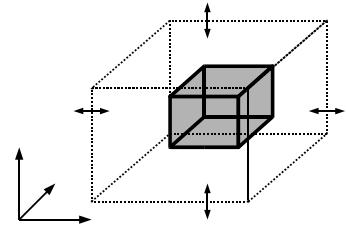


Synopse

Systemanalyse, Modellierung und Prognose der
Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse -
eine rezente Synopse

KORA-Themenverbund 7

Modellierung, Prognose

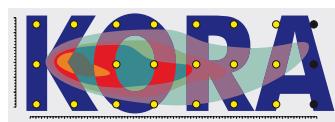


November 2008

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



BMBF-Förderschwerpunkt

"Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminiert Grundwässer und Böden"

(KORA, www.natural-attenuation.de)

Synopse des Themenverbunds 7 "Modellierung, Prognose"

Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse

Zuwendungsempfänger der KORA-TV7- und seiner assoziierten Projekte



DGFZ e.V.



Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg



BMBF-Förderschwerpunkt:



Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen
bei der Sanierung kontaminiert Grundwässer und Böden

Gefördert vom:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Verbundkoordination:



DGFZ e.V.

Impressum

- Titel: Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse
- Herausgeber: Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. (DGFZ)
Meraner Str. 10, 01217 Dresden
Internet: www.dgfz.de
- Ausfertigung: 25.11.2008
- Schriftleitung: Herr Dr.-Ing. Th. Luckner
Frau Dr. rer. nat. C. Helling
Frau Dipl.-Ing. S. Raimann
- Verlag: Eigenverlag des Herausgebers
Verlagsort: Dresden, Bundesrepublik Deutschland
- Bezugsmöglichkeit: beim Herausgeber
- Hinweise:
 - Für die Inhalte sind die jeweiligen Autoren bzw. Institutionen verantwortlich. Der Bericht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die im vorliegenden Bericht dargestellten Aussagen haben keinerlei rechtliche Verbindlichkeit. Die Zuwendungsempfänger der KORA-Projekte, deren Beauftragte sowie die Autoren übernehmen keine Gewähr für Maßnahmen die aufgrund dieses Berichtes durchgeführt werden. Haftungsansprüche sind grundsätzlich ausgeschlossen.
 - Der Nachdruck, auch auszugsweise, ist nur mit Genehmigung des Autors/der Autoren des jeweiligen Beitrages und des Herausgebers unter Angabe der Quelle gestattet.
 - Der Nachdruck erfolgt in der Schriftenreihe mit dem Titel "Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e.V. und seiner Partner" (ISSN 16 11 - 56 27, Heft 05/2008).
 - Die textlichen und bildlichen Darstellungen der Berichterstattung mit den Anlagen unterliegen dem Schutzrechtsvermerk nach DIN 34.

Vorwort

Autoren: Thomas Luckner & Ludwig Luckner

- *Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.*
- *Herr Dr.-Ing. Th. Luckner und Herr Prof. Dr.-Ing. habil. L. Luckner*
- *Meraner Straße 10, 01217 Dresden*
- *www.dgfz.de, TLuckner@dgfz.de*

Der vorliegende Beitrag mit dem Titel "**Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse**" wurde im Rahmen der Projektkoordination des Themenverbunds 7 „Modellierung, Prognose“ (kurz TV7) des BMBF-Förderschwerpunkts "Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierten Grundwassers und Böden" (KORA, www.natural-attenuation.de) vom Dresdner Grundwasserforschungszentrum e. V. und seinen Projektpartnern erarbeitet.

Die FuE-Arbeiten der KORA-TV7-Projekte zu den spezifischen Problemstellungen der Modellierung und Prognose der Entwicklung von Merkmalen von Bodenfunktions- und Grundwasserschäden unter Berücksichtigung der Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau-Prozesse von Schadstoffen im Boden und Grundwasser wurden in 3 KORA- und einem KORA-assoziierten Projekt durchgeführt. Die FuE-Projekte des KORA-TV7 wurden von den in der folgenden **Tab. 0-1** zusammengefassten Partnern aus Industrie, Wissenschaft, Verwaltung, Planungs- und Sachverständigenbüros bearbeitet und begleitet. Die Projekte wurden vom BMBF im Rahmen des Förderschwerpunkts KORA gefördert und in verschiedener Weise durch Eigenmittel cofinanziert bzw. durch ergänzende Eigenleistungen der Projektpartner durchgeführt.

Ausgewählte Ergebnisse jedes dieser Projekte werden in der vorliegenden Synopse zusammengefasst. Die Autoren der Einzelbeiträge sind in den Kapiteln benannt. Der vorliegende Beitrag „Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse“ ist wie folgt gegliedert:

- Teil A: Grundlagen der Systemanalyse, Modellierung und Prognose
- Teil B: KORA TV7- Projektergebnisse
 - Teil B1: Ergebnisse des Virtuellen Aquifers
 - Teil B2: Erkundungsstrategien zur Charakterisierung von NA-Prozessen bei zeitlich variablen Fließbedingungen
 - Teil B3: Entwicklung, Zuverlässigkeit und Effizienz reaktiver Mehrkomponententransportmodelle
 - Teil B4: Untersuchung der verfälschenden Wirkung vertikaler Konvektion in Grundwassermessstellen auf in-situ-Messungen oder entnommene Grundwasserproben
- Teil C: Verzeichnisse

Tab. 0-1: Projektpartner des KORA-TV7

KORA-Projekt / Teil der Synopse	Funktion / Standort	Projektpartner	Institution
	Projekträger des BMBF Mentoren des KORA-Lenkungsausschusses	Herr U. Wittmann, Frau M. Hauschild, Frau V. Schütze	Forschungszentrum Jülich GmbH (PtJ, PtKA)
		Herr Dr. A. Eckhardt Frau H. Wagner	Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft (SMUL)
7.0 / Teil A	Koordination KORA-TV7	Herr Prof. Dr.-Ing. L. Luckner, Herr Dr.-Ing. Th. Luckner	DGFZ
7.1 / Teil B1	Projektleiter	Herr Prof. Dahmke	Uni Kiel
		Herr Prof. Kolditz	TU Dresden
		Herr Prof. Bauer	Uni Kiel
		Herr PD Dr. Schäfer	Uni Kiel
7.2 / Teil B2	Projektleiter	Herr Dr. Dietrich	UFZ Halle-Leipzig (zuvor: Uni Tübingen)
		Herr Dr. Leven	UFZ Halle-Leipzig
7.3 / Teil B3	Projektleiter	Herr Prof. Knabner	Uni Erlangen
		Herr Dr. Prechtel	Uni Erlangen
7.A1 / Teil B4	Projektleiter	Herr Dr. F. Börner	GFI Dresden
		Frau S. Berthold	GFI Dresden

Danksagung

Der vorliegende Beitrag mit dem Titel "Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse " wurde im Rahmen der Verbundkoordination vom DGFZ e.V. und den jeweils benannten Autoren der Projektpartner erarbeitet. Das DGFZ e.V. dankt allen Projektpartnern und Autoren, die an der Erarbeitung der Synopse mitgewirkt haben. Die Autoren und die Zuwendungsempfänger danken dem BMBF, vertreten durch den Projekträger Jülich und den Projekträger Karlsruhe, sowie den Co-Finanziers der Projekte für die hierbei gewährte Unterstützung.

Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA

Autorenhinweis:

- Das Kapitel "BMBF-Förderschwerpunkt KORA" wurde im Rahmen der projektübergreifenden Begleitung (PÜB) der KORA-Themenverbünde (TV1-8) von den Zuwendungsempfängern DECHEMA und VEGAS erarbeitet und dem DGFZ zum Abdruck an dieser Stelle freigegeben.
- DECHEMA e.V.
 - Herr Dr. rer. nat. J. Michels, Herr Dipl.-Ing. C. Frey
 - Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main
 - www.dechema.de, michels@dechema.de
- VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart
 - Herr Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky, Herr Dr. M. Stuhrmann
 - Pfaffenwaldring 61, D - 70550 Stuttgart
 - www.vegasinfo.de, vegas@iws.uni-stuttgart.de

Ziel des Förderschwerpunktes KORA war es, zu prüfen, ob und unter welchen Bedingungen natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Gefahrenermittlung, Gefahrenbeurteilung und Gefahrenabwehr im Zuge der Altlastenbearbeitung berücksichtigt werden können. Im Rahmen der Projekte von KORA sollten Methoden und Verfahren zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse entwickelt und dem Vollzug Werkzeuge zur Bewertung bei der Sanierung kontaminiert Grundwässer und Böden zur Verfügung gestellt werden.

In den Förderschwerpunkt waren 74 Einzelvorhaben eingebunden; die Untersuchungen wurden auf 24 Standorten durchgeführt (**Tab. 0-2**). Die Vorhaben waren in 8 Themenverbünden (TV) zusammengefasst. In den Themenverbünden TV 1-6 sind branchen- bzw. standortspezifische Aspekte bearbeitet worden. Die Themenverbünde TV 7 und TV 8 befassten sich mit den interdisziplinären Fragestellungen Modellierung bzw. Recht, Ökonomie und Fragen der Akzeptanz (**Tab. 0-2**).

Der gesamte Förderschwerpunkt KORA wurde durch das BMBF über einen Förderzeitraum von 2002 - 2008 mit einem Fördervolumen von ca. 26,4 Mio. € unterstützt. Zuzüglich der Eigen- und Drittmittel wurden insgesamt ca. 32,7 Mio. € für die FuE-Arbeiten zur Verfügung gestellt. Ein Lenkungsausschuss von Experten aus Bundes- und Landesbehörden, Fachverbänden und der Industrie begleitete die KORA-Projekte, um einen hohen Praxisbezug sicher zu stellen.

Die Ergebnisse des Förderschwerpunktes werden in Form von Leitfäden und Handlungsempfehlungen sowohl Planern als auch Behörden zur Verfügung gestellt. Dabei bieten die Leitfäden jeweils branchenspezifische Hilfestellungen und Standortbeispiele für die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse in der Sanierungspraxis.

Als Ergänzung der Leitfäden enthalten die KORA-Handlungsempfehlungen die rechtlichen Rahmenbedingungen, die Grundlagen der ökonomischen Bewertung und Akzeptanzkriterien

für die Umsetzung von MNA-Konzepten. Im Mittelpunkt der Handlungsempfehlungen steht das Prinzip einer vierstufigen Vorgehensweise zur Umsetzung von MNA in den Bereichen Erkundung und Monitoring, Untersuchung der NA-Prozesse sowie Modellierung und Prognose.

Dieses stufenweise Vorgehen ist an das Positionspapier der LABO (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung“ (2005/2006) angelehnt und wird in den Leitfäden konkretisiert.

Tab. 0-2: Übersicht über die Themenverbünde des Förderschwerpunktes KORA

TV	Branche	Schadstoffe	Anzahl der TV-Standorte
TV 1	Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl	MKW, BTEX, MTBE	5
TV 2	Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung	PAK, Teeröle, Heterozyklen	4
TV 3	Chemische Industrie, Metallverarbeitung	LCKW (z.T. BTEX)	6
TV4	Deponien, Altablagerungen	Deponiebürtige Schadstoffe ⁽¹⁾	9 + 3 + 2 ⁽²⁾
TV 5	Rüstungsaltlasten	polare und unpolare STV	3
TV 6	Bergbau, Sedimente	Spurenmetalle, Pestizide	2
TV 7	Modellierung und Prognose	–	–
TV 8	Rechtliche und ökonomische Aspekte, öffentliche und behördliche Akzeptanz	–	–

TV ... KORA- Themenverbund

⁽¹⁾ (Kalium, Ammonium, Chlorid, Cadmium, Chrom, Arsen, Bor, Phosphat, TOC, DOC ...)

⁽²⁾ 9 Standorte im Projekt 4.1, 3 Standorte der Projekte 4.2, 4.3 und 4.4, 2 assoziierte Standortprojekte

Die Methodensammlung im Anhang der Handlungsempfehlungen ist eine weitere Verbindung zwischen Leitfäden und Handlungsempfehlungen. Hier werden Untersuchungsmethoden systematisiert dargestellt, die an den Standorten zum Teil erstmalig eingesetzt worden sind.

Die Querverweise zu den verschiedenen KORA-Produkten erfolgen anhand der Abkürzungen LF TV x für den jeweiligen Leitfaden des Themenverbundes x, HE für die Handlungsempfehlungen sowie HE/MS bzw. KMS für die KORA-Methodensammlung in den Handlungsempfehlungen. Die vollständigen Zitate zu den genannten KORA-Produkten finden sich im Literaturverzeichnis dieser Synopse.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	I
Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA	III
Inhaltsverzeichnis	V
Teil A: Grundlagen der Systemanalyse, Modellierung und Prognose	1
A1 Einleitung.....	1
A1.1 Gegenstand.....	1
A1.2 Problemstellung und Grundsätze.....	1
A1.3 Arbeitsschritte und Grundsätze zum "stufenweisen Vorgehen" gemäß der KORA-Handlungsempfehlungen	4
A1.4 Gliederung.....	7
A2 Grundlagen der Systemanalyse und -modellierung	8
A2.1 Begriffliche Grundlagen	8
A2.2 Fachtechnische Grundlagen	9
A2.3 Grundlagen der Systemmodellierung	13
A2.3.1 Was ist und was soll ein Modell?	13
A2.3.2 Klassifikation mathematischer Modelle.....	15
A3 AS(1): Grundlagenermittlung und Standortcharakterisierung.....	19
A4 AS(2): Erarbeitung einer Aufgaben- und Zielstellung.....	20
A5 AS(3): Erstellung des hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells - HGSM	22
A5.1 Übersicht, Grundlagen, Begriffe.....	22
A5.2 Aufbau eines geologischen Strukturmodells - GSM	25
A5.2.1 Übersicht	25
A5.2.2 Datengrundlage.....	26
A5.2.3 Methodik des Modellaufbaus	29
A5.3 Aufbau des hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells - HGSM	32
A5.3.1 Übersicht	32
A5.3.2 Datengrundlagen.....	34
A5.4 Finitisierung / Diskretisierung.....	35

A6	AS(4-5): Strömungsmodellierung	39
A6.1	Übersicht	39
A6.2	Formulierung des Strömungsmodells	40
A6.3	Das Darcy-Gesetz	42
A6.3.1	Mathematisches Modell	42
A6.3.2	Gültigkeitsgrenzen	44
A6.3.3	Skalenproblematik	44
A6.4	Strömungsgleichung und Grundsätze ihrer Diskretisierung	45
A6.5	Randbedingungen.....	46
A7	AS(4-5): Reaktive Stofftransportmodellierung	49
A7.1	Übersicht	49
A7.2	Stoffstrombilanzgleichungen.....	51
A7.2.1	Gesamtstofftransport	51
A7.2.2	Molekulardiffusion	51
A7.2.3	Advektion/Konvektion	52
A7.2.4	Hydrodynamische Dispersion	52
A7.3	Quellen/Senken.....	55
A7.4	Fehlerdiskussion	58
A7.5	Szenarien-Betrachtung	58
A7.6	In KORA erprobte Programme.....	58
A8	AS(4-5): Lösungsverfahren	60
A8.1	Grundlagen	60
A8.1.1	Lineare und nichtlineare Modelle	60
A8.1.2	Prozessarten und Modelltypen.....	61
A8.1.3	Modelle in skalaren bzw. in skalaren und vektoriellen Variablen	61
A8.1.4	Spezifische Schwierigkeiten	62
A8.2	Analytische Lösungsverfahren.....	63
A8.3	Numerische Lösungsverfahren	65
A8.3.1	Diskretisierende Näherungsverfahren	65
A8.3.2	Typen von Ortsdiskretisierungen	67
A8.3.3	Lineare Gleichungslöser	70
A8.3.4	Nichtlineare Gleichungslöser	72
A8.3.5	Zeitdiskretisierungen	74
A8.3.6	Stabilisierungstechniken bei konvektionsdominierten Problemen.....	74
A8.3.7	Adaptionstechniken.....	75
A8.4	Kalibrierung und inverse Modellierung	76
A8.4.1	Kalibrierung	76
A8.4.2	Inverse Modellierung.....	76
A8.4.3	Validierung	77
A9	AS (6-8): Umgang mit Modellprognosen	78
A9.1	Ableitung von Aussagen zur Prognose.....	78
A9.2	Einzelfallentscheidung, Begründung von Maßnahmen	79
A9.3	Überwachung und Abschlusskontrolle Soll-Ist-Vergleich, Monitoring, Zielwerte, Kriterien	80
A9.4	Schlussfolgerungen / Thesen	81
A9.5	Literaturverweise - Teil A	81

Teil B:	KORA TV7- Projektergebnisse	83
B1	Ergebnisse des Virtuellen Aquifers	83
B1.1	Kurzfassung und Einordnung der Ergebnisse	83
B1.1.1	Modellentwicklung	83
B1.1.2	Informationssystem	84
B1.1.3	Anwendung von Informationssystem & Modell	84
B1.2	Internet-Informationssystem	86
B1.2.1	Informationssystem	86
B1.2.2	Datenbank Aquiferparameter	87
B1.2.3	Virtuelle Aquifer Datenbank - Typaquifere	91
B1.2.4	Technische Umsetzung	94
B1.3	Modellentwicklung	96
B1.3.1	GeoSys - FEM Modellentwicklung	96
B1.3.2	PHREEQC-Anbindung für geochemische Gleichgewichtsreaktionen	99
B1.3.3	Berechnung kinetischer Reaktionen für Bioabbau	100
B1.3.4	Benchmarks	107
B1.3.5	Schnittstelle zum Datenimport aus Excel	114
B1.3.6	Schnittstelle GUI – GIS	115
B1.4	Virtueller Aquifer – Anwendungen	117
B1.4.1	Bestimmung von Abbauraten erster Ordnung zur Prognose der Schadstofffahnenlänge	117
B1.4.2	Test eines Verfahrens zur Bestimmung der Parameter der Michaelis-Menten-Kinetik	121
B1.4.3	Vergleich von Erkundungsstrategien zur Bestimmung des Abbaupotentials	124
B1.4.4	Bestimmung von Schadstofffrachten durch integrale Erkundung	127
B1.4.5	Einfluss von Messfehlern auf die Abbauratenbestimmung	131
B1.4.6	Bewertung von Strategien zur Erkundung und zum Monitoring von Schadstofffahnen	135
B1.4.7	Quantitativer Einfluss von Beprobungsfehlern auf die Erkundung von Schadstofffahnen	145
B1.4.8	Vergleich kinetischer Ansätze zur Simulation des mikrobiellen Abbaus	148
B1.4.9	Kombination aktiver und passiver Sanierungs-Maßnahmen	152
B1.4.10	Einfluss zeitlich variabler Strömung auf den Schadstoffabbau und dessen Quantifizierung	158
B1.4.11	Simulation der NAPL-Lösung	164
B1.4.12	Bestimmung der NAPL-Masse anhand von Konzentrationsmessungen im Abstrom	168
B1.4.13	Erforderliche Anzahl von Beobachtungspegeln zur Erkundung einer Schadstofffahne	169
B1.5	Virtuelle Fahnenerkundung	171
B1.5.1	Idee und Ziel der Virtuellen Fahnenerkundung	171
B1.5.2	Aufbau, Implementierung und Programmentwicklung	172
B1.5.3	Durchführung der Virtuellen Fahnenerkundung und Ergebnisse	173
B1.6	Literaturverweise - Teil B1	177
B2	Erkundungsstrategien zur Charakterisierung von NA- Prozessen bei zeitlich variablen Fließbedingungen	179
B2.1	Einleitung	179
B2.2	Zeitliche Varianz der Fließbedingungen - Untersuchungen in Testfeldern	179
B2.3	Fahnenstrukturen unter zeitlich variablen Grundwasserfließbedingungen	186
B2.4	Schwankung der Konzentration in der Kontrollebene	189

