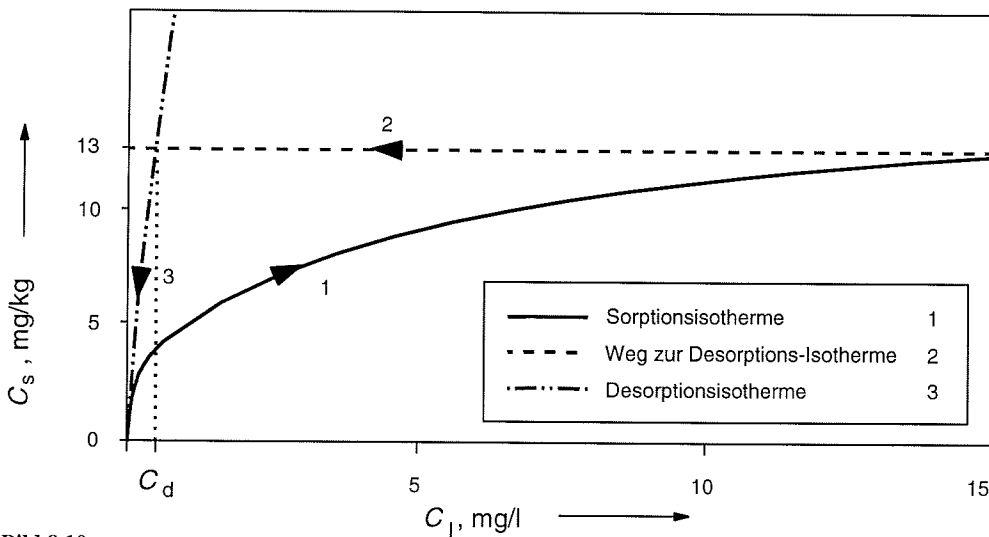
**Bild 8.9**

Durchgangskurve für die Arsenatdesorption von Quarzsand (Säule 9). Selbst bei Annahme einer Gleichgewichtskinetik für die Desorption erschien die Simulation vor der gemessenen Durchgangskurve. Als Vergleich ist hier der Durchgang eines konservativen Tracers mit angeführt.

Das heißt, die modellierten Durchgangskurven können erst ab der Konzentration C_d einen Unterschied zwischen Austritt des arsenathaltigen Porenwassers und zusätzlich stattfindender Desorption aufweisen. Die gemessene Durchgangskurve zeigte aber, daß die Desorption nicht erst ab einer fiktiven Konzentration C_d begann, sondern sofort bei Eintritt des arsenatfreien Wassers. Das wurde daran deutlich, daß nach Austritt des noch arsenathaltigen Porenwassers aus dem Sorptionsabschnitt die relative Arsenatkonzentration bei Werten um 1 blieb und nicht, wie die Desorptionsisotherme vorschreibt, erst auf einen Wert C_d absank.

Hier offenbart sich also ein Widerspruch: In Schüttelversuchen beobachtete man eine Hysterese zwischen Sorption und Desorption. Aber jede Desorptionsisotherme, die gegenüber der Sorption eine Hysterese aufweist, unterschätzt die Reaktion im Transportversuch.

Eine Bilanzierung des Säulenversuchs macht deutlich, daß der Widerspruch nur scheinbar ist. Der Quarzsand sorbierte 13 mg/kg Arsenat, von denen sich aber nur 7.2 mg/kg desorbieren ließen. Zur Desorption standen also nur diese 7.2 mg/kg zur Verfügung. Die entsprechende Desorptionsisotherme muß auf einem Niveau von 7.2 mg/kg für die sorbierte Konzentration C_s und 15 mg/l für die Konzentration in Lösung C_l beginnen. Sie endet im Ursprung des $C_s - C_l$ -Diagramms mit beiden Konzentrationen, der sorbierten C_s und der in Lösung C_l , gleich Null. Die Gestalt der Desorptionsisotherme zwischen diesen beiden Punkten ist offen (Bild 8.11). Mehr Punkte für die Isotherme lassen sich bei der Bilanzierung weiterer Säulenversuche ermitteln, die man mit Arsenatkonzentrationen unter 15 mg/l beschicken muß.

**Bild 8.10**

Reaktionspfade bei Hysterese: Die Sorption verläuft entlang der Sorptionsisotherme bis zum Sorptionsmaximum von 13 mg/kg (1). Bei Beginn der Desorption nimmt die Konzentration in Lösung so lange ab (2), bis die Desorptionsisotherme erreicht ist. Die Desorption entlang der Desorptionsisotherme beginnt also erst, wenn die Konzentration in Lösung den Wert C_d erreicht hat (3).

Die so hergeleitete Desorptionsisotherme liegt also in jedem Fall unter der Sorptionsisotherme und zeigt daher keine klassische Hysterese. Denn nur so ist eine Desorption von dem Zeitpunkt an möglich, zu dem die Konzentration in Lösung 15 mg/l unterschreitet und nicht erst, wenn eine Konzentration C_d erreicht ist.

Aus Zeitgründen war die Durchführung von Säulenversuchen mit Arsenatkonzentrationen unter 15 mg/l nicht mehr möglich. Um diesen theoretischen Ansatz trotzdem zu testen, wurde eine Isotherme für die Desorption angenommen. Sie entsprach der Isotherme für die Sorption, nur das Sorptionsmaximum wurde gemäß der Bilanzierung des Säulenversuches auf 7.2 mg/kg herabgesetzt und die Affinität der zweiten Isotherme erniedrigt (Bild 8.12).

Unter Annahme dieser Desorptionsisotherme gelang gegenüber der Isotherme mit Hysterese (Bild 8.9) eine verbesserte Übereinstimmung von simulierter und gemessener Durchgangskurve (Bild 8.13). Nur eine Desorptionsisotherme, die im $C_s - C_l$ -Diagramm unter der der Sorption liegt (Bild 8.11), erlaubt eine Freisetzung von Arsenat auf gleichbleibend hohem Konzentrationsniveau und damit eine Erklärung der gemessenen Durchgangskurve im Säulenversuch.

8.1.7 Elementspezifische Aspekte

Anhang A.2 listet alle Eingabeparameter der Modellierungen von Säulenversuchen auf.

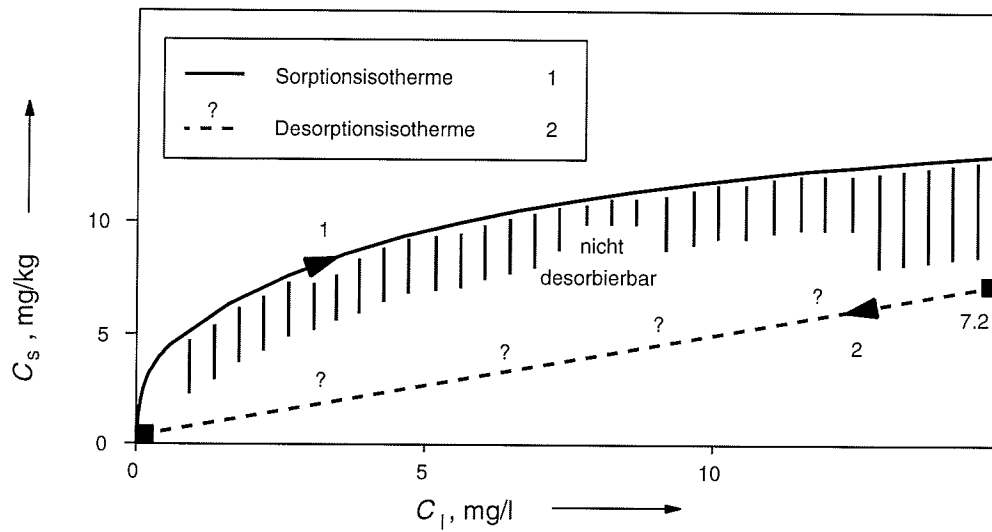


Bild 8.11

Reaktionspfade für Sorption und Desorption bei Annahme eines nicht desorbierbaren Anteils: Die Sorption folgt der Sorptionsisotherme (1) bis zum Erreichen des Sorptionsmaximums von 13 mg/kg. Da nur 7.2 mg/kg desorbiert wurden, beginnt die Desorptionsisotherme auf diesem Konzentrationsniveau. Sie endet im Ursprung des Diagramms. Da die Gestalt der Isotherme bei vorliegender Datenlage offen ist, wird sie vereinfacht als Gerade dargestellt. Zwischen Sorptions- und Desorptionsisotherme liegt der nicht desorbierbare Anteil (senkrecht schraffiert).

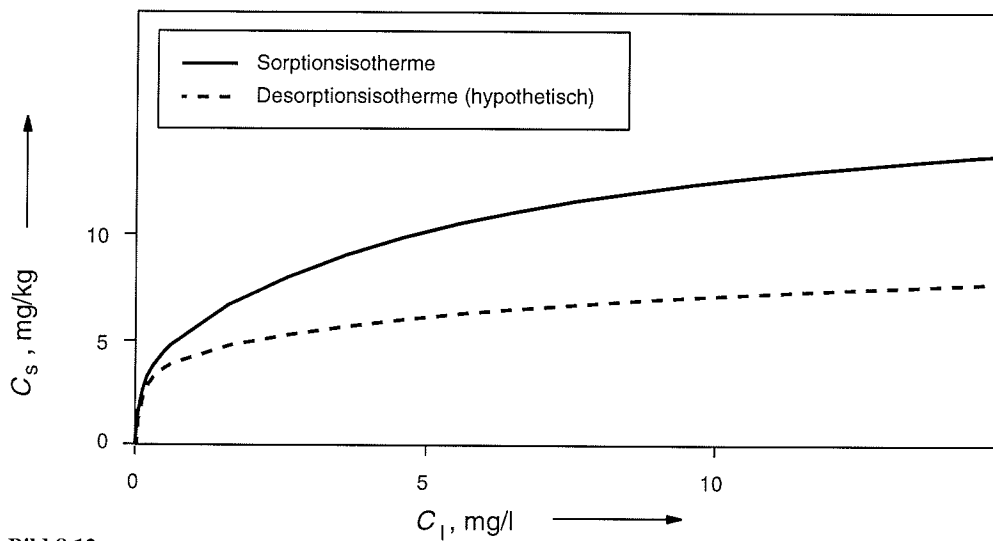


Bild 8.12

Vergleich von Sorptions- und angenommener Desorptionsisotherme zur Modellierung des Transports von Arsenat in Quarzsand

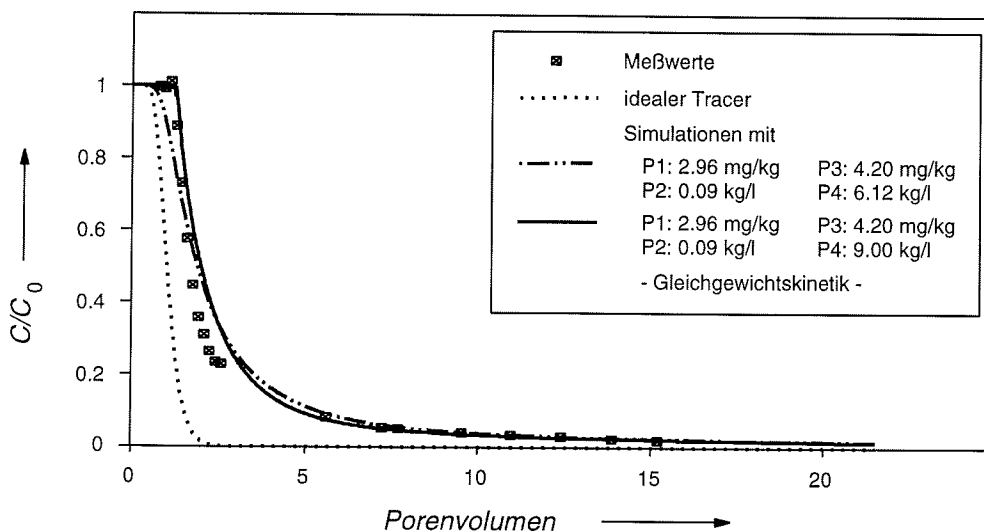


Bild 8.13

Desorption von Arsenat. Neben den Meßwerten ist auch der Durchgang eines idealen Tracers dargestellt. Zusätzlich wurden zwei Modellierungen mit hypothetischen Isothermen durchgeführt. Die erste Modellierung entspricht bis auf das auf 7.2 mg/kg verringerte Sorptionsmaximum der Sorptionsisotherme. Sie unterschätzt allerdings das Ausmaß der Desorption, so daß für die zweite Modellierung der Kehrwert der Affinität P4 angepaßt wurde.

Cadmium

Das Ausmaß der Sorption von Cadmium war bei den gewählten Versuchsbedingungen so gering, daß Isothermen nur mit einer statistischen Irrtumswahrscheinlichkeit höher als 35 % zu bestimmen waren (Abschnitt 7.1). Unter diesen Voraussetzungen war eine Modellierung des Transports mit Langmuir-Isothermen nicht sinnvoll.

Es bestand aber die Möglichkeit, die Durchgangskurven von Cadmium mit dem K_d -Ansatz zu modellieren. Randbedingungen für die Anwendbarkeit dieses Konzepts sind Gleichgewichtskinetik, die Konstanz der Verteilungskoeffizienten über alle betrachteten Konzentrationsbereiche und die volle Reversibilität der untersuchten Prozesse.

Die Werte der Rückgewinne von Cadmium aus den Säulenversuchen (Bild 7.5) zeigten, daß die Reversibilität der Reaktionen gegeben war. Die Sorptionskapazitäten für Cadmium waren so gering, daß die Konstanz der K_d -Werte im untersuchten Konzentrationsbereich nicht beobachtet werden konnte.

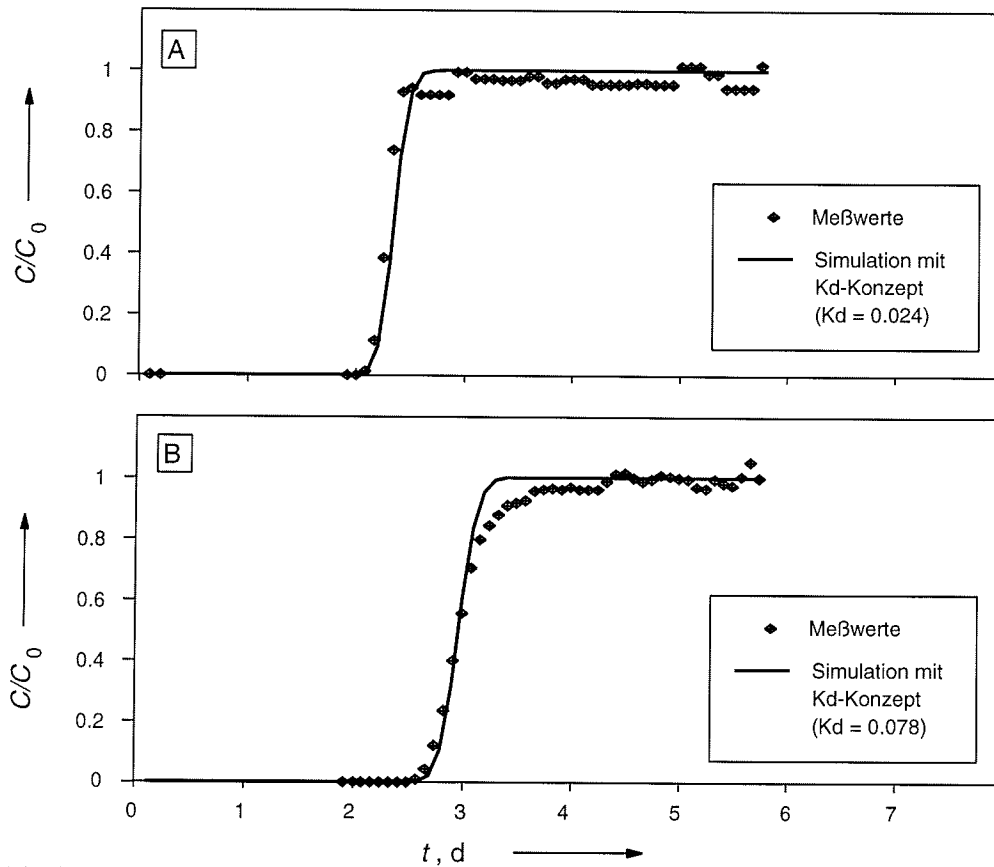
Die mit diesem Ansatz modellierten Cadmiumdurchgangskurven (Bild 8.14) der Säulen 1 (Quarzsand), 2 (Quarzsand-Feldspat) und 5 (Quarzsand-Manganoxid) stimmten bei entsprechender Wahl des K_d -Wertes (Tabelle 8.2) mit den Meßwerten gut überein. Für die übrigen Säulenversuche war es unmöglich, eine derartige Übereinstimmung zu erzielen, da die gemessenen Durchgangskurven Bereiche mit verschiedenen Steigungen aufwiesen. Neben der Notwendigkeit eines kinetischen Ansatzes für die sachgerechte Modellierung

dieser Situationen (in Abschnitt 8.1.3: „Kinetischer Ansatz“ diskutiert), ist nicht auszuschließen, daß die Konstanz der K_d -Werte über die untersuchten Konzentrationsbereiche nicht gegeben war.

Säule	1	2	3	4	5	6
K_d -Wert	0.021	0.042	0.042		0.024	0.078

Tabelle 8.2

K_d -Werte zur Modellierung der Cd-Durchgangskurven

**Bild 8.14**

Modellierung des Cadmiumtransportes in den Säulen 5 (A) und 6 (B). Für Durchgangskurven mit sich ändernder Steigung wie in Säule 6 war keine Anpassung mit dem K_d -Ansatz möglich, da die Randbedingungen der Konstanz der K_d -Werte im betrachteten Konzentrationsbereich und/oder die Gleichgewichtskinetik nicht erfüllt waren.

Kupfer

Der Transport von Kupfer wurde nicht mit dem K_d -Ansatz simuliert, da keine der drei notwendigen Randbedingungen erfüllt war (Bild 7.5: Rückgewinn; Bild 7.10: Konstanz der K_d -Werte; Bild 7.15: Kinetik); das gleiche galt für Versuche mit Blei und Arsenat (Abschnitt 8.1.3).

Die Sorptionsreaktionen von Kupfer ließen sich mit Langmuir- und Two-site-Langmuir-Isothermen beschreiben (Bild 7.10). Die einfachen Langmuir-Isothermen wurden für die Sorption an Quarzsand sowie Quarzsand-Feldspat- und Manganoxid-Gemische bestimmt. Bei Anwendung dieser Isothermen auf die Simulation des Transports (Bild 8.15) fällt auf, daß der obere Teil des Anstiegs der Durchgangskurven überschätzt wurde. Auch diese Durchgangskurven zeigten Abschnitte mit zwei verschiedenen Steigungen. Mit einer One-site Isotherme und einer dazugehörigen Rate lassen sich solche Kurven nicht simulieren. Die ermittelte One-site-Isotherme steht zusätzlich im Widerspruch zu den von Kiselev (1971) beschriebenen zwei verschiedenen Hydroxylgruppen an Oberflächen von SiO_2 , da Quarzsand in allen Säulenversuchen eingesetzt worden war. Möglicherweise wären für diese Reaktionen Two-site-Isothermen zutreffender. Zur Erinnerung, die Affinitäten der Isothermen ließen sich aus der Steigung der zwei linearen Abschnitte der Two-site-Langmuir-Isotherme bestimmen, wenn die Daten der entsprechenden Schüttelversuche in einem $K_d - C_s$ -Diagramm dargestellt wurden. Eventuell waren die Affinitätsunterschiede für die Sorption an den beiden Platzarten so geringfügig, daß eine Unterscheidung methodisch nicht möglich war.

Die Durchgangskurven für Kupfer durch die Säulen mit Goethit und Torf wurden mit Two-site-Isothermen beschrieben (Bild 8.15).

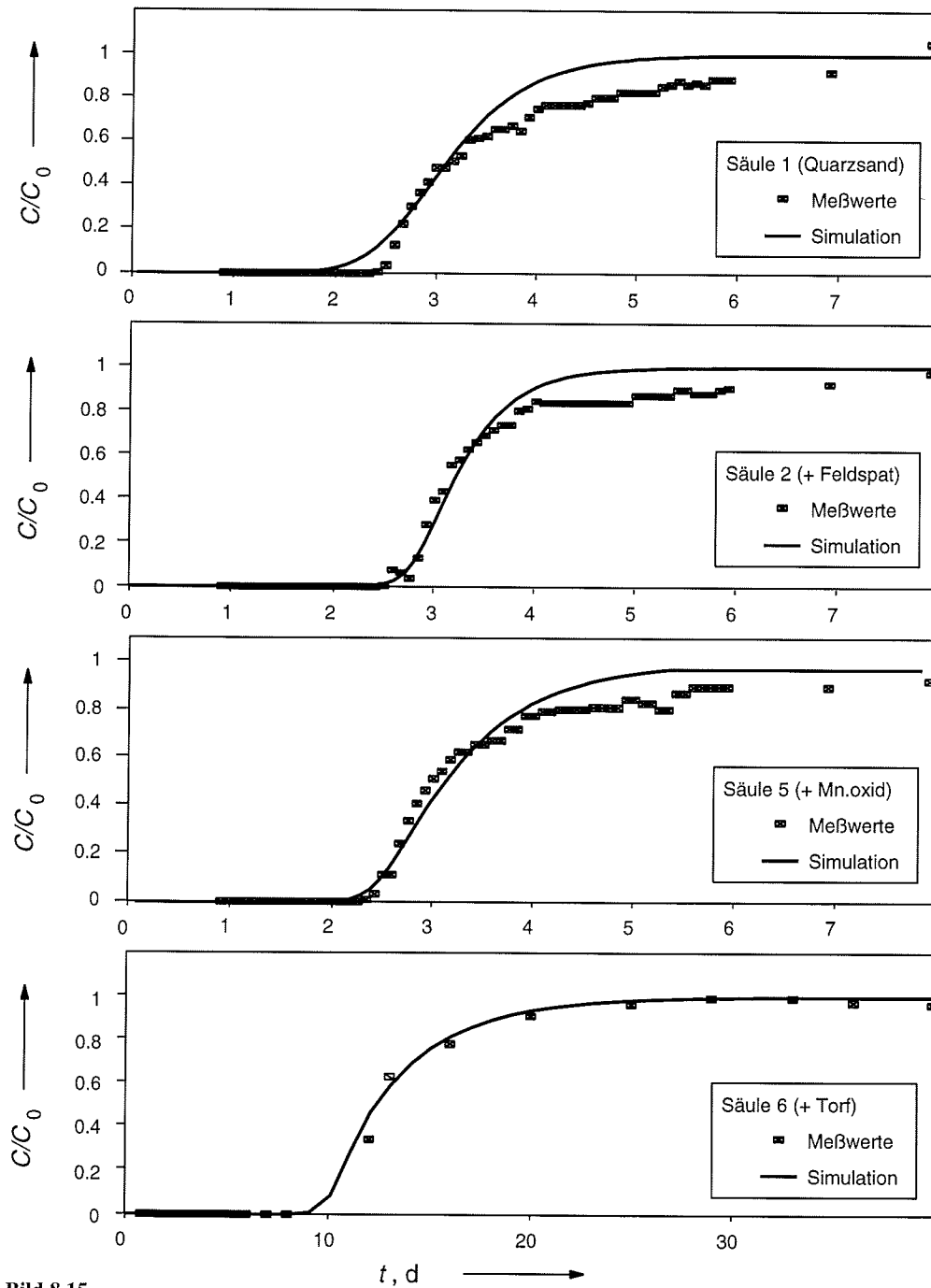
Blei

Die Sorptionsreaktionen von Blei ließen sich alle als Two-site-Langmuir-Isothermen beschreiben. Für die Durchgangskurve der Säule 6 (Torf) war keine sinnvolle Anpassung möglich. Unabhängig von der Wahl der Sorptionsraten, den einzigen Parametern, die für dieses System nicht aus anderen Versuchen bestimmt wurden, lagen die modellierten Durchgangskurven zeitlich verschoben vor den Meßwerten.

An dieser Stelle sind die Modellierungen für Säulen 2 (Feldspat) und 5 (Manganoxid) abgebildet (Bild 8.16). Die Modellierungen für Quarzsand sind in Abschnitt 8.1.3 diskutiert worden.

Arsenat

Anionen werden mit sinkendem pH-Wert verstärkt an Oberflächen sorbiert. Mit sinkendem pH-Wert steigt die Zahl der unprotonierten Hydroxylgruppen an den Oberflächen ebenso wie der Anteil der nicht dissoziierten Arsensäure (H_3AsO_4). Die verstärkte Neigung von Oberflächen und Anionen, Protonen zu halten, führt zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Anionen und Oberfläche und damit zu verstärkter Sorption (z. B. Stumm und Morgan, 1981; Scheffer und Schachtschabel, 1990, Sigg und Stumm, 1991). Diese Art der Sorption wird als unspezifisch bezeichnet, da diese Mechanismen generell für Anionen gelten (z. B. Benjamin und Leckie, 1981; Mattheß, 1990, Scheffer und Schachtschabel, 1990). Gupta und Chen (1979) zeigten, daß das Ausmaß der unspezifischen Sorption von Arsenat vom pH-Wert 6.5 an mit sinkendem pH am höchsten ist. Da die eigenen

**Bild 8.15**

Durchgangskurven für Kupfer. Modellierungen unter Verwendung einfacher Langmuir-Isothermen (Säulen 1, 2 und 5) führten im Gegensatz zu Modellierungen mit Two-site-Isothermen (Säule 3 (Bild 8.5) und 6) zu Fehleinschätzungen des Durchgangs von Kupfer im oberen Konzentrationsbereich.

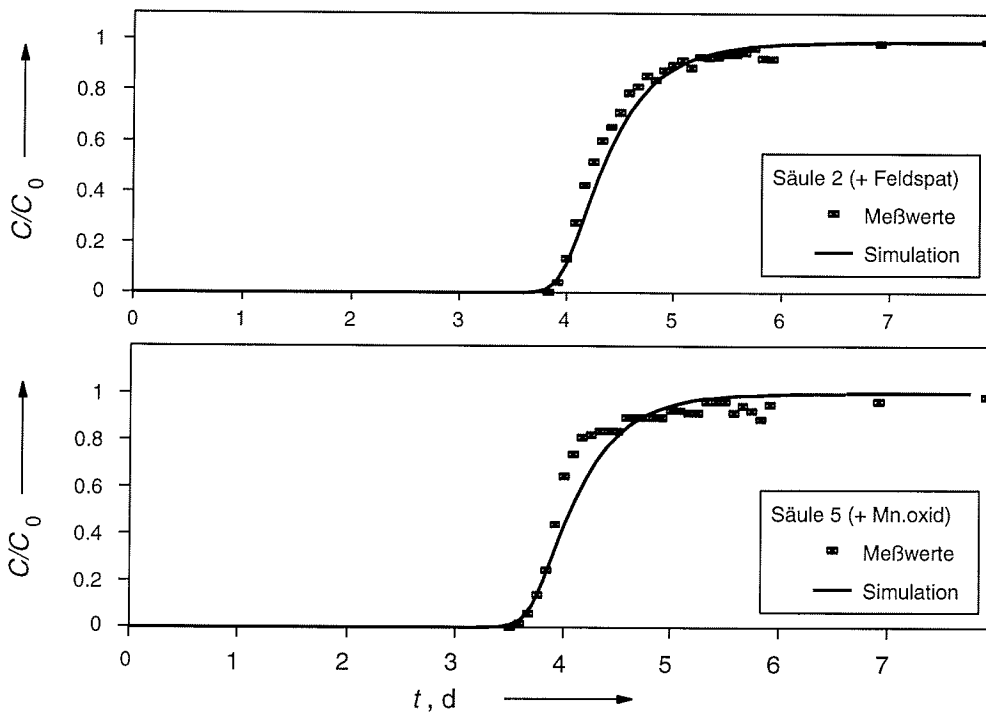


Bild 8.16

Modellierte und gemessene Durchgangskurven für Blei durch verschiedene Säulen. Im Gegensatz zu den Transportmodellierungen beim Kupfer (einfache Langmuir-Isothermen) wurden die Sorptionsreaktionen unter Verwendung von Two-site-Langmuir-Isothermen berücksichtigt.