B2.5	Betrachtung von Schadstofffrachten.....	192
B2.6	Abschätzung des Schadstoffabbaus	193
B2.6.1	Abnahme der Konzentration entlang der Fahne.....	193
B2.6.2	Abschätzung von Abbauparametern.....	194
B2.7	Schlussfolgerungen und Empfehlungen	194
B2.8	Literaturverweise - Teil B2	195
B3	Entwicklung, Zuverlässigkeit und Effizienz reaktiver Mehrkomponententransportmodelle	197
B3.1	Kurzfassung und Einordnung der Ergebnisse	197
B3.1.1	Modellierung.....	198
B3.1.2	Numerische Verfahren	198
B3.1.3	Verifikation, Benchmarks, Effizienzvergleiche	199
B3.2	Modellierung und Implementierung in RICHY	200
B3.2.1	Fließgeschehen.....	200
B3.2.2	Reaktiver Stofftransport	201
B3.2.3	Spezifische Reaktionsraten	202
B3.2.4	Tensidtransport	204
B3.2.5	Trägervermittelter Transport	205
B3.2.6	Wärmetransport	206
B3.2.7	Implementierung	206
B3.3	Zuverlässigkeit numerischer Verfahren	208
B3.3.1	Unterschiede zwischen Grundwasser- und reaktiver Stofftransportmodellierung.....	208
B3.3.2	Numerische Diffusion	210
B3.3.3	Heterogenitäten - Diskontinuitäten.....	211
B3.3.4	Transport - Reaktionskopplung	213
B3.4	Entwicklung effizienter und hochgenauer Verfahren	214
B3.4.1	Reduktionsverfahren	215
B3.4.2	Prozesserhaltende Entkopplungsstrategien im Lösungsverfahren	221
B3.4.3	Gitteradaption im Raum	232
B3.5	Literaturverweise - Teil B3	234
B4	Untersuchung der verfälschenden Wirkung vertikaler Konvektion in Grundwassermessstellen auf In-situ-Messungen oder entnommene Grundwasserproben	235
B4.1	Einleitung	235
B4.2	Grundlagen	235
B4.3	Numerische Modellrechnung	239
B4.3.1	Modellierungssoftware und Aufbau des Modells	239
B4.3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	241
B4.4	Experimentelle Untersuchungen im Technikumsmaßstab	243
B4.5	Nachweis freier Konvektion mit bohrlochgeophysikalischen Messungen	246
B4.5.1	Wirkungsorientierte Interpretation.....	247
B4.5.2	Ursachenorientierte Interpretation	249
B4.6	Verfälschungsfreies Grundwasserprobennahmesystem	252
B4.7	Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Empfehlungen	255
B4.8	Literaturverweise - Teil B4	258

Teil C:	Verzeichnisse.....	259
C1	Abbildungsverzeichnis	259
C2	Tabellenverzeichnis	266
C3	Literaturverzeichnis	267
C4	Übersicht KORA- Leitfäden und -Handlungsempfehlungen	277

Teil A: Grundlagen der Systemanalyse, Modellierung und Prognose

Autoren: Thomas Luckner¹, Thomas Sommer¹, Ludwig Luckner¹, Felix Bilek², Peter Knabner³, Alexander Prechtel³

- ¹ Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.
- Meraner Straße 10, 01217 Dresden, www.dgfz.de
- ² GFI Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden
- Meraner Straße 10, 01217 Dresden, www.dgfz.de
- ³ Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Department Mathematik (Kap. A8)
- Martensstr. 3, 91058 Erlangen, <http://www.am.uni-erlangen.de/am1>

A1 Einleitung

A1.1 Gegenstand

Im Teil A der KORA-TV7-Synopse werden Grundlagen zu den Problemstellungen der Modellierung und Prognose der Entwicklung von Merkmalen von Bodenfunktions- und Grundwasserschäden unter Berücksichtigung der Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau-Prozesse von Schadstoffen im Boden und Grundwasser zusammengefasst.

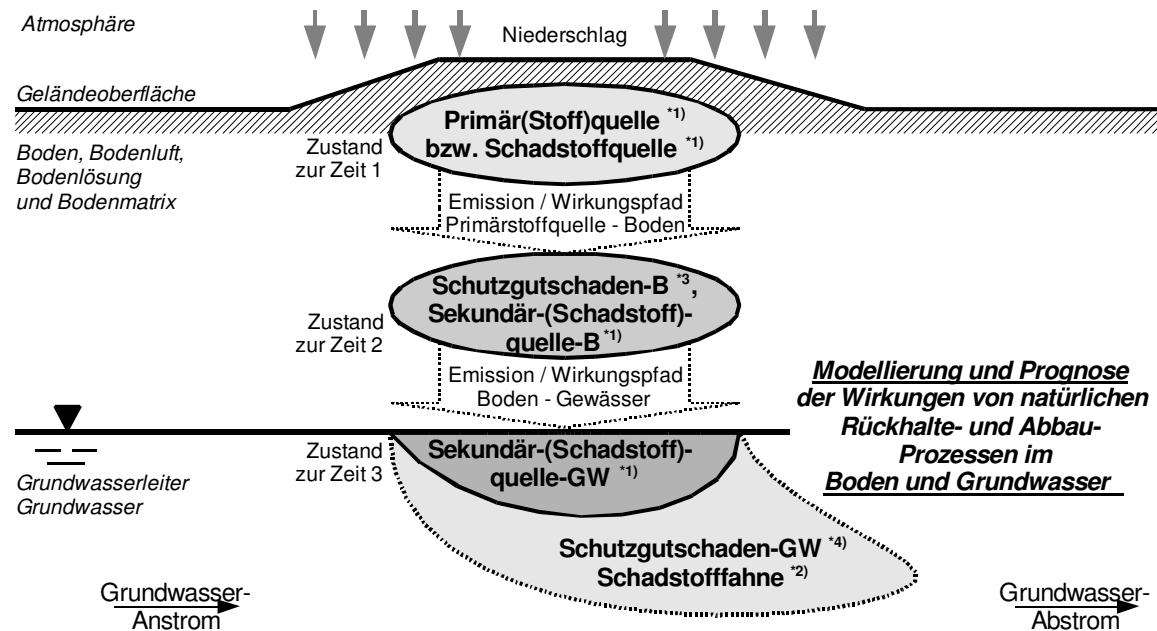
A1.2 Problemstellung und Grundsätze

Zielstellung der Erarbeitung von Simulationsmodellen ist die **Prognose der zeitlichen und räumlichen Entwicklung bestimmter Merkmale** (z.B. Grundwasserfließgeschwindigkeiten, Stoffkonzentrationen als Funktion von Ort und Zeit etc.) von Bodenfunktions- und Grundwasserschäden. Solche Prognosen bedürfen der Erarbeitung prozessbeschreibender Modelle zur Abbildung der Grundwasserströmungs- und der (konservativen und reaktiven) Stofftransportprozesse, welche neben den sonstigen Randbedingungen auch die Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau- Prozesse berücksichtigen. Die zuverlässige modellgestützte Prognose dieser Wirkungen ist eine wesentliche Basis für die behördliche Einzelfallentscheidung zur Auswahl bzw. Anordnung von Maßnahmen zum Umgang mit solchen Schadens- und Gefahrensituationen.

Abb. A1-1 veranschaulicht schematisch eine typische Schadens- und Gefahrensituation, die ausgehend von einer Primär- bzw. Schadstoffquelle (z.B. Abfallkörper, Öltank, Sprengstoffdepot oder sonstige Reststoffe) räumlich und zeitlich zu einem Bodenfunktions- und Grundwasserschaden geführt hat. Diese Situation gilt es zunächst zu identifizieren, zu bewerten und auf dieser Basis (erforderlichenfalls) eine modellgestützte Epignose und Prognose der raum- und zeitlichen Entwicklung von Schadens- und Gefahrenmerkmalen sowie ein problemadäquates Monitoringprogramm für die Erfassung der Merkmalsentwicklung abzuleiten. Das Erfordernis der Erarbeitung eines Prognosemodells ist vorab zu

begründen. Die erforderliche Komplexität des Simulationsmodells ist wesentlich von den gegebenen Standortverhältnissen und den mit dem Modell zu beantwortenden Fragen abhängig.

Die Schadstoffquelle kann in verschiedenen Bereichen (Orten) des Gesamtsystems liegen. Daher wurde in **Abb. A1-1** die typische Unterscheidung von Primär- und Sekundär-Schadstoffquelle vorgenommen.



Anmerkungen:

- durch Sickerwasseremissionen beeinflusster räumlich abgegrenzter Bereich; bei festgestellten Schäden auch als **Grundwasserschadensbereich** bezeichnet
- *1) Als **Schadstoffquelle** werden Bereiche mobiler und residual gesättigter Phase sowie die in der Bodenmatrix der ungesättigten und gesättigten Zone festgelegten Schadstoffe bezeichnet (vgl. LABO-Positionspapier 2006 bzw. KORA-HE Kap. 2)
- *2) Als **Schadstofffahne** wird das Grundwasservolumen im Abstrom einer Schadstoffquelle verstanden, in dem die Stoffkonzentrationen über der jeweiligen Geringfügigkeitsschwelle (vgl. LABO-Positionspapier 2006 bzw. KORA-HE Kap. 2) bzw. weiterer Werte (WHG §33a, UGB-II §40) liegen
- *3) Schutzgutschaden-B: Bodenfunktionsschaden bzw. „schädliche Bodenveränderung“ (gem. BBodSchG)
- *4) Schutzgutschaden-GW: Schaden am Gewässer Grundwasser bzw. „Verunreinigung des Grundwassers“, „nachteilige Veränderung“ (gem. WHG)

Abb. A1-1: Schematische Darstellung eines Bodenfunktions- und Grundwasserschadens, dessen raum-zeitliche Entwicklung es für bestimmte Merkmale modelltechnisch zu prognostizieren gilt

Gemäß vorstehender Abbildung werden als

- "**Schadstoffquelle**" Bereiche mobiler und residual gesättigter Phase sowie die in der Bodenmatrix der ungesättigten und gesättigten Zone festgelegten Schadstoffe bezeichnet (vgl. LABO 2006 bzw. KORA- Handlungsempfehlungen Kap. 2). Die Schadstoffquelle kann dabei an verschiedenen Orten des Gesamtsystems liegen, daher wurde die Unterscheidung von "Primär(Schadstoff)quelle" und "Sekundär(Schadstoff)quellen" (im Boden- und Grundwasserbereich) vorgenommen. Als
- "**Schadstofffahne**" wird das Grundwasservolumen im Abstrom einer Schadstoffquelle verstanden, in dem die Stoffkonzentrationen über der jeweiligen Geringfügigkeitsschwelle (GFS-Bericht, LAWA 2004) (vgl. LABO 2006 bzw. KORA- Handlungsempfehlungen

Kap.2) bzw. über weiteren zu bestimmenden Werten (vgl. WHG §33a, UGB-II §40) liegen, ohne dass damit im Hinblick auf § 40 Abs. 1 Entwurf UGB Teil II (Stand 20.05.2008), mangels dort vorhandener gesetzlicher Regelung ein Grundwasserschaden vorliegen muss.

Der in **Abb. A1-1** mit "Schutzgutschaden-GW" gekennzeichnete Bereich umfasst somit den durch Sickerwasseremissionen beeinflussten räumlich abgegrenzten Bereich im Grundwasser, der bei festgestellten Schäden auch als "**Grundwasserschadensbereich**" bezeichnet wird und sich aus den räumlichen Bereichen der "Sekundär-(Schadstoff-)quelle-GW" und der "Schadstofffahne" zusammensetzt. Die in **Abb. A1-1** dargestellten beispielhaften Schutzgutschäden,

- Bodenfunktionsschaden bzw. „schädliche Bodenveränderung“ (gem. BBodSchG) und
- Schaden am Gewässer Grundwasser bzw. „Verunreinigung des Grundwassers“ bzw. „nachteilige Veränderung“ (gem. WHG) bzw. Gewässerschaden (gem. USchadG)

und die von diesen Schäden und Sickerwasseremissionen auf umliegende Schutzgüter ausgehenden Gefahren, sind oft nicht mit verhältnismäßigem Aufwand allein durch klassische (bau-)technische Stilllegungs- und Sanierungsmaßnahmen, wie z.B.

- Herstellung von Oberflächenabdichtungen auf Abfallkörpern,
- Einbau von Dichtwänden und sonstigen Trenn- und Stützkörpern zur vertikalen Einkapselung von Abfallkörpern,
- Errichtung, Betrieb und Rückbau von Sickerwasser- und sonstigen Wasser- bzw. Abwasserfassungs-, Transport- und Aufbereitungsanlagen,
- Errichtung klassischer Pump-and-Treat-Anlagen zur Fassung und (Off-site) Behandlung von sickerwasserbeeinflusstem Grundwasser etc.,

beseitigbar bzw. ausreichend minderbar. Somit bedarf es im Rahmen der Erarbeitung von Stilllegungsnachweisen, Sanierungsplänen und Abschlussbetriebsplänen auch der Berücksichtigung der Wirksamkeit von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen (NA ... Natural Attenuation) bei der Auswahl, Planung und Durchführung von Maßnahmen zur Schadens- und Gefahrenminderung. Wesentlich ist dabei, die erforderlichen Einzemaßnahmen auf Basis einer gesamtheitlichen Betrachtung des Standortes aufeinander abzustimmen. In diesem Zusammenhang bedarf es in der Regel der **Erarbeitung von Simulationsmodellen mit dem Ziel der Prognose der zeitlichen und räumlichen Entwicklung bestimmter Merkmale** (z.B. Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten, Stoffkonzentrationen als Funktion von Ort und Zeit etc.) solcher Bodenfunktions- und Grundwasserschäden.

Prognosemodelle bergen gewöhnlich erhebliche Unsicherheiten, d.h. die Zuverlässigkeit ihrer Aussagen ist nur bedingt und an eine Reihe von Annahmen, die Basis für die Modellberechnungen waren, gebunden. Dies trifft auch dann zu, wenn das für die Prognose verwendete Modell in der Epignose seine Zuverlässigkeit erwiesen hat. Grund hierfür ist neben den angenommenen Prozessen, ihrer mathematischen Beschreibung und Parametrisierung, die im Allgemeinen hohe Unsicherheit der Randbedingungsprognosen. Insbesondere die Prognose der hydrologischen und der anthropogenen Maßnahmen reflektierenden Randbedingungen sind bei relativ weit in die Zukunft reichenden Prognosen mit den reaktiven Stofftransportmodellen unsicher.

Sicherheitsstabilisierend sind hingegen gemeinhin bei einer zuverlässigen Erkundung die hydrogeologischen und geochemischen Parameter, die diese Modelle quantifizieren. Die Modellunsicherheit ergibt sich aber nicht nur aus der unsicheren Prognose der Randbedingungen. Ebenso kann eine unzureichende Kenntnis der Verteilung der Materialparameter (z.B. hydraulische Leitfähigkeit, Porosität, Sorptionsplätze) zu einer unsicheren Prognose führen.

Die Unsicherheit kann durch die Bandbreite der Modellergebnisse beschrieben werden, die im Rahmen von Szenarienanalysen durch systematische Variation der unsicheren Parameter erhalten werden.

A1.3 Arbeitsschritte und Grundsätze zum "stufenweisen Vorgehen" gemäß der KORA-Handlungsempfehlungen

Grundzüge für ein systematisches **Vorgehen bei der Sanierung von Altlasten** unter Berücksichtigung der Wirkungen von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen werden im "LABO-Positionspapier: Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung" (vgl. LABO 2006) zusammenfassend beschrieben. Dort werden folgende Bearbeitungsschritte benannt:

- Orientierende Untersuchung,
- Detailuntersuchung und
- Sanierungsuntersuchung unter Berücksichtigung der Wirkungen von Schadstoffminderungsprozessen mit den Optionen
 - "Klassische Sanierungsmaßnahmen",
 - "Sanierung in Verbindung mit MNA" und
 - "**MNA-Konzept**".

Der Begriff "MNA-Konzept" ist wie folgt definiert: "Für die behördliche Entscheidung, die unter Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen und der Verhältnismäßigkeit ein Absehen von Sanierungsmaßnahmen in Verbindung mit MNA beinhaltet, wird der Kurzbegriff "MNA-Konzept" eingeführt" (vgl. LABO 2006). Das stufenweise Vorgehen bei der Bearbeitung von Fragestellungen der Altlastensanierung ist allgemein anerkannt. So wird im Kap. 4 der **KORA- Handlungsempfehlungen ein stufenweises Vorgehen zur Umsetzung von MNA-Konzepten** für die Bearbeitung von Altlastenfällen vorgestellt und begründet (vgl. NITSCHE in KORA-Handlungsempfehlungen, 10/2008). Diesen Bearbeitungsstufen (kurz: Stufe) können die zur **Erarbeitung von Simulationsmodellen** erforderlichen Arbeitsschritte (kurz: AS) wie folgt zugeordnet werden (vgl. auch **Abb. A1-2**):

- Stufe I: Prüfung der Voraussetzungen für MNA
 - AS (1): Grundlagenermittlung / Standortcharakterisierung
 - AS (2): Aufgaben- und Zielstellung, Anforderungen an die Modellergebnisse
 - AS (3): Geologisches und hydrogeologisch-geochemisches Strukturmodell

- Stufe II: Spezifische Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA
 - AS (4): Berechnungsmodell Grundwasserströmung und Stofftransport
 - AS (5): Modellberechnungen, Parametersensitivitäten
- Stufe III: Prognose und Entscheidung über MNA
 - AS (6): Ableitung von Aussagen zur Prognose
 - AS (7): Einzelfallentscheidung, Festlegung von Maßnahmen
- Stufe IV: Überwachung und Abschlusskontrolle
 - AS (8): Monitoring, Prüfung der Zielwerte bzw. Merkmale, Rückfalloptionen

Die hier benannten Arbeitsschritte (1) bis (8) zur Bearbeitung von Modellierungsaufgaben bedarf es auch bei Modellierungsaufgaben, die nicht im Zusammenhang mit Altlasten und MNA-Konzepten stehen, zu beachten. Insbesondere bei der Prognose der Wirksamkeit bestimmter technischer und/oder ENA-basierter Maßnahmen (z.B. Standortmerkmal - zeitliche Änderung der Stoffkonzentration am Ort der Beurteilung infolge technischer Maßnahmen) gilt es dieses schrittweise Vorgehen zu beachten.

Arbeitsschritt (1) dient der Standortcharakterisierung und somit der Grundlagenermittlung zur Formulierung der Aufgaben- und Zielstellung für die Modellierungsaufgabe. Die Arbeitsschritte (2) bis (6), die dem Kernaufgabenbereich der "Modellierung und Prognose" zuzuordnen sind, wurden in **Abb. A1-2** in einem Rahmen gegenüber den weiteren Arbeitsschritten abgegrenzt. Die Arbeitsschritte (7) und (8) dienen der Verwertung der Modellergebnisse, z.B. als fachliche Grundlage für die Einzelfallentscheidung zur Anordnung von ENA-basierten Maßnahmen, der Verfolgung eines MNA-Konzepts oder der sonstigen Anordnung anderer Maßnahmen zum Umgang mit der Schadens- und Gefahrensituation.

Insgesamt wird in **Abb. A1-2** deutlich, dass mit der Ableitung von Aussagen zur Prognose der raum-zeitlichen Entwicklung von Gefahren- und Schadensmerkmalen (Arbeitsschritt AS(6)) die Bearbeitung der "Modellierer" beendet ist und die Verwertung der Ergebnisse im Wesentlichen durch den Sanierungspflichtigen und die zuständige Behörde erfolgt. Die Bearbeitung durch die "Modellierer" setzt erst dann wieder ein, wenn eine entsprechende Anpassung der Aufgabenstellung erforderlich wird.

Erst nach der Abarbeitung aller Arbeitsschritte kann in Abhängigkeit von den Monitoringdaten der Erfolg oder Nickerfolg der NA-basierten Maßnahmen bzw. Vorgehensweisen festgestellt werden. Sollten die diesbezüglichen Entscheidungskriterien nicht eingehalten werden bzw. neu bestimmt werden, wird ggf. die Formulierung einer neuen Aufgabenstellung für die Modellierung und deren Bearbeitung erforderlich. Gleiches kann gelten, wenn sich die modellbestimmenden Randbedingungen verändert haben.

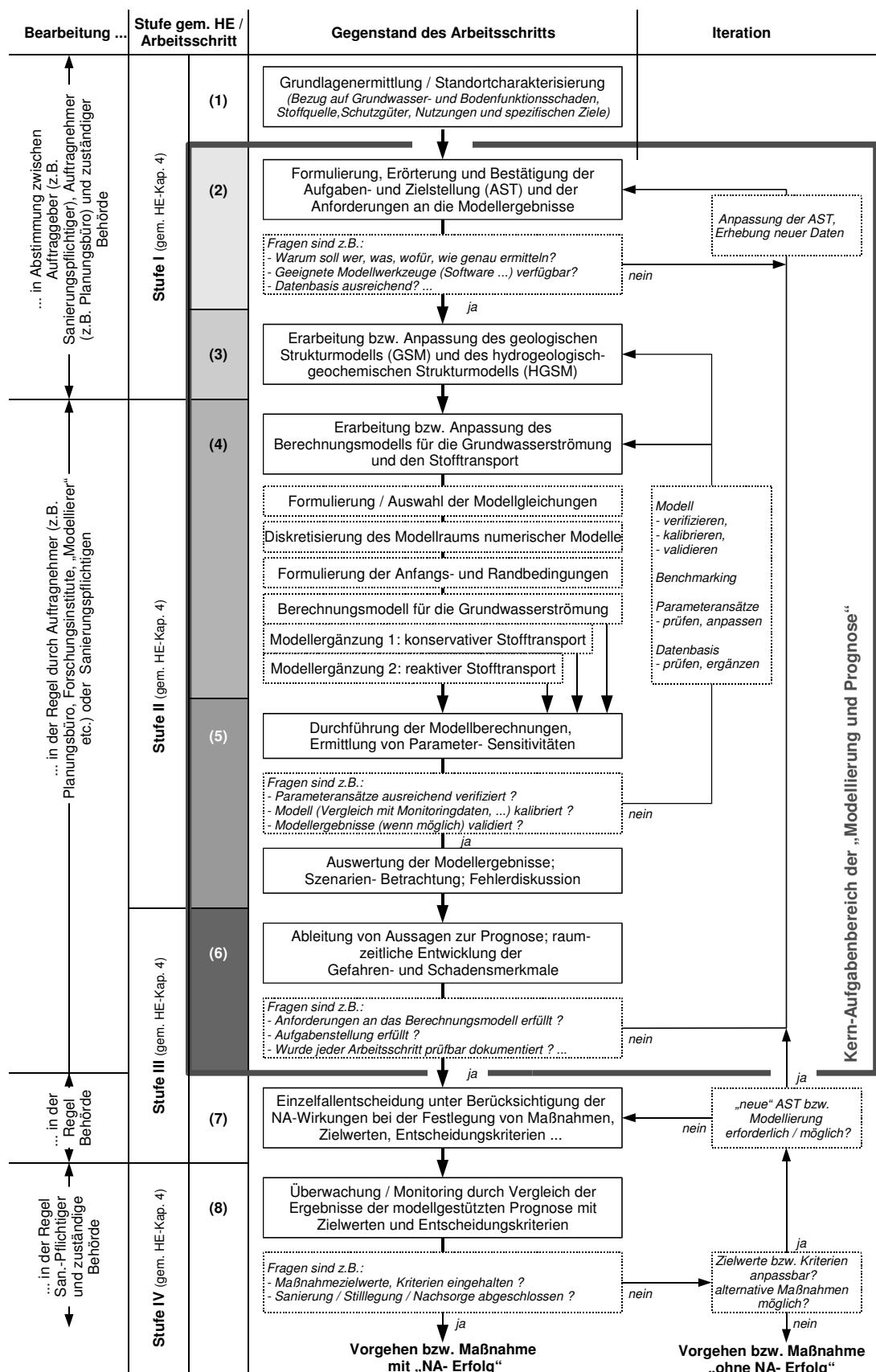


Abb. A1-2: Verknüpfung der Arbeitsschritte zur Modellierung und Einordnung der Arbeitsschritte in die Bearbeitungsstufen I-IV zum stufenweisen Vorgehen gem. KORA-Handlungsempfehlungen (vgl. KORA- Handlungsempfehlungen, Kap. 4 und 7)

A1.4 Gliederung

Aufbauend auf den vorbenannten Arbeitsschritten werden in den folgenden **Kapiteln A2 bis A9** Grundlagen der Systemanalyse, Modellierung und Prognose erörtert. Hierbei wurden die Arbeitsschritte folgenden Kapitel zugeordnet:

- Kap. A2: Grundlagen der Systemanalyse und -modellierung
- Kap. A3: AS(1): Grundlagenermittlung und Standortcharakterisierung
- Kap. A4: AS(2): Erarbeitung einer Aufgaben- und Zielstellung
- Kap. A5: AS(3): Erstellung des hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells
- Kap. A6: AS(4-5): Strömungsmodellierung
- Kap. A7: AS(4-5): Reaktive Stofftransportmodellierung
- Kap. A8: AS(4-5): Lösungsverfahren
- Kap. A9: AS (6-8): Umgang mit Modellprognosen
 - Ableitung von Aussagen zur Prognose
 - Einzelfallentscheidung, Begründung von Maßnahmen
 - Überwachung und Abschlusskontrolle Soll-Ist-Vergleich,
Monitoring, Zielwerte, Kriterien

A2 Grundlagen der Systemanalyse und -modellierung

A2.1 Begriffliche Grundlagen

Mit Modellen können bestimmte Eigenschaften und funktionale Zusammenhänge eines realen Systems (z.B. bestehend aus Schadstoffquelle, ungesättigter und gesättigter Bodenzone, Grundwasser, Grundwasserentnahmen im Abstrom des Grundwasserschadens etc.) vereinfacht abgebildet werden. Ein **Modell** ist somit das Ergebnis einer **Systemanalyse**, wobei das Modell durch die vom "Modellierer" erkannten und implementierten Eigenschaften und Wirkungszusammenhänge bestimmt wird. Ein Modell kann und soll somit nicht die Realität per sé in ihrer Gesamtheit erfassen, sondern ausgewählte Systemeigenschaften und -funktionen so abbilden, dass diese z.B. mit mathematischen Gleichungen beschreibbar werden. Es werden beispielsweise folgende Modelle und Modellansätze unterschieden:

- konzeptionelle (z.B. System-, Prozess- und Wirkungs- Beschreibung,),
- mathematisch analytische und numerische (z.B. Lösungen der Differentialgleichung der Grundwasserströmung, ...) sowie
- geologische und hydrogeologische Strukturmodelle.

Kern der hier betrachteten **Modellierung** ist die **Simulation** bzw. **Berechnung** von Grundwasserströmungs- und Stofftransportprozessen im Boden und Grundwasser mit Hilfe numerischer oder analytischer Verfahren auf Basis spezifischer Annahmen. Die Modellierung umfasst dabei einen in der Regel iterativen Prozess mehrerer aufeinander aufbauender Einzelschritte (vgl. **Abb. A1-2**).

Als **Epignose** wird das Simulationsergebnis eines Modells für bestimmte Merkmale (z.B. Stoffkonzentration) bezeichnet, das in der Vergangenheit liegt. Die modellgestützte Epignose ermöglicht durch den Vergleich mit erfassten Messwerten eine Kalibrierung des Modells. Als modellgestützte **Prognose** wird das Simulationsergebnis eines Modells für bestimmte Merkmale bezeichnet, das in der Zukunft liegt. In Abhängigkeit der Randbedingungen wird bei der Prognose vom gleichen Systemverhalten wie bei der Epignose ausgegangen. Diesen Umstand gilt es bei der Interpretation der Prognoseergebnisse zu beachten.

Die Erarbeitung eines Simulationsmodells bedarf der Abgrenzung des Untersuchungsgebiets von seinem natürlichen Umfeld. Dazu wird das Untersuchungsgebiet in den **Bilanzraum**, den **Modellraum** und den **Aussageraum** unterteilt (vgl. **Abb. A2-1**). Der begründeten Ausgrenzung dieser Teilläume kommt erhebliche Relevanz zu.

Der **Bilanzraum** muss alle bezüglich der Aufgabenstellung relevanten hydrogeologischen Strukturen und Einheiten sowie die maßgebenden Gewässer enthalten. Die Bilanzraumbegründung basiert auf einer ober- und unterirdischen Einzugsgebietsanalyse mit ihren hydrologischen, hydrogeologischen und wasserwirtschaftlichen Bedingungen.

Der **Modellraum** ist der Raum, der vom Berechnungsmodell erfasst wird. Dieser muss innerhalb des Bilanzraumes liegen und nach hydrogeologischen Kriterien ausreichend groß bemessen sein, damit sich die erforderlichen Annahmen für die Randbedingungen nicht ergebnisverfälschend auf den Aussageraum auswirken. Die Abgrenzung des Modellraums muss in den 3 Raumrichtungen erfolgen. Der aus seinem Umfeld bei der Abgrenzung herausgeschnittene Modellraum hat Schnitt- bzw. Grenzflächen, denen die geohydraulischen

und hydrochemischen **Rand- und Anfangsbedingungen** nach dem Schnittpunktprinzip zugeordnet werden. Die in Ansatz gebrachten Randbedingungen und deren mögliche Änderung über den Modellzeitraum bestimmen das Modellergebnis erheblich. Der **Aussageraum** ist der Raum, für den die gemäß der Aufgabenstellung geforderten Modellaussagen bzw. Ergebnisse zu erbringen sind. Dieser sollte einen ausreichend großen Abstand zu den Modellrändern haben, um Randstörungen bestmöglich zu vermeiden.

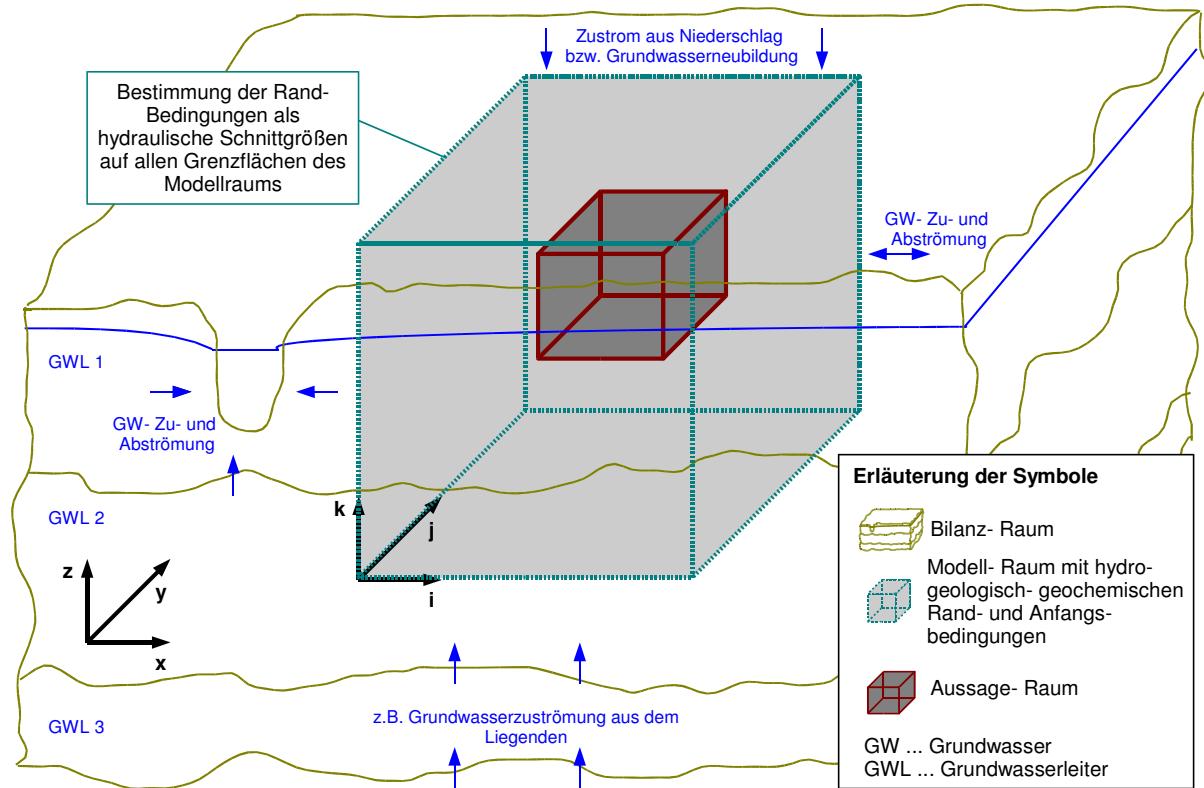


Abb. A2-1: Schematische Darstellung für die räumliche Abgrenzung von Bilanzmodell- und Aussageraum

A2.2 Fachtechnische Grundlagen

Unter einem System (griech. *sý̄stema*) versteht man ein aus Teilen (den Systemelementen) bestehendes einheitliches Ganzes. System und Element sind dabei in Abhängigkeit des Betrachtungs- bzw. Untersuchungsmaßstabes Relativbegriffe. Ein Systemelement kann bei Verkleinerung des Betrachtungsmaßstabes zum System und ein System bei Vergrößerung des Betrachtungsmaßstabes zum Element eines anderen Systems werden. Das betrachtete System ist als Teil des unendlichen Universums zu verstehen. Es ist aus diesem mit dem Ziel seiner Analyse örtlich und zeitlich abgetrennt bzw. herausgeschnitten worden. Die bei dieser Trennung freigesetzten Schnittgrößen zwischen dem betrachteten System und seinem Umfeld sind die Systemin- und Systemoutputgrößen. Bei der Systemfestlegung ist zu gewährleisten, dass im Rahmen der vorgesehenen Untersuchung die funktionelle Vernetzung des betrachteten Systems mit seinem Umfeld durch die Schnittgrößen stets signifikant unmaßgeblicher als die funktionelle Vernetzung der Systemelemente innerhalb

der Systemgrenzen ist. Die innige funktionelle Vernetzung der Systemelemente ist das Basismerkmal eines einheitlichen Ganzen. Systeme werden für den Sonderfall, dass keine Wechselwirkungen mit dem Umfeld bestehen als geschlossen, sonst als offen, bezeichnet.

KORA betrachtet natürliche Prozesse in der Geosphäre. Das zu betrachtende System gilt es aus dieser Sphäre als räumliches Kompartiment herauszuschneiden. Auf den hierdurch gebildeten Systemgrenzflächen wirken die freigesetzten Schnittgrößen als äußere Randbedingungen wechselseitig auf das gebildete System und sein Umfeld. Ein zu betrachtendes dynamisches, d. h. zeitvariantes System gilt es darüber hinaus auch aus dem unendlichen Zeitraum herauszuschneiden. Zumindest bedarf es der Festlegung eines Anfangszeitpunktes der Systemanalyse, zu dem der Anfangssystemzustand durch Anfangswerte zu definieren ist und von dem aus sich der Systemzustand im Verlauf des zeitlichen Betrachtungszeitraums fortlaufend ändert.

Ein in KORA zu betrachtendes Untergrundkompartiment ist ein offenes Mehrstoffsystem, das es zur Untersuchung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse als Mehrphasensystem zu approximieren gilt (s. z. B. LUCKNER & SCHESTAKOW 1991). Die Phasen sind dabei aus unterschiedlichen Komponenten aufgebaut und werden deshalb als Mischphasen bezeichnet. Sie können räumlich kohärent oder inkohärent verteilt im betrachteten System vorliegen. Unter einer Phase versteht man in diesem Kontext ein im Rahmen der vorzunehmenden Untersuchung als gleichartig betrachtetes Material. Mischphase und Komponente sind dabei Relativbegriffe, wie es auch die Begriffe System und Element sind. Komponenten der Mischphasen, die für eine bestimmte Untersuchung als maßgebend erachtet werden, bezeichnet man als Spezies oder Migranten.

Beispielsweise kann die Systemvorstellung für eine KORA-Untersuchung darin bestehen, dass das zu betrachtende Untergrundkompartiment im Rahmen der durchzuführenden Untersuchungen aus vier Mischphasen besteht, die die Systemstruktur maßgebend bestimmen:

1. der Mischphase Feststoffmatrix (SM, **solid matrix**),
2. der Mischphase Boden- bzw. Grundwasser (APL, **aqueous phase liquid**),
3. der Mischphase Bodengas bzw. -luft (GP, **gaseous phase**),
4. der Mischphase Öl (NAPL, **non aqueous phase liquid**).

Zu betrachtende Stoffe (Spezies bzw. Migranten) könnten hierbei z. B. Benzol, Toluol und Naphthalin sein, die zwischen diesen vier Mischphasen ausgetauscht werden. Die für die durchzuführende Untersuchung maßgebenden Austauschpfade mit ihren Wirkprozessen gälte es dann zu bestimmen. **Abb. A2-2** dient der Veranschaulichung.

Die Wechselwirkungen zwischen den in **Abb. A2-2** ausgewiesenen vier Mischphasen sind vielfältig. Folgende seien exemplarisch hervorgehoben:

- Die fluiden Mischphasen NAPL, APL und GP konkurrieren um die konnektiven Hohlräume der SM und verdrängen sich aus diesen anteilig in Abhängigkeit der Fließdruckdifferenzen auf ihren Grenzflächen.

- Stoff-Immobilisierungen bzw. -mobilisierungen in der SM führen zu Änderungen des Hohlraumvolumens und seiner Konnexions.
- Durch den Inter-Phasen-Transfer von Stoffen (z. B. durch Ausgasung und Lösung) wird die Stoffmenge bzw. -masse der Mischphasen vergrößert oder verringert. Durch die Änderung der hierdurch eintretenden Komponentenanteile der Mischphasen ändern sich auch Eigenschaften der Mischphasen, wie z. B. ihre Dichte, Zähigkeit, Oberflächen- spannung und Benetzungsparameter aber auch die Emissionspotenziale von Spezies (z. B. des Benzols) gem. des RAOULTschen Gesetzes, das die Abhängigkeit dieses Potenzials vom Anteil des Spezies an der Summe aller die Mischphase bildenden Komponenten (Stoffe) beschreibt (vgl. z. B. LUCKNER 2001).

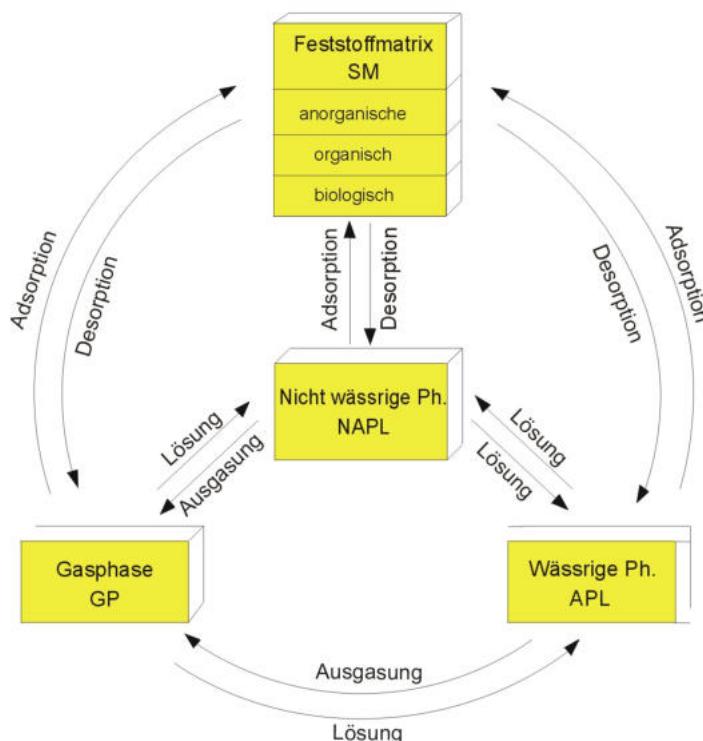


Abb. A2-2: Beispiel eines bildhaften Modells für ein zu untersuchendes Untergrund- kompartiment als Mehrphasensystem

Die Zustandsbeschreibung des Mehrphasen-/Mehrkomponentensystems Untergrund erfordert die Kenntnis der maßgebenden extensiven und intensiven Zustandsgrößen. Dies kann auf System- und/oder Mischphasenniveau - so z. B. in der wässrigen Phase erfolgen. Extensive Größen kennzeichnen Mengen, intensive Potenziale. Letztere bewirken die den Transport, Transfer oder die Wandlung treibenden Kräfte (LUCKNER & SCHESTAKOW 1991).