Untersuchungen bei pH-Werten zwischen 4,5 und 4,2 stattfanden, ist von hohen Sorptionskapazitäten an den Oberflächen des Aquifermaterials auszugehen. Diese Tatsache verhinderte den vollen Durchgang von Arsenat in den Säulenversuchen 1 bis 6 im Laufe der Versuchsdauer.

Die unspezifische Sorption von Arsenat wird bei Sorbenten mit oberflächennahen Aluminium- und Eisen-Ionen durch spezifische ergänzt. Arsenat geht dabei kovalente Bindungen mit Aluminium und Eisen ein und verdrängt OH-Liganden aus dem Kristallgitter (z. B. Benjamin und Leckie, 1981; Mattheß, 1990; Scheffer und Schachtschabel, 1990). In den Säulenversuchen 3 und 4 mit Goethit und Montmorillonit als Aquiferkomponenten, also jeweils einem hohen Anteil von Aluminium- und Eisen-Atomen an der Oberfläche, brach Arsenat nicht durch. Dies ist auf spezifische Sorption des Arsenats an entsprechenden Oberflächenplätzen zurückzuführen.

Die Sorption und Desorption des Arsenats mit Quarzsand als Oberfläche wurde ausführlich in den Abschnitten 8.1.2 bis 8.1.6 dargestellt. Wie in den hier vorgestellten Untersuchungen beobachteten auch Elkhatab et al. (1984) eine Hysterese zwischen Sorptions- und Desorptionsisotherme.

Vergleich der eingesetzten Schwermetalle und Aquiferkomponenten

Laut Schindler et al. (1976) neigen die untersuchten Schwermetalle in der Reihenfolge $Cd < Cu < Pb$ zu verstärkter Sorption. Dieses wurde durch die eigenen Untersuchungen bestätigt: In dieser Folge stiegen die Sorptionskapazitäten und passierten die Schwermetalle die Säulen. Diese Mobilitätsfolge wurde auch von anderen Bearbeitern aufgestellt (El Bassam und Tietjen, 1976; Benjamin und Leckie, 1981; Herms und Brümmer, 1978 und Gerth und Brümmer, 1983).

Die Höhe der Sorptionskapazitäten der Aquiferkomponenten (Bild 7.4) nahm in der Reihenfolge Montmorillonit, Goethit und Torf ab, gefolgt von den nahezu gleichstark sorbierenden Systemen mit Manganoxid, Feldspat und Quarzsand. Bei Blei war die Folge verändert, da Blei an Goethit und Manganoxid spezifisch gebunden wurde (Benjamin und Leckie, 1981; Gerth und Brümmer, 1983; Nyffeler et al., 1984), was sich in erhöhten Sorptionskapazitäten widerspiegelte.

Da die Materialien im einzelnen nicht weiter untersucht wurden, wird auf eine weitergehende Diskussion verzichtet.

8.2 Lösungs- und Fällungsreaktionen

Dieser Reaktionstyp wurde am Beispiel des Eintritts eines schwermetallhaltigen, sauren Grundwassertyps in einen calcithaltigen Aquifer untersucht.

8.2.1 Fällungsversuche

Im Eluat der konditionierten Säulen wurde das Fällungsverhalten von Cadmium und Kupfer untersucht. Die Berechnungen der Speziesverteilung und der Sättigungsindizes möglicher Mineralphasen mit dem Programm *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) zeigte, daß die wäßrige Lösung für die Minerale Malachit und Otavit übersättigt war. In einem weiteren Schritt wurde die theoretische Zusammensetzung der Lösung unter Annahme thermodynamischer Gleichgewichte bei einem Sättigungsindex von Null für die jeweiligen Minerale Otavit und Malachit ermittelt. In den Versuchen wurde von diesen Mineralen ausgegangen, da Daten für andere, evtl. amorphe Festphasen nicht verfügbar waren. Rein rechnerisch war für Cadmium eine Gleichgewichtskonzentration von kleiner 0.02 mg/l und für Kupfer eine von 0.32 mg/l zu erwarten gewesen. Im Gegensatz dazu wurden in den Experimenten höhere Konzentrationen gemessen. Bei Cadmium wurde keine Fällung bei einer Ausgangskonzentration von 2 mg/l und bei Kupfer eine Konzentrationsabnahme von 1 mg/l auf 0.8 mg/l festgestellt.

Das Ausbleiben von Fällungsreaktionen trotz Überschreitung des Löslichkeitsprodukts für ein entsprechendes Mineral wird im allgemeinen (z. B. in Brdicka, 1988) damit erklärt, daß zum Auslösen der Reaktion eine bestimmte Aktivierungsenergie nötig ist. Wenn diese

Energie nicht in das System eingebracht wird, findet die Reaktion nicht statt. Aus diesem Grunde wurde in den eigenen Versuchen keine Fällung von Otavit beobachtet.

Die Fällung von Kupfer benötigte offensichtlich eine geringere Aktivierungsenergie als die des Cadmiums (Bild 7.20). Allerdings blieb die Konzentration mit 0.8 mg/l auch über der berechneten mit 0.32 mg/l, also im Bereich der Übersättigung für das Mineral Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) (Sigg und Stumm, 1991). Die Beobachtung, daß in Lösungen, die bezüglich eines Minerals übersättigt sind, ein stationärer Zustand im Bereich der berechneten Übersättigung erreicht wird, wurde auch schon von Stumm und Morgan (1981), Isenbeck et al. (1987), Honeyman und Santschi (1988) und Svensson und Dreybrodt (1992) beschrieben.

Als Gründe diskutierten Isenbeck et al. (1987) eine sehr langsame Kinetik der Reaktion und die Bildung von Kolloiden. Wenn Kolloide bei der Filtration der Proben nicht abgetrennt wurden, war eine methodisch bedingte systematische Fehleinschätzung des Ausmaßes der Fällung möglich.

Svensson und Dreybrodt (1992) ermittelten für die Fällung von Calcium-Carbonat stabile Zustände über dem thermodynamischen Gleichgewicht. Ihre Untersuchungen wiesen auf einen Zusammenhang zwischen Calciumkonzentration und Bindungsenthalpie für die Fällung des Calcits hin und beschrieben diesen Zusammenhang mit der Fowler-Frumkin-Isotherme.

Aus all diesen Beobachtungen wird deutlich, daß man für Fällungsreaktionen nicht immer vom Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts ausgehen kann. Die theoretische Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten kann evtl. Hinweise auf das Reaktionsverhalten geben, ergänzende Experimente zum tatsächlichen Fällungsverhalten sind jedoch unverzichtbar.

8.2.2 Säulenversuch mit Kupfer

Die Säulenversuche zeigten eine Zunahme des pH-Wertes und der Konzentration an HCO_3^- innerhalb der ersten 20 cm der Säule. Von 20 cm an blieben die pH-Werte im Bereich von 7.3 und die HCO_3^- Konzentration auf 26 mg/l stabil. Diese Ergebnisse decken sich mit den Erfahrungen von Schulz und Baumann (1985) und Schulz (1988). Sie beobachteten in Säulenversuchen, die mit Korngemischen aus Quarzsand und Calcit gefüllt waren, daß sich innerhalb eines Fließweges von wenigen Dezimetern die Calcium-Konzentration im Porenwasser erhöht und auf einem Niveau stabilisiert. Die Säulen der Bearbeiter wurden mit destilliertem Wasser beschickt und mit Fließgeschwindigkeiten zwischen 1 und 5 m/d durchströmt. Grund für den Anstieg der Calcium-Konzentration ist die Lösung des Calcits.

Bei dieser Reaktion nehmen auch HCO_3^- Konzentration und pH-Wert zu. Mit Ansteigen dieser beiden Parameter sank in den eigenen Versuchen die Kupfer-Konzentration auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze (Bild 7.23). In den Fällungsversuchen mit Kupfer ver-

blieben allerdings 0.8 mg/l Kupfer in Lösung, obwohl bei einer Fällung von Malachit bis zu einem Sättigungsindex von 0 nur 0.3 mg/l zu erwarten waren. Die Diskrepanz zwischen beobachtetem stabilen Zustand und thermodynamischem Gleichgewicht wurde oben schon diskutiert. Im Säulenversuch nahm die Kupferkonzentration allerdings auf Werte unterhalb seiner Nachweisgrenze (Tabelle 5.1) ab und nahm damit Werte an, die unter dem des thermodynamischen Gleichgewichts mit Malachit liegen. Diese Konzentrationsabnahme ist mit Fällung allein nicht erklärbar.

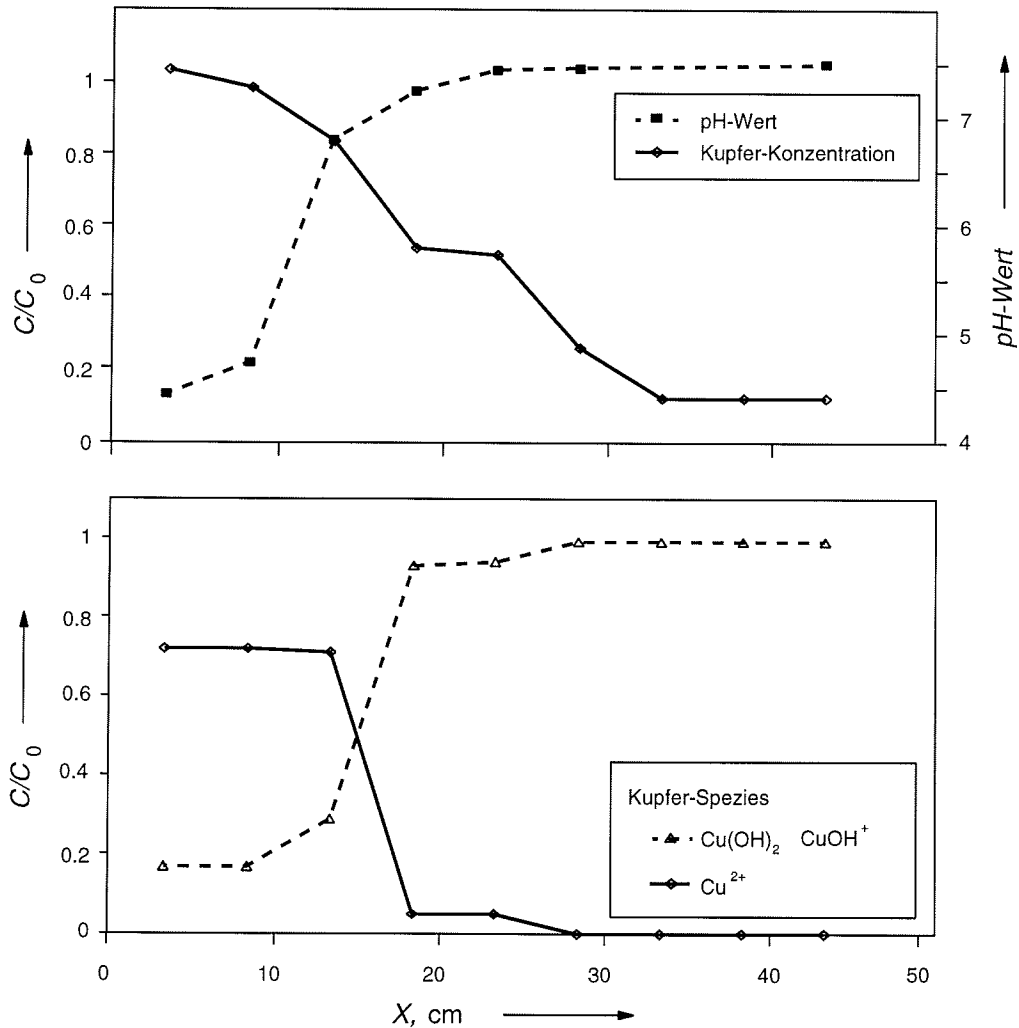


Bild 8.17

pH-Wert und gemessene Kupferkonzentration sowie Speziesverteilung für den Zeitpunkt des Versuchsendes. Basis für die Berechnung der Speziesverteilung waren pH-Werte, Cu- und HCO_3^- -Konzentrationen zu diesem Zeitpunkt und Vollanalysen von Proben, die zehn Tage vorher entnommen wurden.

Die Berechnung der Speziesverteilung 28 Tage nach Versuchsbeginn zeigte (Bild 8.17), daß mit Anstieg des pH-Wertes der Anteil der hydrolysierten Kupferspezies an der Gesamtheit des gelösten Kupfers auf über 95 % zunahm. Die Reaktion zu diesen Hydroxokomplexen kann auch mit den Hydroxylgruppen von Oberflächen stattfinden und so zur Sorption führen (z. B. Sigg und Stumm, 1991). Genau diesen Effekt beobachteten Schindler et al. (1976). In ihren Untersuchungen wurden bei pH-Werten über 7 mehr als 95 % des Kupfers an SiO_2 sorbiert. Das Absinken der Kupferkonzentration auf Werte unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes ist also auf Sorption zurückzuführen.

Gekoppelte Modellberechnungen von *CoTAM* und *PHREEQE* bestätigen die Annahme, daß in der Lösungszone des Calcits Kupfer gefällt wurde und daß diese Fällung von verstärkter Sorption begleitet war (Bild 8.18):

Eine Modellierung allein unter Berücksichtigung des hydrodynamischen Transports und der Sorption mit Parametern, wie sie die Verhältnisse in den ersten 5 cm der Säule beschreiben, lieferte eine konstante Kupferverteilung im Porenwasser in Höhe der Eingabekonzentration (Bild 8.18 A).

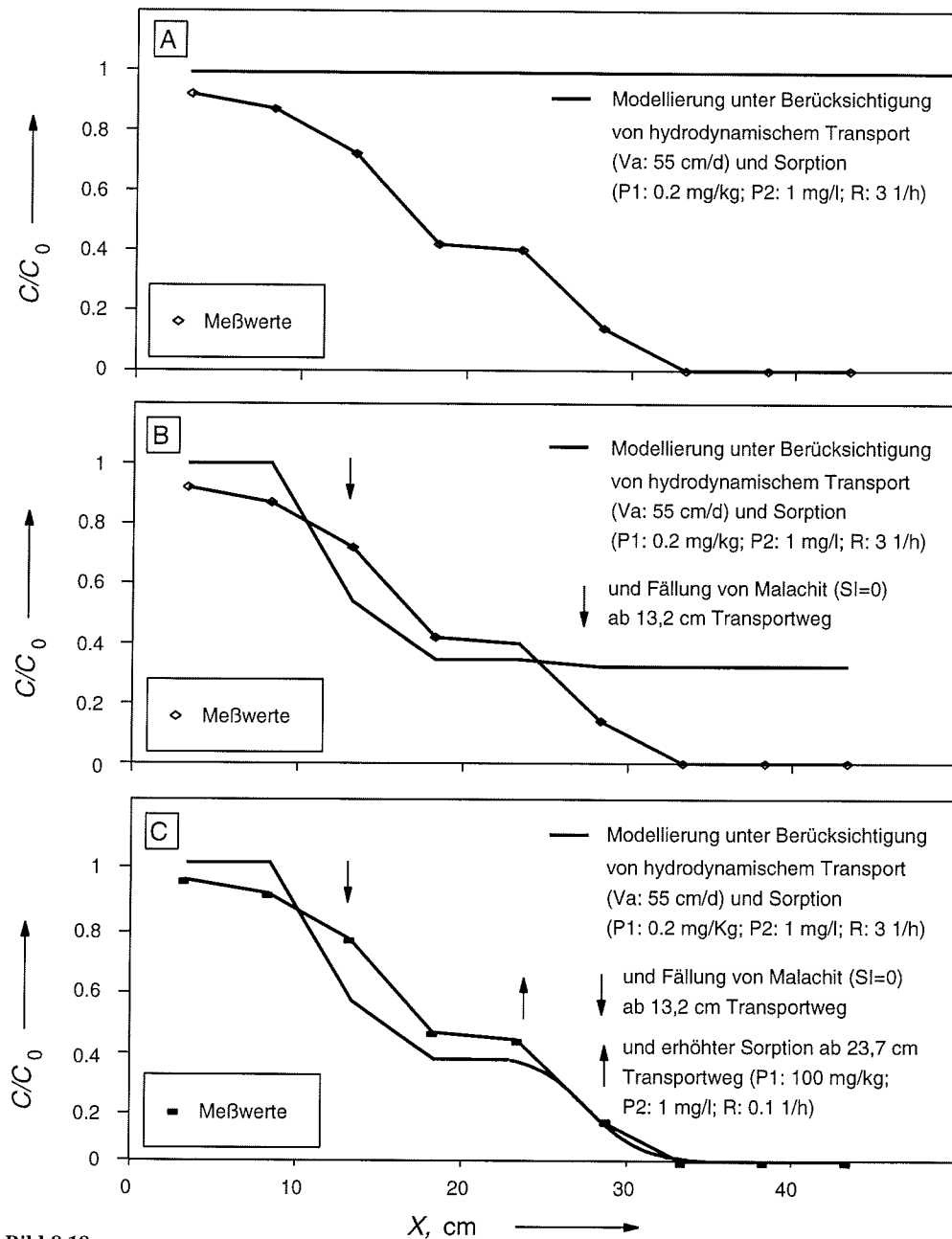
Erst wenn man die nach 5 cm Fließweg geänderten geochemische Bedingungen (pH-Wert, HCO_3^- -Konzentration und Fällung von Kupfer) in Berechnungen mit *PHREEQE* berücksichtigte, nahm die Kupferkonzentration auf 0.3 mg/l ab (Bild 8.18 B). Als Eingabeparameter wurde die Zusammensetzung der Vollanalysen des Porenwassers verwendet. Da nur alle 5 cm eine Probe genommen wurde und damit auch nur alle 5 cm eine Analyse existiert, gilt die Modellierung eigentlich nur für den Punkt der Probe. Da die Autoren von kontinuierlichen Änderungen der geochemischen Bedingungen ausgehen, wurden die Punkte durch Linien verbunden (Bild 8.18 B). Weil die gemessene Kupfer-Konzentration über die Calcitlösungszone hinaus abnimmt, ist ein weiterer Prozeß zu berücksichtigen.

Erst bei Annahme verstärkter Sorption, was die Untersuchungen von Schindler et al. (1976) und die für den Versuch berechneten Speziesverteilungen (Bild 8.17) nahelegten, ließ sich auch hier eine Übereinstimmung von Meßwerten und Modellrechnung erreichen (Bild 8.18 C). Die für diesen Teil des Transportweges (ab 23.7 cm) eingesetzten Sorptionparameter (P1: 100 mg/kg; P2: 1 mg/l; R: 0.1 l/d) wurden nicht – wie in den bisher vorgestellten Modellierungen – in separaten Versuchen bestimmt, sondern sind nur angenommen, um das Prinzip der Modellvorstellung zu überprüfen.

8.2.3 Säulenversuch mit Cadmium

Wie beim Versuch mit Kupfer nahm die Löslichkeit von Cadmium mit pH-Wert und steigender HCO_3^- Konzentration ab (Bild 7.22). Als Prozesse kamen Sorption (z. B. Schindler et al., 1976), Fällung als Otavit (z. B. Hem, 1972) und zusätzlich die Bildung eines CdCa-Mischcarbonates (Davies et al., 1987) in Frage.

Die Berechnungen der Zusammensetzung der wäßrigen Lösung unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts für die Bereiche der Säule, die bezüglich Otavit übersät-

**Bild 8.18**

Berechnung der Kupfer-Verteilung in Säule 11 nach 28 Tagen unter drei verschiedenen Annahmen zusätzlich zum hydrodynamischen Transport: A: Sorption von Kupfer mit Isotherme für pH-Wert 4.5 (wie in Säule 1: Bild 8.15). B: wie A; und Berechnung der Kupfer-Konzentration mit *PHREEQE* unter Berücksichtigung der Vollanalysen des Porenwassers bei Annahme von Malachitfällung bei einem Sättigungsindex von Null. C: wie B; und verstärkte Sorption ab einer Transportstrecke von 23.7 cm.

tigt waren, ließen ab 17 cm Transportweg Cadmium-Konzentrationen unter 0.02 mg/l im Porenwasser erwarten (Bild 8.19). Die Messungen ergaben aber Gehalte zwischen 0.40 und 2 mg/l. Die Gründe für die Diskrepanz zwischen Berechnung und Meßwerten wurden schon in Zusammenhang mit den Fällungsversuchen diskutiert (Abschnitt 8.2.1).

Die Gestalt der Durchgangskurve des Cadmiums durch Säule 12 (Bild 7.21) wies auf eine Kinetik mit einer niedrigen Rate für die stattfindende Reaktion der Festlegung des Cadmiums an der Festphase hin. Bei der Beprobung der Hähne wurde der Durchfluß durch die Säulen unterbrochen. Nach diesen Beprobungen wurde jeweils eine niedrigere Konzentration im Eluat festgestellt, die dann wieder auf vorheriges Niveau anstieg. Das heißt, während der Durchströmung der Säule lief eine Reaktion ab, die sich nicht mit einer Gleichgewichtskinetik beschreiben läßt, sondern die Bestimmung einer Rate notwendig macht. Offen ist dabei, ob man nun die Kinetik von Sorption, Fällung, die Bildung eines Mischcarbonats oder eine Kombination dieser Reaktionen zu berücksichtigen hat.

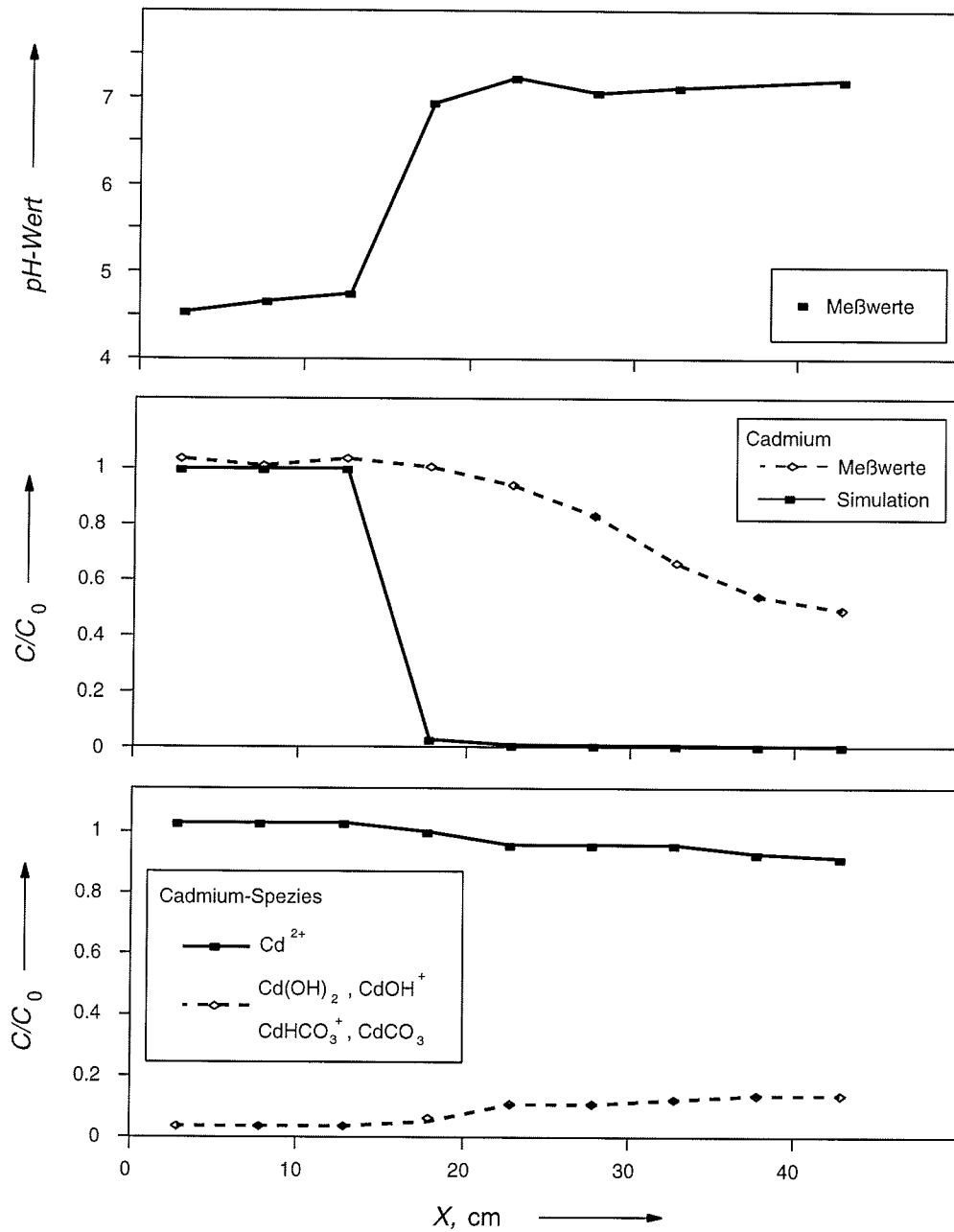
Bei Annahme von Fällung ist zu erwarten, daß sich die Konzentration im Porenwasser auf einen quasistationären Zustand einstellt. Dies wurde im entsprechenden Fällungsversuch (Abschnitt 7.2.1) nicht beobachtet.

Bei Annahme von Sorption ist ebenso wie bei der Bildung eines CdCa-Mischcarbonats damit zu rechnen, daß nach vollständiger Absättigung der Bindungsplätze oder abgeschlossener Oberflächenumkristallisation Cadmium die Säule in einer Konzentration in Höhe der Eingabe passieren würde. Im Versuch hat Cadmium im Eluat zwar noch nicht die Eingabekonzentration erreicht, aber die Beprobungen der Säule an den Hähnen zeigte (Bild 7.22), daß Cadmium in voller Eingabekonzentration im Untersuchungszeitraum weiter vorrückte, was auch in der Durchgangskurve deutlich wurde (Bild 7.21).

Bei der Sorption von Cadmium werden die hydrolysierten Spezies an der Oberfläche festgelegt (Schindler et al., 1976). Nicht sorbiert werden Cd^{2+} -Ionen. Nach Berechnungen mit *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) liegt ihr Anteil am gelösten Cadmium bei 70 % (Bild 8.19); dieser Anteil könnte bei Annahme von Sorption die Säule durchströmen. Da das aber im Versuch nicht beobachtet wurde, kann das Transportverhalten von Cadmium in einem calcithaltigen Aquifer mit Sorption allein nicht erklärt werden.

Dies ist auch ein Ergebnis der Untersuchungen von Isenbeck et al. (1987): Die Bearbeiter verglichen unter anderem das Transportverhalten von Cadmium in einem Quarzsand und in einem calcithaltigen Quarzsand. Cadmium war jeweils in neutralem (pH 7.6), HCO_3^- -gesättigtem Grundwasser gelöst. Im calcithaltigen Aquifer wurde kein Cadmiumdurchgang festgestellt, während den Quarzsand 6 % der eingebrachten Cadmiummenge passierten. Da mit Wahl des gleichen Grundwassers die Speziesverteilungen für Cadmium in beiden Versuchen identisch war, konnte die Annahme einer Sorption an den Oberflächen die Unterschiede im Transportverhalten des Cadmiums in den beiden Versuchen nicht erklären. Vielmehr mußte davon ausgegangen werden, daß Cadmium mit dem Calcitanteil im Aquifer reagiert hatte.

Bei Annahme der Bildung eines CdCa-Mischkarbonats (Davies et al., 1987) findet folgende Prozeßkette statt: Auf die Sorption von Cadmium folgt die Diffusion des Schwer-

**Bild 8.19**

pH-Wert, gemessene und berechnete Cadmiumkonzentration sowie Speziesverteilung für den Zeitpunkt des Versuchsendes. Basis für die Berechnungen waren pH-Werte, Cd- und HCO_3^- -Konzentrationen zu diesem Zeitpunkt und Vollanalysen von Proben, die zehn Tage vorher entnommen wurden.

metalls in das Kristallgitter und die Bildung eines Mischcarbonats mit neuer Oberfläche. Dadurch ist das vorher sorbierte Cadmium dem System Lösung-Porenwasser entzogen. An der neu entstandenen Oberfläche kann weiteres Cadmium sorbiert werden. Mit dieser Erklärung läßt sich im Gegensatz zur Annahme von Sorption verstehen, warum nicht der gesamte Anteil an Cd^{2+} -Ionen, im eigenen Versuch immerhin 70 % der eingegebenen Cadmiummenge, die Säule durchfließen konnte.