Die funktionelle Abhängigkeit einer extensiven Zustandsvariablen Z , wie z. B. der volumetrische APL-Anteil im Untergrund, hängt stets von den intensiven Zustandsvariablen Temperatur T , den Fluiddrücken p_i und den Aktivitäten der die APL bildenden Stoffanteile ab ($\theta_{APL} = f(T, p_1...p_i, a_1...a_k)$). Ist z. B. für eine bestimmte Betrachtung nur die Änderung der intensiven Zustandsvariablen „Protonenaktivität“ in der wässrigen Phase (APL) (ausgedrückt

als pH) maßgebend, so ergibt sich die zugehörige extensive Zustandsgröße „Acidität“ gem. der in **Abb. A2-3** dargestellten Zustandsfunktion.

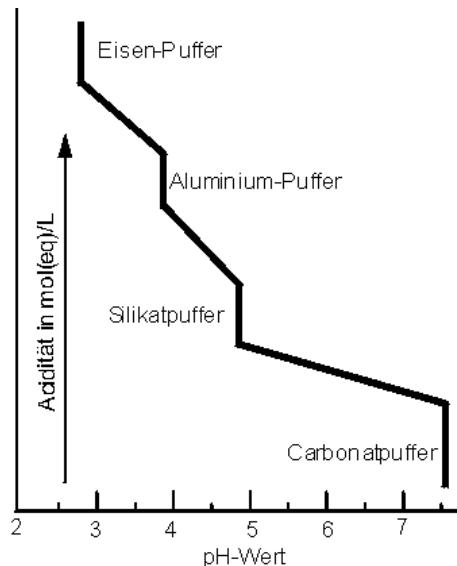


Abb. A2-3: Approximierte Zustandsfunktion eines versauerten Grundwassers im Kontakt mit seiner Feststoffmatrix (2-Phasensystem) im thermodynamischen Gleichgewicht unter isothermen ($T = \text{const.}$) und isobaren ($p = \text{const.}$) Bedingungen

Ein betrachtetes System befindet sich

- im **statischen Gleichgewichtszustand**, wenn sich seine Zustandsvariablen zeitlich nicht ändern, d. h. die Transport-, Transfer- und Wandlungsprozesse zum Erliegen gekommen sind;
- im **stationären Gleichgewichtszustand** (= Fließgleichgewicht), wenn sich seine Zustandsvariablen zeitlich nicht ändern aber Transport-, Transfer- und/oder Wandlungsprozesse ablaufen;
- im **lokalen Gleichgewicht**, wenn Vorstehendes nur lokal (d. h. im REV oder finiten Element) nicht aber im ganzen Systemraum eingetreten ist;
- im **partiellen Gleichgewicht**, wenn das Gleichgewicht nur für Einzelgrößen zutrifft, so z. B. für die Temperatur T in der Bodenlösung, der Bodenmatrix und dem Bodengas.

Auch im Untergrund kann die Ausbildung stetiger Felder á priori nur von Werten der intensiven Zustandsgrößen erwartet werden. Extensive Größen können sich dagegen räumlich sprunghaft ändern. Nur intensive Zustandsgrößen lassen sich deshalb messtechnisch sinnvoll in einem System punktförmig abtasten und danach z. B. in Isolinienplänen mittels Interpolation stetig darstellen; extensive dagegen á priori nicht.

Herrscht lokales thermodynamisches Gleichgewicht im zu untersuchenden Untergrund,

- ist es die Vorzugslösung, intensive Zustandsgrößen in-situ zerstörungsfrei und beliebig wiederholbar zu messen,

- ist es als Normallösung zu betrachten, intensive Zustandsgrößen nach einer Phasen-separation in der wässrigen Flüssigphase oder der Mischgasphase, d. h. in der geogenen Bodenwasser- oder Bodengasprobe unverzüglich on-site zu bestimmen und
- kann es nur eine Notlösung sein, intensive Zustandsgrößen an separierten Phasenproben laborativ erst geraume Zeit nach ihrer Gewinnung zu ermitteln.

Die Unterbindung relevanter Änderungen zu überwachender intensiver Größen bei der Prozedur der Separation und des Transports der Proben bis zum Ort und dem Zeitpunkt ihrer Messung bedarf stets sorgfältiger Betrachtungen und Maßnahmen.

Darüber hinaus ist es bei eingetretenem lokalem thermodynamischem Gleichgewicht möglich, dass die zu überwachenden intensiven Zustandsgrößen nur in einer der Mischphasen des Untergrundes messtechnisch erfasst und von diesen Messwerten auf die intensiven Variablen in den anderen Mischphasen des Mehrphasensystems geschlossen wird. So kann z. B. durch Aktivitäts- bzw. Partialdruckmessung des Sauerstoffs im Bodengas mittels des HENRY-Koeffizienten auf die O₂-Konzentration in der wässrigen Flüssigphase (APL) geschlossen werden.

Extensive Zustandsgrößen lassen sich infolge ihrer nicht zerstörungsfreien Bestimmung nur selten, oftmals nur einmal (z. B. im Zuge des Abteufens einer Bohrung) bestimmen. Ihre prioritäre Bestimmungsmethodik ist der Vergleich (z. B. die Wägung) oder die Bilanzierung. Von besonderer praktischer Relevanz ist darüber hinaus die Ermittlung extensiver Zustandsgrößen durch die Messung der intensiven Zustandsgrößen unter zu Hilfenahme von versuchstechnisch ermittelten Zustandsfunktionen, die dann die Funktion von Eichfunktionen erfüllen.

A2.3 Grundlagen der Systemmodellierung

A2.3.1 Was ist und was soll ein Modell?

Jedes Modell ist ein Abbild des zu untersuchenden Systems. Zu jedem Modell gibt es ein Original (das zu untersuchende System), von dem es Modell ist, und ein Subjekt (das Modellsubjekt, z. B. eine natürliche oder juristische Person), für das es Modell ist. **Abb. A2-4** zeigt die Dreiecksrelation, in der jedes Modell steht. Die Betrachtung von Modellen losgelöst von dieser Relation ist wenig sinnvoll, ein Tatbestand, den man sich immer wieder bewusst machen sollte.

Warum wird Was für Wen modelliert und prognostiziert?

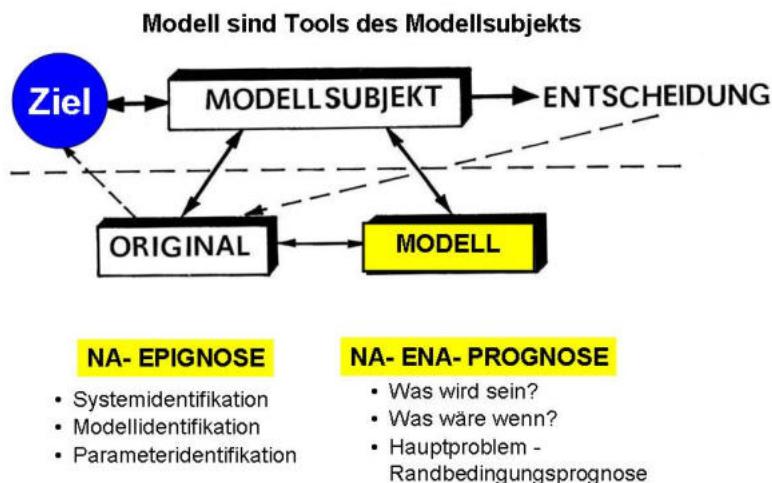


Abb. A2-4: Dreiecksrelation des Modells

Modellsubjekt einerseits und das Original mit dem zugehörigen Modell andererseits gehören zwei verschiedenen hierarchischen Ebenen an. Das Modellsubjekt schafft sich das Modell unter einer ganz bestimmten Zielstellung. Modellbildung ist somit ein subjektiver und kreativer Prozess, der mit der räumlichen und zeitlichen Aus- bzw. Abgrenzung des zu untersuchenden Systems beginnt. Diese Ausgrenzung fixiert (begründet) das zu untersuchende System(Original) und sein Umfeld. Ein entscheidendes Kriterium für diese Ausgrenzung sollte es sein, dass die Verkopplungen der Elemente des zu untersuchenden Systems viel enger und bedeutender sind, als die Bindungen, die zwischen dem ausgegrenzten System und seinem Umfeld existieren.

Die Funktion des Modellssubjektes zerfällt bei komplexen Originalen zunehmend in zwei Teile. Der eine Teil erfasst die Funktion des Problem- und Entscheidungsträgers, der mit dem fixierten Ziel im Auge mittels des Modells Aufgaben lösen und Entscheidungen treffen möchte. Der andere Teil erfasst die Funktion des Modellierers und des Modellbetreibers, die im Auftrag des Problem- bzw. Entscheidungsträgers tätig werden. Diese innere Teilung des Modellssubjekts birgt stets Gefahren, zumal sich die Modellierer und Modellbetreiber häufig ihrer Assistenzfunktion unzureichend bewusst sind und das eigentliche Ziel und das Entscheidungsfeld des Entscheidungsträgers nur ungenügend übersehen.

Immer wieder neigt der unerfahrene Modellierer auch dazu, das Original durch das Modell so zutreffend wie möglich widerspiegeln zu wollen und nicht danach, nur das für die Entscheidungsfindung Notwendige bzw. Wesentliche zu reflektieren. Modelle sollten aber stets leicht überschaubar, einfach handhabbar, sicher verifizierbar und zuverlässig sein. Als Werkzeug des Modellssubjektes sollten sie dem Prinzip der „Angemessenheit der Mittel“ genügen. Zu komplizierte Werkzeuge bergen das Risiko der Fehlbedienung und damit der Falschaussage.

A2.3.2 Klassifikation mathematischer Modelle

A2.3.2.1 Grundlagen

Das aus seinem Umfeld ausgegrenzte und der Untersuchung zu unterziehende System wurde in **Abb. A2-5** durch das Block- bzw. Systemsymbol (Rechteck- oder Blockrahmen) gekennzeichnet. Quantifizierbare äußere Einwirkungen auf dieses System, die seinen **Zustand** (charakterisiert durch seine Zustandsvariablen $Z(t,x_i)$) zu ändern vermögen, wurden in diesem Bild als **Input** $p(t)$, nicht quantifizierbare und daher bei der Untersuchung nicht berücksichtbare äußere Einwirkungen dagegen als **Störgrößen** bezeichnet. Die Inputs erfassen somit alle Wirkungen des Umfeldes auf das abgegrenzte System, so z. B. alle Wasser- und Stoffzuflüsse und alle Wasser- und Stoffabflüsse. Sie werden im mathematischen Modell als **Randbedingungen** formuliert. Mit dem Begriff **Output** $q(t)$ wurden in **Abb. A2-5** letztendlich die Auswirkungen, die von den Inputs verursacht werden, gekennzeichnet. Der Output ist daher stets eine ausgewählte Zustandsgröße des betrachteten Systems oder wird von solch einer bewirkt. Er darf aber nicht mit einem Wasser- oder Stoffabfluss verwechselt werden, der ein Input ist (so ist z.B. die Fördermenge beim Pumpversuch kein Output sondern ein Input).

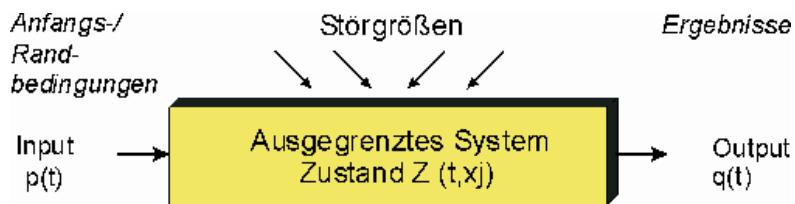


Abb. A2-5: Schematische Darstellung eines zu untersuchenden dynamischen Systems

Das mathematische Modell des ausgegrenzten Systems wird als Systemmodell **SYM** bezeichnet. Es untergliedert sich in ein Strukturmodell **SM** und ein Parametermodell **PM** zur Quantifizierung der Materialkennwerte des Strukturmodells. Auch für die Widerspiegelung der Randbedingungen (Inputs) gilt es häufig, Modelle (**RBM**) zu formulieren. Mathematische Modelle **MM** lassen sich somit in folgende mathematische Teilmodelle unterteilen (**Abb. A2-6**):

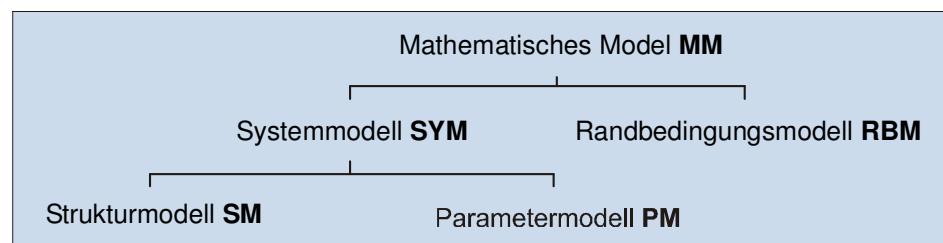


Abb. A2-6: Unterteilung mathematischer Modelle dynamischer Systeme

Mathematische **SYM** dienen somit der Berechnung bzw. der Simulation der im betrachteten System ablaufenden dynamischen Prozesse, d. h. der modelltechnischen Ermittlung des zeitlichen Verlaufs des Systemzustandes $Z = Z(t, x_i)$ und damit auch der Outputs, die von den vorgegebenen Randbedingungen RBM (Inputs) und dem Anfangszustand $Z(0, x_i)$ bewirkt werden.

A2.3.2.2 Mathematische Strukturmodelle SM

Elemente mathematischer **SM** eines SYM sind mathematische Operatoren, wie z. B. grad, div, d, ∂ , ∇ , ∇^2 . Grundsätzlich lassen sich zwei wichtige Klassen von SM unterscheiden:

1. Block-Strukturmodelle und
2. systembeschreibende (=konzeptionelle) Strukturmodelle.

Block-SM unterteilt man weiter in deterministische und stochastische Block-SM. Bei ersteren ist das Modellergebnis (= Modelloutput) eine deterministische Funktion der Modellinputs. Beispiel hierfür ist die von einem Förderbrunnen bewirkte Grundwasserabsenkung gem. folgender Gleichung:

$$s(r,t) = \frac{Q}{4\pi T} \ln \frac{2,25tT}{Sr^2} \quad \text{Gl. A2-1}$$

- Q ... Entnahmerate (Input)
- s ... Absenkung (Output) zur Zeit t im Radius/Abstand r vom Brunnen
- S ... Speicherkoefizient
- T ... Transmissivität

Systembeschreibende SM basieren auf physikalischen, chemischen und/oder biologischen Grundgesetzen. Sie formulieren vor allem Axiome, wie die der Erhaltung des Impulses, der Masse und der Energie und reflektieren konsitative Materialgesetze. Die Formalisierung dieser Gesetze mittels mathematischer Symbole führt zu einem System von Differenzialgleichungen, deren Unbekannte (= abhängige Variable) für die hier interessierenden Fälle das hydraulische Potenzial (Drücke oder Standrohrspiegelhöhen) oder Stoffkonzentrationen sind, und die es mit unterschiedlichen numerischen Verfahren zu lösen gilt (KNABNER 2005).

Als systembeschreibende Strukturmodelle mit konzentrierten Parametern werden solche mathematischen Modelle bezeichnet, deren Parameter orts- und zeitunabhängig sind. Variieren die Parameter örtlich und/oder zeitlich, spricht man von systembeschreibenden SM mit verteilten Parametern. Der Parameterbegriff subsummiert in diesem Kontext die unabhängigen (z. B. x, y, z, r oder t) und die abhängigen Variablen (z. B. h, p, c u. a.) nicht.

A2.3.2.3 Mathematische Parametermodelle PM

Parametermodelle PM weisen den Materialkennwerten des mathematischen Strukturmodells SM Werte zu und quantifizieren so das SM. Das quantifizierte SM bildet dann das mathematische SYM. PM sind entweder deterministische oder stochastische Modelle. Als Beispiel für ein deterministisches Parametermodell sei die Durchlässigkeit k im mit Wasser teilgesättigten Boden $k(\theta_w)$:

$$k(\theta_w) = k(\theta_w = \phi) S^{1/2} \left[1 - (1 - S^{1/m})^m \right]^2 \quad \text{Gl. A2-2}$$

und als Beispiel für ein stochastisches Parametermodell die logarithmische Normalverteilungsfunktion des k -Wertes im Grundwasserbereich genannt:

$$\log k \approx N(\mu, \sigma) \quad \text{Gl. A2-3}$$

Im allgemeinen Fall setzt sich der Wert eines Parameters aus einem deterministischen Anteil Z_D (dem Erwartungswert, so z. B. dem Trendanteil) und einem zufälligen Anteil Z_R zusammen, der seinerseits aus einem korrelierten Anteil $Z_{R,K}$ und einem unkorrelierten Anteil $Z_{R,UK}$ zusammengesetzt sein kann. Derartig widergespiegelte Parameterfelder werden als stochastisch bezeichnet. Der korrelierte Anteil geht dabei aus der Autokorrelation (Korrelation mit Nachbarwerten) und/oder der Kreuzkorrelation (Korrelation mit anderen Werten) hervor. Der unkorrelierte Anteil wird gewöhnlich als normalverteilt mit $\mu = 0$ und einer Reststreuung $\sigma^2 = \sigma_R^2$ behaftet angenommen oder durch Merkmalstransformation dazu approximiert.

Statistisch werden Parameterfelder $Z(x, y, \dots)$ bezeichnet, wenn $Z_{R,K} = 0$ sowie $\mu = \text{const.}$ und $\sigma^2 = \text{const.}$ sind. Statistische PM sind somit Sonderfälle stochastischer PM. Parameterfelder werden letztlich als isotrop bezeichnet, wenn die Autokorrelationsfunktion nur vom Abstand der Betrachtungspunkte für den Parameter, nicht aber von der Richtung bzw. der Lage im Feld abhängt.

A2.3.2.4 Mathematische Anfangs- und Randbedingungsmodelle

Im mathematischen SM, das aus Differentialgleichungen gebildet wird, treten die abhängigen Variablen (d. h. die unbekannten Zustandsgrößen $Z(t, x_i)$) bei den Strömungs- und reaktiven Stofftransportmodellen im Untergrund als Ableitungen 1. oder 2. Ordnung auf. In den Strömungsmodellen sind dies gewöhnlich örtliche Ableitungen des hydraulischen Potenzials φ 2. Ordnung und eine zeitliche Ableitung des hydraulischen Potenzials φ 1. Ordnung, so z. B. in der Form

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\overline{k} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right) \text{ bzw. } \frac{\partial \varphi}{\partial t} . \quad \text{Gl. A2-4}$$

Derartige mathematische Strömungsmodelle bedürfen daher der Vorgabe der ϕ -Werte zur Zeit $t = 0$ (Anfangszustandsformulierung), um den Term $\partial\phi / \partial t$ an der Schnittstelle $t = 0$ mit seinem unbetrachteten Vorfeld (Vorgeschichte) zu quantifizieren (Ableitungen 1. Ordnung führen bei ihrer Integration zu einer Integrationskonstanten). Anfangsbedingungen werden oftmals auch dadurch bestimmt, dass man Berechnungen viel früher beginnt und die Berechnungsergebnisse (Zustandswerte), die sich dann für $t = 0$ ergeben, als Anfangswerte nutzt. Diese Vorgehensweise ist vorteilhaft, wenn die Anfangswerte zum Zeitpunkt $t = 0$ aus Messungen nur unzuverlässig abgeleitet werden können.

Der Term $\partial (\bar{k} \partial \phi / \partial x_i) / \partial x_i$ führt bei seiner Integration zu zwei Integrationskonstanten. Die Schnittgröße mit dem Umfeld ist somit sowohl von einem Randwert ϕ (Randbedingung 1. Art) und einem Randstrom $\bar{k} \partial \phi / \partial x_i$ (Randbedingung 2. Art) bzw. von ihrer Verknüpfung als Randbedingung 3. Art geprägt. In der Modellierungspraxis wird entweder das Potential ϕ auf der Schnittfläche als bekannte Größe vorgegeben und die Flussgröße zur Kontrolle berechnet und mit der gleichfalls bekannten Randgröße verglichen oder umgekehrt. Diese Prozedur dient zugleich der Prüfung der Zulässigkeit der Systemabgrenzung.

Für die reaktiven Stofftransportmodelle gilt Vergleichbares. Bei diesen Modellen treten typischerweise Ortsableitungen von Stoffkonzentrationen 1. und 2. Ordnung und Zeitableitungen 1. Ordnung auf, so z. B. in der Form

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(D \frac{\partial c}{\partial x_i} \right), \frac{\partial c}{\partial x_i} \text{ und } \frac{\partial c}{\partial t} .$$

GI. A2-5

Die Randbedingungen auf den örtlichen Schnittflächen bedürfen daher stets der Beachtung der c - und der $\partial c / \partial x_i$ -Randbedingungen (vgl. z. B. LUCKNER & SCHESTAKOW 1991, p. 165 - 168).

Oftmals reichen die verfügbaren Informationen nicht aus, um die inneren und äußeren Randbedingungen eindeutig vorzugeben. Es muss dann mit Annahmen gearbeitet werden, bei deren Auswahl sorgfältig darauf zu achten ist, dass die durch die Unschärfe der Randbedingungen bewirkten Modellfehler (bzw. unscharfen Untersuchungsergebnisse) die geforderte Hauptaussage der Modellierung und damit die zu treffenden Entscheidungen selbst nicht in Frage stellen. Es kann nicht nachdrücklich genug darauf hingewiesen werden, dass die Festlegung der Randbedingungen das Ergebnis der Modellierung maßgebend bestimmt.

A3 AS(1): Grundlagenermittlung und Standortcharakterisierung

Die Erarbeitung von Prognosemodellen ist immer an eine standortspezifische Situation und konkrete Fragestellungen, die mit Hilfe des Modells als Werkzeug beantwortet werden sollen, gebunden. Daher wird vor der Formulierung einer Aufgaben- und Zielstellung für die Erarbeitung von Prognosemodellen eine umfassende Grundlagenermittlung zur Standortcharakterisierung erforderlich. Hierbei müssen zu folgenden Punkten Informationen erfasst und bewertet werden:

- Identifikation der Standortsituation bezüglich
 - der Standort-Charakteristika (Nutzungen, Funktionen im Naturhaushalt, ...),
 - der Grundwasser-Strömungsverhältnisse (Daten zur Geologie, Hydrologie, Hydrogeologie, Untersuchungsprogramme, ...),
 - der Grundwasser-Beschaffenheitsverhältnisse (Daten zur Hydrochemie, Quellen und Senken etc., Untersuchungsprogramme, ...),
 - der Stoffquelle/n (Schadstoffinventar, Verteilung und Stoffmenge im Untergrund, Austragsverhalten etc.) und
 - der Schutzgüter im Umfeld des Schadens.
- Prognose der Entwicklung der Randbedingungen, wie z.B.
 - der Nutzungen, der geplanten Änderungen dieser Nutzungen etc. am Standort und in seinem Umfeld (z.B. Stilllegung einer Deponie, Sanierungs- und Baumaßnahmen, Änderung der Nutzung von Trinkwasserfassungen etc.) und
 - des Änderungen des Wasserhaushaltes (Niederschlag, Verdunstung, Abfluss, Wasserstand etc. z.B. auf Basis von ortskonkreten Bewertungen des Deutschen Wetterdienstes)

Letztlich gilt es zur Standortcharakterisierung in Bezug auf die sich ergebenden Fragestellungen zur Modellierung und Prognose der NA-Wirkungen auf die Entwicklung von Gefahren- und Schadensmerkmalen u.a. folgende Fragen zu klären:

- Welche Gefahren gehen auf welche Schutzgüter von den Primär-, und Sekundär-Stoffquelle aus?
- Welche schutzwärtigen Ziele bzw. Zielwerte können benannt werden bzw. welche Ziele / Zielwerte werden für bestimmte Schadensmerkmale erstrebzt?
- Welche Maßnahmen zur (bau-) technischen Minderung bzw. Beseitigung des Schadens und welche Möglichkeiten zur natürlichen bzw. stimulierten natürlichen Minderung bzw. Beseitigung der Schaden- und Gefahrensituation stehen zur Auswahl bzw. gilt es zu untersuchen?
- Wie können diese Maßnahmen und Ziele mit den Möglichkeiten der Modellierung erfasst und in Alternativen / Szenarien untersucht sowie deren Wirkungen prognostiziert werden?

A4 AS(2): Erarbeitung einer Aufgaben- und Zielstellung

Die Erarbeitung, Erörterung und Bestätigung einer abgestimmten Aufgaben- und Zielstellung für die Modellerarbeitung und Auswertung kann nur auf Basis einer entsprechenden Grundlagenermittlung erfolgen. Im Rahmen dieses Arbeitsschritts muss Klarheit darüber geschaffen werden, „warum, was mit welchen Anforderungen ...“ durch Modellsimulationen ermitteln werden soll. Dies sollte auch eine Diskussion beinhalten, inwiefern die Ergebnisse einer Modellierung bei der Beantwortung der (z.B. behördlichen) Fragestellungen zum Umgang mit der Schadens- und Gefahrensituation helfen können.

Erfolgt eine solche Erörterung nicht, können nach Abschluss der Modellierungsarbeiten erhebliche Differenzen zwischen den (vorab ggf. nicht formulierten) Erwartungen und den (vorhandenen) Möglichkeiten des Modells liegen. In der Praxis führt dies oft dazu, dass die Bearbeitung nochmals mit geänderter Ziel- und Aufgabenstellung erfolgen muss.

Insgesamt muss in der Aufgaben- und Zielstellung erkenntlich werden, an welchen konkreten Orts- und Zeitpunkten welche Modellaussagen/-ergebnisse erbracht werden sollen. Die Erarbeitung der Aufgabenstellung erfolgt in der Regel schrittweise wie folgt:

- In einem ersten Schritt muss der Auftraggeber die Aufgabenstellung ziel- und entscheidungsorientiert ausrichten und entwerfen. (Voraussetzung ist die Erforderlichkeit der Modellbearbeitung)
- In einem zweiten Schritt gilt es nun mit einem kompetenten "Modellierer" (Auftragnehmer, z.B. Planungsbüro, Forschungsinstitute etc.) zu klären, inwieweit diese Ziele realistisch und erfüllbar sind (modelltechnische Umsetzung der relevanten Prozesse und deren Verknüpfungen).
- In einem dritten Schritt gilt es die aus diesem Disput hervorgehende abgestimmte Aufgaben- und Zielstellung letztlich auch mit den zuständigen Fach- und Vollzugsbehörden abzustimmen und im Rahmen einer Erörterung protokollarisch verbindlich zu bestätigen.

Folgende Fragen sind bei dieser Bearbeitung zu beantworten:

- Warum wird die Erarbeitung eines Modells erforderlich (Veranlassung)?
- Was soll modelliert und prognostiziert werden (Schadensmerkmale etc.)?
- Welche Anforderungen werden an das zu erarbeitende Berechnungsmodell gestellt?
 - Welche Aussagen werden erwartet?
 - Welche Genauigkeit und Aussagesicherheit wird erwartet?
 - Welche Entscheidungen sollen abgeleitet werden?
 - Werden Szenarien- bzw. Varianten- Berechnungen gefordert?
 - Ist die Weiterbearbeitung des Modells z.B. beim Auftraggeber geplant?
- Wer soll die Modellerarbeitung und Auswertung durchführen (Behörde, Auftragnehmer)?

- Welche Informationen und Daten liegen vor?
 - Sind vorliegende Informationen und Daten als Basis zur Beantwortung der Fragestellung geeignet?
 - Mit welchem Aufwand können weitere Daten erhoben werden?
 - Welche Daten bzw. Dateien sollen in welchen Formaten am Ende der Bearbeitung übergeben werden?
- Welche (geeigneten) Modellwerkzeuge (Software ...) stehen zur Verfügung?
- Welcher Aufwand kann bzw. muss für die Modellerarbeitung und Auswertung geplant werden?

A5 AS(3): Erstellung des hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells - HGSM

A5.1 Übersicht, Grundlagen, Begriffe

Das hydrogeologisch-geochemische Strukturmodell (HGSM) bildet die Basis für das Grundwasserströmungs- und (reaktive) Stofftransportmodell mit dem die Wirkungen der natürlichen Rückhalte- und Abbau-Prozesse im Modellraum bilanziert werden können. Hydrogeologisch-geochemische Strukturmodelle basieren auf geologischen Strukturmodellen (GSM), wobei den geologischen Raumelementen dieser Modelle repräsentative geohydraulische und geochemische Transfer- und Speichereigenschaften zugewiesen werden. Diese werden z.B. durch die geohydraulischen Modellparameter wie Porosität, Porenanteil, Kompressibilität, Speicherkoeficient, Sättigung und hydraulische Durchlässigkeit beschrieben. **Abb. A5-1** zeigt ein Ablaufschema zum Aufbau eines hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells.

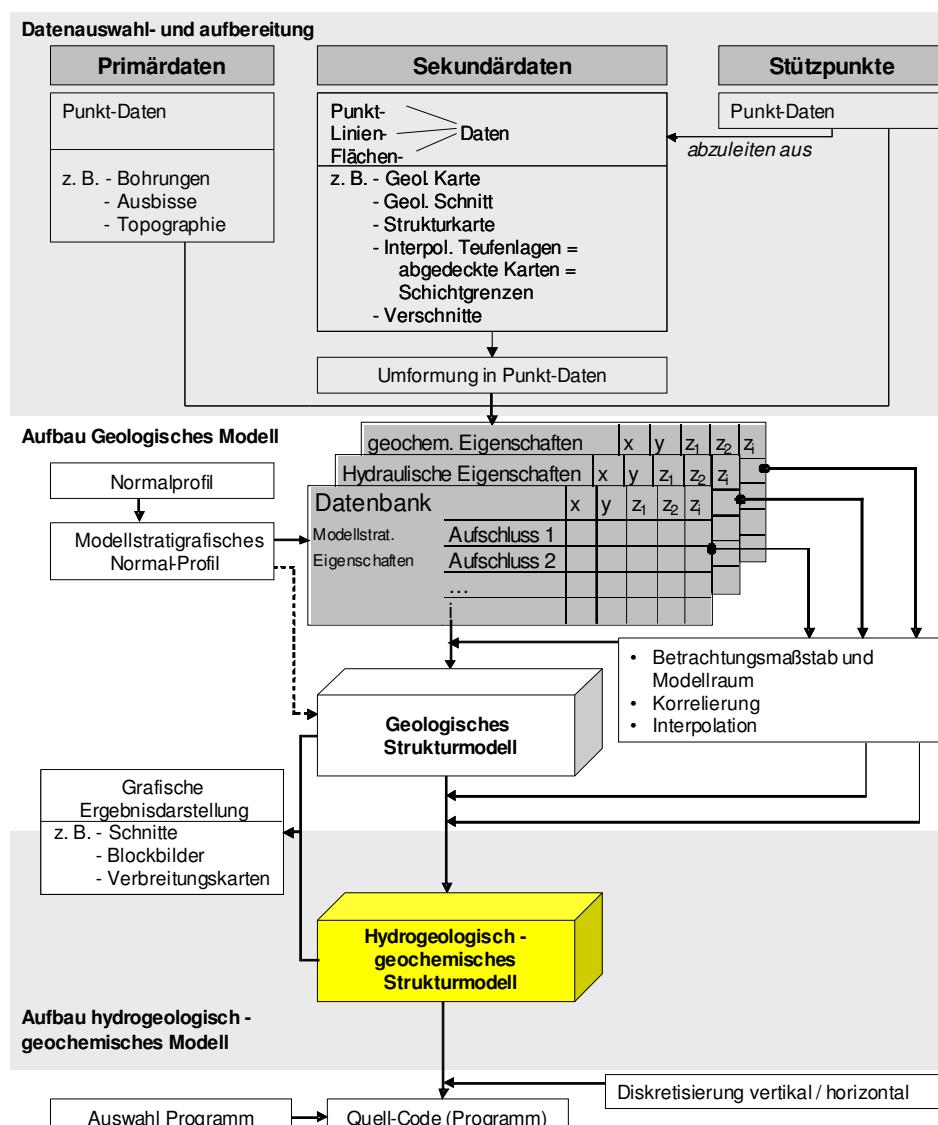


Abb. A5-1: Ablaufschema zur Erstellung eines hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells

In **Abb. A5-1** wird deutlich, dass zunächst eine Datenbank aufgebaut wird, in der die verfügbaren Primär- und Sekundärdaten aus Bohrungen, geologischen Karten etc. als Punktdaten erfasst werden. Hierauf aufbauend kann das geologische Strukturmodell (GSM) und das hydrogeologisch / geochemisches Strukturmodell (HGSM) erstellt werden.

Abb. A5-2 veranschaulicht hierzu beispielhaft die Beziehung zwischen dem geologischen Strukturmodell, dem hydrogeologischen Strukturmodell und dem finitisierten Berechnungsmodell.

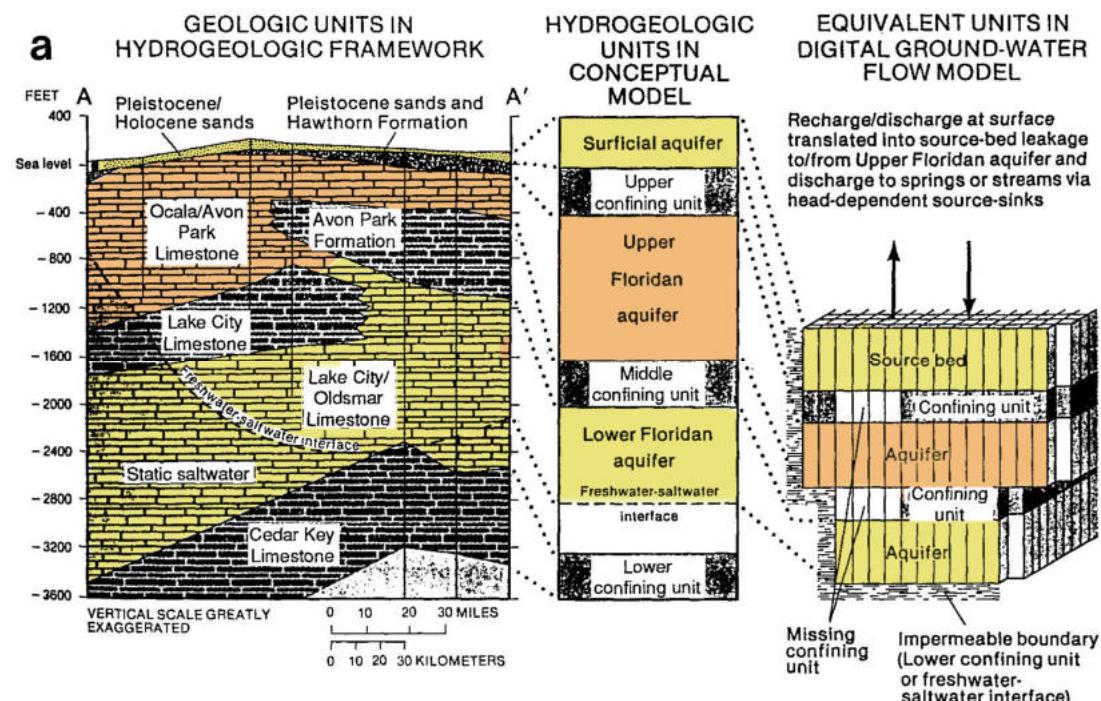


Abb. A5-2: Beziehung zwischen geologischem Strukturmodell, hydrogeologischem Strukturmodell und finitisiertem Modell der numerischen Grundwasserströmungsmodellierung (aus: ANDERSON & WOESSNER, 1991)

Für die Bearbeitung dieses Themenkomplexes werden folgende Begriffe bestimmt:

- Geologisches Strukturmodell (GSM):
 - abstrahierte Abbildung geologischer Elemente (Körper, Flächen oder Linien) und ihrer Lage zueinander in einem geologischen Raum, unabhängig von ihren hydrogeologischen (hydraulischen) und hydrochemischen Eigenschaften
- Hydrogeologisch-geochemisches Strukturmodell (HGSM):
 - Das hydrogeologische (Struktur-)Modell ist gem. NEUß & DÖRHÖFER (2000) die konzeptionelle Visualisierung der hydrogeologischen Verhältnisse. Es enthält abstrahierte Darstellungen zur geologischen Struktur des Untergrundes und seiner hydraulischen Eigenschaften sowie zur chemischen Beschaffenheit des Grundwassers und der durchflossenen Gesteine.

- Das hydrogeologische Modell ist eine subjektive Idealisierung und Vereinfachung der realen Bedingungen durch den die Untersuchung Führenden. Es ist die Basis systembeschreibender (=konzeptioneller) Prozessmodelle und muss daher alle wesentlichen Informationen zur Bildung dieser Modelle enthalten. Das hydrogeologisch-geochemisches Strukturmodell (HGSM) enthält abstrahierte Darstellungen zur geologischen Struktur des Untergrundes, seiner hydraulischen Eigenschaften sowie zur chemischen Beschaffenheit des Grundwassers und des Grundwasserleiters.
- Das HGSM ist somit die Basis systembeschreibender Prozessmodelle und muss daher alle wesentlichen Systeminformationen enthalten.
- Modellstratigrafische Einheit (MSE):
 - geologischer Körper der im Rahmen der Modell-Fragestellung mit einheitlichen hydraulischen Eigenschaften charakterisiert werden kann, aber nicht muss
 - Eine MSE kann auch aus mehreren stratigrafischen Einheiten bestehen, die dem Normalprofil des Untersuchungsraumes entstammen, kann jedoch auch einen Teil einer stratigrafischen Einheit repräsentieren, wenn eine entsprechende Auflösung (z.B. genaue Positionierung) erforderlich ist.
- Modellstratigrafische Schichtgrenze:
 - Fläche, die eine MSE von der angrenzenden MSE trennt.
 - Diese kann entsprechend der Definition einer MSE auch innerhalb einer stratigrafischen Einheit liegen.
- Normalprofil:
 - idealisierte, vollständige Abfolge aller im geologischen Modell vertretenen stratigrafischen Einheiten
- Modellstratigrafisches Normalprofil:
 - vollständige Abfolge aller im hydrogeologischen Modell vertretenen MSE
- Primär- und Sekundärdaten:
 - Primärdaten sind geologische und hydrogeologische Daten, die durch eine direkte Ansprache eines geologischen Aufschlusses (Bohrungsaufnahme, Kartierung etc.) bzw. durch hydrogeologische Felduntersuchungen entstehen (Pumpversuche, Schluckversuche, Durchflussmessungen etc.).
 - Sekundärdaten sind geologische und hydrogeologische Daten, die in vorangegangenen Untersuchungen durch Interpretation eines Bearbeiters aus Primärdaten abgeleitet wurden (vorhandene geologische Schnitte, Hydroisohypsenpläne, Parameterkarten etc.).
- Geohydraulisch-geochemische Struktureinheit (HGSE):
 - Körper im geologischen Raum, der auf Grund seiner hydraulischen und/oder geochemischen Eigenschaft eine Einheit bildet. Dieser kann einer MSE zugeordnet sein aber auch eine von der MSE unabhängige räumliche Verbreitung besitzen.
- Modellelement:
 - Raumelement eines hydrogeologischen Strukturmodells, das durch Finitisierung gebildet wurde und dem einheitlich hydraulische und geochemische Eigenschaften zugewiesen werden.