Die Zone der Mineralneubildung blieb nicht auf einen Bereich der untersuchten Säule beschränkt, sondern wanderte über die gesamte Fließstrecke (Bild 7.22). Davies et al. (1987) stellten fest, daß die Bildung des Mischcarbonats langsamer verlief als die Sorption von Cadmium. Das bedeutet, daß Cadmium im Aquifer weiterströmen konnte, wenn alle Sorptionsplätze belegt und durch Mineralneubildung noch keine neuen entstanden waren.

Die Ergebnisse der vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß die Bildung des CdCa-Mischcarbonats maßgeblichen Einfluß auf das Transportverhalten von Cadmium in calcithaltigen Aquiferen hatte. Die Sorption war dabei eine Vorstufe dieses Prozesses. Die Fällung von Cadmium kann als begleitendes Phänomen nicht ausgeschlossen werden. Um die Bedeutung dieser Fällung erfassen zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig (Farley et al., 1985).

8.2.4 Vergleich der Säulenversuche mit Calcitanteil

Bis zur Einleitung der Schwermetalle – also über einen Zeitraum von mehr als vier Wochen – zeigten beide Versuche ein nahezu identisches Bild (Bild 7.22 und 7.23). Mit Beginn der Einleitung der Schwermetalle traten signifikante Unterschiede auf.

Während sich in der Säule mit Kupfer die Bereiche des Anstiegs von pH-Wert und HCO_3^- -Konzentration entlang des Transportweges um ca. 5 cm verlagerten, war in dem Versuch mit Cadmium eine Abnahme des pH-Wertes und der HCO_3^- -Konzentration über die gesamte Säulenlänge zu messen.

Die beiden Säulen sind aus den gleichen Materialchargen aufgebaut worden und wurden über eine gleiche Zeitdauer mit demselben Versuchswasser bei gleicher Durchflußrate durchströmt. Eine Erklärung für die Unterschiede in der Lösung des Calcits kann daher nicht im Versuchsaufbau liegen.

Die Unterschiede traten erst nach dem Beschicken mit Schwermetallen auf. Allgemein sind Änderungen der Eigenschaften von Oberflächen durch Anlagerungsprozesse von Fremdionen bekannt: So beobachteten Wagner (1988) und Curda (1988), daß die Sorption von Schwermetallen an Tonen zu Änderungen der Gitterstruktur der Tonminerale führt. Das gleiche berichteten Gerth und Brümmer (1983) für die Sorption von Schwermetallen an FeOOH . Loganathan et al. (1977) konnten bei der Sorption von Zn^{2+} an MnO_2 eine Veränderung des isoelektrischen Punktes nachweisen genauso wie Pierce und Moore (1982) bei der Sorption von Arsenat an Goethit.

Geänderte Oberflächeneigenschaften können auch das Lösungsverhalten beeinflussen. So berichteten Terjesen et al. (1961) von verminderter Calcitlöslichkeit in Gegenwart von Schwermetallen in Lösung.

Davies et al. (1987) präsentierten Untersuchungen zur Anlagerung von Cadmium an Calcit. Die Bearbeiter gingen davon aus, daß die Sorption von Cadmium an Calcit über eine Diffusion in das Calcitgitter zur Bildung eines Mischcarbonats $\text{CaCd}(\text{CO}_3)_2$ führt.

Cadmium und Kupfer beeinflussen also das Lösungsverhalten von Calcit. Die veränderten Lösungseigenschaften des Calcits sind dann für die Verschiebungen der Bereiche in den Säulen verantwortlich, in denen pH-Wert und HCO_3^- -Konzentration anstiegen. Da Cadmium im Gegensatz zum Versuch mit Kupfer die gesamte Säulenlänge passiert hatte, waren Änderungen von pH-Wert und HCO_3^- -Konzentration über die gesamte Säulenlänge zu beobachten.

9 Modellierung komplexer geochemischer Systeme

Nach Vorlage der Ergebnisse und ihrer Modellierung mit dem Transportmodell *CoTAM* erscheint es an dieser Stelle angebracht, noch einige Bemerkungen zum vorgeschlagenen Isothermenmodell zu machen, offene Fragen zu den Themen Lösung und Fällung aufzuzeigen und auf die Möglichkeit des Einsatzes des Modells *CoTAM* bei der Kopplung von Transport und komplexen Redoxreaktionen hinzuweisen.

9.1 Bemerkungen zum Isothermenmodell – Das Paradoxon der Two-Site-Langmuir-Isotherme

Zur Modellierung des Transports von Schwermetallen in Säulenversuchen wurde das Modell *CoTAM* verwendet. In diesem Modell werden die Sorptionsreaktionen in Form von Isothermen berücksichtigt. Für die Modellierungen der Säulenversuche wurden hauptsächlich Langmuir-Isothermen herangezogen. Eine Langmuir-Isotherme beschreibt Sorptionsreaktionen unter folgenden Randbedingungen: Es ist nur eine begrenzte Zahl an Sorptionsplätzen an der Oberfläche vorhanden und die Belegung dieser Plätze findet unabhängig vom Ausmaß der Belegung dieser Plätze immer mit der gleichen Affinität statt. Betrachtet man Konzentrationsbereiche, in denen keine Oberflächenfällung oder Fällung, also Änderungen der aktiven Oberfläche, stattfinden, ist die erste Randbedingung erfüllt. Schwerer zu erfüllen ist die Randbedingung der konstanten Affinität. Sie verlangt, daß die Sorption von der Belegung des ersten bis zu der des letzten Oberflächenplatzes immer mit der gleichen Festigkeit stattfindet. Es gibt mehrere Hinweise darauf, daß dies nicht der Fall ist:

- Bei der Sorption ändern sich Oberflächeneigenschaften. So beobachteten Pierce und Moore (1982) bei der Sorption von Arsenat an Quarzsand eine Änderung des isoelektrischen Punktes der Oberfläche und damit des elektrischen Feldes, dessen Ausmaß an der Sorption beteiligt ist.
- Für die Sorption von Kupfer an verschiedenen Aquifermaterialien wurden einfache Langmuir-Isothermen bestimmt. Die Transportmodellierungen mit diesen einfachen Isothermen führten in Bereichen höherer Konzentration zu einer, wenn auch geringen, Fehleinschätzung der Durchgangskurven. Schon in Abschnitt 8.1 wurde diskutiert, daß in diesen Fällen eine Two-Site-Langmuir-Isotherme geeigneter sein könnte. Darauf wiesen die durchweg besseren Übereinstimmungen von gemessenen und simulierten Durchgangskurven für Kupfer, Blei und Arsenat unter Verwendung von Two-Site-Isothermen hin.

Diese Übereinstimmungen sollten aber nicht dahingehend interpretiert werden, daß wirklich zwei Sorptionsplatzarten mit verschiedenen Bindungsenergien an den Oberflächen vorhanden sind. Die Two-Site-Isothermen können ebenso gut ein glücklich gewähltes mathematisches Raster für sich mit der Belegung der Oberfläche ändernde Bindungsaffinitäten sein.

Diese Frage läßt sich momentan nicht beantworten. Denn jede Modellvorstellung, also auch eine Two-site-Langmuir-Isotherme, ist eine Vereinfachung von Vorgängen in der Natur. Und die Eignung eines Modells ist von der Fragestellung, die an eine Simulation gestellt wird, abhängig.

Die Zahl der gelungenen Anpassungen von Modellierungen an Meßwerte macht allerdings deutlich, daß das Isothermenmodell die Sorptionsprozesse in ihren Mechanismen trotz gewisser Einschränkungen hinreichend genau erfaßt.

9.2 Lösung und Fällung – Möglichkeiten der Modellierung

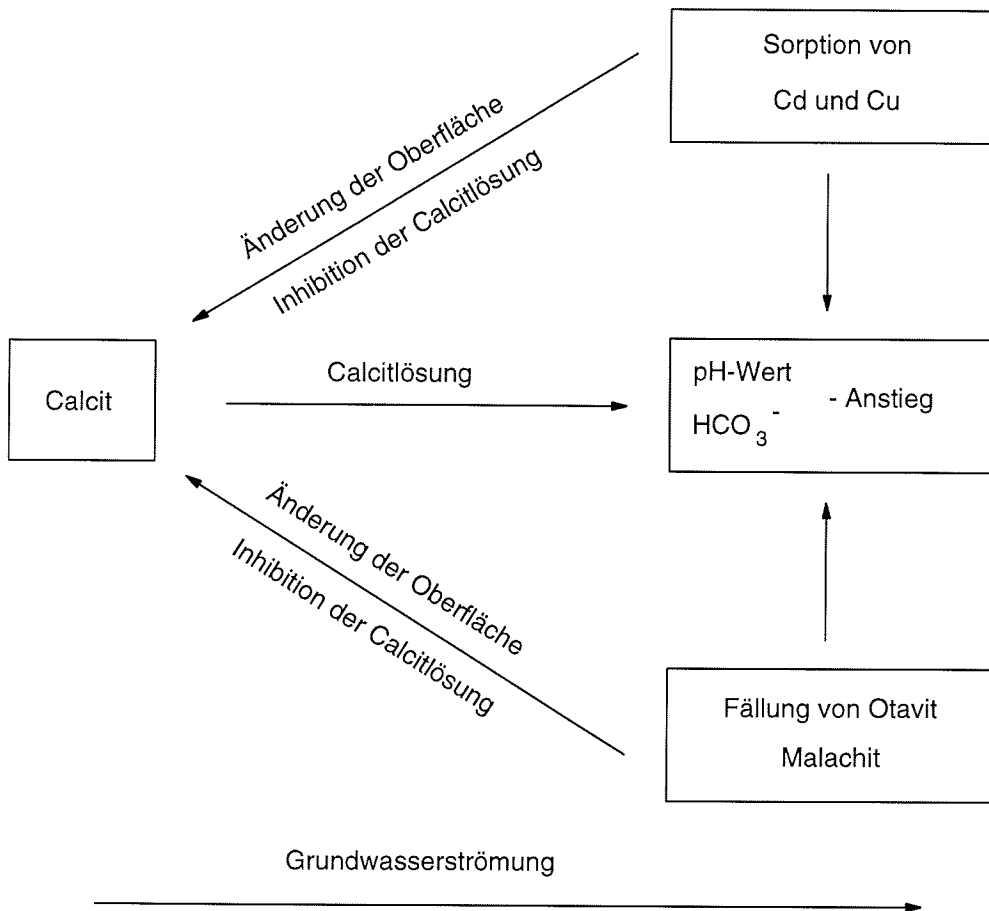
Neben Sorptionsgleichgewichten wurden Mineralgleichgewichte betrachtet. Eine Untersuchung zu diesem Reaktionstyp fand exemplarisch für die Fällungen von Kupfer und Cadmium, jeweils begleitet von Calcitlösung, statt.

In den beiden beobachteten Fällen fanden mehrere Prozesse gleichzeitig statt, die sich in ihren Wirkungen gegenseitig beeinflussen (Bild 9.1). So führt die Lösung des Calcits zum Anstieg von pH-Wert und der HCO_3^- -Konzentration und damit zur Fällung von Kupfer oder Cadmium. Der Anstieg des pH-Wertes wird von verstärkter Sorption der Schwermetalle Cadmium und Kupfer begleitet. Weiterhin ist eine Inhibition der Lösung von Calcit durch Schwermetalle bekannt. Parallel ist der Einfluß der Grundwasserströmung auf diese Prozeßkombination zu berücksichtigen. Es wurde versucht, diese Situation durch eine kombinierte Anwendung der Programme *CoTAM* und *PHREEQE* zu modellieren.

Das verwendete Modell *CoTAM* zerlegt den Fließweg in einzelne repräsentative Elementarvolumen (REV). Da sich bei Eintritt des sauren Grundwassers in den calcithaltigen Aquifer durch Lösung des Calcits die Zusammensetzung des Grundwassers ändert, müßte für jedes REV des Fließweges die neue Grundwasserbeschaffenheit eingelesen werden. Mit dem Anstieg des pH-Wertes ändern sich zusätzlich die Sorptionseigenschaften des Systems. Dieser Umstand macht es nötig, für jedes REV andere Sorptionsparameter vorzugeben.

Im betrachteten Säulenversuch 11 ändert sich die Zusammensetzung des Grundwassers auf einem Fließweg von 15 cm. Zur numerisch stabilen Simulation des Transport muß diese Strecke bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 55 cm/d in 50 einzelne REV unterteilt werden.

In den verwendeten Säulen waren im Abstand von 5 cm Beprobungshähne angebracht, so daß aus technischen Gründen nur alle 5 cm eine Probe entnommen werden konnte. Bei

**Bild 9.1**

Schema der Prozesse bei der Fällung von Cadmium/Kupfer

einer Weite des REVs von 5 cm kann das Transportmodell *CoTAM* allerdings keine Lösungen ohne numerische Oszillationen errechnen; eine Weite der REV in der Größenordnung von 3 mm ist unverzichtbar.

Da man also aus numerischen Gründen auf diese kleine REV-Weite nicht verzichten kann und aus versuchstechnischen Gründen nur alle 5 cm Daten vorliegen hat, ist eine Vereinfachung im Modell notwendig: Die Elementarvolumen im Modell zwischen den Orten der Probenahme müssen mit fiktiven Parametern gefüllt werden.

Hier sind nun mehrere Annahmen denkbar. Eine Möglichkeit wäre, daß sich die Parameter zwischen den Probenahmeorten kontinuierlich, z. B. linear ändern. Ebenso wäre denkbar, daß sich die Bedingungen nicht kontinuierlich ändern und sich die Grundwasserzusammensetzung jeweils direkt vor den Orten der Probenahme ändert. Diese zweite Annahme führt zu einer stufenförmigen Verteilung der Parameter im Laufe des Fließweges. Hätte

man entlang des Transportweges statt alle 5 cm nur alle 10 cm eine Probe genommen, wären noch höhere Stufen denkbar (Bild 9.2).

Die Modellierung des Transports von Kupfer führt unabhängig von der Art der Änderung der geochemischen Bedingungen – linear oder stufenförmig – in den Elementarvolumen zwischen den einzelnen Probenahmeorten zur gleichen Verteilung des Kupfers in der Säule für die Fließstrecken vor und hinter der Lösungszone des Calcits (Bild 9.3). Die Modellierung der Verteilung des Kupfers in Bild 9.3 C ist nur fiktiv, da keine Vollanalysen für alle REV vorlagen.

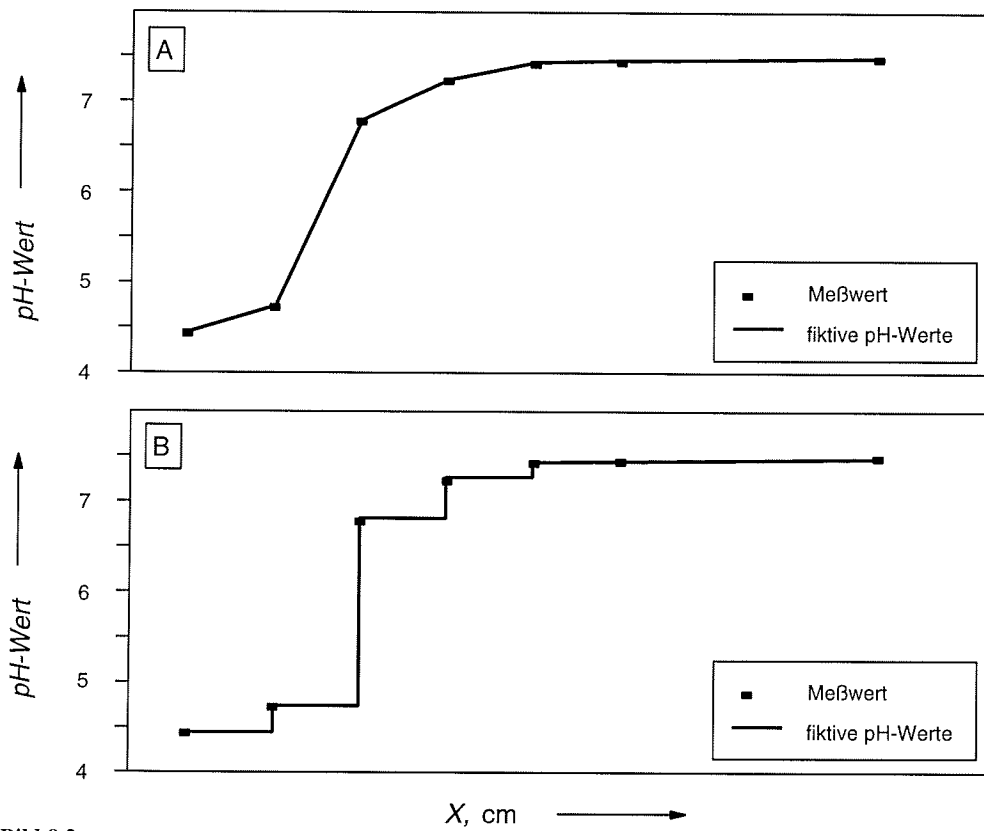
Der Vergleich dieser drei Modellierungen zeigt, daß sich die Unterschiede auf die Auflösung der Verhältnisse in der Calcitlösungszone beschränken. D. h., für eine Betrachtung des Kupfertransports über einen Zentimeter-Maßstab hinaus ist es nicht so entscheidend zu wissen, wie sich Grundwasserzusammensetzung und Sorptionsparameter zwischen den eigentlichen Probenahmeorten ändern. In einer weitergehenden Vereinfachung kann die gesamte Lösungszone als eine Gruppe von Elementarvolumen aufgefaßt werden, in der alle REV dieselbe Grundwasserzusammensetzung und dieselben Sorptionsparameter haben wie in den Elementarvolumen des Transportweges nach der Calcitlösungszone. Auch hier sieht die Verteilung des Kupfers entlang des Fließweges vor und hinter der Calcitlösungszone genauso aus, wie bei detaillierterer Auflösung der Verhältnisse in diesem Bereich (Bild 9.3).

Im Rahmen von Grundlagenforschung ist eine Modellierung mit jeweils verschiedenen Grundwasserzusammensetzungen und Sorptionsparametern für 50 Elementarvolumen entlang der Strecke von 15 cm und der damit verbundene Mehraufwand an Labor- und Programmierarbeit sicherlich sinnvoll, erlaubt ein derartiges Modell doch die Überprüfung und gegebenenfalls die Verifizierung der eingesetzten Modellvorstellungen.

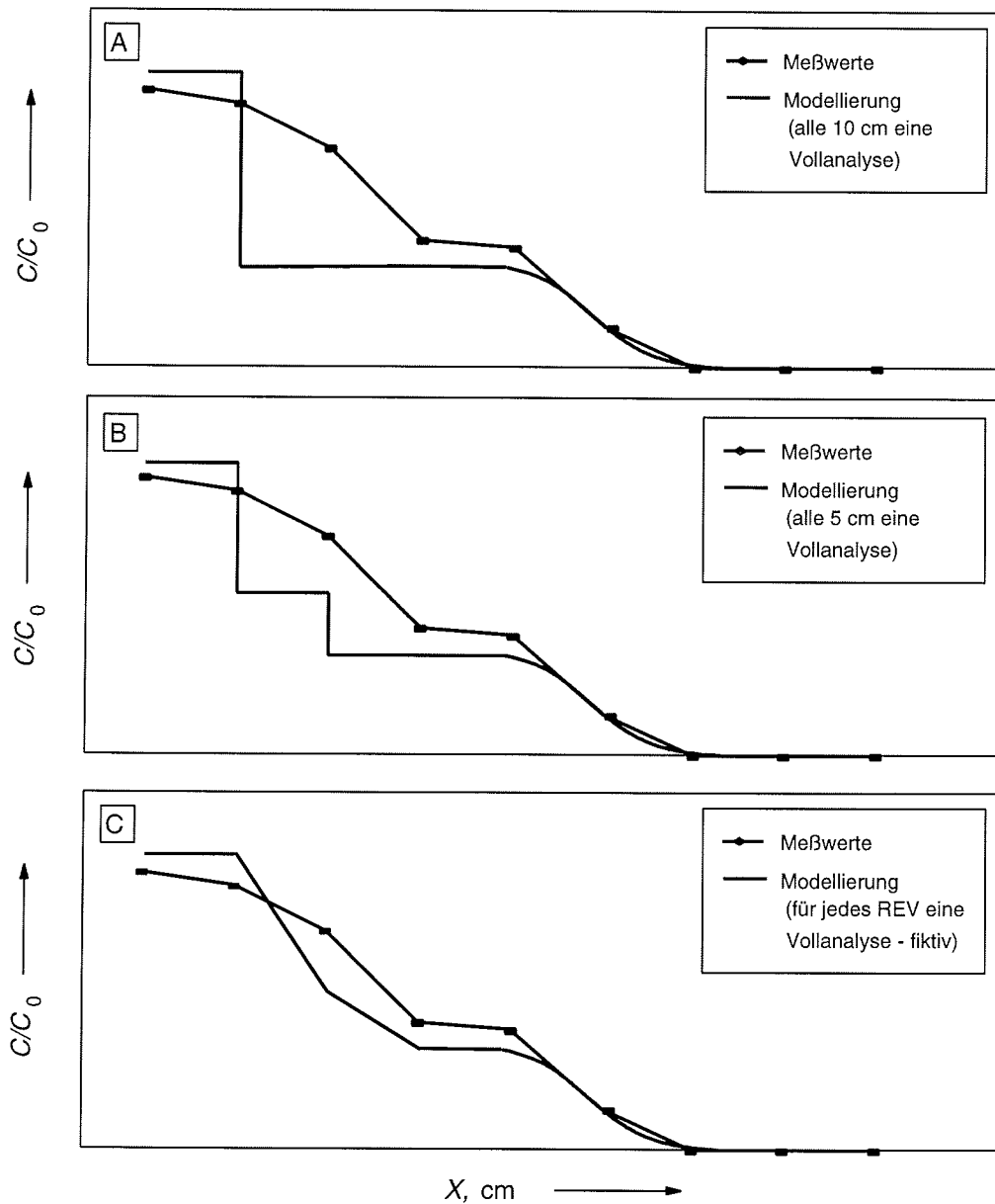
Bei praktischen Fragestellungen zur Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser sind allerdings Aussagen über das Transportverhalten im Meter-Maßstab oder noch größer gefordert.

Für die Modellierung der Schadstoffausbreitung über größere Entfernungen schlagen die Verfasser daher folgendes Modell vor: Der Fließweg wird in drei Abschnitte unterteilt: Auf der ersten Strecke zur entsprechenden Reaktionszone hin, werden hydrodynamischer Transport und Sorption berücksichtigt. Hierfür eignet sich das Modell *CoTAM*. Der zweite Abschnitt umfaßt den Bereich der Calcitlösungszone. In einem Säulenversuch läßt sich seine Ausdehnung bestimmen und messen, welcher Schadstoff diese Strecke in welcher Konzentration passieren kann. Diese Konzentration dient dann als Eingabekonzentration für den dritten Abschnitt der Fließstrecke. Auf dem Transportweg von der Calcitlösungszone weg werden wieder hydrodynamischer Transport und Sorption mit dem Programm *CoTAM* berücksichtigt.

Diese Modellierung führt zum gleichen Bild wie in Bild 9.3 A dargestellt, also zu einer Vereinfachung der wahren Verhältnisse. Projiziert man die Fließstrecke des Säulenversuchs 11 von insgesamt 48 cm auf eine Strecke von 4 m (Bild 9.4), erscheint diese Vereinfachung der Verhältnisse durchaus vertretbar.

**Bild 9.2**

Fiktive Möglichkeiten für die Verteilung des pH-Wertes auf dem Fließweg von Säule 11 zwischen den Meßwerten im Abstand von 5 cm: A: Der pH-Wert ändert sich zwischen den Meßwerten kontinuierlich (hier: linear). B: Der pH-Wert ändert sich direkt vor dem Ort der Probennahme (alle 5 cm).

**Bild 9.3**

Modellierung des Kupfertransports in Säule 11. Transportparameter: Abstandsgeschwindigkeit: 55 cm/d; Dispersivität: 0.1 cm; Porosität: 0.3. Geochemische Randbedingungen: A: Die Zusammensetzung des Grundwassers und die Sorptionsparameter ändern sich sprunghaft nach 17 cm Fließweg. B: Sie ändern sich alle 5 cm sprunghaft. C: Sie ändern sich entlang der Fließstrecke kontinuierlich. Bis 23.7 cm wurde für die Sorption der Parametersatz verwendet, der für Quarzsand und saures Grundwasser galt (P_1 : 0.2 mg/kg; P_2 : 1 mg/l; R : 3 1/d). Ab 23.7 cm wurde eine fiktive Langmuir-Isotherme verwendet (P_1 : 100 mg/kg; P_2 : 1 mg/l; R : 0.1 1/d).

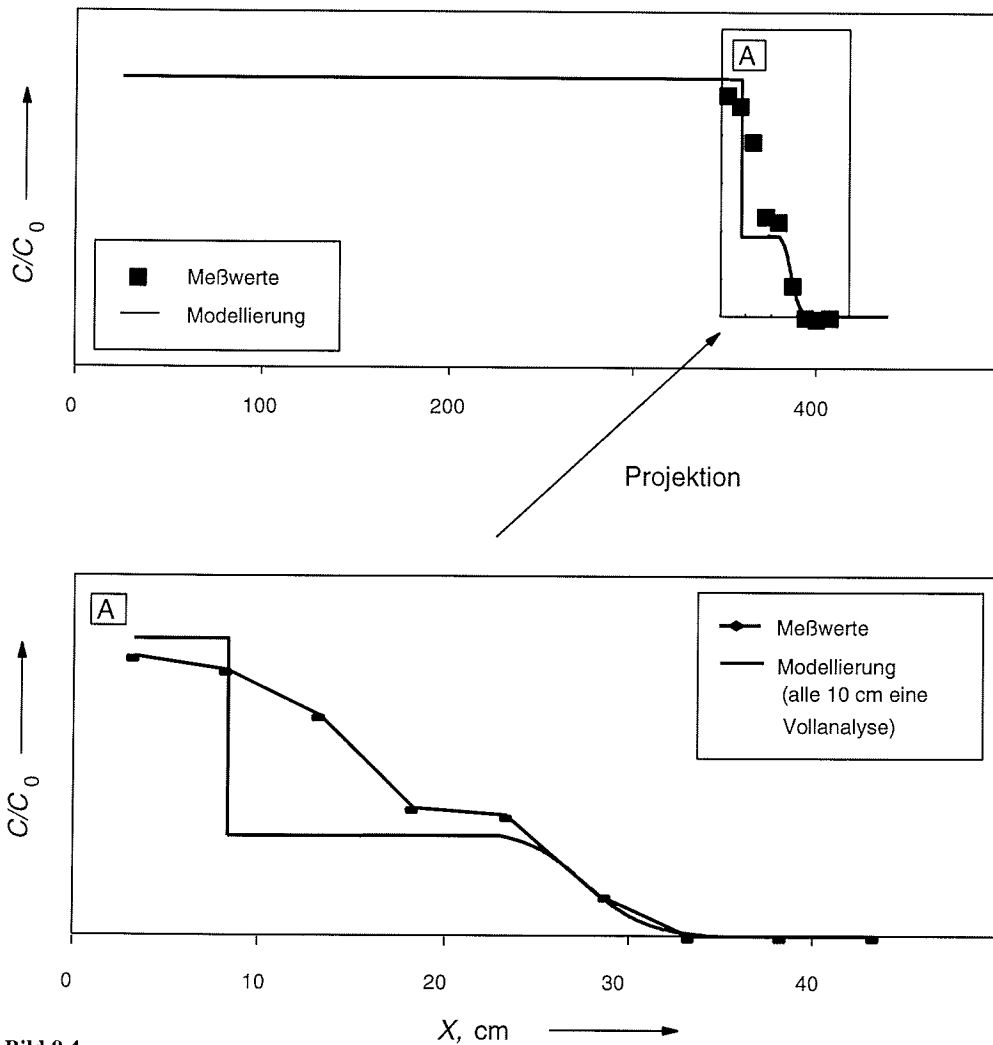


Bild 9.4

Gemessene und simulierte Verteilung der Kupfer-Konzentration 28 Tage nach Versuchsbeginn in Säule 11. Das Modell vereinfacht die wahren Verhältnisse, indem es von der Calcitlösungszone nur die Ausdehnung des Bereiches und die Kupfer-Konzentration, die diesen Bereich passieren kann, berücksichtigt. Auf den Fließwegen vor und hinter dieser Zone wurden mit *CoTAM* hydrodynamischer Transport und Sorption berücksichtigt. Die Abweichungen zwischen wahrer und modellgemäßer Kupferverteilung bekommen ein anderes Gewicht, wenn man die 48 cm lange Fließstrecke auf eine Fließstrecke von 400 cm projiziert.

9.3 Stofftransport gekoppelt mit Redox-Reaktionen und Lösungs-/Fällungs-Gleichgewichten

Durch die Kopplung mit *REDOX* und *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) wird neben der Modellierung des sorptionsgesteuerten Stofftransports in porösen Medien auch die Simulation des Stofftransports in völlig anderen geochemischen Milieus ermöglicht. So können Modellapplikationen für die Bearbeitung von Fragestellungen der marinen Geochemie (z. B. Frühdiagenese) ebenso erstellt werden wie etwa für das bei Kölling und Schulz (1993) beschriebene Problem der sauren Grubenwässer in Abraumhalden des Braunkohle-Tagebaus. Auch Transportprozesse im Sickerwasser von Deponiekörpern können – unter sicher vereinfachenden Annahmen – mit dem Modell *CoTAM* modelliert werden. Das in diesem Abschnitt vorgestellte Anwendungsbeispiel zeigt einige Ergebnisse, die bei der Modellierung frühdiagenetischer Prozesse entstanden (Sieger und Wallmann, 1993).

Der Transport in marinen Geosystemen ist im wesentlichen durch mikrobielle Umsatzprozesse organischer Substanz, geochemische Folgereaktionen (z. B. Einstellung thermodynamischer Gleichgewichte) und den diffusiven Stofftransport bestimmt.

Das Prinzip des Modells soll an dieser Stelle an einem sehr einfachen, hypothetischen Beispiel demonstriert werden, wobei zunächst nur der in oxischen Sedimenten ablaufende Prozeß der Oxidation organischer Substanz durch gelösten Sauerstoff betrachtet wurde. Die organische Substanz wird bei diesem Prozeß in Nitrat, H^+ und Hydrogenkarbonat umgewandelt. Nach dem vollständigen Aufbrauch des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs schließt sich im dargestellten Beispiel die Oxidation der organischen Substanz durch Nitrat an. Das betrachtete Gesamtsystem soll sich außerdem in einem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden.

Für die modelltechnische Realisierung dieses Beispiels muß der Transport von fünf Stoffen (O_2 , NO_3^- , HCO_3^- , H^+ , Ca^{2+}) berechnet werden. Der Transportteil geht dabei davon aus, daß diese Stoffe mit unterschiedlich großen Diffusionskonstanten aus dem überstehenden Bodenwasser in das darunterliegende Sediment diffundieren. Die einzelnen Diffusionskonstanten wurden der Literatur entnommen (Li und Gregory, 1974; Gundersen und Jørgensen, 1990). Die gewählten Bodenwasserkonzentrationen entsprechen denen der Sedimentkerne GeoB 1043, GeoB 1505 und GeoB 1702. Diese wurden im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen bearbeitet (GeoB 1043: Wefer et al. (1988); GeoB 1508 (pH): Schulz et al. (1991); GeoB 1508 (Ca^{2+}): Schulz et al. (im Druck); GeoB 1702: Glud et al. (eingereicht)). Die für die Modellierungen verwendeten allgemeinen und numerischen Modellparameter sind in der Tabelle 9.1 zusammengefaßt. Die gewählten Bodenwasserkonzentrationen und Diffusionskonstanten der einzelnen Stoffe sind in der Tabelle 9.2 aufgeführt.

Die Ergebnisse einer Modellierung des rein diffusiven Stofftransports über einen Zeitraum von 0.5 Jahren sind in Bild 9.5 dargestellt. Sie zeigen deutlich den Einfluß der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten auf das Transportverhalten der einzelnen Stoffe.

	Variable	Wert
allgemeine	Säulenlänge	20.0 cm
	Versuchsdauer	0.5 a
	Ausgabezeitintervall	0.01 a
hydrodynamische	Trockenlagerungsdichte	$1.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
	Porosität	$0.8 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$
	Abstandsgeschwindigkeit	$0.0 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$
	Dispersivität	0.0 cm
numerische	Δt	0.001 a
	t_{analy}	0.001 a
	Δx	0.2 cm
	iter_{max}	12
	Abbruchschranke	$1 \cdot 10^{-10}$

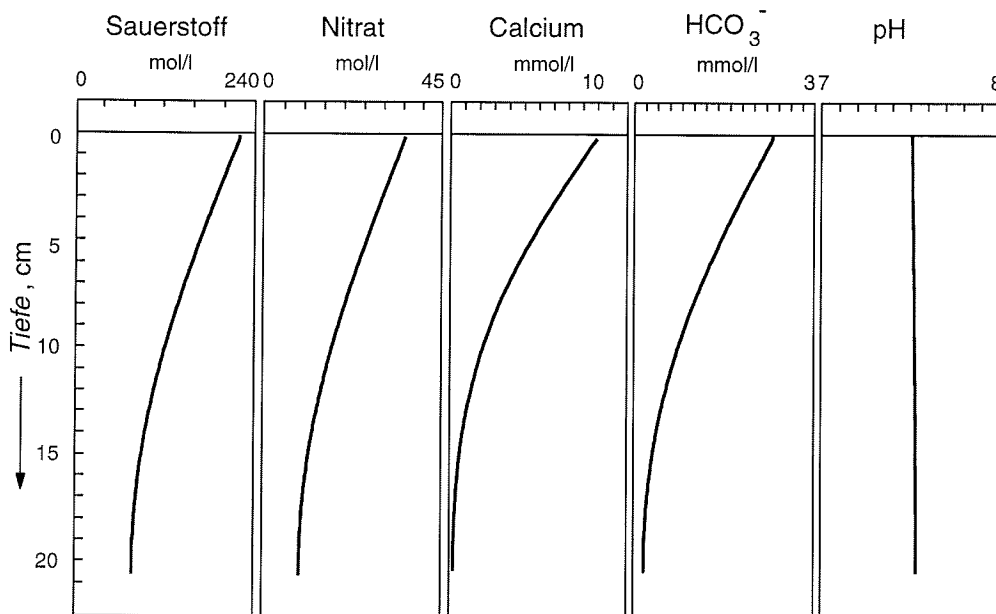
Tabelle 9.1

Allgemeine und numerische Parameter für eine hypothetische Beispiel-Modellierung des Stofftransports in marinen Sedimenten mit dem Modell *CoTAM*

Name	C_input	Diffusionskoeff.
Sauerstoff	$220 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$227 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$
Nitrat	$35 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$170 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$
Bikarbonat	$2.33 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	$98 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$
H^+	$3.16 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$1030 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$
Calcium	$10 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	$66 \text{ cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$

Tabelle 9.2

Stoffspezifische Parameter für eine hypothetische Beispiel-Modellierung des Stofftransports in marinen Sedimenten mit dem Modell *CoTAM*

**Bild 9.5**

Rein diffusiver Stofftransport für unterschiedliche Stoffe und unterschiedliche Diffusionskoeffizienten. Dargestellt ist der berechnete Zustand zum Zeitpunkt $T = 5 \text{ a}$. Parameter aus Tabelle 9.1 und Tabelle 9.2. Zu Beginn der Simulation wurden die einzelnen Stoffkonzentrationen einheitlich auf den Wert 0 mmol/l gesetzt.

Nach der Berechnung des rein diffusiven Transports kann von *CoTAM* in jedem Zeitschritt das Modell *REDOX* aufgerufen werden (Abschnitt 2.3). Mit diesem Modell können die in geochemischen Systemen zu betrachtenden Redox-Reaktionen modelliert werden. Für die hier beschriebene, sehr einfache Modellierung eines frühdiagenetischen Prozesses wurde die Umsatzrate u_1 (Sauerstoff-Abbau) über die gesamte Tiefe des Modellgebiets konstant auf den Wert $-2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ gesetzt (Abschnitt 4.2.1). Die Umsatzrate u_3 erhielt ab der Tiefe 6 cm konstant den Wert $-1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ zugewiesen. Durch die konstant über die Tiefe gewählten Umsatzraten wurde für beide Prozesse eine Reaktion 0. Ordnung angenommen. Für höhere Reaktionsordnungen muß für die jeweilige Umsatzrate ein funktionaler Zusammenhang zur Tiefe hergestellt und vorgegeben werden.

Bild 9.6 zeigt die berechneten Konzentrationsverteilungen der einzelnen Stoffe jeweils für zwei Zeitpunkte ($t_1 = 0.1$ Jahre, $t_2 = 3$ Jahre). Zu erkennen ist der Verbrauch des Sauerstoffes (Bild 9.6) durch Oxidation der organischen Substanz, die durch das C/N-Verhältnis ($C/N = 6.625$ konstant) repräsentiert wird. Gleichzeitig erfolgt zunächst eine Nitrifizierung und eine Abnahme des pH-Wertes. In den tieferen Regionen des modellierten Sediments wird das Nitrat wieder abgebaut. Das im Porenwasser gelöste Calcium geht an dieser Stelle noch nicht in das zu modellierende Gesamtsystem ein.

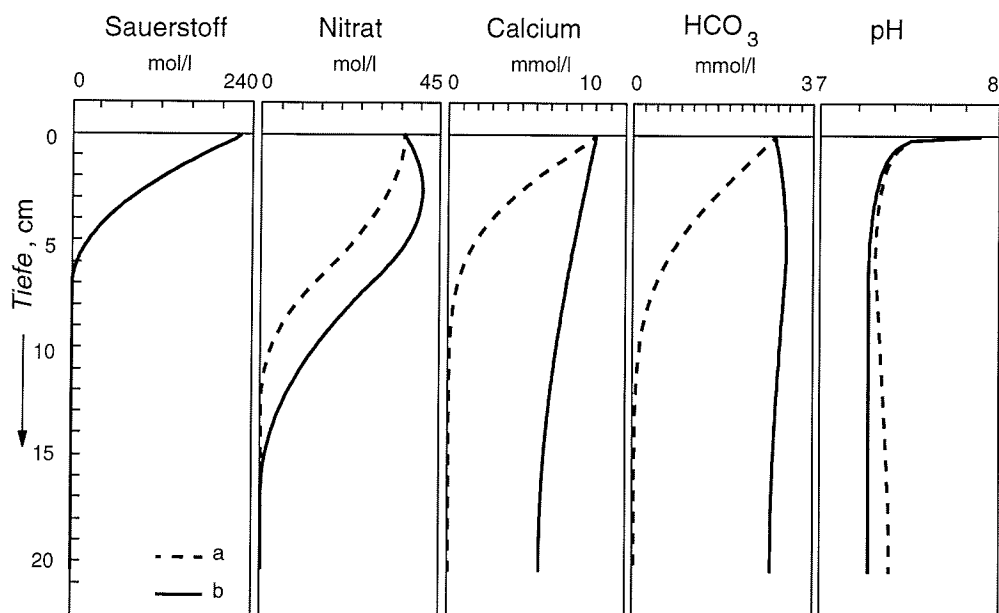


Bild 9.6

Ergebnis der Beispiel-Modellierung mit *CoTAM* und *REDOX*. Kurve a: Zustand nach 0.1 Jahren; Kurve b: Zustand nach 3 Jahren. Die Berechnung erfolgte ohne Berücksichtigung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes.

Ein thermodynamisches Gleichgewicht für eine wählbare Konfiguration unterschiedlicher Stoffe kann von *CoTAM* für jedes REV durch den Aufruf des thermodynamischen Gleichgewichtsmodells *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) berechnet werden. Für das dargestellte Beispiel wurde ein Datensatz zur Berechnung eines Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes mit dem von Kölling (1992) vorgestellten Programm *FREAKIN* erstellt.

PHREEQE berechnet auf der Grundlage dieses Datensatzes, der die geochemischen Randbedingungen enthält, und der Konzentrationen, die sich im jeweiligen REV eingestellten hatten, ein nach CO_2 geschlossenes Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Der Ladungsausgleich erfolgte dabei über den pH-Wert. Dies bedeutet, daß eine Ladungsbilanz (Elektroneutralitäts-Bedingung) in die Lösung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes einbezogen wird. In einer extern durchgeführten *PHREEQE*-Modellierung wurde die Ladungsbilanz für die erwartete Startsituation über Natrium und Chlorid ausgeglichen, damit die durch die Labor-Analytik vorgegebenen Abweichungen in der Ladungsbilanz nicht das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beeinflussen konnten. Die dabei gefundenen Konzentrationen für Na^+ und Cl^- wurden in den *PHREEQE*-Datensatz für die Startsituation mit aufgenommen. Da der Eh-Wert vor dem Aufruf von *PHREEQE* bereits im Modell *REDOX* beeinflusst wurde, soll er sich durch den Aufruf von *PHREEQE* während der Modellierung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes nicht verändern. Ebenfalls konstant bleibt die Temperatur (4°C). Die Kohlenstoffspezies (in Form von HCO_3^-) wurde *PHREEQE* als C_{ges} übergeben. Bei der Berechnung von Mineralgleichgewichten wurde in diesem Beispiel zunächst nur das Calcit-Gleichgewicht ($SI = 0$) gesetzt.

Der hier dargestellte *PHREEQE*-Datensatz beschreibt einen ersten Versuch einer Modellierung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes mit *PHREEQE* innerhalb einer Transportmodellierung mit dem Modell *CoTAM*. Da aus programmiertechnischen Gründen zur Zeit nur ein *PHREEQE*-Datensatz geladen und als Grundlage für eine Modellierung benutzt werden kann, muß zunächst auf die korrekte Bearbeitung unterschiedlicher Milieus (Betrachtung weiterer Komplexe, über die Tiefe variierender Eh-Wert) verzichtet werden.

Nach der Berechnung des Gleichgewichtes wurden die veränderten Konzentrationen (H^+ , HCO_3^- , Ca^{2+}) an das Transportmodell zurückgegeben und der Zeitschritt beendet. Das Bild 9.7 zeigt den berechneten Zustand zum Zeitpunkt $t = 5$ Jahre. Ausgangspunkt für die Simulation war für das gesamte Profil und alle Parameter mit Ausnahme von Sauerstoff und Nitrat die Konzentrationsverteilung im Bodenwasser nach einem Ladungsausgleich über Natrium und Chlorid.

Den modellierten Profilen werden hier entsprechende gemessene Profile der Stationen GeoB 1043, GeoB 1508 und GeoB 1702 gegenübergestellt (Bild 9.8). Zu beachten sind hier die im Vergleich zu den modellierten Profilen abweichenden Tiefenmaßstäbe. Während die modellierten Profile (Bild 9.7) einheitlich bis in eine Tiefe von 20 cm reichen, wird das Sauerstoff-Profil des Kerns GeoB 1702 nur bis in eine Tiefe von 7 cm dargestellt. Die Profile des Kerns GeoB 1043 werden bis in eine Tiefe von 80 cm und der Kern GeoB 1508 bis in eine Tiefe von 200 cm dargestellt.

Die Gegenüberstellung zeigt eine deutliche Ähnlichkeit zwischen modellierten und gemessenen Profilen. Die einzelnen Profile könnten durch Variation der Umsatzraten (gegebenenfalls für mehrere Prozesse) aneinander angepaßt werden.

Zur Berechnung von Bild 9.7 auf einem PC-AT 486DX mit 33 MHz Taktfrequenz wurden annähernd zwei Tage benötigt. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere (bessere) Anpassung, die für die Darstellung des Prinzip uninteressant wäre, verzichtet. An dieser Stelle zeigt sich, daß das Mischzellen-Konzept nach Schulz und Reardon (1983)

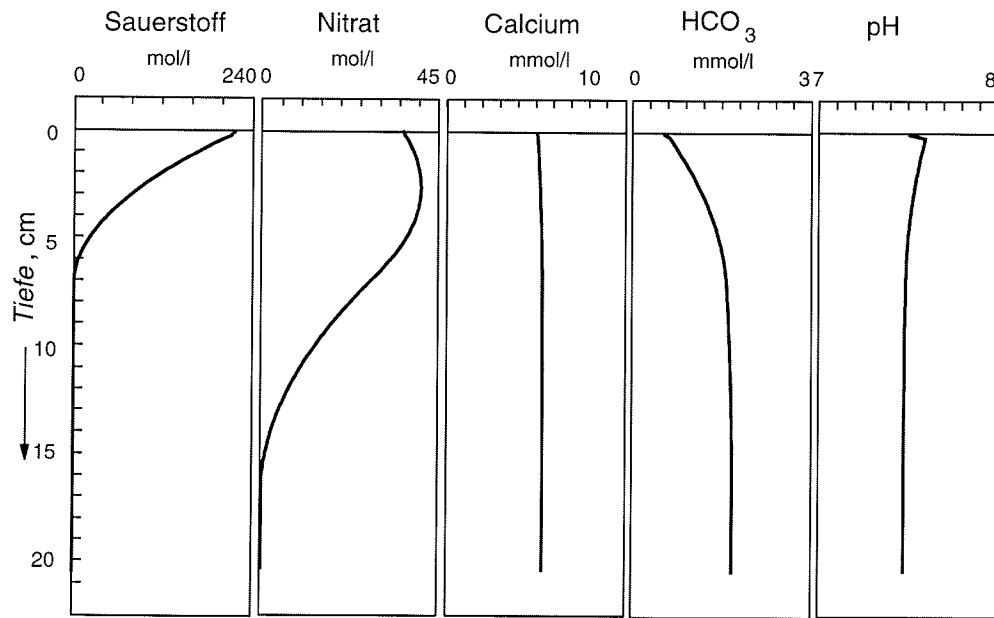


Bild 9.7

Konzentrationsprofile als Ergebnis der Beispiel-Modellierung mit *CoTAM*, *REDOX* und *PHREEQE*. Dargestellt ist der stationäre Zustand ($T = 5$ a).

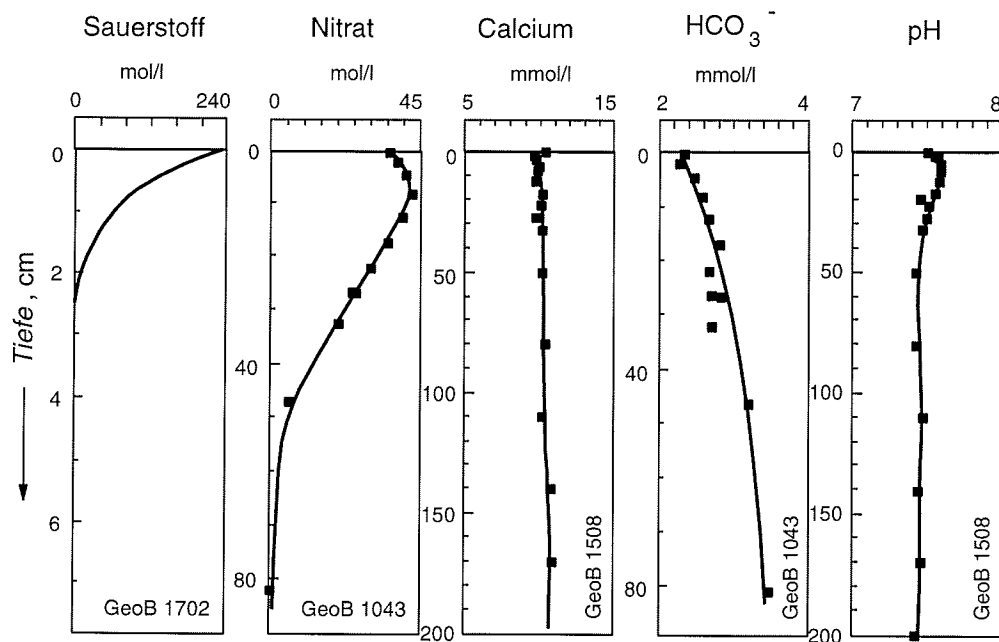


Bild 9.8

Gemessene Konzentrationsprofile der Stationen GeoB 1043, GeoB 1508 und GeoB 1702. Die Tiefenmaßstäbe sind nicht einheitlich.

auf konventionellen Rechenanlagen – und hier speziell auf Personal-Computern unter dem Betriebssystem MS-DOS – ausgereizt ist. Eine prinzipielle Steigerung der Verarbeitungsgeschwindigkeit läßt sich bei diesem Konzept wohl nur durch den Einsatz schneller Parallelrechner unter entsprechenden Betriebssystemen erreichen (Zobel, 1993).

9.4 Perspektiven

In dieser Arbeit wurde das Isothermenmodell zur Beschreibung von Sorption und Desorption verwendet und diskutiert. Hier lag ein Schwerpunkt der Arbeit, da diese Prozesse unter allen geochemischen Bedingungen in jedem Sediment stattfinden.

Unter bestimmten Voraussetzungen müssen weitere Reaktionen berücksichtigt werden. Möglichkeiten zur Lösung dieses Problems konnten am Beispiel des Eintritts eines kupferhaltigen sauren Grundwassertyps in calcithaltiges Grundwasserleitermaterial gezeigt werden. Neben hydrodynamischen Gesetzen sowie Sorption und Desorption waren die Lösung des Calcits, seine Umkristallisation und Mineralneubildungen zu beachten.

Vergleichbare Laboruntersuchungen führte Merz (1992) durch. Er beschickte Säulen, die mit anaeroben Sediment befüllt waren, mit aerobem Wasser. In diesen Säulenversuchen wurde das Transportverhalten der untersuchten Schwermetalle außer von hydrodynamischem Transport und Sorptionsprozessen von Redoxreaktionen beeinflusst. Wie in den eigenen Untersuchungen änderte das Grundwasser seine Zusammensetzung auf einem Fließweg von nur wenigen Zentimetern.

Zur Modellierung dieser Situation bieten sich, wie in den eigenen Untersuchungen gezeigt, zwei Wege an: Entweder betrachtet man alle Prozesse in ihrer Auswirkung separat und modelliert sie nacheinander durch den Aufruf einzelner gekoppelter Modelle, oder man vereinfacht, indem man die Auswirkungen aller Prozesse auf die Zusammensetzung des Grundwassers mißt. Welche Entscheidung zu treffen ist, hängt von der jeweiligen Fragestellung und den gegebenen Dimensionen des Problems ab.

Bei allen praktischen Anwendungen stellt sich die Frage nach der erforderlichen Komplexität der Modelle. Zur Koppelung an Transportmodelle stehen chemische Modelle unterschiedlicher Differenziertheit zur Verfügung. Von der Seite des Anwenders sind aus Kosten- und Zeitgründen einfache und schnelle Modelle wünschenswert. Offen bleibt dabei allerdings das Ausmaß an Informationsverlust und die damit verbundene Unschärfe der Aussage. Zur Klärung dieses Fragenkomplexes sind detaillierte, die Einzelprozesse beschreibende Modelle notwendig.

Begleitend zu allen Detailuntersuchungen im Labormaßstab halten es die Verfasser für wünschenswert, verstärkt Parameterstudien zum Transport von Stoffen in natürlichen Aquiferen zu betreiben, um in Zukunft beurteilen zu können, inwieweit Detailtreue angesichts der Inhomogenität der Natur vertretbar und verwertbar ist.

Literatur

- AGM (1987): Programmbeschreibung *SICK 100*, Ver. 17 – Arbeitsgruppe Grundwassermodelle Ruhr-Universität Bochum, Bochum.
- Bachmat, Y., und Bear, J. (1964): The general equations of hydrodynamic dispersion in homogeneous, isotropic porous media. *J. Geophys. Res.*, **69** (12): 2561–2587.
- Ball, J. W., Nordstrom, D. K., und Jenne, E. A. (1979): *WATEQ2* – A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters – S. 815–835, in: E. A. Jenne (Hrsg.): *Chemical modeling in aqueous systems* – Am. Chem. Soc. Symp. Series, **93**, Washington D. C.
- Barnewitz, H., und Schäfer, R. (1993): Advection-dominated numerical transport model including nonequilibrium sorption and radioactive decay chains – *Modeling Geo-Biosphere Processes*, **2**: 93–113, Catena Verlag, Cremlingen.
- Bear, J. (1972): *Dynamics of fluids in porous media* – 764 S., American Elsevier, New York.
- Bear, J. (1979): *Hydraulics of groundwater* – 567 S., McGraw-Hill Book Company, New York.
- Benjamin, M. M., und Leckie, J. O. (1981): Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide – *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**: 209–221.
- Berner, R. A. (1980): *Early diagenesis – a theoretical approach* – 241 S., Princeton University Press, Princeton.
- Berner, R. A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments – *J. Sediment. Petrol.*, **51**: 359–365.
- Bleam, W. F., und McBride (1985): Cluster formation versus isolated-site adsorption – *J. Colloid Interf. Sci.*, **60**: 124–132.
- Brdicka, R. (1988): *Grundlagen der physikalischen Chemie* – 900 S., VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- Bronstein, I. N., und Semendjajew, K. A. (1981): *Taschenbuch der Mathematik* – 860 S., 20. Auflage, Harri Deutsch, Thun, Frankfurt (Main).
- Brusseau, M. L., Rao, P. S. C., Jessup, R. E., und Davidson, J. M. (1989): Flow interruption: A method for investigating sorption nonequilibrium – *J. of Contaminant Hydrology*, **4**: 223–240.
- Calmano, W. (1989): *Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen* – 237 S., Verlag TÜV Rheinland, Köln.
- Cameron, D. R., und Klute, A. (1977): Convective-convulsive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model – *Water Resources Research*, **13**: 183–188.
- Carslaw, H. S., und Jaeger, J. C. (1971): *Conduction of heat in solids* – 510 S., 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford.
- Chapman, D. C. (1913): A contribution to the theory of electrocapability – *Phil. Mag.* **25**: 475–481, London.
- Collatz, L. (1966): *The numerical treatment of differential equations* – 568 S., 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin.
- Comans, R. N. J. (1990): *Sorption of cadmium and cesium at mineral/water interfaces – Reversibility and its implications for environmental mobility* – Universität Utrecht: Dissertation, Utrecht.
- Courant, R., Friedrichs, K. O., und Lewy, H. (1928): Über die partiellen Differenzgleichungen der Mathematischen Physik – *Mathematische Annalen*, **100**: 32–74.
- Crank, J. H. (1975): *The Mathematics of diffusion* – 414 S., 2. Auflage, Oxford University Press, London.
- Crank, J. H., und Nicolson, P. (1947): A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type – *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **43**: 50–67.
- Curda, K. A. (1988): Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Barrierengesteinen – S. 225–245, in: K. A. Curda und J. F. Wagner (Hrsg.): *Töne in der Umwelttechnik* – *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, **4**.

- Dahmke, A., Schulz, H. D., Kölling, A., Kracht, F., und Lücke, A. (1991): Schwermetallspuren und geochemische Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Sediment im Wesermündungsgebiet – 168 S., Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **12**, Bremen.
- Davies, C. W. (1938): The extent of dissociation of salts in water. VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constant of some sulfates – *J. Chem. Soc.*, 2093–2098; London.
- Davies, J. A., und Leckie, J. O. (1978): Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: 2. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions – *J. Coll. Interface Sci.*, **67**: 90–107.
- Davies, J. A., und Leckie, J. O. (1980): Surface ionization and complexation at the oxide/water interfaces: 3. Adsorption of anions – *J. Coll. Interf. Sci.*, **74**: 32–43.
- Davies, J. A., Fuller, C. C., und Cook, A. D. (1987): A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd and subsequent solid solution formation – *Geochimica et Cosmochimica*, **51**: 1477–1490.
- Debye, P., und Hückel, E. (1923): Zur Theorie der Elektrolyte – *Phys. Z.*, **24**: 185–206, 305–325, Leipzig.
- Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Kirchgraber, P. R., O'Byrne, A. L., und Pasquale, L. R. (1986): Effects of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption – *Environmental Science and Technology*, **20**: 55–61.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (Hrsg.) (1989): Stofftransport im Grundwasser – 296 S., DVWK-Schriften, **83**, Parey, Hamburg, Berlin.
- Dzombak, D. A., und Morel, F. M. M. (1990): Surface complexation modeling – hydrous ferric oxide – 376 S., Wiley & Sons, New York.
- Eckert, P., und Rüber, O. (1992): Hydrochemische Untersuchungen und Stofftransport-Modellrechnungen zur Uferfiltration von Rheinwasser im Bereich der Wasserfassung Rheinfähren der Städtischen Werke Krefeld AG – 78 S., Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, **56**, Städtische Werke Krefeld AG, Krefeld.
- El-Bassam, N., und Tietjen, C. (1976): Untersuchungen mit Radioisotopen über die Mobilität von As, Pb, Cd und Zn in ungestörten Bodensäulen – *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, **23**: 133–141.
- Elkhatib, E. A., Bennett, O. L., und Wright, R. G. (1984): Arsenite Sorption and Desorption in Soils – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**: 1025–1029.
- Engeln-Müllges, G. (1988): Formelsammlung zur numerischen Mathematik mit Standard-FORTRAN77 Programmen – 788 S., 6. Auflage, Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich.
- Farley, K. J., Dzombak, D. A., und Morel, F. M. M. (1985): A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides – *J. Coll. Interf. Sci.* **106**: 226–242.
- Fic, M. (1987): Adsorptions- und Desorptions-Verhalten von Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink an ausgewählten Böden und Sanden – 99 S., Dissertation Universität Kiel, Kiel.
- Flühler, H., und Jury, W. A. (1983): Estimating solute transport using nonlinear, rate dependent, two-site-adsorption models – 48 S. + Microfiche, Eidg. Anst. forstl. Versuchswesen, **245**, Zürich.
- Flühler, H., Schulin, R., Buchter, B., und Roth, K. (1989): Modellierung des Stofftransports im Boden – in: H. Flühler und B. Buchter (Hrsg.): Methoden und Konzepte der Bodenphysik – Weiterbildungskurs Kandersteg 1989 der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft – 192 S., ETHZ, Zürich.
- Förstner, U., und Wittmann, G. (1979): Metal pollution in the aquatic environment – Springer Verlag, Heidelberg, New York.
- Freundlich, H. (1909): Kapillarchemie – 591 S., Akademie-Verlag, Leipzig.
- Fried, J. (1975): Groundwater pollution – 330 S. *Developments in Water Science*, Vol. 4, Elsevier Scientific Publishing Co., New York.
- Fritz, J., und Schenk, G. (1989): Quantitative Analytische Chemie – 816 S., Vieweg Verlag, Braunschweig.
- Froehlich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., und Maynard, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 1075–1090.