A5.2 Aufbau eines geologischen Strukturmodells - GSM

A5.2.1 Übersicht

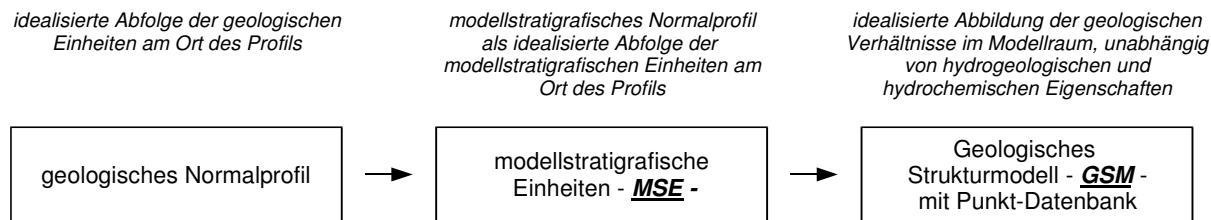
Ziel der Erstellung eines geologischen Strukturmodells (GSM) ist, neben der idealisierten Abbildung der geologischen Verhältnisse im Modellraum, der Aufbau einer **Datenbank** mit Punktdaten der Geologie für den Modellraum, deren Daten von

- quantifizierten Transfer- und Speichereigenschaften der die Struktur bildenden geologischen Elemente (Parametrisierungen) und von
- den für die weitere Modellierung der Grundwasserströmung ins Auge gefassten prozessbeschreibenden mathematischen und / oder numerischen Ansätzen

unabhängig sind.

Somit werden die geologischen Daten von den späteren Elementeigenschaften des Strömungsmodells getrennt gehalten. Die geologischen Daten sind per sé unabhängig von den mathematischen und oder numerischen Ansätzen des Strömungsmodells. Die späteren Elementeigenschaften wie z.B. hydrogeologische Parameter sind hingegen von diesen Ansätzen abhängig. Das GSM bietet die Möglichkeit, den Modellraum für das Strömungsmodell sowie auch die Modellfinitisierung je nach Aufgabenstellung zu einem späteren Zeitpunkt frei zu wählen und erforderlichenfalls mit relativ geringem Aufwand zu ändern.

Dem GSM liegt ein modellstratigrafisches Normalprofil zugrunde, das auf Basis des für den Untersuchungsraum geltenden Normalprofils erstellt wird. Es überführt die vorhandenen geologischen Einheiten in die im GSM zu repräsentierenden **modellstratigrafischen Einheiten (MSE)**. Eine MSE ist ein geologischer Körper der im Rahmen der Modellbearbeitung mit einheitlichen hydraulischen Eigenschaften charakterisiert werden kann, aber nicht muss. Eine MSE kann auch aus mehreren stratigrafischen Einheiten bestehen, die dem Normalprofil (idealisierte, vollständige Abfolge aller im geologischen Modell vertretenen stratigrafischen Einheiten) des Untersuchungsraumes entstammen, sie kann jedoch auch einen Teil einer stratigrafischen Einheit repräsentieren, wenn eine entsprechende Auflösung (z. B. genaue Positionierung) erforderlich ist. Das **modellstratigrafische Normalprofil** ist die vollständige Abfolge aller im hydrogeologischen Modell vertretenen MSE.



A5.2.2 Datengrundlage

A5.2.2.1 Übersicht

Dem GSM liegt ein ***modellstratigrafisches Normalprofil*** zugrunde, welches auf Basis des für den Untersuchungsraum geltenden ***Normalprofils*** (z. B. **Abb. A5-3**) erstellt wird. Es überführt die vorhandenen geologischen Einheiten in die im GSM zu repräsentierenden ***modellstratigrafischen Einheiten***. Die Daten für das GSM müssen als Punkt-Daten in eine **Datenbank** überführt werden. Diese setzen sich zusammen aus

1. diskreten Punkt-Daten,
2. Linienelementen (definiert durch Punkt-Daten mit einer bestimmten Abfolge, die den ***kontinuierlichen*** (stetigen) linienförmigen Verlauf des Elementes im Raum mehr oder weniger fein abtasten oder definiert als Vektor mit Betrag und Richtung) und
3. Flächen (definiert durch Punkt-Daten, die einen ***kontinuierlichen*** (stetigen) Verlauf der Fläche im Raum mehr oder weniger fein beschreiben).

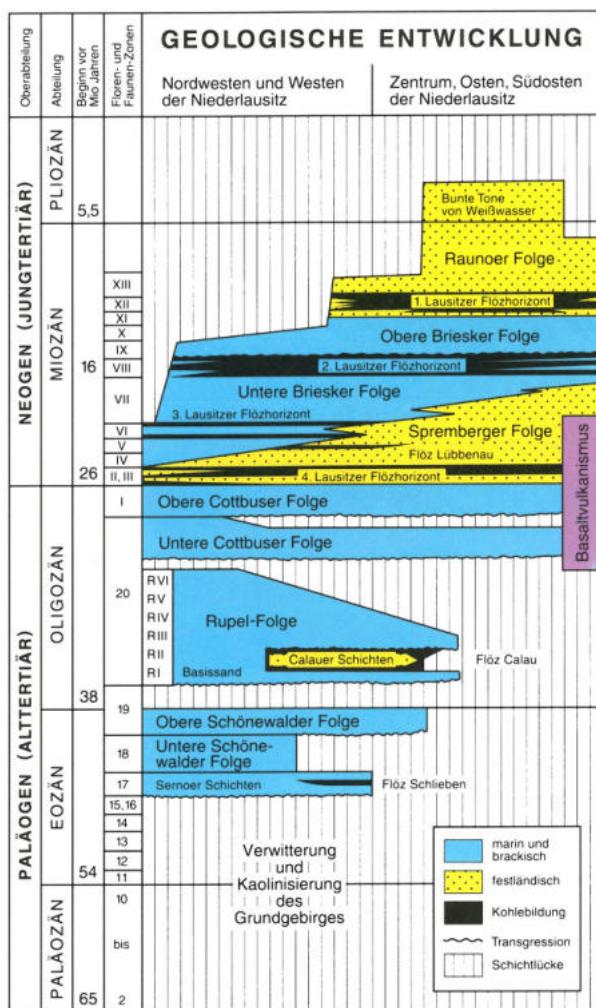


Abb. A5-3: Normalprofil des Tertiärs in der Niederlausitz gem. NOWEL et al. 1995

A5.2.2.2 Primär- und Sekundärdaten

Es wird die Unterscheidung zwischen **Primärdaten** und **Sekundärdaten** empfohlen, da sich letztere von ersteren durch einen höheren Grad an Subjektivität (abhängig von der Methode der Datengewinnung, der aktuellen dem GSM zugrunde liegenden Modellvorstellung und dem Bearbeiter) unterscheiden.

Primärdaten sind z.B.:

1. Bohrstäbchen (**Punkt-Daten**), Teufenlagen von Schichtgrenzen,
2. Ausbisse von Körpern und Horizonten an der Erdoberfläche, Störungen (**Punkt-Daten**, **Linienelemente**, **Flächen**) und
3. Topographien (**Flächen**).

Die Überführung der Primärdaten in das GSM erfolgt in Form diskreter Punkt-Werte. Die mögliche Genauigkeit für die Übertragung der Linienelemente und Flächen hängt nur von der Finitisierung der Erfassung der Daten im Gelände ab.

Den **Sekundärdaten** ist gemeinsam, dass aus bereits aufbereiteten (interpolierten), dem Bearbeiter unbekannten Primärdaten, die nun als Linienelemente oder Flächen vorliegen, wieder Punkt-Werte zurück gewonnen werden müssen, die dann in die Datenbank aufgenommen und in das GSM überführt werden. Dies erfordert meist das punktuelle Abtasten der Werte aus den Linien- und Flächenelementen.

Beispiele:

1. Geologische Schnitte: Bereits erfolgte Interpolationen zwischen primären **Punkt-Daten** aus Bohrungen, der angeschnittenen Geländeoberfläche (primäres **Linienelement**) und strukturgeologischer Informationen wie Verwerfungen (primäres Linienelement). Es liegen damit sekundäre Linienelemente vor, die wiederum in sekundäre Punkt-Daten überführt werden müssen.
2. Geologische Karten: Verschnitt der Schichtgrenzen (sekundäre **Fläche**) mit der Topographie (primäre Fläche). Es liegen damit sekundäre **Linienelemente** vor, die wiederum in sekundäre **Punkt-Daten** überführt werden müssen. Geologische Karten liegen für Deutschland im Maßstab 1 : 200 000 vor, in vielen der Bundesländer - so beispielsweise im Freistaat Sachsen - werden sie heute computergestützt als dynamische GIS-Karten (Visualisierung des aktuellen Datenbestandes) im Maßstab 1 : 25 000 erstellt und gepflegt. **Abb. A5-4** zeigt ein Beispiel aus dem BMBF-Projekt „Flusseinzugsgebietsmanagement Unstrut“.
3. Geologische Strukturkarten: Abgebildet sind Linienelemente, welche den Verschnitt von Verwerfungen, Faltenachsenebenen etc. (sekundäre **Fläche**) mit der Topographie

(primäre Fläche) darstellen. Aus diesen entstehen mit der Information des Einfallswinkels und des Azimuts sekundäre Flächen im Raum, die es wiederum in sekundäre **Punkt-Daten** zu überführen gilt.

4. Interpolierte Teufenlagen: Schichtgrenzen werden aus primären **Punkt-Daten** interpoliert. Es entstehen sekundäre **Flächen**, die wiederum in sekundäre Punkt-Daten überführt werden müssen.
5. Verschnitte interpolierter Horizonte (sekundäre **Flächen**): (Es entstehen sekundäre **Linienelemente** z. B. Verbreitungsgrenzen, die wiederum in sekundäre **Punkt-Daten** überführt werden müssen).
6. Mächtigkeitskarten (Differenzbildung von Δz diskreter **Punkt-Daten** für jeweils gleiche xy-Werte).
7. Grafische Darstellungen: dienen nur der Visualisierung: Blockbilder, Normalprofile, Schemaschnitte etc.

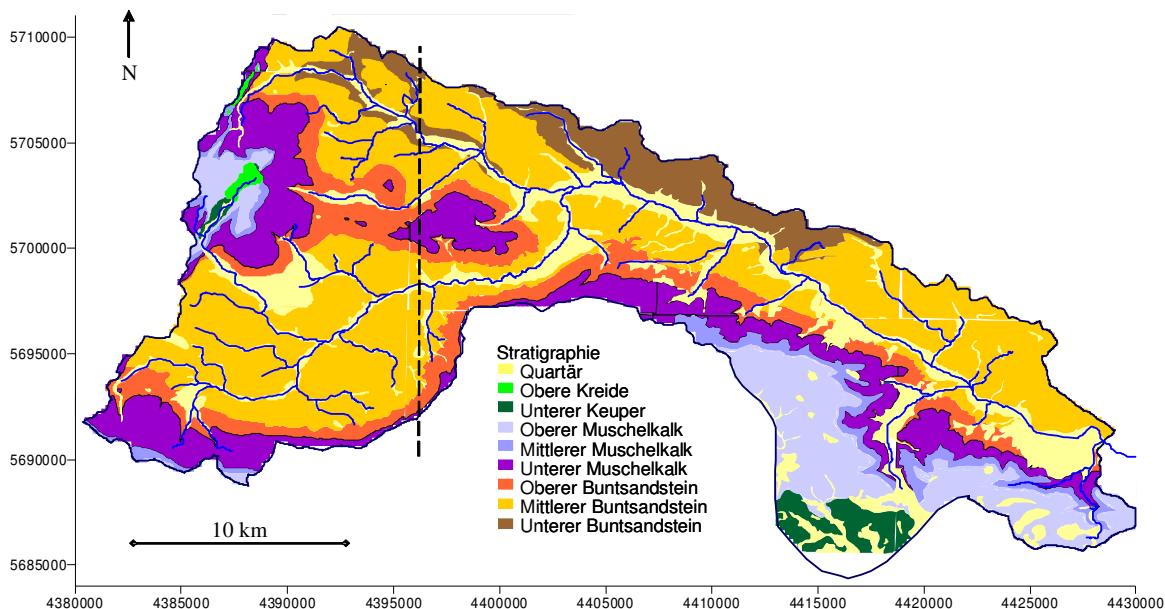


Abb. A5-4: Geologische Karte als Grundlage zum Aufbau des Geologischen Strukturmodells
(mit Schnittlinie gemäß Abb. A5-6; nördlicher Buntsandsteinausstrich des Thüringer Beckens, BMBF-Projekt „Flusseinzugsgebietsmanagement Unstrut“)

A5.2.2.3 Hilfsdaten (Stützpunkte)

Diskontinuitäten des geologischen Raumes (Diskordanzen; Verwerfungen, auskeilende stratigrafische Einheiten) erfordern zur korrekten Abbildung die Einführung von **Stützpunkten**, da Interpolationsmethoden den Charakter von Diskontinuitäten meist nur ungenügend abzubilden vermögen. Beispielsweise kann der Verlauf einer Verbreitungsgrenze einer modellstratigrafischen Einheit (auskeilen) konstruiert werden, indem die beiden die MSE begrenzenden sekundären **Flächen** auf Basis der vorhandenen primären **Punkt-**

Daten bis zu ihrer Schnittlinie (sekundäres **Linienelement**) interpoliert werden oder mit einer dritten Fläche (Störung; Diskordanz) verschnitten werden. Es entsteht ein sekundäres **Linienelement** das wiederum in sekundäre **Punkt-Daten** überführt werden muss.

A5.2.3 Methodik des Modellaufbaus

A5.2.3.1 Datenbank

Die **Lokalisierung der Punkt-, Linien- und Flächendaten** innerhalb des Modellgebietes ist ein erster Schritt des Modellaufbaus. Die Zusammenstellung und Vorhaltung dieser Daten erfolgt in einer **Datenbank**, in der alle primären und sekundären Daten zusammengestellt sind. Diese dienen der Ausgrenzung der modellstratigrafischen Einheiten (MSE).

Inhalt dieser Datenbank können sowohl die primären Daten, sekundäre Daten, die durch Digitalisieren auf das Informationsniveau der Primärdaten angeglichen wurden, als auch Hilfsdaten sein. Es empfiehlt sich, die Daten entsprechend ihrer Herkunft und Aussagekraft zu indizieren.

Als nächster Schritt folgt die **Übertragung der geologischen Informationen** in den geologischen Raum. Dazu dienen die Arbeitsschritte "Korrelieren" und "Interpolieren".

Mit der Korrelierung werden gleiche stratigrafische Einheiten verschiedener Punktdatenquellen miteinander verbunden. Die Interpolation dient der räumlichen Zuordnung von z-Koordinaten der stratigrafischen Einheiten zwischen den Aufschlusspunkten. Die Interpolation ist der wichtigste Schritt, der die Summe von Punktinformationen in ein Modellraumfüllender Strukturen überführt.

A5.2.3.2 Modellraum

Die **Wahl des Modellraumes** ergibt sich in der Regel aus der Aufgabenstellung. Die Wahl der Größe des Modellraumes wird gem. NEUß & DÖRHÖFER (2000) von der Aufgabenstellung bestimmt und soll folgenden Kriterien genügen:

1. Der zu betrachtende Modellraum muss vollständig erfasst (d.h. durch Daten belegt) werden.
2. Der Modellraum (das Untersuchungsgebiet) ist so zu bemessen, dass er deutlich größer als das Berechnungsgebiet und auch größer als das Aussagegebiet ist.
3. Eine Beeinflussung der gewählten Modellränder ist auszuschließen oder zu minimieren.

A5.2.3.3 Werkzeuge

Das **Korrelieren** ist ein Prozess, der auf dem geologischen Wissen des Bearbeiters beruht. Wichtigstes Hilfsmittel zum Korrelieren ist das geologische Normalprofil des Gebietes. Zwar gibt es grafische Werkzeuge, die es erleichtern, Korrelierungen geologischer Informationen vorzunehmen, die sachgerechte gegenseitige Zuordnung geologischer Punktinformationen wird aber immer ein manueller Prozess bleiben müssen, da geologische („weiche“) Informationen für ein automatisiertes Korrelieren nur unzureichend algorithmierbar sind.

Demgegenüber stehen für das **Interpolieren** Werkzeuge zur Verfügung, die eine kontinuierliche räumliche Zuweisung der z-Koordinaten ermöglichen. Die Wahl des Interpolationsverfahrens ist dabei abhängig von der Verfügbarkeit der Primärdaten und der Aufgabenstellung. Das automatisierte Interpolieren kann jedoch immer nur ein erster Schritt zum geologischen Raummodell sein. Höhen von Schichtgrenzen und Mächtigkeiten von Schichten stellen auf Grund ihrer Genese im Sinne der Systemdefinitionen extensive Zustandsgrößen des geologischen Körpers dar. Dies und die unterschiedliche Qualität und Verfügbarkeit der z-bezogenen Informationen, wie Teufe oder Mächtigkeit (z. B. durch unterschiedliche Tiefe oder unterschiedlich fein stratifizierte Bohrungen), erfordert es, durch manuelle Korrekturen das geologische Modell zu dem zu führen, das sich „im Kopf des bearbeitenden Hydrogeologen herausgebildet“ hat.

Programmtools, wie beispielsweise GMS 6.0 (Groundwater Modelling System), GoCAD, GIS-3D u. a., dienen heute dazu, aus den in der Datenbank abgelegten Primär-, Sekundär und Stützdaten räumliche Darstellungen der geologischen Strukturmodelle zu erstellen. Diese Programme ermöglichen auch die Abbildung von auskeilenden Schichten, Verwerfungen, Störungen und Diskontinuitäten. Die Programmtools befreien den Bearbeiter jedoch nicht von den oben beschriebenen Bearbeitungs-Zwischenschritten, sie sollen in erster Linie der grafischen Darstellung der Bearbeitungsschritte und des Bearbeitungsergebnisses dienen (vgl. **Abb. A5-5**).

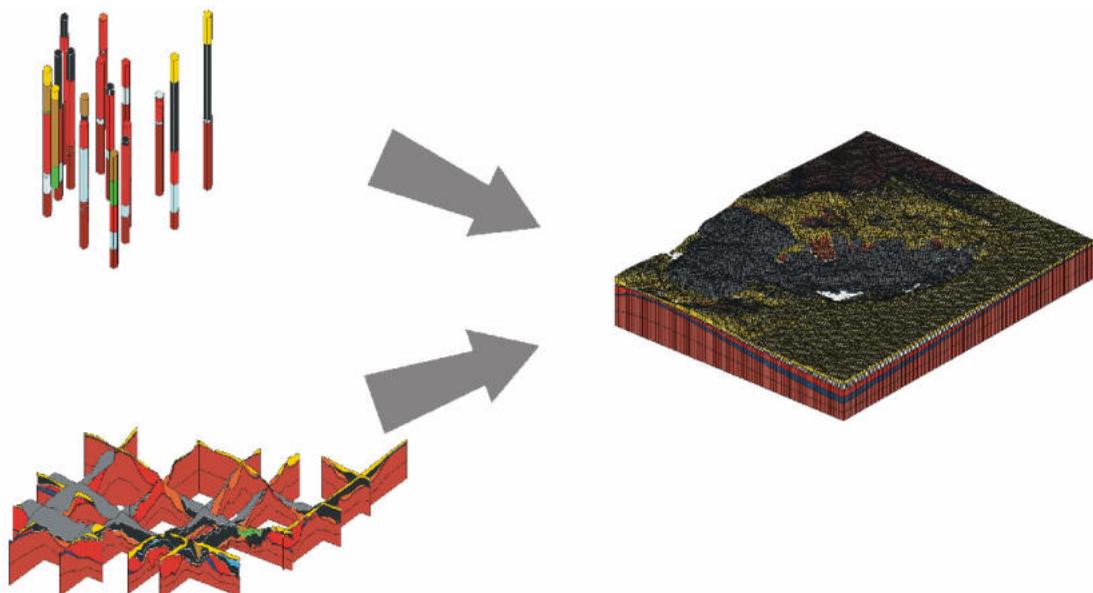


Abb. A5-5: Darstellung verschiedener Schritte der Datenaufbereitung mit GMS (Groundwater Modelling System)

A5.2.3.4 Ergebnisdarstellung

Um dem prinzipiell subjektiven Charakter eines Geologischen Strukturmodells (GSM) gerecht zu werden, ist die grafische Darstellung der räumlichen Zusammenhänge von großer Bedeutung. Die grafische Ausweisung primärer Daten, sekundärer Daten sowie von Hilfsdaten wird empfohlen. Die Veranschaulichung räumlicher geologischer Strukturen erfolgt insbesondere mit Hilfe geologischer Schnitt-, Schnittkreuz- oder Blockmodelle. Auch dient die Darstellung einzelner Schichten eines Blockmodells oder die Folge von Vertikalschnitten durch solch ein Modell der besseren Veranschaulichung.

2-dimensionale Abbildungen:

1. Geologische Karten
2. Verbreitungskarten einer stratigrafischen / lithofaziellen Einheit
3. Mächtigkeitskarten (Isopachenkarten) einer stratigrafischen / lithofaziellen Einheit
4. Geologische Schnitte (s. z. B. **Abb. A5-6**)

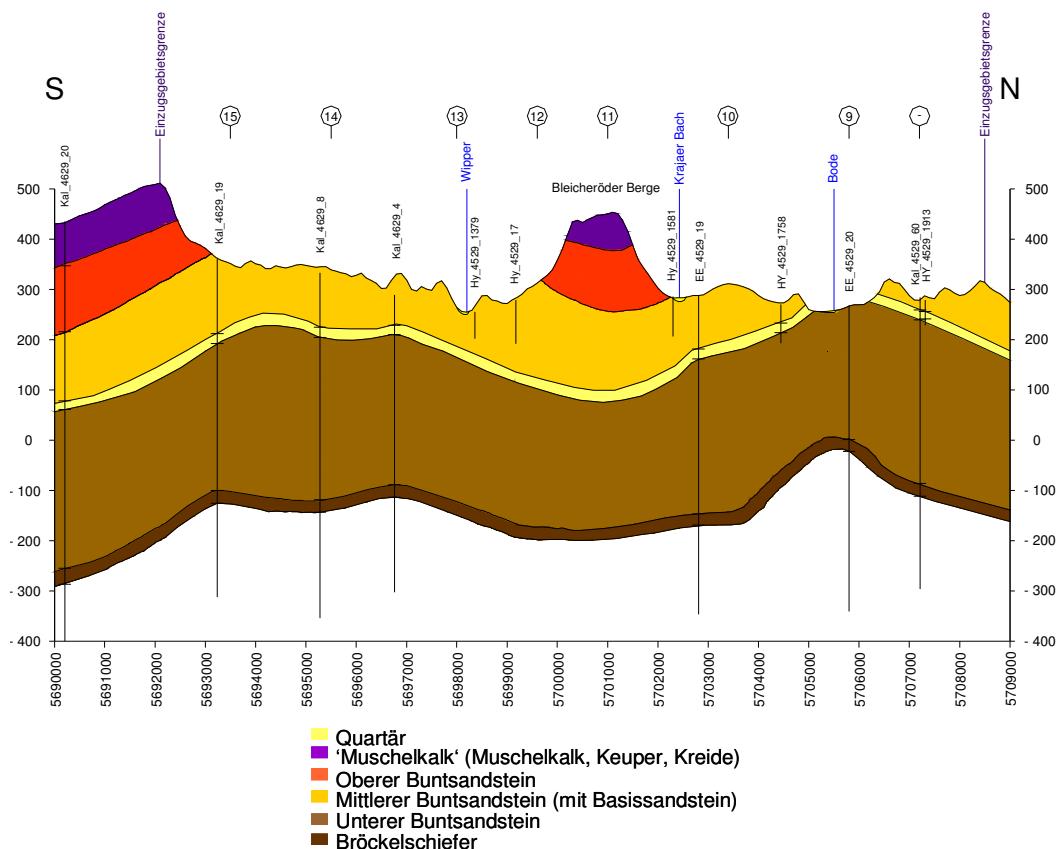


Abb. A5-6: Geologischer Profilschnitt längs der in Abb. A5-4 ausgewiesenen Schnittspur

3-dimensionale Abbildungen:

1. Blockbilder geologischer Schnitte (s. z. B. **Abb. A5-7**)
2. Blockbilder stratigrafischer / lithofazieller Schichtgrenzen

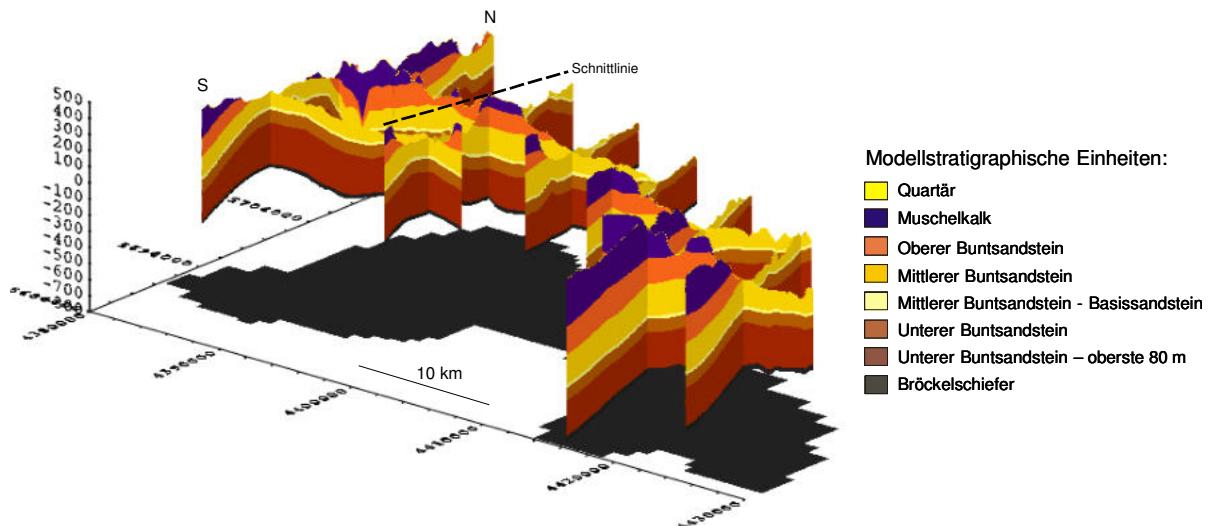
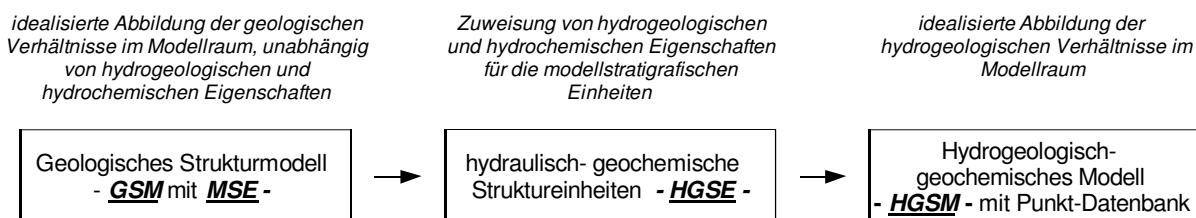


Abb. A5-7: Geologisches Profilschnittkreuz (nördlicher Buntsandsteinausstrich des Thüringer Beckens, BMBF-Projekt „Flusseinzugsgebietsmanagement Unstrut“)

A5.3 Aufbau des hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells - HGSM

A5.3.1 Übersicht

Analog zum Vorgehen für den Aufbau des geologischen Strukturmodells (GSM) wird empfohlen, die Zuweisung hydraulischer und geochemischer Eigenschaften für die modellstratigrafischen Einheiten unabhängig von einer späteren mathematischen Weiterverarbeitung der Daten zu organisieren. Dazu sollte der Modellraum analog der modellstratigrafischen Einheiten (MSE) in geohydraulisch-geochemische Struktureinheiten (HGSE) unterteilt werden, die durch einheitliche hydraulische und stoffliche Eigenschaften charakterisiert werden. **Abb. A5-8** zeigt hierfür ein Beispiel aus dem KORA-Standortkompendium 2005.



Die **geohydraulisch-geochemische Struktureinheit (HGSE)** ist ein Körper im geologischen Raum, der auf Grund seiner hydraulischen und/oder geochemischen Eigenschaften eine Einheit bildet. Er kann einer MSE zugeordnet sein aber auch eine von der MSE unabhängige räumliche Verbreitung besitzen.

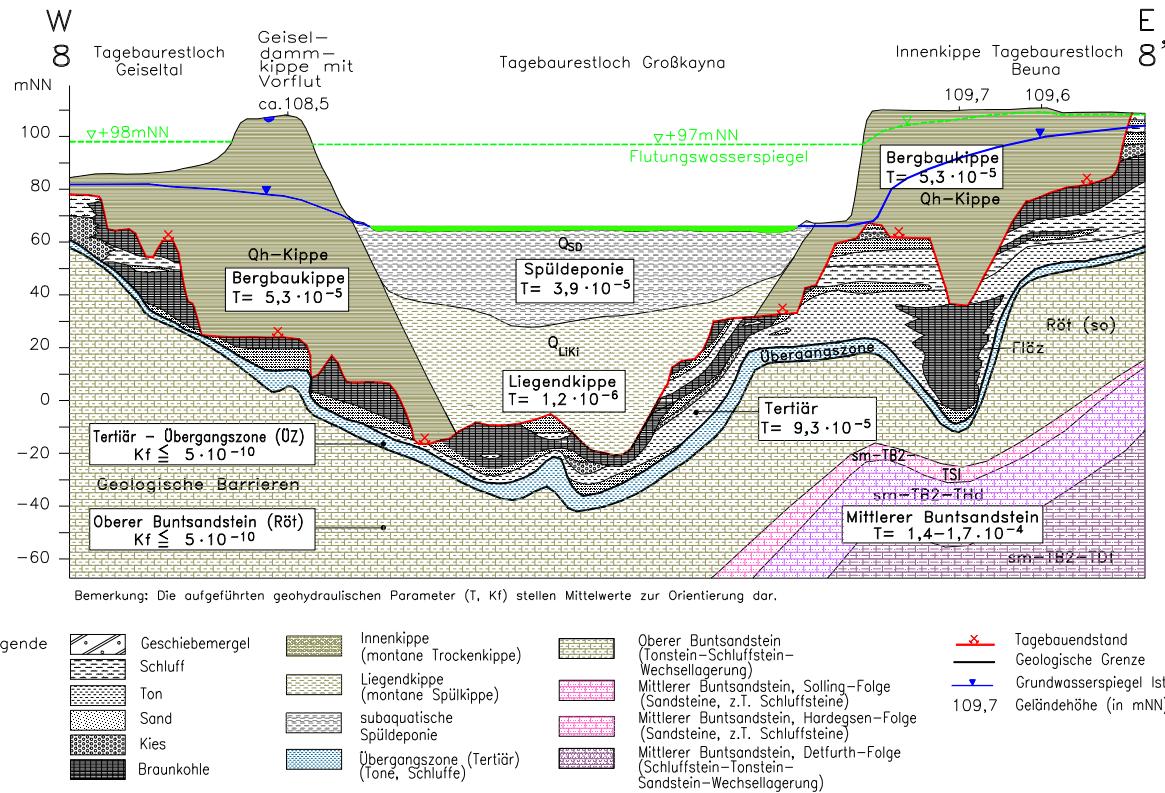


Abb. A5-8: Hydrogeologisches Schnittmodell des Tagebaurestlochs Großkayna und seines Umfeldes (vgl. KORA- Standortkompendium 2005, Abb. 19-3)

Gemeinhin wird für die Zuweisung der Eigenschaften für die HGSE von der Geometrie der modellstratigrafischen Einheiten (MSE) des GSM ausgegangen. Geologische Strukturen können jedoch unabhängig von den MSE hydraulische oder stoffliche Eigenschaften aufweisen, die zu eigenständigen HGSE führen können. So treten beispielsweise im Untergrund in Scherzonen, Klüften etc. hydraulische Eigenschaften auf, die sich über die Grenzen von geologischen Körpern hinaus erstrecken und von diesen weitgehend unabhängig sind. Eine weitere Entkoppelung der MSE von den geohydraulisch-geochemischen Struktureinheiten kann im Rahmen der Kalibrierung von Grundwasserströmungs- und Stofftransportmodellen erfolgen. Oft wird die Kalibrierung eines Modells lediglich durch Änderung hydraulischer und/oder geochemischer Eigenschaften der HGSE, nicht jedoch der geometrischen Eigenschaften der MSE (modellstratigrafische Einheit) vorgenommen.

Die Daten des HGSM sind so in einer Modelldatenbank zu dokumentieren, dass die Aktualisierung des Datensatzes z.B. durch Hinzufügen neuer Aufschlüsse und somit die Anpassung des geologischen Strukturmodells (GSM) und des hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells (HGSM) einfach möglich ist.

Anmerkung: Die alleinige Dokumentation der HGSE ohne die zugrunde liegende MSE in der Modelldatenbank wird nicht empfohlen, da die Kenntnis der MSE für folgende Arbeitsschritte von Bedeutung ist:

1. Aktualisierung des Datensatzes (Hinzufügen neuer Aufschlüsse, Beurteilung und Interpolation der hydraulischen Eigenschaften),
2. Vergleich des bisher vorhandenen geologischen Strukturmodells mit neuen Daten (neue Bohrungen),
3. Kalibrierung des Modells,
4. Darstellung

A5.3.2 Datengrundlagen

Analog zu den Raumdaten des geologischen Strukturmodells liegen die Eigenschaften der hydraulischen Struktureinheiten des Untergrundes als Primär- und Sekundärdaten vor.

A5.3.2.1 Ermittlung hydraulischer und geochemischer Eigenschaften – Primärdaten

Durch die Ermittlung hydraulischer und geochemischer Eigenschaften werden Primärdaten, meistenteils als Punktdaten im geologischen Raum erfasst. Die Ermittlung der hydraulischen und geochemischen Eigenschaften erfolgt durch die einschlägigen Untersuchungen wie beispielsweise Pumpversuche, Stichtagsmessungen, Durchflussmessungen, (s. HÖLTING & COLDEWEY (2005); BALKE, et al. (2000)) sowie durch Säulendurchlaufsversuche. Primärdaten sind beispielsweise:

1. In-situ-Messung intensiver Größen: Druckspiegelhöhen,
2. Ex-situ-Messung hydraulischer Parameter an Proben: Durchlässigkeiten; Speichereigenschaften,
3. Ex-Situ-Messung extensiver Größen: Durchflussmengen, Stoffanteile.

A5.3.2.2 Zuweisung hydraulischer und geochemischer Eigenschaften – Sekundärdaten

Analog zur Verteilung geologischer Daten, sind die hydraulischen und geochemischen Eigenschaften im Modellraum zu verteilen. Sekundärdaten werden gewonnen durch:

1. Ableitung der Eigenschaften (z. B. Durchlässigkeiten und Speichervermögen) aus der Messung intensiver Größen (z. B. von Wasserständen) aus Pumpversuchen, Stichtagsmessungen, Infiltratormessungen etc.,

2. Ableitung der Eigenschaften aus Laboruntersuchungen (Kornsummenaufnahmen, Batch-Versuchen, Säulenversuchen),
3. Interpolation der Primär- und Sekundärdaten im gesamten Modellraum. Hierzu können Verfahren der Geostatistik dienen.

Anmerkung: Prinzipiell können extensive Größen (z. B. eine in einer erbohrten Probe angetroffene Menge eines lösbarer Stoffes) nicht über den Raum interpoliert werden. Jedoch muss für viele Fragestellungen eine Zuweisung extensiver Eigenschaften für den Modellraum erfolgen. Hierzu müssen Vorstellungen über einen plausiblen Bildungsprozess herangezogen werden, die die punktuell angetroffene Menge des Stoffes im geologischen Raum erklären und eine Aussage über deren räumliche Verteilung machen. Vielfach wird aus dem physikalischen geologischen Ablagerungsprozess (weitgehend söhlig Ablagerung in Abhängigkeit der Schleppkraft etc), dem Ablagerungsmilieu (marin, limnisch, glazial) und dem hinter der Ablagerung stehenden geochemischen Prozess (Sulfidbildung im Umfeld C_{org}-reicher Schichten, Fe(III)-Fällung bei Sauerstoffzutritt) auf eine entsprechende Verteilung geschlossen.

Dagegen zeigen anthropogen verursachte Stoffpools oft eine Raumverteilung, die weniger an geologische Strukturen, sondern an Bauwerke (Bohrung, Tanks, Gräben), Störungen (bevorzugte Sickerwege), temporäre Bodenwasserverteilung und die physikalischen Eigenschaften der Kontaminanten (LNAPL, DNAPL) gebunden sind. Oft können solche Verteilungen nur statistisch oder stochastisch, gestützt auf einen plausiblen Bildungsprozess, im Modellraum verteilt werden.

A5.4 Finitisierung / Diskretisierung

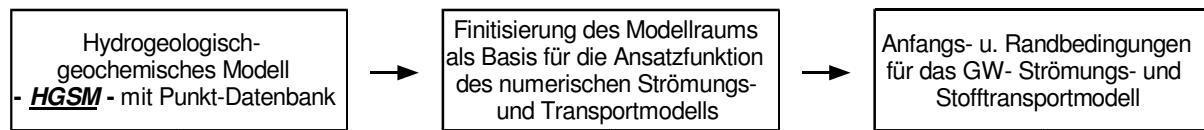
Mit der **Finitisierung** des hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells wird der Modellraum geometrisch in einzelne finite Elemente mit bestimmten räumlichen Abmessungen geteilt. Finitisiert wird das hydrogeologisch geochemische Strukturmodell (HGSM), nicht das Geologische Strukturmodell (GSM). Der Modellraum wird dann durch die Summe aller gebildeten finiten Elementen, deren Anordnung zueinander und deren Eigenschaften bestimmt. Hierbei werden jedem einzelnen finiten Element hydraulische und geochemische Eigenschaften der HGSE zugewiesen. Die Wahl der Größe und Form der finiten Elemente bzw. Modellelemente hängt vor allem von der Aufgaben- und Zielstellung der Modellierungsaufgabe sowie von gewählten Simulationsverfahren ab.

Für eine Finitisierung, d.h. die Bildung finiter Raumelemente muss zunächst die Größe des Repräsentativen Elementar-Volumens REV (s. **Kap. A6**) geklärt werden. Grundsätzlich weisen Lockergesteinskörper (Porengrundwasserleiter) kleinere REV auf als Festgestein-körper (Kluftgrundwasserleiter).

Diskretisierung hingegen beschreibt die Überführung von mathematischen Differential- in Differenzenoperatoren und hängt somit von der Art des gewählten numerischen Verfahrens ab. Die zugehörige Differenzengleichung gilt für das diskretisierte Modell. Für jede Diskretisierung werden Differenzengleichungen aufgestellt, die zu einem lösbar linearen

Gleichungssystem zusammengefasst werden. Diskretisiert werden somit die prozessbeschreibenden partiellen Differentialgleichungen.