- Gerth, J., und Brümmer, G. (1983): Adsorption und Festlegung von Ni, Zn und Cd durch Goethit (alpha-FeOOH) – Fresenius Z. Anal. Chem., **316**: 616–620.
- Glud, R. N., Gundersen, J. K., Jørgensen, B. B., Revbech, N. P., und Schulz, H. D. (eingereicht): Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the South East Atlantic Ocean: In situ and laboratory measurements – eingereicht bei Deep-Sea Research.
- Gouy, G.-L. (1910): Sur la constitution de la charge electric a la surface d un electrolyte – J. phys. theoretique et applique, **9**: 457–468.
- Graham, D. C. (1947): The electrical double layer and the theorie of electrocapillarity – Chem. Rev., **41**: 441–489.
- Gundersen, J. K., und Jørgensen, B. B. (1990): Microstructure of diffusive boundary layers and the oxygen uptake of the sea floor – Nature, **345**, No. 6276: 604–607.
- Gupta, S. K., und Chen, K. Y. (1979): Arsenic removal by adsorption – Journal WPCF: 493–506.
- Häfner, F., Sames, D., und Voigt, H.-D. (1992): Wärme- und Stofftransport: mathematische Methoden – 626 S., Springer, Berlin, Heidelberg.
- Hamer, K. (1993): Entwicklung von Laborversuchen als Grundlage für die Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen – 147 S., Dissertation, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **39**, Bremen.
- Hamer, K., Sieger R., Isenbeck-Schröter, M., und Schulz, H. D. (1992): Transport of heavy metals in saturated columns – Experiments and modeling – S. 423–431, in: H. Hötzel und A. Werner (Hrsg.): Tracer Hydrology – Balema, Rotterdam, Brookfield.
- Hashimoto, I., Deshpande, K. B., und Thomas, H. C. (1964): Peclet Numbers and Retardation Factors for Ion Exchange Columns – Ind. Eng. Chem. fund, **3**: 213–218.
- Hem, J. D. (1972): Chemistry and occurrence of Cd and Zn in surface water and groundwater – Water Resources Research, **8**: 661–679.
- Henry, W. (1803): Experiments on the quantity of gases adsorbed by water at different temperatures and under different pressures – Phil. Trans., **1803**: 29–42, 274–276; London; Ann. Phys., **20** (1805): 147–167; Halle-Leipzig.
- Herns, U., und Brümmer, G. (1978): Einfluß organischer Substanzen auf die Löslichkeit von Schwermetallen – Mitteilg. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., **27**: 181–192.
- Hölting, B. (1989): Hydrogeologie – Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie – 396 S., 3. Auflage, Enke, Stuttgart.
- Holdren, G. R., und Speyer, P. M. (1986): Stoichiometrie of alkali feldspar dissolution at room temperature and various ph values – S. 61–82, in: S. M. Colman und D. P. Dethier: Rates of chemical weathering of rocks and minerals – Orlando.
- Holford, I. C. R. (1974): Physico-chemical factors controlling the gain and loss of phosphate from soil – S. 75–84, in: Leece, D. R. (Hrsg.): Fertilizers in the environment – Sydney.
- Honeyman, B. D., und Santschi, P. H. (1988): Metals in the aquatic environment – Environ. Sci. Technol., **22** (8): 862–871.
- Huwe, B., und van der Ploeg, R. R. (1992): Modellierung des Stickstoffhaushaltes landwirtschaftlich genutzter Böden – S. 185–230, in: H. Kobus (Hrsg.): Schadstoffe im Grundwasser – Forschungsbericht der DFG (1): 470 S., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York.
- Isenbeck, M., Schröter, J., Taylor, T., Fic, M., Pekdeger, A., und Matthes, G. (1987): Adsorption/desorption and solution/precipitation behaviour of cadmium as influenced by the chemical properties of ground water and aquifer material – Meyniana, **39**: 7–21, Kiel.
- Isenbeck, M., Schröter, J., Kretschmer, W., Matthes, G., Pekdeger, A., und Schulz, H. D. (1985): Die Problematik des Retardationskonzeptes – dargestellt am Beispiel ausgewählter Schwermetalle – Meyniana, **37**: 47–64, Kiel.
- Isenbeck-Schröter, M., Döring, U., Möller, A., Schröter, J., und Matthes, G. (1993): Experimental approach and simulation of retention processes limiting orthophosphate mobility – J. Contaminant Hydrol, **14**: 143–161.

- Jackson, R. E., Merrit, W. F., Champ, D. R., Gulens, J., und Inch, K. J. (1980): The distribution coefficient as a geochemical measure of the mobility of contaminants in a ground water flow system – Panel. Proc. Ser., **518**: 209–225.
- James, R. O., und Healy, T. W. (1972): Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide water interface – J. Coll. Interface Sci., **40**: 42–52.
- Jannasch, H. W., Honeyman, B. D., Balistrieri, L. S., und Murray, J. W. (1988): Kinetics of trace element uptake by marine particles – *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **52**: 567–577.
- Javandel, I., Doughty, C., und Tsang, Cin-Fu (1984): Groundwater Transport – Handbook of Mathematical Models – 228 S., Water resources monograph series, **10**, American Geophysical Union, Washington D. C.
- Kinzelbach, W. (1986): Groundwater modelling. An Introduction with Sample Programs in BASIC – 333 S., Elsevier Verlag, Amsterdam.
- Kinzelbach, W. (1987): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser – 317 S., Oldenbourg Verlag, München, Wien.
- Kinzelbach, W., und Rausch, R. (1992): ASM – Programmdokumentation – 71 S., Gesamthochschule Kassel – Universität Kassel, Kassel.
- Kinzelbach, W., Schäfer, W., und Herzer, J. (1992): Modellierung des großräumigen Schadstofftransports unter Berücksichtigung von Adsorption und chemischen Reaktionen – S. 135–184, in: H. Kobus (Hrsg.): Schadstoffe im Grundwasser – Forschungsbericht der DFG (1): 470 S., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York.
- Kiselev, A. V. (1971): The effect of the geometrical structure and the chemistry of oxide surfaces on their adsorption properties – Discuss. Faraday Soc., **52**: 14–32.
- Klotz, D. (1973): Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien – Z. Deutsch. Geol. Ges., **124**: 523–533.
- Klotz, D., und Seiler, K.-P. (1980): Labor- und Geländeversuche zur Ausbreitung konservativer Tracer in fluvioglazialen Kiesen von Oberbayern. In: Traceruntersuchungen in der Hydrogeologie und Hydrologie, GSF, **250**, München.
- Kobus, H., Schäfer, G., Spitz, K., und Herr, M. (1992): Dispersive Transportprozesse und ihre Modellierung – in: H. Kobus (Hrsg.): Schadstoffe im Grundwasser – Forschungsbericht der DFG (1): 470 S., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York.
- Kölling, M. (1990): Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser. Beispiel: Die Pyritverwitterung und das Problem saurer Grubenwässer – 135 S., Dissertation, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **8**, Bremen.
- Kölling, M. (1992): *FREAKIN*, ein Programm zur Erzeugung von Eingabedateien für *PHREEQE* – in: DVWK (Hrsg.): Anwendung hydrogeochemischer Modelle – DVWK-Schriften, **100**: 323–344; Parey, Berlin.
- Kölling, M., und Schulz, H. D. (1993): Pyritverwitterung und saure Grubenwässer in Halden des Braunkohle-Tagebaus – In: Dörhöfer, G., Thein, J., und Wiggering, H. (Hrsg.): Abfallbeseitigung und Deponien – 65 S., Schriftenreihe Umweltgeologie heute, **1**, Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- Konikow, L. F., und Bredehoeft, J. D. (1978): Computer Model of Two-Dimensional Solute Transport and Dispersion in Ground Water – Techniques of Water Resources Investigations of the USGS, Washington.
- Kuo, S., und Lotse, E. G. (1974): Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite – Soil Sci., **116**: 400–406.
- Langmuir, I. (1918): The adsorption of gases on plan surface of glass, mica and platinum – J. Amer. Chem. Soc., **40**: 1361–1403.
- Lasaga, A. C., und Gibbs, G. V. (1990): Ab initio quantum-mechanical calculations of surface reactions – a new area? – S. 259–289, in: W. Stumm (Hrsg.): Aquatic chemical kinetic – Wiley & Sons, New York.
- Leckie, J. O., Benjamin, M. M., Hayes, K., Kaufman, G., und Altman, S. (1980): Adsorption and coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxides – Stanford University, Stanford.
- Lensing, H. J., Vogt, M., und Herrling, B. (im Druck): Modelling of Biologically Mediated Redox Processes in the Subsurface – im Druck bei J. of Hydrology.
- Li, Y.-H., und Gregory, S. (1974): Diffusion of ions in sea-water and deep-sea sediments – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 703–714.

- Loganathan, P., Burau, R. G., und Fuersenu, D. W. (1977): Influence of pH on the Sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} , and Ca^{2+} by a Hydrous Manganese Oxide – Soil Sci. Am. J., **41**: 57–62.
- Lücke, A. (1991): Umsetzungsprozesse organischer Substanz während der Frühdiagenese in ästuarinen Sedimenten – 137 S., Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **23**, Bremen.
- Mansell, R. S., McKenna, P. J., Flaig, E., und Hall, M. (1985): Phosphate movement in columns of sandy soil from a wastewater-irrigated site – Soil Science, **140**: 59–68.
- Marsily, G. de (1986): Quantitative Hydrogeology – Groundwater Hydrology for Engineers – 440 S., Academic Press, London.
- Matthess, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers – 498 S., Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Matthess, G., und Ubell, K. (1981): Allgemeine Hydrogeologie – Grundwasserhaushalt – 438 S., Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Mayer, S. W., und Tomkins, E. R. (1947): Ion exchange as a separation method – J. Americ. Chem. Soc., **69**: 2866–2874.
- McCarthy, J. F., und Zachara, J. M. (1989): Subsurface transport of contaminants – mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants – Environm. Sci. Technol., **23**: 476–502.
- McDonald, M. G., und Harbaugh, A. W. (1984): A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Ground-Water Flow Model – USGS, Washington.
- Mead, J. A. (1981): A comparison of the langmuir, freundlich and temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils – Aust. J. Soil Res., **19**: 333–342.
- Merz, C. (1992): Laboruntersuchungen zum Migrationsverhalten von Cd, Zn, Fe und Mn in Lockergesteinen unter Wahrung der natürlichen Milieubedingungen mit Hilfe der Radionuklidtracierung – 116 S., Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, **141 B**, Berlin.
- Motschi, H. (1984): Correlation of EPR-parameters with thermodynamic stability constants for copper-II complexes – Colloids and surfaces, **9**: 333–347.
- Motschi, H., und Rudin, M. (1984): Al-ENDOR study of VO^{+2} adsorbed on delta-alumina – Coll. Polymer Sci., **262**: 579.
- Müller, B. (1989): Über die Adsorption von Metallionen an Oberflächen aquatischer Partikel – ETH Zürich Dissertation, Zürich.
- Nölte, J. (1991): Continuous-flow hydrid generation combined with conventional nebulization for ICP/AES detection – At. Spectr., **12**: 199–203.
- Noye, J. (1987): Time-splitting the one dimensional transport equation – in: Numerical Modelling: Application to marine systems, Elsevier Science, Mathematical Studies, **145**: 271–295, New York.
- Nyffeler, U. P., Li, Y. H., und Santschi, P. H. (1984): A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems – Geochimica et Cosmochimica Acta, **48**: 1513–1522.
- O' Melia, C. R. (1987): Kinetics of colloid chemical processes in aquatic systems – S. 447–474, in: W. Stumm (Hrsg.): Aquatic chemical kinetic – Wiley & Sons, New York.
- Ogata, A., und Banks, R. B. (1961): A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media – United States Geological Survey, Professional Paper, **411-A**.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., und Plummer, L. N. (1980): *PHREEQE* – a computer program for geochemical calculations – 210 S., U. S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 80–96, Washington D. C.
- Peri, J. B. (1965): A model for the surface of gamma-alumina – J. Phys. Chem., **69**: 220–230.
- Pickering, W. F. (1980): Cadmium retention by clays and other soils – S. 72, in: J. O. Nriagu (Hrsg.): Cadmium in the environment – Wiley & Sons, New York.
- Pierce, M. L., und Moore, C. B. (1982): Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide – Water Resource, **16**: 1247–1253.
- Pinder, G. F., und Gray, W. (1977): Finite Element Simulation in Surface and Subsurface Hydrology – 295 S., Academic Press, New York.
- Posner, A. M., und Bowden, J. W. (1980): Adsorption isotherms: should they be split? – J. Soil. Sci. **31**: 1–10.

- Press, W.H, Flannery, B. P., Teucholsky, S. A., und Vetterling, W. T. (1992): Numerical recipes in Pascal – 759 S., 3. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge.
- Redfield, A. C. (1958): The biological control of chemical factors in the environment – *Am. Sci.*, **46**: 206–226.
- Remson, I., Hornberger, G. M., und Molz, F. J. (1971): Numerical Methods in Subsurface Hydrology – 389 S., Wiley-Interscience, New York.
- Richtmyer, R. D., und Morton, K. W. (1967): Difference methods for initial-value problems – 405 S., 2. Auflage, Wiley-Interscience, New York.
- Roache, P. J. (1972): Computational Fluid Mechanics – 434 S., Hermosa Publishers, Albuquerque, New Mexico.
- Rödelsperger, M., Rohmann, U., Frimmel, F. H., und Sontheimer, H. (1992): Untersuchungen zur natürlichen Denitrifikation im Grundwasserleiter und deren Einfluß auf die Grundwasserzusammensetzung – S. 231–275, in: H. Kobus (Hrsg.): Schadstoffe im Grundwasser – Forschungsbericht der DFG (1): 470 S., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York.
- Rushton, K. R., und Redshaw, S. C. (1979): Seepage and Groundwater Flow. Numerical Analysis by Analog and Digital Methods – 339 S., John Wiley, and Sons, New York.
- Ryden, J. C., McLaughlin, J. R., und Syers, J. K. (1977): Mechanisms of phosphate sorption by soils and ferric oxide gel – *J. Soil Sci.* **28**: 72–93.
- Schäfer, W. (1992): Numerische Modellierung mikrobiell beeinflusster Stofftransportvorgänge im Grundwasser – 156 S., Schriftenreihe Wasser-Abwasser, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien.
- Scheffer, F., und Schachtschabel, P. (1990): Lehrbuch der Bodenkunde – 491 S., Enke-Verlag, Stuttgart.
- Scheidegger, A. E. (1954): Statistical hydrodynamics in porous media. – *J. Appl. Phys.*, **25** (8): 994–1001.
- Scheidegger, A. E. (1961): General theory of dispersion in porous media. – *J. Geophys. Res.*, **66** (10): 3273–3278.
- Scheidegger, A. E. (1974): The physics of flow through porous media – 353 S., 3. Auflage, Universität Toronto Press, Toronto-Buffalo.
- Schindler, P. W., und Stumm, W. (1987): The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals – S. 83–109, in: W. Stumm (Hrsg.): Aquatic surface chemistry – Wiley & Sons, New York.
- Schindler, P. W., Fürst, B., Dick, R., und Wolf, P. U. (1976): Ligand properties of surface silanol groups – *J. Coll. Interf. Sci.* **55**: 469–475.
- Schlüter, M. (1990): Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres. Geochemische Analyse und Modellierung – 156 S., Berichte zur Polarforschung, **73**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven.
- Schöpfer, C. (1989): Vergleich numerischer Modelle zur Simulation des Stofftransportes in Porengrundwasserleitern – 133 S., Inst. f. Wasserforschung Dortmund, **38**, Dortmund.
- Schröter, J. (1983): Der Einfluß von Textur- und Struktureigenschaften poröser Medien auf die Dispersivität – 152 S., Dissertation an der Universität Kiel, Kiel.
- Schröter, W., Lautenschläger, K.-H., Bibrack, H., und Städtler, W. (1973): Chemie: Fakten und Gesetze – 405 S., Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft, Köln.
- Schulz, H. D. (1988): Labormessung der Sättigungslänge als Maß für die Lösungskinetik von Karbonaten im Grundwasser – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**: 2651–2657.
- Schulz, H. D., und Baumann, J. (1985): Modellvorstellungen zum Vorgang der Kalklösung in natürlichen Sanden – *Z. dt. geol. Ges.* **136**: 407–416.
- Schulz, H. D., und Reardon, E. J. (1983): A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow – *Water Resour. Res.*, **19**: 493–502.
- Schulz, H. D., Andersen, N., Breitzke, M., Burda, D., Dehning, K., Diekamp, V., Felis, T., Gerlach, H., Gumprecht, R., Hinrichs, S., Petermann, H., Pototzki, F., Probst, U., Rode, H., Sagemann, J., Schinzel, U., Schmidt, H., Schneider, R., Segl, M., Showers, B., Tegeler, M., Thiessen, W., Treppke, U. (1991): Berichte und erste Ergebnisse über die METEOR-Fahrt M 16/2, Recife – Belem, 28.4.–20.5.1991 – 149 S. Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **19**, Bremen.

- Schulz, H. D., und Kölling, M. (1992): Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten hydrogeochemischer Modelle – in: DVWK (Hrsg.): Anwendung hydrogeochemischer Modelle – DVWK-Schriften, **100**: 1–96, Parey, Berlin.
- Schulz, H. D., Dahmke, A., Schinzel, U., Wallmann, K., und Zabel, M. (im Druck): Early diagenetic processes, fluxes and reaction rates in sediments of the South Atlantic – im Druck bei *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Schwarz, H. R. (1986): Numerische Mathematik – 495 S., Teubner Verlag, Stuttgart.
- Selim, H. M., und Amacher, M. C. (1988): A second-order kinetic approach for modeling solute retention and transport in soils – *Water Resources Research* **24**: 2061–2075.
- Selim, H.M., Amacher, M. C., und Iskandar, I. K. (1990): Modeling the Transport of Heavy Metals in Soils – 156 S., U. S. Army Corps of Engineers, Cold Regions Res. and Engineering Lab., **90** (2), New Hampshire.
- Shamir, U. Y., und Harleman, D. R. F. (1967): Numerical solution for dispersion in porous mediums – *Water Resour. Res.*, **3** (2), 557–581.
- Sieger, R. (1993a): *CoTAM* – ein Modell zur Modellierung des Schwermetalltransports in Grundwasserleitern – 56 S., Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **37**, Bremen.
- Sieger, R. (1993b): Modellierung des Stofftransports in porösen Medien unter Ankoppelung kinetisch gesteuerter Sorptions- und Redoxprozesse sowie thermodynamischer Gleichgewichte – 158 S., Dissertation, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **40**, Bremen.
- Sieger, R., und Wallmann, K. (1993): *CoTAM* – Computer aided simulation of early diagenetic processes in marine sediments – in: *Terra abstracts*, Blackwell Scientific Publications, **1**, Vol. 5: 634; Berlin.
- Sigg, L., und Stumm, W. (1991): *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und in die Chemie natürlicher Gewässer* – 388 S., 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart.
- Smith, G. D. (1970): Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen – 246 S., Vieweg, Braunschweig.
- Sposito, G. (1982): On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena: II. The “Two-Surface” Langmuir Equation – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**: 1147–1152.
- Sposito, G. und Mattigold, S. V. (1980): *GEOCHEM* – A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems – 92 S., Report, Dept. Soil Environ. Si., University of California, Riverside.
- Stern, O. (1924): Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht – *Z. Elektrochemie*, **30**: 508–516.
- Stoer, J. (1989): *Numerische Mathematik* – 314 S., 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Stoer, J., und Bulirsch, R. (1978): *Einführung in die Numerische Mathematik II* – 308 S., 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Stollenwerk, K. G., und Kipp, K. L. (1990): Simulation of molybdate transport with different rate-controlled mechanisms – S. 243–257, in: D. C. Melchior und R. L. Bassett (Hrsg.): *Chemical Modeling of Aqueous Systems* – II. Report of ACS Symposium 416, Los Angeles.
- Stumm, W., Hohl, H., und Dalang, F. (1976): Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces – *Croat. Chem. Acta*, **48**: 491–504, Zürich.
- Stumm, W., Kummert, R., und Sigg, L. (1980): A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide surfaces – *Croat. Chem. Acta*, **53**: 291–312.
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1981): *Aquatic Chemistry* – 780 S., Wiley-Interscience, New York.
- Svenson, U., und Dreybrodt (1992): Dissolution and precepitation kinetics of natural calcites in CO₂-water systems close to equilibrium – *Chem. Geol.*, **100**: 129–145.
- Taylor, T. (1989): Zum Transportverhalten der Schwermetalle Cd, Cr, Cu, Zn in ausgewählten Böden und Sanden – 99 S., Dissertation Universität Kiel, Kiel.
- Terjesen, S. G., Erga, O., Thorson, G., und Ve, A. (1961): Phase Boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids – *Chem. Eng. Sci.*, **14**: 277–289.
- Theis, T. L., Ramesh, I., und Kaul, L. W. (1988): Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite – *Environ. Sci. Technol.*, **22** (9): 1013–1017.
- Tiller, K. G. (1968): Adsorption of heavy metal cations and hectorite solubility – *Clay Minerals*, **7**: 409–419.
- Turner, W. F. (1981): Ligand properties of surface silanol groups – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**: 855.

- Vogt, M. (1990): Ein vektorrechnerorientiertes Verfahren zur Berechnung großräumiger Multikomponenten-Transport-Reaktionsmechanismen im Grundwasserleiter – Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, **80**, VDI Verlag, Düsseldorf.
- Wagner, J. F. (1988): Mineralveränderungen bei der Migration von Schwermetallösungen durch Tongesteine – S. 47–62, in: K. A. Curda und J. F. Wagner (Hrsg.): Tone in der Umwelttechnik – Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, **4**, 321 S.
- Wefer, G., Bleil, U., Müller, P. J., Schulz, H. D., Berger, W. H., Brathauer, U., Brück, L., Dahmke, A., Dehning, K., Duarte-Morais, M. L., Fürsich, F., Hinrichs, S., Klockgeter, K., Kölling, A., Kothe, C., Makaya, J. F., Oberhänsli, H., Oschmann, W., Posny, J., Rostek, F., Schmidt, H., Schneider, R., Segl, M., Sobiesiak, M., Soltwedel, T., Spieß, V. (1988): Bericht über die METEOR-Fahrt M 6–6, Libreville – Las Palmas, 18.2.1988–23.3.1988 – 97 S., Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **3**, Bremen.
- Wegner, M. (1988): Simulation vertikaler Transportvorgänge reaktiver Stoffe am Beispiel des Phosphates – 171 S., Dissertation Universität Kiel, Kiel.
- Wersin, P., Charlett, L., Karthein, R., und Stumm, W. (1989): From adsorption to precipitation: Sorption of Mn^{2+} on $FeCO_3$ – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**: 2787–2796.
- Young, D. M. (1971): Iterative Solution of large linear Systems – 570 S., Academic Press, New York, London.
- Zobel, C. (1993): Teraflops in Sichtweite – Aktuelle Meilensteine in der Parallelrechner-Technologie – c't, **8**: 68–71, Heise, Hannover.

Unveröffentlichte Arbeiten

- von Lührte, R. (1993): Transportverhalten der Schwermetalle Cadmium und Kupfer unter Berücksichtigung von Karbonat-Gleichgewichten – 70 S., Diplom-Arbeit Universität Bremen, Bremen.
- Reitz, F. (1992): Transport- und Sorptionsverhalten von As(III) und As(V) in verschiedenen Sanden – 60 S., Diplom-Arbeit Universität Bremen, Bremen.
- Schubert, J. (1993): Sorptions- und Transportverhalten von Arsen(V) unter Berücksichtigung der Sorptionskinetik – 62 S., Diplom-Arbeit Universität Bremen, Bremen.
- Schulz, H. D., und Isenbeck-Schröter (1992): Modellierung des Stofftransports und geochemischer Reaktionen im Grundwasser und im marinen Porenwasser – 75 S., Interner Arbeitsbericht Universität Bremen, Bremen.

Anhang

A.1 Modellierungen mit *PHREEQE*

Insgesamt wurden drei Fragestellungen mit dem Programm *PHREEQE* bearbeitet:

1. Löslichkeit der Schwermetalle und des Arsenats im Versuchswasser
2. Löslichkeit von Cadmium und Kupfer im Eluat der Säulen 11 und 12
3. Löslichkeit von Cadmium und Kupfer im Wasser der Säulen 11 und 12 entlang des Fließweges.

Im ersten Fall wurden die Verteilungen der in Wasser gelösten Spezies und die Sättigungsindizes der Minerale berechnet. Die Berechnung fand unter folgenden Voraussetzungen statt:

- Ladungsausgleich über „neutral“ (NaCl),
- pH- und Eh-Werte konstant
- Aktivitätskoeffizienten nach Debye und Hückel (1923)
- als Lösung die Zusammensetzung des Versuchswassers (Tabelle 5.3) und die Konzentrationen der Schwermetalle und des Arsenats (Tabelle A.III).

Die beiden anderen Fragestellungen wurden unter etwas anderen Bedingungen bearbeitet:

- Ladungsausgleich über „pH-Wert“
- pH- und Eh-Werte konstant
- Aktivitätskoeffizienten nach Debye und Hückel (1923)
- Berechnung der Zusammensetzung der Wässer für ein thermodynamisches Gleichgewicht mit Otavit (Säule 12) oder Malachit (Säule 11) bei einem Sättigungsindex von Null bei einem CO₂-Partialdruck, der dem der Atmosphäre entsprach ($S_{\text{CO}_2} = -3.52$)
- als Lösung die Zusammensetzung des jeweiligen Eluats oder des Wassers, das aus den Hähnen der Säulen 11 und 12 entnommen wurde. Die Zusammensetzungen dieser Wässer sind in der Diplom-Arbeit von R. v. Lührte (1993) zusammengestellt.

A.2 Modellierungsparameter *CoTAM*

Tabelle A.I

Modellierungen der Durchgangskurven von Kupfer

Parameter	Säule 1 (Quarz)	2 (+Felds.)	3 (+Goeth.)	5 (Manganoxid)	6 (Torf)
Dichte, g/cm ³	2.01	2.0	2.0	2.0	2.0
eff. Porenvolumen	0.30	0.29	0.31	0.30	0.30
Säulenlänge, cm	95	94	95	95	94.5
v_a , cm/d	48.6	52.0	53.04	52.0	51.0
Dispersivität, cm	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1
Inputkonzentration, mg/l	1.25	1.25	1.1	1.25	1.1
R1, 1/d	3.0	3.0	0.288	1.5	2.0
P1, mg/kg	0.2	0.2	1.61	0.195	0.74
P2, mg/l	0.90	0.42	0.70	0.23	1.02
R2, 1/d	—	—	0.048	—	0.28
P3, mg/kg	—	—	1.05	—	0.68
P4, mg/l	—	—	0.05	—	0.16
Δt_{num} , d	0.004	0.004	0.02	0.01	0.02
Δx_{num} , cm	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2

Tabelle A.II

Modellierungen der Durchgangskurven von Blei

Parameter	Säule 1 (Quarz)	2 (+Felds.)	5 (+Manganoxid)	6 (+Torf)	7 (Quarz)
Dichte, g/cm ³	2.01	2.0	2.0	2.0	2.1
eff. Porenvolumen	0.30	0.29	0.31	0.30	0.31
Säulenlänge, cm	95	94	95	95	166
v_a , cm/d	47.6	52.0	53.04	52.0	47.6
Dispersivität, cm	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1
Inputkonzentration, mg/l	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
R1, 1/d	6.0	3.0	3.0	—	6.0
P1, mg/kg	0.32	0.106	0.127	0.17	0.32
P2, mg/l	0.20	0.02	0.07	0.014	0.02
R2, 1/d	0.15	0.05	0.001	—	0.15
P3, mg/kg	0.26	0.494	0.92	5.87	0.26
P4, mg/l	1.09	0.246	0.80	2.30	1.09
Δt_{num} , d	0.005	0.004	0.02	0.01	0.02
Δx_{num} , cm	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2

Parameter	Säule 9 (Quarz)	9 (Quarz) Desorption
Dichte, g/cm ³	1.96	1.96
eff. Porenvolumen	0.31	0.31
Säulenlänge, cm	24	24
v_a , cm/d	63.2	63.2
Dispersivität, cm	0.14	0.14
Inputkonzentration, mg/l	15.0	0.0
R1, 1/d	100	100
P1, mg/kg	9.99	4.20
P2, mg/l	6.116	0.07
R2, 1/d	0.3	100
P3, mg/kg	2.96	2.96
P4, mg/l	0.09	0.09
Δt_{num} , d	0.001	0.001
Δx_{num} , cm	0.3	0.3

Tabelle A.III

Modellierungen der Durchgangskurven von Arsenat. Zur Desorption wurde PRX-File geladen, der 7.2 mg/kg zur Desorption zur Verfügung stellte.

Hinweis: Bei den Modellierungen mit *CoTAM* wurden Dichten von 2.0 cm³/g eingesetzt. Nachträgliche Betrachtungen führten aber zu der Erkenntnis, daß Dichten von 1.7 cm³/g zur Anwendung hätten kommen müssen. Setzt man die Dichte von 2.0 cm³/g auf 1.7 cm³/g herab, so erscheinen die Neuberechneten Durchgangskurven zeitlich verschoben vor der alten Durchgangskurve. Durch geeignete Neuwahl der Raten läßt sich stets wieder eine Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und der Modellrechnung erzeugen. Darauf wurde hier verzichtet, da keine der getroffenen Aussagen der Autoren hiervon betroffen ist.

A.3 Zusammensetzung der Versuchswässer (Schwermetalle)

Charge	Stichprobe*	Pb, mg/l	Cd, mg/l	Cu, mg/l	As, mg/l
<i>A für Säulen 1 bis 8</i>					
060990	1	4.19	2.31	1.25	1.48
	2	4.01	2.29	1.11	1.51
	3	4.21	2.13	1.27	1.41
Standardabweichung		0.09	0.08	0.07	0.04
100990	1	3.71	2.07	1.16	1.48
	2	3.64	2.21	1.15	1.46
	3	3.75	2.04	1.17	1.45
Standardabweichung		0.05	0.06	0.01	0.01
120990	1	3.82	2.27	1.25	1.48
	2	3.81	2.31	1.32	1.43
	3	3.65	2.21	1.19	1.51
Standardabweichung		0.08	0.11	0.05	0.03
041090	1	3.72	2.15	1.17	1.41
	2	3.84	2.11	1.09	1.48
	3	3.61	2.16	1.05	1.42
Standardabweichung		0.09	0.02	0.05	0.03
<i>B Säulen lang</i>					
030191	1	3.95	NV	NV	NV
	2	4.15			
	3	3.89			
Standardabweichung		0.08			
<i>C Säulen 11 bis 16</i>					
Reitz	1	—	—	—	14.7
	3	—	—	—	15.3
Schubert	1	—	—	—	14.9
	3	—	—	—	15.4
von Lührte	1	—	2.00	1.00	—
	3	—	2.09	1.01	—

Tabelle A.IV

Konzentrationen der Tracer
in den Versuchswässern

* Stichprobe

1: vor;

2: während;

3: nach Einsatz der Lösung

Teil II

CoTAM-Handbuch

1 Anleitung zum Programm *CoTAM*

Im Umschlag des vorliegenden Buches befindet sich eine Diskette. Diese Diskette enthält das hier besprochene Programm *CoTAM*. Im folgenden wird eine vollständige Anleitung für das Arbeiten mit diesem Programm gegeben. Diese gliedert sich in die Teile Installation, Allgemeine Bedienungshinweise, Menüs und Datenformate. Ein Beispiel zeigt abschließend die prinzipielle Vorgehensweise bei der Erstellung einer Modellierung.

1.1 Lieferumfang

Durch die Verwendung des Komprimierungsprogramms *LHA* von Haruyasu Yoshizaki ist es gelungen, alle für die Installation von *CoTAM* erforderlichen Dateien sowie den gesamten Quellcode und einige Beispiele auf einer Diskette (Format: MS-DOS, 1.44 MB) unterzubringen.

1.2 Vorausgesetzte Hardware

In diesem Abschnitt wird die benötigte Hardware besprochen. Da das Programm an einer Universität im Rahmen eines Forschungsprojektes entstand, war das vorrangige Ziel, ein funktionierendes Programm zu erstellen. Im folgenden wird daher das von den Autoren verwendete Equipment vorgestellt. Ob das Programm auch auf anderen Rechnern ausführbar ist, konnte nur in sehr begrenztem Umfang getestet werden.

Computer

Der verwendete FORTRAN77-Compiler (FTN77/486 V2.69, Salford Software Marketing Ltd.; Bezugsadresse: QT software, Eisenacher Str. 16, D-80804 München) erzeugt auf PC-AT 486 Rechnern ausführbare Programme. Entwickelt und getestet wurde *CoTAM* auf einem PC-AT 386SX mit 4 MB RAM und Co-Prozessor. Letztlich kann jedoch auf Grund der langen Rechenzeiten nur der Einsatz auf schnellen PC-AT 486 Rechnern empfohlen werden.

Festplatte

Für die Installation von *CoTAM* werden ca. 2.3 MB freier Speicherplatz benötigt. Die bei der Modellierung entstehenden Dateien können sehr schnell 500 KB und mehr belegen. Da beim Schreiben und Lesen dieser großen Dateien die Geschwindigkeit der Festplatte wesentlichen Einfluß auf den Programmablauf hat, sollte diese so schnell wie möglich sein. Besonderes Augenmerk ist hier auf die Datenübertragungsrate zu richten.

Bildschirm

CoTAM unterscheidet drei Betriebsmodi. Das Programm kann interaktiv im Graphik- oder Text-Modus betrieben oder im Batch-Betrieb mit Kommandozeilen-Parametern aufgerufen werden. Im letztgenannten Modus ist die Ausgabe von Zeichen auf ein absolutes Minimum beschränkt. In diesem Fall kann also auch ein Hercules- oder EGA-Bildschirm betrieben werden. Im interaktiven Betrieb kann die Ausgabe während der Modellierung als Text oder als Graphik erfolgen. Für die Ausgabe *als Graphik* ist ein VGA-Bildschirm zwingend erforderlich. Die Ausgabe *als Text* kann auch in anderen Bildschirm-Standards erfolgen. Empfohlen wird ein VGA-Farbmonitor mit einer Auflösung von 640 × 480 Pixeln.

Betriebssystem

Eingesetzt wurden die Betriebssysteme MS-DOS 5.0 und DR-DOS 5.0. Ein Einsatz des Programms unter dem Betriebssystem OS/2 2.x ist aufgrund der Verwendung des FTN77/486 Compilers zur Zeit nicht möglich. Auf Festplatten-Komprimierer sollte verzichtet werden!

1.3 Programm-Installation

Das Programmpaket muß zunächst dekomprimiert werden. Dies geschieht durch einfachen Aufruf des sich auf der mitgelieferten Diskette befindenden Programms *COTAM.EXE*. Beim Aufruf von *COTAM.EXE* kann durch Angabe eines Laufwerksbuchstabens das Laufwerk spezifiziert werden, auf dem das Programmpaket installiert werden soll. Soll das Programmpaket z. B. auf dem Laufwerk D: eingerichtet werden, so ist der folgende Befehl einzugeben (<return> heißt: RETURN-Taste betätigen):

```
A:COTAM D:<return>
```

Das Programm *COTAM.EXE* dekomprimiert sich nun selbst und legt dabei gleichzeitig alle erforderlichen Unterverzeichnisse an.

Nach erfolgter Dekomprimierung befindet sich das Programmpaket nun auf der Festplatte. Durch Eingabe der Befehlsfolge:

```
D: <return>
CD\ <return>
CD COTAM <return>
```

wechselt man in das Verzeichnis COTAM auf der Festplattenpartition D:.

In diesem Verzeichnis befinden sich die folgenden Programme und Dateien:

COTAM486.EXE	Das eigentliche Programm
MASKEN.SWL	Die Maskendatei für das Modell <i>CoTAM</i>
VIDPOP.COM	Stellt die Masken der Datei MASKEN.SWL zur Verfügung
DBOS.EXE	DOS-Extender
DBOS.LIB	Wird vom DOS-Extender geladen
KILL_DBO.COM	Entfernt den DOS-Extender aus dem Speicher
KILL_VID.BAT	Entfernt VIDPOP aus dem Speicher
COTAM.BAT	Startet das Modell <i>CoTAM</i>
DEMO.BAT	Startet eine Demonstration
BEISPIEL.INI	Beispiel für eine Initialisierungsdatei
PHREEQE.DAT	Der Basisdatensatz des Programms <i>PHREEQE</i>
READ.ME	Aktuelle Änderungen und Hinweise.

Sämtliche Programme und Bibliotheken, die zum Betrieb des Programms COTAM486 benötigt werden, sind ausdrücklich gemäß den Lizenzbestimmungen der Firmen ComFood und Salford frei kopierbar.

Die Installation des Programms ist aufgrund der verwendeten Software an dieser Stelle noch nicht abgeschlossen. Vielmehr muß vor jedem Start von *CoTAM* eine Arbeitsumgebung eingerichtet werden. Im folgenden werden die dafür nötigen Schritte im einzelnen erklärt.

Installation und Deinstallation von VIDPOP.COM

Die Benutzerführung mit Hilfe von Lichtbalkenmenüs, wie sie z. B. in Programmen wie MS-WORD oder Lotus 1-2-3 angewendet wird, ist mit der Programmiersprache FORTRAN77 nur unter großen Schwierigkeiten zu erreichen. Für die Erstellung der Masken und der Menüs wurde daher das Programm *Saywhat?! V4.0* der Firma Software Science Incorporated (Bezugsadresse: ComFood Software GmbH, Am Rohrbusch 79, 48161 Münster) benutzt. Die mit diesem Programm erstellten Masken sind in komprimierter Form in der Datei MASKEN.SWL abgelegt. Das Programm COTAM486.EXE lädt während des Programmlaufs die jeweils benötigte Maske mit Hilfe des residenten Programms VIDPOP.COM aus dieser Datei nach. Durch dieses Vorgehen war es möglich, ein Programm zu entwickeln, das einerseits einen relativ geringen Umfang hat (Sourcecode ca. 425 KB) und andererseits eine einfache Bedienung zuläßt.

Damit COTAM486.EXE die in MASKEN.SWL gespeicherten Bildschirmmasken aufrufen kann, muß vorher das Programm VIDPOP.COM installiert werden. Es muß resident gemacht werden.

Hierzu genügt es, im Unterverzeichnis COTAM das Programm VIDPOP.COM mit

```
VIDPOP <return>
```

aufzurufen. Das Programm teilt durch einen kurzen Bildschirmhinweis mit, daß es jetzt installiert ist. Sollte sich das Programm bereits im Speicher des Computers befinden, so erscheint ein entsprechender Hinweis. Diese Meldung kann durch den optionalen Parameter /S beim Aufruf des Programms auch unterdrückt werden. Das Programm verbleibt nach dem Start resident im Speicher und wartet im Hintergrund auf seinen Aufruf. Die Geschwindigkeit des Aufrufes einzelner Masken aus der Bibliothek ist abhängig von der Übertragungsrate und der mittleren Zugriffsgeschwindigkeit der Festplatte. Die Masken können daher auch von einer beim Systemstart angelegt RAM-Disk (siehe DOS-Handbuch) geladen werden. Damit die Masken von *CoTAM* gefunden werden, muß die Umgebungsvariable COTAMMASKE gesetzt werden. So wird mit dem Befehl

```
SET COTAMMASKE=J:\MASKEN.SWL
```

dem Programm mitgeteilt, daß sich die erforderlichen Masken im Pfad J:\ befinden und die Datei MASKEN.SWL heißt. Die Verwendung der Umgebungsvariablen ist optional. Wird sie nicht gesetzt, sucht *CoTAM* seine Masken im Verzeichnis \COTAM.

Wird das Programm VIDPOP nicht mehr benötigt, so kann es durch Aufruf der Batch-Datei KILL_VID.BAT wieder aus dem Speicher des Computers entfernt werden.

Installation und Deinstallation von DBOS.COM

Der Salford FORTRAN77-Compiler erwies sich als ein sehr leistungsfähiges Programmierwerkzeug. So ist der Compiler bei der Übersetzung des Sourcecodes sehr schnell und liefert sehr kompakte Programme. Sie benötigen jedoch für ihre Ausführung eine sogenannte Laufzeitbibliothek. Diese Bibliothek (DBOS.LIB) wird durch das residente Programm DBOS.COM nutzbar gemacht. Diese Programm muß vor dem Aufruf von *CoTAM* aufgerufen und damit resident gemacht werden. Aufgerufen wird DBOS.COM mit

```
DBOS <return>
```

Wird die Bibliothek nicht mehr benötigt, so kann das Programm DBOS durch Aufruf von KILL_DBO wieder aus dem Speicher des Computers entfernt werden.

1.4 Anpassen der Zugriffspfade

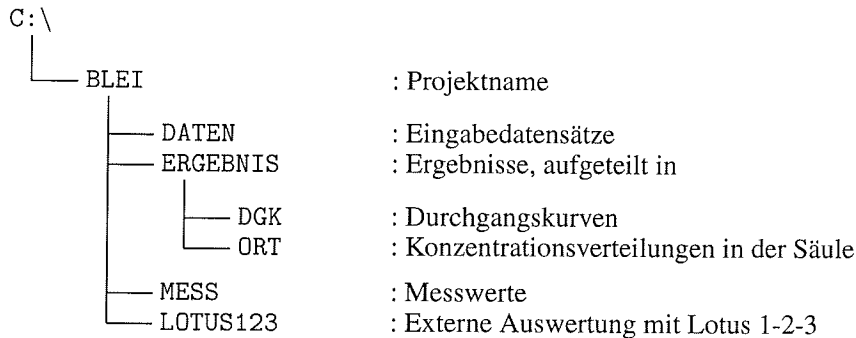
Sind die Programme VIDPOP.COM und DBOS.COM resident, so kann *CoTAM* mit dem Befehl:

```
COTAM486 <return> gestartet werden.
```

Nach dem Start sollten zunächst alle Zugriffspfade für die einzelnen Dateigruppen angepaßt werden. *CoTAM* kann mit Hilfe eines kleinen Editors diese Zugriffspfade selbständig anlegen und in projektbezogenen Initialisierungsdateien abspeichern.

Das Setzen der Pfade kann durch Aufruf des Menüpunktes *CoTAM, Zugriffspfade setzen* erfolgen (der Aufruf von Menüpunkten ist im Teil II, Kapitel 2 beschrieben). Es erscheint ein Dialogfeld. Mit Hilfe eines Untermenüs können nun die einzelnen Pfade angewählt und verändert werden. Die Pfade dürfen dabei theoretisch unendlich tief geschachtelt sein. Praktisch ist die Länge der Pfade jedoch auf 30 Zeichen incl. Laufwerksangabe beschränkt. Existiert der angegebene Pfad noch nicht, so wird er vom Programm automatisch angelegt. Läßt sich der Pfad nicht anlegen weil ein ungültiger Name gewählt wurde (z. B. PRN), so wird eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben.

Für ein Projekt „Blei“ könnte z. B. die folgende Verzeichnisstruktur angelegt werden:



Die angelegten Zugriffspfade können anschließend unter einem beliebigen Namen abgespeichert werden. Darüberhinaus schreibt *CoTAM* bei seiner Beendigung die zuletzt gesetzten Pfade und Dateinamen automatisch in die Datei *COTAM.INI*. Im oben angeführten Beispielprojekt müßte die Datei *COTAM.INI* das folgende Aussehen haben:

```

CoTAM-Initialisierung
C:\BLEI\DATEN\NONAME.DAT
C:\BLEI\DATEN\NONAME.PAR
C:\BLEI\DATEN\NONAME.UMS
C:\BLEI\DATEN\NONAME.PHR
C:\BLEI\MESS\NONAME.EXP
C:\BLEI\ERGEBNIS\DGK\NONAME.PRN
C:\BLEI\ERGEBNIS\ORT\NONAME.PR
C:\BLEI\LOTUS123\NONAME.LPR

```

Für unterschiedliche Projekte könnten auf diese Weise unterschiedliche Initialisierungsdateien erstellt werden. Diese können dann vor dem Aufruf von *CoTAM* in *COTAM.INI* umbenannt oder durch Aufruf des Menüpunktes *CoTAM, INI-Datei laden...* geladen werden. Beim Programmablauf wird dann in den entsprechenden Pfaden nach den Eingabedateien gesucht bzw. die Ergebnisse werden kontrolliert abgelegt. Sind die in der Datei *COTAM.INI* angegebenen Pfade nicht vorhanden, so werden sie von *CoTAM* selbständig erzeugt!

Im installierten Verzeichnis befindet sich das Unterverzeichnis *Beispiel*. Zur Übung sollte dieses Verzeichnis (und seine Unterverzeichnisse) zunächst wie oben beschrieben eingestellt werden. Die noch fehlenden Unterverzeichnisse (*\ERGEBNIS\DGK* und *\ERGEBNIS\ORT*) werden dabei von *CoTAM* selbst erzeugt. Die Zugriffspfade können dann in der Datei *BEISPIEL.INI* gespeichert werden.

1.5 Aufruf des Programms mit *COTAM.BAT*

Nach der Erstinstallation kann *CoTAM* in Zukunft mit der mitgelieferten Batch-Datei *COTAM.BAT* gestartet werden. Diese Datei sollte sinnvollerweise in einen dem Betriebssystem zugänglichen Pfad kopiert werden.

Die Batch-Datei enthält die folgenden Befehle:

```
@echo off
C:
CD\
CD COTAM
CLS
SET COTAMMASKE=J:\MASKEN.SWL
COPY BEISPIEL.INI COTAM.INI
COPY MASKEN.SWL J:\
VIDPOP /S
DBOS
COTAM486
ECHO.
KILL_DBO
KILL_VID
SET COTAMMASKE=
```

Die Laufwerksbezeichnungen sind bei Bedarf anzupassen. Der Befehl

```
COPY BEISPIEL.INI COTAM.INI
```

ist ein Beispiel und verdeutlicht noch einmal die Möglichkeit, *CoTAM* in einer projektbezogenen Umgebung zu starten. Darüberhinaus kann *CoTAM* mit unterschiedlichen Parametern aufgerufen werden (siehe Teil II, Kapitel 3). Dadurch wird ein komfortabler Batch-Betrieb möglich. Die Maskendatei wird auf die RAM-Disk J: kopiert. Das angegebene Laufwerk ist anzupassen.

2 Allgemeine Bedienungshinweise

Bevor im nächsten Kapitel auf die einzelnen Menüpunkte eingegangen wird, soll zunächst die allgemeine Bedienung von *CoTAM* dargestellt werden.

Wie bereits in der Einleitung geschildert, ist eine Benutzerführung mit Hilfe von Menüs und Dialogfeldern in FORTRAN77 nur sehr schwer und nicht ohne Tricks (z. B. Einbinden von Assembler-Routinen) zu realisieren. Aus diesem Grund wurde das Programm *Saywhat?!* der Firma Software Science Incorporated benutzt. Mit *Saywhat?!* können auf einfache Art und Weise Bildschirmmasken und Menüs entwickelt werden, die sich dann aus einem FORTRAN77-Programm durch einfache Befehle aufrufen und auswerten lassen. Erkauft wird die einfache Handhabung von *CoTAM* durch die zwangsweise erforderliche Installation des Programms VIDPOP.COM (siehe Teil II, Kapitel 1).

2.1 Aufruf eines Menüpunktes

Das Hauptmenü und alle Untermenüs lassen sich bei *CoTAM* überall in gleicher Weise bedienen. Zum Aufruf eines Menüpunktes wird der Leuchtbalken mit Hilfe der Cursortasten <←> und <→> bzw. <↑> und <↓> auf den entsprechenden Menüpunkt gesetzt und anschließend mit <return> ausgewählt. Alternativ genügt die Eingabe des ersten Buchstabens des jeweiligen Menüpunktes. Fangen unterschiedliche Menüpunkte im selben Menü mit dem gleichen Buchstaben an, so kann nur der jeweils erste Menüpunkt auf diese Weise ausgewählt werden. Dieses Verhalten ist leider nicht SAA-Konform und liegt in der Verwendung des Maskengenerators *Saywhat?!* begründet.

2.2 Eingabe von Parametern und Texten

In vielen Untermenüs können Modellierungs-Parameter eingegeben oder verändert werden. Durch Anwahl der Untermenüpunkte gelangt man jeweils in einen Eingabemodus. Erst in diesem kann mit der Eingabe der Werte begonnen werden. Erlaubt ist die Eingabe der Zeichen 0, 1, ..., 9, +, - und E. Werden andere Zeichen eingegeben, muß nach Drücken von <return> die Eingabe wiederholt werden. Wird nur <return> gedrückt, so springt der Cursor leider aus der Maske heraus. Nach Eingabe einer Zahl ist jedoch alles wieder in Ordnung.

Werden Menüpunkte aufgerufen, die zur Eingabe von Texten auffordern (Dateinamen, Titel, Stoffnamen), erscheint im jeweiligen Eingabefeld zunächst der zuletzt eingegebene

Text. Dieser kann anschließend editiert werden. Wird dabei als erstes eine Taste für ein gültiges Zeichen gedrückt, so wird der bisherige Text vollständig gelöscht. Wird dagegen <←> oder <→> gedrückt, kann der bisherige Text korrigiert werden. Der Editiermodus wird durch <return> beendet bzw. mit <esc> abgebrochen.

2.3 Verlassen der Untermenüs

Alle Menüs werden durch Druck auf <esc> verlassen. Auch das Hauptmenü und damit das Programm können so beendet werden.

2.4 Dateiauswahl

Die Dateiverwaltung von *CoTAM* ist sehr komfortabel ausgefallen und verdeutlicht, wie sich die Autoren diese für andere Programme (auch kommerzielle) wünscht.

Erlaubt ist die Eingabe eines Dateinamens, der den MS-DOS Konventionen genügt. Das heißt, der Dateiname darf maximal 8 Zeichen lang sein und nach einem Punkt eine Erweiterung tragen. Die eingegebene Erweiterung des Dateinamens wird jedoch vom Programm ignoriert und durch eigene Erweiterungen ersetzt. Die Eingabe von Erweiterungen kann daher auch unterbleiben. Darüberhinaus kann dem Dateinamen ein Pfad vorangestellt werden. Die Eingabe wird mit einem <return> abgeschlossen. Durch <esc> läßt sich die Eingabe vorzeitig abbrechen. Der vorherige Dateiname wird dann beibehalten.

Beispiele für Dateinamen im Menü *Simulationsdaten laden...*:

Die Eingabe von

```
d:\blei\daten\versuch_1.xyz <return>
```

ist äquivalent zu

```
D:\Blei\Daten\Versuch_1 <return>.
```

Beides wird intern umgewandelt in `D:\BLEI\DATEN\VERSUCH_1.DAT`.

Ein einmal eingegebener Pfad wird für die jeweilige Dateigruppe für den gesamten Programmlauf beibehalten. Wurde also in den Pfad `D:\BLEI\DATEN` gewechselt, so wird dieser Pfad bei allen weiteren Dateioperationen, welche die Dateigruppe `*.DAT` betreffen, dem eingegebenen Dateinamen vorangestellt. Im oben angeführten Beispiel genügt dann also die Eingabe von

```
versuch_1 <return>.
```

Erst wenn wiederum ein Dateiname mit Pfadangabe eingegeben wird, wird der Dateipfad gewechselt. Ist der eingegebene Pfad nicht vorhanden, so wird er von *CoTAM* selbständig angelegt!

Die Dateipfade und die zuletzt eingegebenen Dateinamen werden beim Verlassen von *CoTAM* in der Datei *COTAM.INI* abgelegt (siehe Teil II, Kapitel 1). Beim nächsten Start von *CoTAM* wird diese Datei wieder eingelesen und die internen Dateipfade werden entsprechend gesetzt. Auf diese Weise braucht beim Aufruf der Dateieingabe-Dialogfelder nur noch der Dateiname ohne Erweiterung eingegeben zu werden. *CoTAM* sorgt dann intern für die Zuweisung auf die entsprechenden Dateipfade. Durch das Anlegen unterschiedlicher Initialisierungsdateien (*.*INI*) können also Arbeitsumgebungen für unterschiedliche Projekte geschaffen werden (siehe auch Teil II, Kapitel 1).

Die Verwendung des Salford FTN77/486-Compilers läßt noch eine weitere komfortable Möglichkeit der Dateinameneingabe zu. Durch Eingabe von *s <return>* gelangt man in das von diesem Compiler bereitgestellte Dateiauswahlmenü. Dieses Dateiauswahlmenü ist mit Hilfe der Cursorstasten *<↑>*, *<↓>* und *<return>* zu bedienen. Mit den Cursorstasten wird ein Dateiname angewählt und durch *<return>* übernommen. Das Dateiauswahlmenü erlaubt darüberhinaus das Wechseln von Pfaden und Laufwerken. Findet man den gesuchten Dateinamen nicht (wenn die Datei z. B. nicht existiert), so kann auch dieses Menü durch *<esc>* verlassen werden. Eine Eingabe des Dateinamens und damit die Neuanlage einer Datei ist mit Hilfe des Dateiauswahlmenüs leider nicht möglich.

Wurde mit einer der oben beschriebenen Vorgehensweisen ein Dateiname ausgewählt, so wird zunächst intern überprüft, ob die Datei existiert. Für den weiteren Programmablauf gibt es nun unterschiedliche Möglichkeiten. Sollte z. B. eine Datei geladen werden und die Datei mit dem eingegebenen Dateinamen existiert in dem entsprechenden Dateipfad nicht, so kann aus einem in diesem Fall erscheinenden Untermenü ausgewählt werden, ob der Dateiname neu eingegeben oder ob die Eingabemaske verlassen werden soll.

Sollte eine Datei abgespeichert werden und eine Datei mit diesem Namen bereits existieren, so kann mit Hilfe eines Untermenüs entschieden werden, ob der Dateiname neu eingegeben, die Datei überschrieben oder die Eingabemaske verlassen werden soll.

In beiden Untermenüs ist *<esc>* gleichbedeutend mit der Anwahl des Menüpunktes *Abbruch*.

2.5 Aufruf und Beenden von *CoTAM*

Nach erfolgter Installation der Programme *VIDPOP.COM* und *DBOS.COM* (siehe Teil II, Kapitel 1) kann *CoTAM* durch Eingabe von

```
cotam486 <return>
```

aufgerufen werden.

Darüberhinaus läßt sich *CoTAM* mit den folgenden optionalen Kommandozeilen-Parametern starten:

```
cotam486 [/<d> <Dateiname>] [/bw] [/b] [/s] [/h] [/?] [/wait]
          [/analy] [/batch] [/g] [/gg] [/gü] [/güa] [/gs] [/text]
```


Dabei steht <d> für die folgenden Dateioperationen:

- i Die Datei <Dateiname>.DAT (Simulationsdatendatei) wird geladen.
- o Die Durchgangskurve wird in der Datei <Dateiname>.PRN und die Konzentrationen im Grundwasserleiter in der Datei <Dateiname>.PRX gespeichert.
- c Die Datei <Dateiname>.PRX (Hintergrundkonzentrationen) wird geladen.
- l Die Datei <Dateiname>.LPR (Hintergrundkonzentrationen ohne Sorptionsisothermen) wird geladen.
- m Die Datei <Dateiname>.EXP (Meßdaten) wird geladen.
- p Die Datei <Dateiname>.PAR (variable Parameter) wird geladen.
- u Die Datei <Dateiname>.UMS (Umsatzraten) wird geladen.
- phr Die Datei <Dateiname>.PHR (PHREEQE-Datensatz) wird geladen.

Die übrigen Parameter haben die folgende Bedeutung:

- bw *CoTAM* wird im Monochrommodus gestartet.
- b Die Modellierung wird sofort gestartet.
- s Nach der Modellierung kehrt *CoTAM* sofort zum Betriebssystem zurück.
- h Ein Hilfsbildschirm, der über die unterschiedlichen Kommandozeilen-Parameter informieren soll.
- ? Wie h.
- wait Für jedes gesetzte /wait wartet das Programm am Ende einer Modellierung ca. 5 sek.
- analy Es wird eine analytische Lösung berechnet und im Graphikmodus dargestellt.
- batch Die mit b gestartete Modellierung erfolgt ohne Bildschirm-Ausgabe.
- g Die mit b gestartete Modellierung wird im Graphikmodus dargestellt (Durchgangskurve).
- gg Die mit b gestartete Modellierung wird im Graphikmodus dargestellt (Durchgankurve, Säulenverteilungen).
- gü Die mit b gestartete Modellierung wird im Graphikmodus dargestellt (Durchgankurve, Säulenverteilungen in Übersicht).
- güa Die mit b gestartete Modellierung wird im Graphikmodus dargestellt (Säulenverteilungen in Übersicht, animiert).
- gs Die mit b gestartete Modellierung wird im Graphikmodus dargestellt (marine Sedimente, animiert).
- text Die mit b gestartete Modellierung wird im Textmodus dargestellt.

Durch Aufruf mit den oben erklärten Parametern kann *CoTAM* im Batch-Betrieb betrieben werden. Ein Beispiel für eine solche Batch-Datei könnte wie folgt aussehen:

```
cotam486 /i blei_1 /b /s /batch
cotam486 /i blei_2 /c blei_1 /m bleimess /b /gg
```

Der erste Aufruf lädt *CoTAM* mit der Simulationsdatendatei `blei_1.DAT`. Die Modellierung wird mit `/b` direkt gestartet, es unterbleibt jegliche Ausgabe von Ergebnissen auf dem Bildschirm. Nach Ablauf der Modellierung wird *CoTAM* beendet (`/s`) und der nächste Aufruf gestartet. Hier lädt *CoTAM* die Simulationsdatendatei `blei_2.DAT` und die Konzentrationsdatei `blei_1.PRX` (das Ergebnis der Modellierung aus dem ersten Aufruf). Zusätzlich wird die Datei `bleimess.EXP` geladen. Diese Datei enthält die gemessenen Daten des Versuchs. Der Parameter `/b` startet wiederum die Modellierung. Die Ergebnisse der Modellierung werden diesmal graphisch dargestellt (`/gg`). Da der Parameter `/s` nicht gesetzt wurde, kehrt *CoTAM* nach der Modellierung in das Hauptmenü zurück. Weitere Beispiele finden sich in der Batchdatei `DEMO.BAT`.

3 Arbeiten mit *CoTAM*

In diesem Kapitel werden die einzelnen Menüs und Menüpunkte beschrieben, mit denen das Modell *CoTAM* gesteuert wird. Die Reihenfolge und Inhalte dieser Menüs wurden so angeordnet, daß bei einer vollständigen Bearbeitung der beschriebenen Menüpunkte eine Modellierung korrekt durchgeführt werden kann.

3.1 Einheiten

Die in *CoTAM* verwendeten Einheiten sind nicht fest gewählt. So wird in den Menüs nur die SI-Einheit des jeweiligen Wertes vorgegeben. Längen werden dabei durch das Symbol *L*, Zeiten durch das Symbol *T* und Massen durch das Symbol *M* dargestellt. Der Modellierer muß selbst auf die Einhaltung der von ihm gewählten Dimensionen achten. Wird z. B. die Abstandsgeschwindigkeit in *cm/Tag* eingegeben, so muß die Länge der Säule ebenfalls in Zentimetern eingegeben werden. Entsprechend werden alle Zeiten in der Einheit *Tag* erwartet. Die Trockenlagerungsdichte wird immer in der Einheit $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ erwartet.

3.2 CoTAM

Copyright

Bei Aufruf des Menüpunktes *CoTAM* erscheint eine Copyright-Meldung und die Versionsnummer des Programms. Durch Drücken einer beliebigen Taste gelangt man zurück ins Hauptmenü.

Zugriffspfade setzen

In einem Dialogfeld werden die aktuellen Pfade der einzelnen Dateigruppen angezeigt. Mit Hilfe eines Menüs können die Pfade angewählt und dann editiert werden. Wird beim Editieren *<esc>* gedrückt, so wird ein Standardpfad gesetzt. Der Editiermodus wird mit *<return>* abgeschlossen. Das Dialogfeld kann mit *<esc>* verlassen werden.

INI-Datei laden . . .

Die eingegebenen Pfade können gespeichert und später wieder geladen werden. Nach Anwahl des Untermenüpunktes *INI-Datei laden...* erscheint ein Dialogfeld. In dieses kann der Pfad und der Dateiname entsprechend den MS-DOS Konventionen eingegeben oder es kann durch *s <return>* ein Dateiauswahlmenü aufgerufen werden. Der Dateiname *s . ** kann also nicht vergeben werden. Ist die Datei nicht existent, so besteht die Möglichkeit, die Eingabe zu wiederholen oder den Vorgang abubrechen (siehe auch Teil II, Kapitel 2). Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung *.INI* zugewiesen.

INI-Datei speichern . . .

Wie beim Menüpunkt *INI-Datei laden...* erscheint ein Dialogfeld. Besteht die Datei mit dem angegebenen Namen schon, so wird der Anwender darauf hingewiesen. Mit Hilfe eines weiteren Untermenüs kann die Eingabe wiederholt, die Datei überschrieben oder der Vorgang abgebrochen werden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung *.INI* zugewiesen.

3.3 Datei**Simulationsdaten laden . . .**

Die eingegebenen Daten können gespeichert und später wieder geladen werden. Das erscheinende Dialogfeld fordert zur Eingabe eines Dateinamens auf. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung *.DAT* zugewiesen.

Der Aufruf dieses Menüpunktes führt darüberhinaus zum Rücksetzen aller sonstigen Dateinamen. Die eingegebenen Meßwerte werden nicht gelöscht.

Simulationsdaten speichern . . .

Die eingegebenen Daten können gespeichert werden. Dem Dateinamen wird automatisch die Erweiterung *.DAT* zugewiesen.

variablen Parametersatz laden . . .

Für Fragestellungen der marinen Geochemie ist die Eingabe von für jeden Stoff unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten erforderlich. Diese können zudem über die Sedimenttiefe variieren. Aus diesem Grund kann ein mit einem Editor bearbeiteter Datensatz geladen werden, der diese variablen Parameter enthält. Auf das Format und das Verändern dieser Parameterdatensätze mit Hilfe einer Tabellenkalkulation wird im Teil II, Kapitel 4 eingegangen.

Bei Anwahl dieses Menüpunktes erscheint wiederum das bereits bekannte Dialogfeld. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .PAR zugewiesen.

variablen Parametersatz erstellen . . .

Da das Format des variablen Parametersatzes von der Anzahl der REV und der Anzahl der transportierten Stoffe abhängig ist, kann mit diesem Menüpunkt ein Default-Datensatz erstellt werden. Dieser kann dann später mit einem Editor bearbeitet werden. Als Defaultwerte werden die Werte der Menüs *Säule*, *Hydrodynamik* und *Numerik* eingesetzt. Vor Erstellung des Datensatzes wird getestet, ob diese Werte sinnvoll gesetzt sind. Ist dies nicht der Fall, erscheint eine entsprechende Warnung, die mit einem Tastendruck quittiert werden muß. Sind die Werte sinnvoll (im wesentlichen größer als Null), wird zur Eingabe eines Dateinamens aufgefordert. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .PAR zugewiesen.

Umsatzraten-Datensatz laden . . .

In geochemischen Systemen sind viele Stoffe von Redox-Reaktionen abhängig. In den Umsatzratendatensätzen (*.UMS) sind die Umsatzraten der beteiligten Reaktionen gespeichert. In der Datei *.STO befinden sich die zugehörigen stöchiometrischen Faktoren. Auf das Format und das Verändern dieser Parameterdatensätze wird im Teil II, Kapitel 4 eingegangen.

Durch ein Dialogfeld wird zur Eingabe eines Dateinamens aufgefordert. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .UMS zugewiesen. Der *.STO-Dateiname kann nicht ausgewählt werden. Er trägt immer den Dateinamen der *.UMS-Datei.

Umsatzraten-Datensatz erstellen . . .

Wie im Menüpunkt *variablen Parametersatz erstellen . . .* kann ein Default-Datensatz erstellt werden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .UMS zugewiesen. Gleichzeitig wird die *.STO-Datei erzeugt.

PHREEQE-Datensatz laden . . .

Neben dem Modell *REDOX* ist das hydrodynamische Transportmodell mit dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980) gekoppelt. Es ist daher sinnvoll, den dafür benötigten PHREEQE-Datensatz mit dem von Kölling entwickelten Eingabeprogramm *FREAKIN* (Kölling, 1993) zu erstellen und an dieser Stelle zu laden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .PHR zugewiesen.

Meßwerte laden . . .

Zur schnellen Abschätzung, ob die Modellierung mit den „richtigen“ Parametern gestartet wurde, können im Graphikmodus die real beobachteten Durchgangskurven oder Konzentrationsverteilungen in der Säule als Meßwerte dargestellt werden. Die Meßwerte können mit *CoTAM* selbst eingegeben (Menüpunkt *Meßwerte editieren* in Verbindung mit *Meßwerte speichern . . .*) oder als Lotus 1-2-3 PRN-File eingelesen werden. Der PRN-Datensatz darf dabei maximal 499 Meßwertpaare für die Durchgangskurve und 499 Meßwertpaare für die Verteilung der Konzentration in der Säule enthalten. Das Format des Datensatzes wird im Teil II, Kapitel 4 definiert. Nach dem Aufruf dieses Menüpunktes muß zunächst das gewünschte Format (*.EXP oder *.PRN) mit Hilfe eines Untermenüs bestimmt werden. Je nach gewähltem Format wird dem nun einzugebenden Dateinamen die Erweiterung .EXP bzw. .PRN zugewiesen.

Meßwerte speichern . . .

Wurden die Meßwerte mit dem *CoTAM* eigenen Mini-Editor eingegeben (siehe Menüpunkt *Meßwerte editieren*) oder als Lotus 1-2-3 PRN-File eingelesen, so kann mit diesem Menüpunkt der Meßwertdatensatz als EXP-File abgespeichert werden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .EXP zugewiesen.

Meßwerte editieren

Zur schnellen Abschätzung, ob die Modellierung mit den „richtigen“ Parametern gestartet wurde, können im Graphikmodus die real beobachteten Durchgangskurven oder Konzentrationsverteilungen in der Säule als Meßwerte dargestellt werden. Die Meßwerte können mit *CoTAM* mit Hilfe eines Mini-Editors selbst eingegeben bzw. verändert werden.

Bei Aufruf dieses Menüpunktes muß zunächst mit einem Untermenü bestimmt werden, welche Meßwerte ($t / C(t, x)$ oder $x / C(t, x)$) eingegeben werden sollen. Die Bedienung des Editors gestaltet sich anschließend sehr einfach. Nacheinander sind bis zu 49 Meßwertpaare eingebbar. Die Meßwerteingabe kann durch a $\langle return \rangle$ abgebrochen werden. Der Normierungsfaktor wird automatisch mit der größten Konzentration besetzt. In der unter dem Editorfenster befindlichen Statuszeile kann nun bestimmt werden, ob die Eingabe korrekt oder falsch war (j/n). Soll ein Eintrag geändert werden, so ist n zu drücken. Die Statuszeile fordert zur Eingabe einer Datenpaarnummer auf. Sollen alle Meßwerte gelöscht werden, muß 0 $\langle return \rangle$ eingegeben werden. Durch Eingabe von - 1 $\langle return \rangle$ kann die Normierung korrigiert werden. Dies ist meist dann erforderlich, wenn ein PRN-Datensatz geladen wurde.

Export des PRX-Files nach Lotus 1-2-3

CoTAM schreibt bei der Modellierung die Ergebnisdatensätze *.PRN und *.PRX. Während der PRN-File (Durchgangskurve) praktisch direkt mit Lotus 1-2-3 weiterverarbeitet werden kann, ist das Format des PRX-Files etwas unhandlich. Dieser Datensatz kann in ein anderes Format umgewandelt werden. Hierzu ist zunächst die Eingabe des Dateinamens des PRX-Files erforderlich. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .PRX zugewiesen. Anschließend muß der Dateiname des konvertierten Datensatzes eingegeben werden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .LPR zugewiesen. Die anschließende Konvertierung kann je nach Größe der Dateien einige Sekunden dauern.

***CoTAM* verlassen**

Das Modell *CoTAM* kann über diesen Menüpunkt verlassen werden. Wurden während des Programmlaufs Parameter verändert und noch nicht abgespeichert, so verzweigt das Programm automatisch zum Untermenü *Simulationsdaten speichern....* Wünscht der Anwender keine Speicherung seiner Daten, so kann mit <esc> der Speichervorgang abgebrochen werden. Das Programm wird dann sofort verlassen.

Diesem Menüpunkt gleichwertig ist das Drücken von <esc> im Hauptmenü.

3.4 Säule

Modelltyp

Das Modell *CoTAM* kann sowohl für die Modellierung von Transportprozessen in durchströmten Säulen (gesättigte Grundwasserleiter) als auch für die Bearbeitung mariner Fragestellungen eingesetzt werden. Durch das Aufrufen dieses Menüpunktes kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten der Modellierung hin und her geschaltet werden.

Dichte [M/L³]

Eingabe der Trockenlagerungsdichte, die für die Säule bestimmt wurde. Die Dichte trägt die Einheit $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Porosität

Eingabe der im Tracerversuch bestimmten Porosität der Säule.

Säulenlänge [L]

Eingabe der Länge der Säule. Aus der Säulenlänge und der Weite der repräsentativen Elementarvolumen (REV) Δx_{num} (Menü *Numerik*, *dx_num [L]*) berechnet sich die für die Simulation benötigte Anzahl der REV. Die Säulenlänge kann daher nicht beliebig gewählt werden.

1. Titel / 2. Titel

Der Datensatz kann mit Titeln versehen werden. Die Titel sollen eine sinnvolle Datensatz-Verwaltung erleichtern. Die Eingabe ist optional. Die Titel können editiert werden. Durch Drücken $\langle \text{esc} \rangle$ wird der gesamte Eintrag gelöscht.

3.5 Hydrodynamik

Abstandsgeschwindigkeit [L/T] oder Sedimentationsrate [L/T]

Abhängig von der Wahl des Modelltyps (siehe oben) kann die Abstandsgeschwindigkeit (v_a) oder die Sedimentationsrate (ω) eingegeben werden.

Dispersivität [L]

Eingabe der Dispersivität (α_L). Ist die Abstandsgeschwindigkeit gleich Null, so hat die Dispersivität keinen Einfluß auf die Simulation. Bei Wahl des Modelltyps *marine Fragestellungen* wird dieser Menüpunkt nicht angezeigt.

Diffusionskoeffizient [L²/T]

Eingabe des Diffusionskoeffizienten im Sediment (D_S). Für die Simulation von Transportprozessen im Grundwasser (Abstandsgeschwindigkeit größer Null) ist der diffusive Effekt vernachlässigbar. Die Eingabe eines Diffusionskoeffizienten kann dann unterbleiben.

D [L²/T]

Dieser Menüpunkt ist nicht anwählbar. D errechnet sich aus der Abstandsgeschwindigkeit multipliziert mit der Dispersivität plus dem Diffusionskoeffizienten

$$D = \alpha_L \cdot v_a + D_S. \quad (3.1)$$

Bei Wahl des Modelltyps *marine Fragestellungen* wird dieser Menüpunkt nicht angezeigt.

3.6 Zeit

t_max [T]

Eingabe der maximalen Simulationsdauer (t_{\max}). Berechnet das Programm den Säulendurchgang vor Erreichen der eingegebenen maximalen Simulationsdauer, so wird die Simulation vorzeitig abgebrochen. Auf diese Weise kann erheblich Rechenzeit eingespart werden, wenn der Zeitpunkt des vollständigen Säulendurchganges a priori nicht bekannt ist.

dt [T]

Der Parameter dt bestimmt die Zeitpunkte, zu denen das Berechnungsergebnis (Konzentration in Lösung am Ende Säule) auf dem Bildschirm ausgegeben bzw. in eine Datei geschrieben werden soll. Der Parameter dt ist frei wählbar. Trotzdem sollte die „Speicherzeitschrittlänge“ ein ganzzahliges Vielfaches der numerischen Zeitschrittlänge Δt_{num} sein. Insbesondere darf dt nicht kleiner als Δt_{num} sein. Wurde dt kleiner als Δt_{num} gewählt, so wird nach einer entsprechenden Warnung die Eingabe korrigiert.

C_0_laden

Am Ende einer Simulation wird der Endzustand der berechneten Konzentrationsverteilungen in einer Datei abgespeichert. Diese Datei trägt normalerweise den Namen des Datensatzes mit der Erweiterung .PRX (durch Starten von *CoTAM* mit den Parametern /i und /o kann dieser mit einem anderen Namen versehen werden). Soll später eine Berechnung auf diesen Endzustand aufbauen, so kann der „Schalter“ *C_0_laden* gesetzt werden. Bei Aufruf des Menüpunktes kann zunächst das Format des Datensatzes bestimmt werden (*.PRX oder *.LPR – im LPR-Format sind die Sorptionsisothermen identisch Null (vgl. Teil II, Kapitel 4)). Anschließend wird nach dem entsprechenden Datensatznamen gefragt. Der eingegebene Dateiname wird im Menü angezeigt.

3.7 Numerik

Bei der Modellierung von Transportvorgängen in Grundwasserleitern mit Hilfe numerischer Verfahren sind bestimmte Parameter von großer Bedeutung. Unter diesem Menüpunkt können vier Parameter verändert werden. Der Menüpunkt *Numerik* ist nur aufrufbar, wenn Parameter wie Säulenlänge, Dichte, t_{\max} , etc. mit sinnvollen Werten belegt sind. Ist dies nicht der Fall, erscheint eine entsprechende Fehlermeldung.

dt_num [T]

dt_{num} bestimmt die Länge des Zeitschrittes Δt_{num} im numerischen Algorithmus. Dieser Wert hat großen Einfluß auf die Courant-Zahl ($C_0 = |v_a \cdot \Delta t_{\text{num}} / \Delta x_{\text{num}}|$). Er wird in der Regel deutlich kleiner zu wählen sein als Δt aus dem Menü *Zeit, dt [T]*. Insbesondere sollte sich für C_0 ein Wert kleiner gleich 1 ergeben.

dx_num [T]

Die Weite der REV dx_{num} geht neben der Courant-Zahl auch in die Berechnung der Peclet-Zahl ein ($P_e = |v_a \cdot \Delta x_{\text{num}} / D|$). Soll das Pecletkriterium ($P_e \leq 2$) erfüllt werden, muß dx_{num} kleiner als zweimal die Dispersivität gewählt werden.

Die Kriterien Courant und Peclet sowie die Anzahl der Zeitschritte und die Anzahl der benötigten REV werden nach jeder Eingabe von dt_{num} bzw. dx_{num} neu berechnet und angezeigt. Übersteigt die Anzahl der REV die vom Programm bereitgehaltenen, so erscheint eine entsprechende Warnung. Der Benutzer kann das Courant- bzw. das Peclet-Kriterium verletzen, numerische Fehler bei der Simulation sind dann jedoch möglich.

Iterationen

Hier wird die mögliche Anzahl der Iterationen festgelegt, die das im Algorithmus eingesetzte Newton-Raphson-Verfahren in einem Zeitschritt maximal durchführen darf.

Epsilon

Wie bei allen iterativen Verfahren ist auch für das Newton-Raphson-Verfahren eine Abbruchbedingung anzugeben. Das Verfahren bricht seine Berechnung ab, wenn die Summe der Abweichungsquadrate zweier aufeinander folgender Lösungen nicht mehr als ein ϵ voneinander abweichen. Die minimale Grenze ist dabei durch den Compiler bestimmt. Bei dem hier benutzten FTN77/486-Compiler liegt diese Grenze, die oft auch als Maschinengenauigkeit bezeichnet wird, bei $2.22 \cdot 10^{-16}$. Diese Grenze kann nicht unterschritten werden.

3.8 Tracer

Der Benutzer kann stoffspezifische Sorptionseigenschaften und die zugehörigen Einstromkonzentrationen für 20 verschiedene Stoffe (hier „Tracer“ genannt) eingeben. In das entsprechende Untermenü gelangt man durch Auswahl eines Tracers.

Tracer aktiv

Soll ein Tracer einen Einfluß auf die Simulation haben, so ist sein Attribut auf *ja* zu setzen. Eingeschaltete Tracer dürfen zwischen ausgeschalteten liegen. Berechnet wird der hydrodynamische Transport nur für die Tracer, die eingeschaltet sind. Das jeweils aktive Attribut wird im Tracermenü neben dem Tracernamen angezeigt.

Isotherme

Die Sorptionsisotherme kann aus drei verfügbaren (Henry, Freundlich und Langmuir) ausgewählt werden. Durch Aufruf von *Isotherme* wird jeweils die nächste Isotherme ausgewählt. Die Parametersätze ändern sich entsprechend.

Name

Jeder Tracer kann einen 10 Zeichen langen Namen tragen. Die Eingabe ist optional. Die Namen können editiert werden. Durch Drücken *<esc>* wird der gesamte Eintrag gelöscht.

C_input [M/L³]

C_input bezeichnet die Einstromkonzentration für den zugehörigen Tracer.

Isothermen-Parameter

Henry Bei der Henry-Isotherme kann nur der Verteilungsfaktor K_d eingegeben werden.

Freundlich Die Freundlich-Isotherme kann durch drei Parameter bestimmt werden. Mit der Ratenkonstanten (hier kurz Rate) wird die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung bestimmt. Die beiden anderen Parameter sind empirisch zu bestimmen.

Langmuir Für die Bestimmung der Parameter der Langmuir-Isotherme sei auf die entsprechenden Abschnitte im ersten Teil des vorliegenden Buches verwiesen.

Normierungsfaktor

Für die graphische Darstellung ist eine Normierung der Konzentrationen bei der Ausgabe auf 1 erforderlich. Der Normierungsfaktor entspricht daher meistens der Einstromkonzentration. Durch Veränderung des Normierungsfaktors können bei der graphischen Ausgabe entsprechende Effekte erzielt werden.

PHREEQE-Element-Nummer

CoTAM ist mit dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* gekoppelt. Damit dem Modell *PHREEQE* nur Konzentrationen von Stoffen übergeben werden, die zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte erforderlich sind, müssen diese die in *PHREEQE* verwendeten Masterspezies-Nummern tragen. Diese Nummern sind vom jeweilig benutzten *PHREEQE*-Basisdatensatz abhängig. Die im folgenden aufgeführten Nummern sind dem Programm *FREAKIN* (Kölling, 1993) entnommen:

Element Nr.	Element Nr.	Element Nr.	Element Nr.
H ⁺	1	Fe ²⁺	8
Ca ²⁺	4	Mn ²⁺	9
Mg ²⁺	5	Al ³⁺	10
Na ⁺	6	Ba ²⁺	11
K ⁺	7	Sr ²⁺	12
		SiO ₂	13
		Cl ⁻	14
		C _{ges}	15
		SO ₄ ²⁻	16
		NO ₃ ⁻	17
		B	18
		PO ₄ ³⁻	19
		F ⁻	20
		Li ⁺	21
		Br ⁻	22

Tabelle 3.1
PHREEQE-
Element-Nummern

3.9 Modellierung

Bei Aufruf dieses Menüpunktes wird zunächst intern geprüft, ob alle Parameter innerhalb sinnvoller Grenzen liegen. Ist dies der Fall, so kann mit der Simulation begonnen werden. Während der Simulation wird das Ergebnis in eine Datei mit dem Dateinamen des Datenfiles geschrieben. Die Erweiterung des Namens lautet automatisch .PRN. Auf diese Weise kann der entstandene Ergebnisdatensatz später mit dem Programm Lotus 1-2-3 bearbeitet werden. Die Simulation kann jederzeit durch `<esc>` abgebrochen bzw. für Demonstrationszwecke durch Drücken der Leertaste unterbrochen werden. Der Endzustand der Berechnung wird in der Datei `<Dateiname>.PRX` abgelegt und kann später als Grundlage einer neuen Simulation geladen werden.

Das Programm kehrt am Ende der Modellierung nicht sofort zum Hauptmenü zurück, sondern wartet auf eine Bestätigung des Benutzers.

Die Ausgabe der Berechnungsergebnisse kann auf unterschiedliche Arten und Weisen erfolgen.

Graphik

Die Ausgabe der Berechnungsergebnisse als Graphik ist für eine schnelle Überprüfung der verwendeten Parameter überaus sinnvoll. Neben den Berechnungsergebnissen werden auch die eingegebenen oder eingelesenen Meßwerte dargestellt. So sind Abweichungen zwischen Modell und Experiment schnell zu erfassen.

Durchgangskurve 1 Dargestellt wird zunächst eine Durchgangskurve. Das heißt, die Konzentrationen der transportierten Stoffe am Säulenende werden geplottet. Am rechten Rand der Graphik befindet sich eine Legende. Jeder Stoff trägt eine eigene Farbe (VGA-Karten stellen meist nur 16 verschiedene Farben dar). Nach Beendigung der Modellierung (Ablauf der Zeit, Abbruch durch `<esc>`) werden die aktuellen Verteilungen der Konzentrationen in der Säule in drei nacheinander abrufbaren Graphiken dargestellt. Die erste Graphik zeigt die Verteilung der Konzentrationen in Lösung, die beiden anderen die Verteilungen der sorbierten Stoffmengen für je einen Teil einer Two-Site Isotherme. Bei Wahl einer One-Site Isotherme (Henry, Freundlich, Langmuir) ist die Verteilung der sorbierten Stoffmenge S2 identisch Null.

Durchgangskurve 2 Wie *Durchgangskurve 1*. Nach der Darstellung der Durchgangskurve werden jedoch die Säulenverteilungen gleichzeitig in maximal drei Fenstern angezeigt.

Konzentrationsverteilung 1 Dargestellt wird für jeden Zeitschritt die Verteilung der Konzentration in Lösung innerhalb der Säule. Durch das wiederholte Neuschreiben der Graphik entsteht der Eindruck einer Animation.

Konzentrationsverteilung 2 Wie *Konzentrationsverteilung 1*. Zusätzlich zur Konzentrationsverteilung werden die Verteilungen der sorbierten Stoffmengen in separaten Fenstern geplottet.

Sediment Wie *Konzentrationsverteilung 1*. Die Graphik ist jedoch um 90 Grad gedreht.

Text

Die Darstellung als Text ermöglicht den Einsatz von *CoTAM* auch auf Rechnern ohne VGA-Graphik. Dargestellt werden die abgelaufene Zeit, das durchflossene Porenvolumen, die Konzentration des ersten Stoffes (absolut und relativ) am Säulenauslauf, die Anzahl der Gesamtiterationen, die Anzahl der *PHREEQE*-Aufrufe sowie die verstrichene Rechenzeit und die noch erforderliche Rechenzeit. Darüberhinaus werden die benutzten Dateinamen angezeigt.

Analytisch

Der Menüpunkt *analytisch* wurde in *CoTAM* aufgenommen, um eine schnelle Auswertung von Tracerversuchen zur Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit sowie der Dispersivität zu ermöglichen. Berechnet wird die Durchgangskurve mit Hilfe der Gleichung (3.2) in Abschnitt 3.1 im Teil I. Der Retardationsfaktor R_d wird nur berechnet, wenn die Henry-Isotherme gewählt wurde. Die Darstellung erfolgt graphisch. Die Durchgangskurve wird automatisch in einer Datei mit dem Namen <Dateiname.PRN> abgespeichert. Die Verteilung der Konzentration in Lösung in der Säule in einer Datei mit dem Namen <Dateiname.PRX> abgespeichert.

4 Datenformate

Das Modell *CoTAM* benötigt zur Modellierung einer Durchgangskurve die Eingabe einer großen Anzahl von Parametern. Die eingegebenen Parameter werden in unterschiedlichen Datensätzen (*.DAT, *.PAR, *.UMS, *.STO, *.PHR, *.EXP) abgespeichert. Bei der Modellierung entstehen dann weitere Datensätze (*.PRN, *.PRX, *.AUR). Diese Datensätze enthalten die Ergebnisse der Modellierung. Der Datensatz *.LPR entsteht durch Konvertierung des Datensatzes *.PRX.

In diesem Kapitel werden alle benötigten und entstehenden Datensätze beschrieben. Bearbeitet werden können diese Datensätze mit einem ASCII-Editor (z. B. MS-WORD etc.). Mit Hilfe einer Tabellenkalkulation (z. B. Lotus 1-2-3) ist darüber hinaus eine graphische Darstellung der Daten möglich.

4.1 DAT

Die für eine Modellierung unbedingt erforderlichen Parameter sind in einer Datei mit der Erweiterung .DAT gespeichert. Das Format des DAT-Datensatzes:

CoTAM, allgemeine Parameter, erstellt am 1.3.1993 um 19:30 h

```

Titel 1           : Transport von Arsen
Titel 2           : 28.9.92
Dichte            : 1.9600E+00
Porositaet       : 3.1000E-01
Saeulenlaenge    : 2.4000E+01
Abstandsgeschwindigkeit : 6.4500E+01
Dispersivitaet   : 1.4000E+00
Diffusionskoeffizient : 0.0000E+00
t_max            : 7.0000E+00
dt               : 1.0000E-01
C_0_laden        : 0.0000E+00
dt_num           : 4.0000E-03
dx_num           : 2.0000E-01
Iter_max         : 1.2000E+01
Epsilon          : 1.0000E-10
Modelltyp (0/1)  : 1.0000E+00
Tracer           : As
Tracer aktiv (1) : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 3.0000E+00
C_input         : 1.5000E+01
Rate 1           : 4.0000E-01
P1              : 2.9580E+00
P2              : 9.1000E-02
Rate 2          : 1.0000E+02
P3              : 9.9900E+00
P4              : 6.1160E+00
Normierungsfaktor : 1.5000E+01
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00

```

Die ersten beiden Zeilen werden überlesen. Vor jedem Eintrag steht ein Kommentar. Diese Kommentare müssen genau 27 beliebige Zeichen lang sein. Eine Ausnahme bilden die Kommentare *Titel 1*, *Titel 2* und *Tracer*. Diese müssen 28 Zeichen lang sein. Die *Titel*-Einträge dürfen maximal 37 Zeichen umfassen. Die Anzahl der Zeichen in den *Tracer*-Einträgen ist auf maximal 10 begrenzt. Das Zahlenformat ist in diesem Datensatz überall einheitlich ein Exponentialformat mit 11 Zeichen (1PE11.4). Das Leerzeichen vor jeder Zahl ist durch das Vorzeichen besetzt. Der Parametersatz für die Beschreibung der Tracer (*Tracer*, ..., *PHREEQE Element-Nr.*) folgt je nach Anzahl der eingegebenen Tracer bis zu 20 mal.

4.2 PAR

Die Modellierung speziell in marinen Sedimenten verlangt die Eingabe variabler Diffusionskoeffizienten für jeden transportierten Stoff und für jeden Tiefenhorizont. Das Format des PAR-Datensatzes ist abhängig von der Anzahl der REV und der Anzahl der eingegebenen Stoffe.

Das Format des PAR-Datensatzes:

CoTAM, variable Parameter, erstellt am 1.3.1993 um 19:30 h

Tiefe	dx	Dichte	Porositaet	v_a	a_1	Diffkoeff
0.1	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00
0.3	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00
0.5	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00
0.7	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00
0.9	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00

Die ersten drei Zeilen sind mit einem beliebigen Kommentar belegt. Diese Kommentare werden beim Einlesen des Datensatzes überlesen. Die Formate der Zahlen-Einträge sind frei, d. h. der Wert 3.5 kann in beliebiger Form eingegeben werden:

3.5 \iff 3.500 \iff 0.35E + 01 .

Das Dezimalzeichen ist verbindlich als Punkt einzugeben.

Die erste Spalte enthält die „Tiefe“, in der sich alle weiteren Einträge der Zeile befinden. Die Tiefen-Einträge haben im Programm selbst keine Bedeutung, sie werden überlesen.

Der Parameter *dx* beschreibt die Weite zwischen den Einträgen zweier benachbarter REV. Diese Intervalle werden in der Regel gleich groß zu wählen sein.

Die nächsten Spalten sind durch Default-Werte belegt. Diese wurden zuvor im Datensatz *.DAT bestimmt. Die Spalte Diffkoeff wird für jeden eingegebenen Tracer wiederholt.

Eine besondere Funktion hat der letzte Eintrag in der Spalte v_a . Mit diesem Eintrag kann die bei der Modellierung eingesetzte Randbedingung ausgewählt werden. Für Werte größer 0 wird die Transmissionsrandbedingung gewählt. Für $v_a = 0$ im letzten Eintrag ergibt sich die Modellierung eines undurchlässigen Randes. Zu beachten ist, daß die Transmissionsrandbedingung nur bei Abstandsgeschwindigkeiten größer 0.1 m/d bessere Werte bei der Modellierung liefert. Bei kleineren Abstandsgeschwindigkeiten ist die Modellierung eines undurchlässigen Randes sinnvoller.

Da die Anzahl der REV die Anzahl der Zeilen des Datensatzes bestimmt, ist ein Bearbeiten nur mit einem Tabellenkalkuations-Programm sinnvoll. In ein solches Programm muß der Datensatz als ASCII-File importiert werden. Im Programm Lotus 1-2-3 geschieht dies durch die Befehlsfolge:

< t f z (Menü, Transfer, Fremd, Zahlen)

Da in den ersten drei Zeilen nur Text steht, erscheinen im Arbeitsblatt an dieser Stelle drei Leerzeilen. Diese dürfen nicht gelöscht werden und müssen später auch mit abgespeichert werden. Nach dem Laden des PAR-Datensatzes kann nun die Bearbeitung erfolgen. Das Arbeitsblatt muß anschließend wiederum als ASCII-File abgespeichert werden. Im Programm Lotus 1-2-3 erfolgt dies durch die Befehlsfolge:

< o a (Menü, Output, ASCII)

Wichtig ist hierbei, daß als Seitenformat die Option *Unformatiert* gewählt wird. Darüber hinaus müssen die Ränder auf 0 bzw. auf 240 gesetzt werden. Nach dem Abspeichern empfiehlt sich die Kontrolle des Datensatzes mit einem ASCII-Editor.

4.3 UMS und STO

CoTAM kann in jedem Zeitschritt ein Modell zur Berechnung von Redox-Reaktionen aufrufen. Dieses Modell verlangt die Eingabe des C/N-Verhältnisses und der Umsatzraten jeder Reaktion in jedem Tiefenhorizont. Gespeichert sind diese Daten im UMS-Datensatz. Im zugehörigen STO-Datensatz werden die stöchiometrischen Faktoren der einzelnen Reaktionen gespeichert. Für die Erstellung des UMS-Datensatzes bzw. des STO-Datensatzes empfiehlt sich der Aufruf des Menüpunktes *Umsatzraten-Datensatz erstellen ...* Genau wie der PAR-Datensatz ist auch der UMS-Datensatz abhängig von der Anzahl der REV und der Anzahl der transportierten Stoffe.

Das Format des UMS-Datensatzes:

CoTAM, Umsatzraten, erstellt am 1.3.1993 um 19:30 h

X	C/N	Umsatzraten
0.1	6.625	0.0
0.3	6.625	0.0
0.5	6.625	0.0
0.7	6.625	0.0
0.9	6.625	0.0
.	.	.
.	.	.
.	.	.
24.1	6.625	0.0
24.3	6.625	0.0
24.5	6.625	0.0

In diesem Datensatz sind die ersten 3 Zeilen reine Kommentarzeilen. Diese können mit beliebigem Text gefüllt werden. Der erste Werteblock enthält in der ersten Spalte die Angabe der Tiefe (X). Wurde vor dem Aufruf des Menüpunktes *Umsatzraten-Datensatz erstellen ...* ein PAR-Datensatz spezifiziert, so werden diese Tiefenangaben aus den dort eingegebenen Variablen dx berechnet. Die zweite Spalte enthält das C/N-Verhältnis. Es folgen bis zu 20 Spalten. In diesen ist die im jeweiligen Tiefenhorizont wirkende Umsatzrate u_i ($i = 1, \dots$, Anzahl der transportierten Stoffe) enthalten.

Das Format des STO-Datensatzes:

CoTAM, Stoechiometrische Faktoren, erstellt am 8.9.1993 um 19:30 h

Tracer	Stoechiometrische Faktoren																			
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...	0	0					
2	0	-1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	...	0	0					
3	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	0	...	0	0					
4	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	...	0	0					
5	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	...	0	0					
6	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	...	0	0					
7	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	...	0	0					
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	...	0	0					
9	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	...	0	0					
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	...	0	0					
11	4	2	6	10	4	8	4	3	9	9	0	0	...	0	0					
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...	0	0					
.																				
.																				
.																				
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...	0	0					

Der STO-Datensatz enthält genau 20 Zeilen mit je 21 Einträgen an. Der erste Eintrag einer jeden Zeile bezeichnet den Stoff, auf den sich die folgenden 20 stöchiometrischen Faktoren beziehen.

Um die Möglichkeiten falscher Eingaben zu minimieren, sind die ersten 11 Stoffe nebst ihren stöchiometrischen Faktoren beim Aufruf von *Umsatzraten-Datensatz erstellen ...* fest vorgegeben.

Bearbeitet wird der UMS-Datensatz am besten wiederum mit einer Tabellenkalkulation. Die im Abschnitt *PAR* beschriebene Vorgehensweise ist hier entsprechend anzuwenden.

4.4 PHR

Der PHR-Datensatz enthält die Daten für die Modellierung geochemischer Prozesse mit Hilfe des Modells *PHREEQE* (Parkhurst et al., 1980). Dieser Datensatz sollte unbedingt mit dem Programm *FREAKIN* (Kölling, 1993) erstellt werden. Aus diesem Grund unterbleibt an dieser Stelle eine weitere Erklärung des PHR-Datensatzes.

4.5 EXP

Der EXP-Datensatz enthält die gemessenen Daten des zu modellierenden Versuchs. Diese Daten können mit *CoTAM* direkt eingegeben oder als Lotus 1-2-3 ASCII-File (*.PRN) geladen werden. Das Format des EXP-Files hat die folgende Form:

CoTAM, Messdaten, erstellt am 1.3.1993 um 19:30 h

Zeit	C_mess	Ort	C_mess
7.0000E+00	1.0000E+00	0.0000E+00	-1.0000E+05
1.9000E+00	7.6060E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.0000E+00	8.1520E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.1000E+00	8.4560E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.2000E+00	8.6350E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.3000E+00	8.7500E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.4000E+00	8.8310E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.5000E+00	8.8930E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05

Die ersten drei Zeilen sind mit einem beliebigen Kommentar belegt. Diese Kommentare werden beim Einlesen des Datensatzes überlesen. Die Formate der Zahlen-Einträge sind frei (siehe PAR-Datensatz). Wie dem EXP-Format zu entnehmen ist, werden in diesem Datensatz sowohl die Durchgangskurve als auch die Verteilung der Konzentration in Lösung gespeichert. Ist einer der beiden Blöcke nicht gemessen (bzw. nicht eingegeben), werden die Einträge für die Zeit bzw. für den Ort auf Null gesetzt. Der Meßwert erhält einen sehr großen negativen Wert ($-1 \cdot 10^5$). In der ersten Zahlenzeile steht für jeden Block die Anzahl der Meßwerte sowie der Normierungsfaktor.

CoTAM erlaubt die Darstellung von bis zu 499 Meßwertpaaren. Es empfiehlt sich, diese große Anzahl an Meßwerten mit einer Tabellenkalkulation (z. B. Lotus 1-2-3) zu erfassen und diese dann in *CoTAM* zu importieren. Das Datenformat des von Lotus 1-2-3 erzeugten ASCII-Files (*.PRN) entspricht fast dem des EXP-Files. Im Gegensatz zu diesem fehlen im PRN-File lediglich die ersten vier Zeilen. *CoTAM* ermittelt selbständig die Anzahl der Meßwertpaare je Block und schlägt als Normierungsfaktor den jeweils größten Meßwert vor. Dieser sollte einmalig mit Hilfe des Menüpunktes *Meßwerte editieren* korrigiert werden. Anschließend muß dann der Datensatz durch Aufruf des Menüpunktes *Meßwerte speichern* ... im EXP-Format abgespeichert werden.

Häufigster Fehler bei der Anlage eines Datensatzes mit Lotus 1-2-3 wird das Vergessen eines Werteblocks sein. Der Meßwerteditor von *CoTAM* zeigt dann in jedem Fenster jeweils die Hälfte der eingegebenen Daten an.

4.6 PRN

Der PRN-File entsteht bei der Modellierung und enthält die Daten der Durchgangskurve. Das Format des PRN-Datensatzes:

CoTAM, Durchgangskurve, erstellt am 1.3.1993 um 19:30 h

Transport von Arsen
28.9.92

Zeit	PV	C(X,t)	C_rel.
0.00	0.00	0.000	0.0000
0.10	0.27	0.000	0.0000
0.20	0.54	0.000	0.0000
.			.
.			.
.			.
2.60	6.99	13.418	0.8945
2.70	7.26	13.487	0.8992
2.80	7.53	13.551	0.9034
2.90	7.79	13.610	0.9073
2.97	7.99	13.650	0.9100

Der Datensatz enthält neben den beiden Titeln, die im Menü *Säule* eingegeben werden können, die Angaben *Zeit*, *PV* (Porenvolumen), *C(X, t)* und *C_{rel.}*. Die relative Konzentration *C_{rel.}* ist dabei abhängig vom gewählten Normierungsfaktor (im Menü *Tracer*).

Der PRN-Datensatz ist der wichtigste Datensatz zur Auswertung der durchgeführten Modellierungen. Da die Auswertung vorzugsweise mit einer Tabellenkalkulation erfolgt, trägt der Datensatz die von Lotus 1-2-3 standardmäßig verwendete Erweiterung *.PRN.

Achtung: Häufig wird versucht, die PRN-Datensätze in ein Verzeichnis mit dem Namen PRN abzulegen. Der Namen PRN ist unter dem Betriebssystem MS-DOS für den Drucker reserviert und kann daher nicht als Verzeichnisname verwendet werden.

4.7 PRX

Für die Eingabe einer Hintergrundkonzentration dient der PRX-Datensatz. Er enthält für jeden Stoff die Verteilung der Konzentration in Lösung sowie die Verteilungen der sorbierten Stoffmengen für eine „Two-Site“ Isotherme. Wurde eine „One-Site“ Isotherme benutzt, enthalten die Werte der letzte Spalte nur den Wert Null. Das Format des PRX-Datensatzes:

CoTAM, Saeulenverteilung, erstellt am 1.3.1993 um 19:30 h

Zeit : 2.97200E+00

As

1.00000E-01	1.49486E+01	1.29193E+01	4.48170E+01
3.00000E-01	1.49412E+01	1.29193E+01	4.48170E+01
5.00000E-01	1.49338E+01	1.29179E+01	4.48106E+01
7.00000E-01	1.49264E+01	1.29159E+01	4.48041E+01
9.00000E-01	1.49190E+01	1.29128E+01	4.47976E+01
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
2.37000E+01	1.36808E+01	9.18414E+00	4.36439E+01
2.39000E+01	1.36656E+01	9.10764E+00	4.36288E+01
2.41000E+01	1.36503E+01	9.00219E+00	4.36136E+01
2.43000E+01	1.36350E+01	9.00219E+00	4.36136E+01

Naechster Stoff

Die dritte Zeile enthält den Zeitpunkt, zu dem die Berechnung beendet wurde. Es folgt eine Leerzeile. Jeder Zahlenblock wird durch den zugehörigen Stoffnamen eingeleitet. Die erste Spalte bestimmt den Ort (die Tiefe), die zweite die Konzentration in Lösung und die beiden letzten die sorbierten Stoffmengen. Da diese Werte für jeden Stoff und für jedes REV ausgegeben werden, kann die PRX-Datei sehr groß werden.

4.8 AUR

Die mit dem UMS-Datensatz eingegebenen Umsatzraten müssen während der Modellierung vom Modell *REDOX* immer wieder nach unten korrigiert werden. Um einen Überblick über die tatsächlich verwendeten Umsatzraten zu erhalten, wird bei Beendigung der Modellierung ein Datensatz (*.AUR) mit den aktuell wirkenden Umsatzraten erstellt.

CoTAM, aktuelle Umsatzraten, erstellt am 1.3.1993 um 19:30 h

Zeit : 1.000E+00

X	Umsatzraten
2.5	0.000E+00
7.5	0.000E+00
12.5	0.000E+00
17.5	0.000E+00
22.5	1.000E-06
27.5	1.100E-06

4.9 LPR

Für die Fragestellung der marinen Geochemie spielt die Durchgangskurve nur eine untergeordnete Rolle. Hier ist man mehr an der Verteilung der Konzentrationen in Lösung über die Tiefe im quasistationären Zustand interessiert. Aus diesem Grund läßt sich mit *CoTAM* der erzeugte *.PRX-File in ein handlicheres Format umwandeln (siehe Menü *Datei, Export des PRX-Files nach Lotus 1-2-3*). Der LPR-Datensatz enthält neben der Tiefenangabe nur die Verteilungen der Konzentrationen in Lösung der einzelnen Stoffe. Der Eintrag in der ersten Zeile ist die abgelaufene Zeit.

CoTAM, Saeulenverteilung, erstellt am 1.3.1993 um 19:30 h

Zeit : 4.8400E-01

Tiefe	C(x,t)
1.000E-01	1.458E+01
3.000E-01	1.452E+01
5.000E-01	1.446E+01
7.000E-01	1.439E+01
9.000E-01	1.431E+01
1.100E+00	1.423E+01

5 Beispielanwendung

In diesem Abschnitt soll nun am Beispiel der Modellierung eines Tracerversuches mit *CoTAM* das erforderliche Vorgehen bei der Eingabe der Parameter gezeigt werden. Zur Erklärung der Eingabe von Parametern sei auf die Kapitel 2 und 3 im Teil II verwiesen. Die einzugebenden Parameter sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengefaßt:

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Dichte	2.0	dt_num	0.01
Porosität	0.3	dx_num	1.0
Säulenlänge	80.0	Iter_max	12
1. Titel	Tracerversuch 1	Epsilon	1E-10
2. Titel	Datum : 12.11.92		
Abstandsgeschwindigkeit	50.0	t_max	4.0
Dispersivität	1.0	dt	0.1
Diffusionskoeffizient	0.0	C_0_laden	nein

Tabelle 5.1
Parameter für Tracerversuch
Teil I

Parameter	a)	b)
Tracer aktiv	Sorption	Sorption
Isotherme	Henry	Henry
Name	Kd = 0	Kd = 0.1
C_input	123.0	123.0
Kd	0.0	0.1
Normierungsfaktor	123.0	123.0
PHREEQE-Element-Nr.	0	0

Tabelle 5.2
Parameter für Tracerversuch
Teil II

Bevor mit diesen Werten eine Modellierung gestartet wird, sollten die eingegebenen Parameter abgespeichert werden. Dies kann durch Aufruf des Menüpunktes *Simulationsdaten speichern . . .* im Menü *Datei* erfolgen oder durch Starten der Modellierung im Text- oder Graphik-Modus.

Mit den eingegebenen Parametern können nun alle Möglichkeiten der Ergebnisdarstellung der jetzt durchzuführenden Modellierungen ausprobiert werden. Am schnellsten in der Berechnung ist dabei das analytische Modell.

Für den Vergleich des numerischen Modells mit den Ergebnissen des analytischen Modells kann aus den abgespeicherten Durchgangskurven mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms ein „Meßwertdatensatz“ erstellt werden. Am Beispiel des von den Autoren benutzten Programms Lotus 1-2-3 soll hier in Kurzform das erforderliche Vorgehen be-

geschrieben werden. Die auszuführenden Befehle lassen sich in Lotus 1-2-3 wie bei *CoTAM* über den ersten Buchstaben des jeweiligen Befehls aufrufen.

1. Nach dem Start von Lotus 1-2-3 ist zunächst die mit *CoTAM* erstellte Durchgangskurve als ASCII-Datei zu laden. Dies geschieht mit der Befehlsfolge:
`< t f z <Dateiname> <return> .`
2. Die Spalten F, D und B sind nacheinander in dieser Reihenfolge zu löschen. Dazu wird mit den Cursortasten der Cursor auf die entsprechende Spalte gestellt. Anschließend ist für jede zu löschende Spalte die Befehlsfolge
`< a l s <return>`
 auszuführen.
3. Die Spalte C muß komplett unter die Werte der Spalte B verschoben werden. Dafür wird der Cursor auf die Zelle C7 (Spalte C, Zeile 7) gestellt. Es folgt die Befehlsfolge:
`< v <Ende><↓><return><Ende><↓><↓><←><return> .`
4. Die Werte der Spalte A müssen unter die Werte der Spalte A kopiert werden. Der Cursor ist dazu auf A7 zu stellen. Die Befehlsfolge zum Kopieren der Spalte lautet:
`< k <Ende><↓><return><Ende><↓><↓><return> .`
5. Die nicht darzustellenden Konzentrationsverteilungen in der Säule müssen trotzdem eingegeben werden. Hierzu schreibt man in C7 den Wert 0 und in D7 den Wert $-1E5$ ($-1 \cdot 10^5$). Dieses Wertepaar wird nun als Kolonne neben die Wertepaare in Spalte A und B kopiert. Dazu ist der Cursor auf C7 zu stellen und die Befehlsfolge:
`< k <→><return><↓> . (82x<↓>) <return>`
 einzugeben.
6. Abschließend ist der entstandene Datensatz als ASCII-File abzuspeichern. Der Cursor muß dafür auf A7 gestellt werden. Der Aufruf lautet:
`< o a <Dateiname> <return> b. (3x<→>) <Ende><↓><return> o r k w u z d z .`

Der Datensatz ist nun abgespeichert und Lotus 1-2-3 kann verlassen werden.

Beim folgenden Aufruf des Modells *CoTAM* kann bereits beim Laden des Programms durch Angabe von Parametern erreicht werden, daß der vorher erstellte Datensatz mitgeladen wird (siehe Teil II, Kapitel 2).

Im Menü *Datei* wird jetzt der Menüunterpunkt *Meßwerte laden ...* aufgerufen. Der Meßdatensatz muß zunächst als *PRN-File* geladen werden. Durch Aufruf des Menüpunktes *Meßwerte editieren* kann ein Teil der Meßdaten betrachtet bzw. verändert werden. Insbesondere muß in der Regel der Normierungsfaktor angepaßt werden. Ist dies geschehen, sollte der Meßdatensatz abgespeichert werden. *CoTAM* wählt dafür automatisch das EXP-Format (siehe Teil II, Abschnitt 4.5).

Wird die Modellierung jetzt erneut im Graphikmodus gestartet, so werden die „Meßdaten“ mitangezeigt. Auf diese Weise läßt sich leicht der Unterschied zwischen dem analytischen und dem numerischen Modell überprüfen.

6 Hinweise für Programmierer

Das Modell *CoTAM* wurde auf einem PC-AT486 unter dem Betriebssystem MS-DOS 5.0 in der Programmierhochsprache FORTRAN77 entwickelt. Diese Programmiersprache ist bei der Entwicklung wissenschaftlicher Software heute – und wohl auch in Zukunft – immer noch weit verbreitet.

Benutzt wurde zunächst der FORTRAN77-Compiler PDS 5.5 der Firma Microsoft. Als Speicherprobleme auftraten, wurde der Salford FTN77/486-Compiler eingesetzt. Dieser Compiler ist in der Lage, Programme im *Protected Mode* ablaufen zu lassen. In diesem Modus können bis zu 2 GB Speicher angesprochen werden. Darüberhinaus bietet der Salford-Compiler einige weitere sehr nützliche Routinen. So ist zum Beispiel das Löschen des Bildschirms (`clear_screen`) und das Setzen der Cursorposition (`set_cur_pos(*, *)`) implementiert. Von diesen beiden Routinen wurde ausführlich Gebrauch gemacht.

Das Gesamtprojekt ist in drei große Teile untergliedert:

1. Eingabe der Parameter mit Hilfe von Pull-Down-Menüs.
2. Modellierung.
3. Ausgabe der Ergebnisse als Graphik.

Die menügesteuerte Eingabe der Parameter ist sehr aufwendig geraten. Hier wird jeder Programmierer seine eigenen Ideen haben. Mit Hilfe des Bildschirmtreibers ANSI .SYS ist ein Nachbilden der Prozeduren `clear_screen` und `set_cur_pos` auch für den MS-Compiler möglich. Für die Tastaturabfrage (Abbruch mit `<esc>`) mußten jedoch Assembler-Routinen (frdl. Hilfe durch Dr. V. Spieß, Universität Bremen) eingebunden werden. Eine der Dateiauswahl-Routine des Salford-Compilers ähnliche Routine ist in FORTRAN77 wohl nicht zu programmieren. Es empfiehlt sich daher das Programmieren in zwei Sprachen. Die Programmoberfläche könnte dabei in BASIC oder C implementiert werden, der Modellier-Algorithmus als Unterprogrammaufrufe weiterhin in FORTRAN77.

Der Hauptalgorithmus zur Modellierung ist ohne Tricks in Standard-FORTRAN77 (jedoch ohne GOTO und unter Verwendung von DO...END DO Konstrukten) implementiert. Dieser Programmteil liest zunächst die Datei `COTAM.WRK`. Diese wurde zuvor vom Menüteil geschrieben und enthält alle Modelldaten, Dateinamen und Dateipfade. Die Berechnungsergebnisse werden standardmäßig immer auch in eine Datei geschrieben. Das so strukturierte Programm kann daher leicht auf andere Rechnerwelten (z. B. UNIX oder VMS) portiert werden.

Die graphische Ausgabe der Ergebnisse trägt erheblich zum Verständnis der Sensitivität der verschiedenen Parameter bei. Natürlich können die berechneten Datensätze mit einem Graphikprogramm bearbeitet werden; bei der konkreten Parameteranpassung erweist sich die in *CoTAM* implementierte Graphik als überaus hilfreich. Auch hier stellt der Salford-Compiler erheblich komfortablere Routinen als der MS-Compiler zur Verfügung.

Kolophon

Dieses Buch wurde in
9.75/11 dd Times-Roman von Adobe
und den MathTime Schriften der TeXplorators Corporation,
mit dem Satzprogramm T_EX,
auf einem Apple Macintosh SE/30, gesetzt.

Die Graphiken erzeugten die Autoren
mit dem Programm Freelance
auf verschiedenen Rechnern selbst.
Die fertigen EPS-Bilddateien konnte
T_EX direkt einbinden.

Korrekturausdrucke erfolgten auf
einem Apple LaserWriter II NT mit 300 dpi
sowie einem Hewlett Packard LaserJet 4M mit 600 dpi.
Die endgültigen Druckvorlagen belichtete
eine Linotronic 300 mit 2540 dpi.

T_EX ($\tau\epsilon\chi$) wurde von Professor Donald E. Knuth
an der Stanford University entwickelt
und der ganzen Welt als FreeWare zugänglich gemacht.
Es gilt als „praktisch bugfree“ und läuft auf
allen gängigen Rechnern vom PC bis zu den aktuellen Großrechnern.