Modellelemente sind Raumelemente eines hydrogeologischen Strukturmodells, das durch Finitisierung (räumlich Fragmentierung) gebildet wurde, und dem einheitlichen hydraulischen und geochemischen Eigenschaften (Materialkennwerte) zugewiesen werden.



Wurden die hydrogeologisch geochemischen Strukturmodelle mit Modellwerkzeugen wie GMS (Groundwater Modelling System, www.ems-i.com/GMS) gebildet, sind sie in Abhängigkeit der Möglichkeiten des gewählten Programmcodes direkt auf beliebige Netzstrukturen oder finite Elemente abbildbar. So entstehen ein-, zwei- oder dreidimensionale geometrische Raum- bzw. Modellelemente mit hydrogeologisch-geochemischen Eigenschaften. Die erreichbare Flexibilität in der Finitisierung bringt erhebliche Vorteile für die numerische Strömungs- und Transportmodellierung, weil die Änderung der Finitisierung ausgehend von einer einheitlichen Datenbasis einfach möglich wird. So ermöglicht es z. B. GMS 6.0 direkt die Materialparameter in das numerische Modellsystem MODFLOW (vgl. www.Visual-Modflow.com) aber auch auf andere finite Differenzen- und finite Element-Modellsysteme zu übertragen. Beispielsweise sind folgende Finitisierungen eines hydrogeologisch geochemischen Strukturmodells denkbar:

1. Die Mächtigkeit eines Modellelementes ist an die HGSE gebunden. Die Modellelemente erstrecken sich in der Vertikalen über die gesamte geohydraulisch-geochemische Strureinheit.
 - *Vorteil: einfachere und übersichtlichere Parametrisierung.*
 - *Nachteil: nachträgliche Änderungen im Datenbestand können die Änderung der Finitisierung erzwingen, um die aktualisierten geologischen und hydraulischen bzw. geochemischen Strukturen adäquat abbilden zu können.*
2. Die Mächtigkeit eines Modellelementes ist nicht an die HGSE gebunden. Mehrere Modellelemente in z-Richtung können zu einer geohydraulisch-geochemischen Strureinheit gehören. Umgekehrt können bei entsprechenden Mächtigkeiten mehrere geohydraulisch-geochemische Strureinheiten zu einem Modellelement zusammengefasst werden. Die Zugehörigkeit der Modellelemente mit einheitlichen z-Koordinaten zu den HGSE kann lateral variieren.
 - *Vorteil: flexiblere Abbildung der geologischen und hydraulischen Strukturen.*
 - *Nachteil: aufwändigere Pre- und Postprocessing-Tools auf Grund einer stärkeren Generalisierung.*

Anmerkung: Finitisiert wird das hydrogeologische Strukturmodell, nicht das geologische Strukturmodell. Wie bereits erwähnt, kommen beide Strukturen bisher in der Praxis in einem Modellraum oft zur Deckung (**Abb. A5-9**).

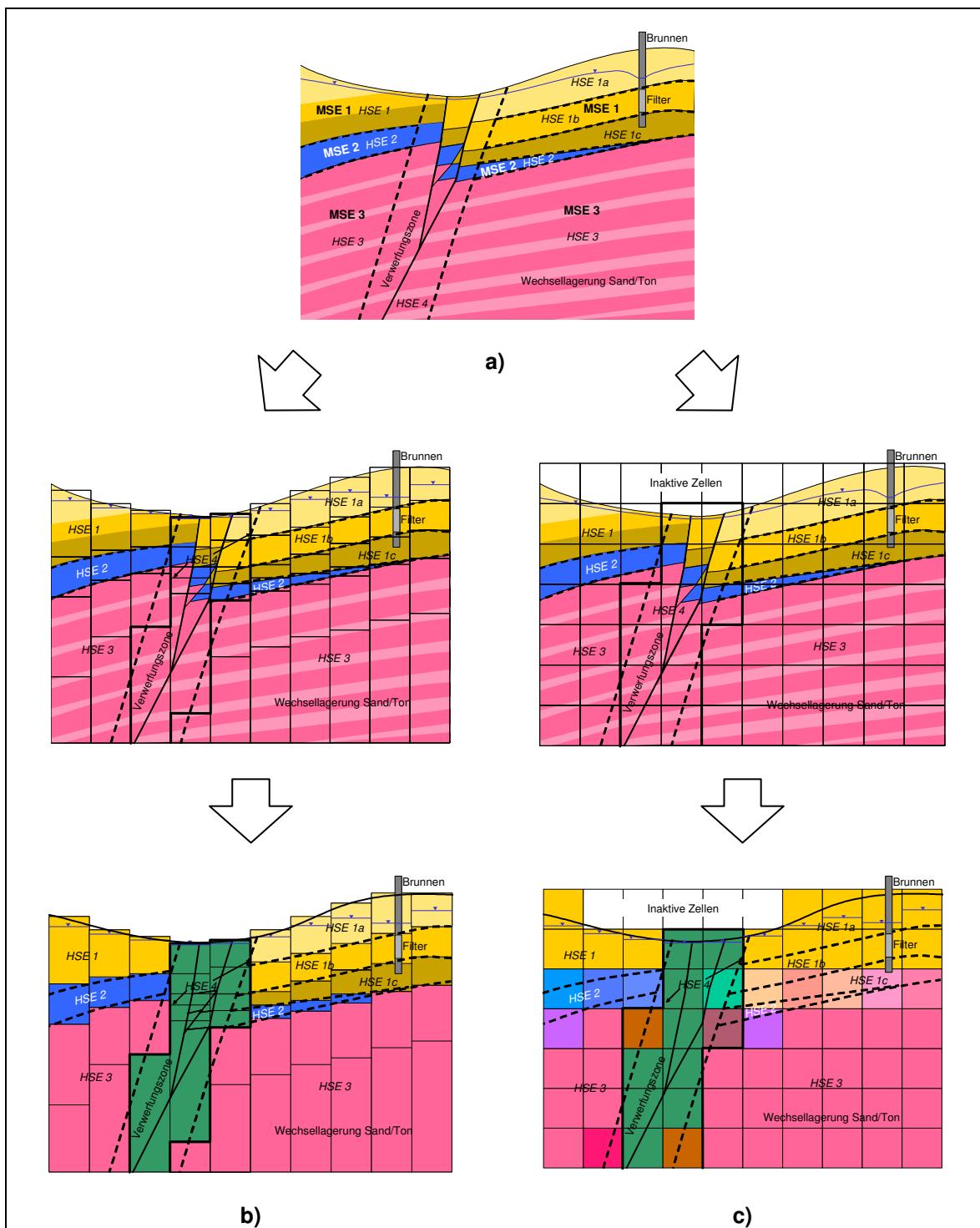


Abb. A5-9: Finitisierung des geologischen Modells

- mit Zuweisung der Hydraulisch-geochemischen Struktureinheiten (HGSE)
- Die Mächtigkeit eines Modellelementes ist an die HGSE gebunden - oben: ohne Zuweisung von Eigenschaften/ unten mit Zuweisung von Eigenschaften.
- Die Mächtigkeit eines Modellelementes ist nicht an die HGSE gebunden. Die Zugehörigkeit der Modellelemente mit einheitlichen z-Koordinaten zu den HGSE kann lateral variieren - oben: ohne Zuweisung von Eigenschaften/ unten mit Zuweisung von Eigenschaften.

Abschließend sei für weiterführende Betrachtungen der hydrogeologischen Modellierung auf die beiden Leitfäden der Deutschen Geologischen Gesellschaft

- Hydrogeologische Modelle mit Fallbeispielen (FH-DGG 2002b) und
- Hydrogeologische Modelle als Basis für die Bewertung von MNA bei der Altlastenbearbeitung 2002 (FH-DGG 2002a)

verwiesen.

A6 AS(4-5): Strömungsmodellierung

A6.1 Übersicht

Die Strömungs- und Transportprozesse in Boden und Grundwasser sind über Gleichungen miteinander gekoppelt, die auf

- den physikalischen Grundlagen der Massenerhaltung und der linearen Impulsbilanz sowie
- dem Kontinuumsmodell (jede im Modell erfasste Phase erfüllt den betrachteten Raum gleichermaßen kontinuierlich)

basieren. Sie werden durch die Wirkungen der Stofftransportprozesse, wie

- die molekulare Diffusion,
- die vom Fluidstrom bewirkte hydrodynamische Dispersion und
- die Advektion bzw. Konvektion

sowie von den Stoffspeicherprozessen

- Sorption/Desorption sowie
- Fällung/Lösung etc.

und den Reaktionsprozessen

- mikrobieller Abbau,
- geochemische Reaktionen

beeinflusst. Die Lösung dieser Gleichungen erfordert die Bestimmung der standortspezifischen und technisch / technologischen Anfangs- und Randbedingungen.

Der in **Abb. A6-1** dargestellte Ausschnitt aus dem Ablaufschema zur iterativen Bearbeitung von Aufgaben zur Modellierung fasst ausgehend vom hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodell (HGSM) die erforderlichen Arbeitsschritte zur Erarbeitung des Berechnungsmodells für die Grundwasserströmung und den konservativen und reaktiven Stofftransport zusammen.

Das schrittweise Vorgehen ist hierbei dadurch gekennzeichnet, dass zunächst ein konzeptionelles Modell in Form analytischer oder numerischer Notation (1-, 2- oder 3-dimensionale Struktur, stationär/instationär, isotrop/anisotrop, homogen/inhomogen, gesättigt/ungesättigt, Ein- bzw. Mehrphasensystem etc.) entsprechend der Aufgaben- und Zielstellung erarbeitet wird und anschließend i.d.R. zunächst das Grundwasserströmungsmodell mit den systembestimmenden Rand- und Anfangsbedingungen erarbeitet und in einer ersten Iteration berechnet, verifiziert und kalibriert wird.

Bei dieser Verifikation kommt der Prüfung der Randbedingungsverträglichkeit erhebliche Bedeutung zu. Insbesondere Randbedingungen der ersten Art sind bezüglich der Bilanzierbarkeit der von ihnen bewirkten Wasser- und Stoffflüsse im Bereich zwischen Bilanz- und Modellraum zu verifizieren. Hierbei können die ersten (modellspezifischen) Erfahrungen mit dem Strömungsmodell (Parametersensitivitäten etc.) gesammelt werden. Diese Erfahrungen sind bei den Modellergänzungen um die Wirkungen der Stofftransport-

prozesse hilfreich. Das Gesamtmodell ist zu kalibrieren und zu validieren. Letztlich gilt es, die Modellergebnisse zusammenzufassen, ggf. Varianten- bzw. Szenarienbetrachtungen durchzuführen und eine Fehlerdiskussion anzuschließen.

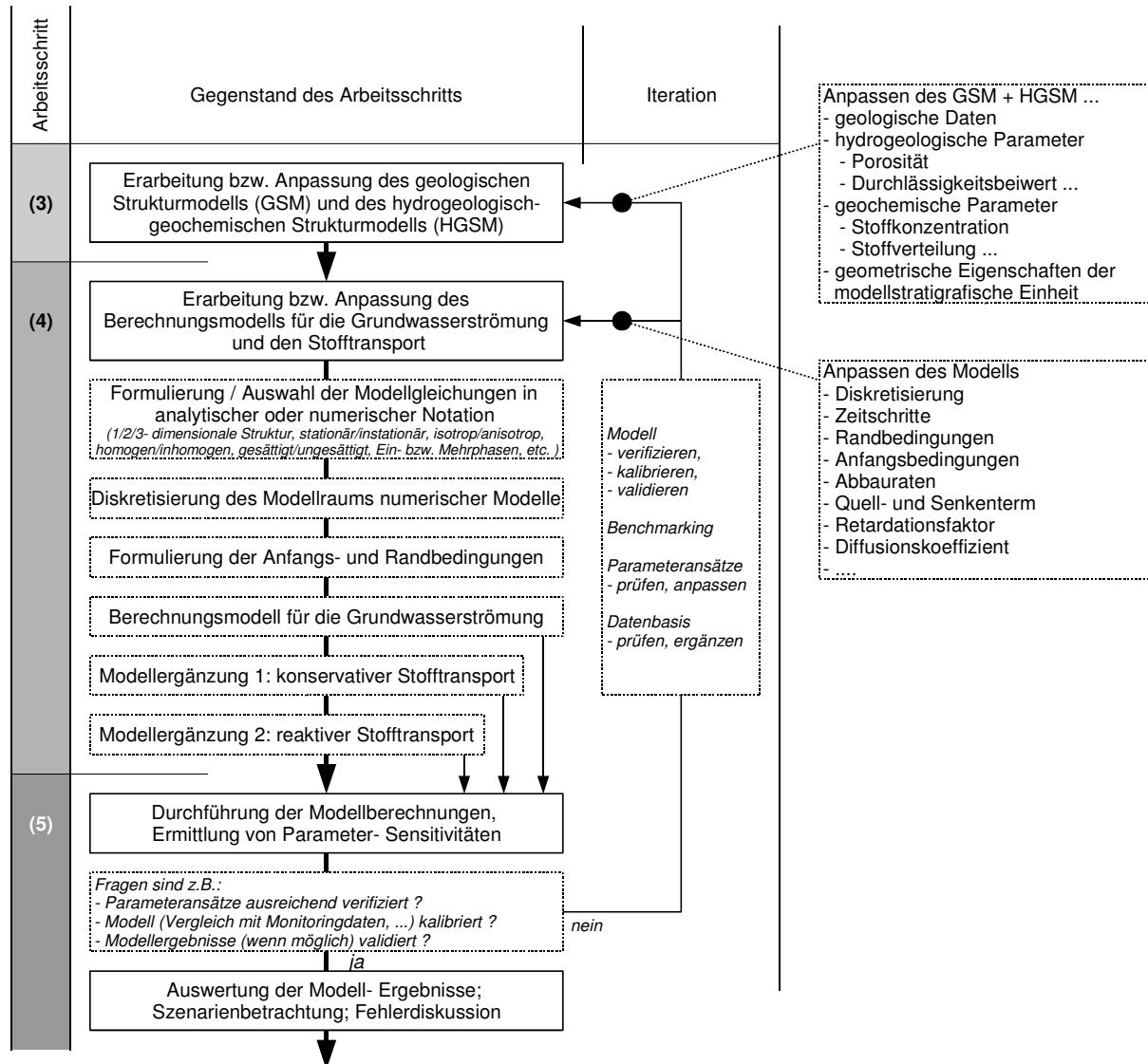


Abb. A6-1: Ausschnitt zum Ablaufschema zur iterativen Bearbeitung von Aufgaben zur Modellierung und Prognose der Wirkungen von NA-Prozessen

A6.2 Formulierung des Strömungsmodells

Die Formulierung eines Strömungsmodells für eine fluide Mischphase im Untergrund setzt voraus, dass die fluide Mischphase mobil ist und nicht immobilisiert an die Feststoffmatrix gebunden wurde und dass sie kohärent verteilt vorliegt, d. h. dass sie einen kohärenten Fluid- bzw. Phasenkörper im Untergrund in den konnektiven Hohlraumstrukturen der Feststoffmatrix (Porenkanäle, Klüfte,...) bildet. Treibende Kraft der Strömung solch eines mobilen, kohärenten Fluidkörpers in den konnektiven Hohlraumstrukturen des Untergrundes

ist das Strömungspotenzial. Die geometrisch bedingte Wegsamkeit dieser Hohlräumstrukturen widerspiegelt die spezifische Permeabilität des Untergrundes als tensoriellen Materialkennwert unabhängig von der kinematischen Zähigkeit des strömenden Fluids.

Die Ableitung der Strömungsgesetze im Untergrund erfolgt an einem repräsentativen Elementarvolumen (REV). Das REV ist ein Raumkörper im Untergrund, der so groß ist, dass Effekte einzelner Poren, Porenkanäle oder Klüfte integral im zu betrachtenden mittleren Verhalten reflektiert werden. Obwohl klar ist, dass der Untergrund ein Vielstoff- bzw. Mehrphasensystem ist, wird er als homogen durchströmt betrachtet, so als ob keine andere als die betrachtete strömende Fluidphase im REV existieren würde.

Im Gegensatz zur Festkörpermechanik ist man in der Fluidmechanik gezwungen, eine Aussage über die Massenteilchen zu treffen, die in einen räumlich fixierten Kontrollraum ein- und ausströmen und in ihm gespeichert oder von ihm wieder freigesetzt werden. Diese Aussage erfolgt über eine Fluidstrom-Bilanzgleichung.

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = -\frac{\partial (\rho \theta)}{\partial t} + \rho w_0 \text{ bzw.}$$

$$\int \int \rho \vec{v} \cdot \overrightarrow{dA} dt = - \int \int \frac{\partial (\rho \theta)}{\partial t} dV dt + \int \int \rho w_0 dV dt \quad \text{Gl. A6-1}$$

In der Integraldarstellung der Bilanzgleichung steht links die Fluidmasse, die in der Zeit dt durch die Fläche dA mit der Geschwindigkeit \vec{v} strömt. Das erste Doppelintegral auf der rechten Seite repräsentiert die Massenänderung des Fluids im Kontrollraum dV , die durch eine Änderung der Fluidichte ρ und des Fluidgehalts θ während der Zeit dt bewirkt wird. Das letzte Doppelintegral erfasst die Wirkung innerer Quellen und Senken als Massenänderung des Fluids durch die raumspezifische Volumenänderung des Fluids w_0 im Kontrollraum dV während der Zeit dt . Setzt man voraus, dass die Dichte keine Ortsfunktion ist, was eine typische Approximation zumindest für Flüssigkeiten darstellt, dann ergibt sich die allgemeine Bilanzgleichung zu:

$$\operatorname{div} \vec{v} = -\frac{\partial (\theta)}{\partial t} + w_0 \quad \text{mit } \rho = \text{const.} \quad \text{Gl. A6-2}$$

Die Geschwindigkeit \vec{v} ist durch das bekannte Darcy-Gesetz, das die Wirkungen der Druck- und Schwerkraft als die die Fluidströmung treibenden und die laminare Reibungskraft als die der Fluidströmung widerstehenden Kräfte erfasst, wie folgt durch die Fluss- bzw. Fließgleichung gegeben:

$$\vec{v} = -k \operatorname{grad} h \quad \text{Gl. A6-3}$$

Durch Einsetzen der Flussgleichung in die Bilanzgleichung ergibt sich die bekannte Strömungsgleichung in der Form der Richards-Gleichung:

$$\operatorname{div} \vec{v} = \operatorname{div} (k \operatorname{grad} h) = \frac{\partial(\theta)}{\partial t} - w_0 \quad \text{mit } \rho = \text{const.}$$

Gl. A6-4

Die Fluidströmungsgleichungen bedürfen zu einer Lösung in der Regel der Umformung zu algebraischen Gleichungen mittels numerischer Verfahren. Finiten Differenzen-, Elemente- bzw. Volumen-Verfahren fällt dabei eine Schlüsselrolle zu.

A6.3 Das Darcy-Gesetz

Das Darcy-Gesetz kann analog zum FICKschen Gesetz der Molekulardiffusion

- als ein experimentell gefundenes Gesetz oder
- als ein aus anderen Grundgesetzen der Hydromechanik abgeleitetes Gesetz

interpretiert werden. Seine Materialkenngröße, der Durchlässigkeitskoeffizient, ist im Allgemeinen für jedes Material unter Voraussetzung der Gültigkeit dieses Gesetzes zu bestimmen.

A6.3.1 Mathematisches Modell

Fasst man das Darcy-Gesetz als Sonderform des NEWTONschen Grundgesetzes bzw. des Impulsatzes auf, so reflektiert man mit dem Darcy-Gesetz das Axiom von der Erhaltung der Energie gem. des Satzes von CASTIGLIANO (virtuelle Verrückung von im Gleichgewicht stehenden Kräften). Es erfasst bei dieser Betrachtung die Wirkungen der Druck- und Schwerkraft als die die Fluidströmung treibenden und die laminare Reibungskraft als die der Fluidströmung widerstehenden Kräfte. Die Grundform des Darcy-Gesetzes gem. diesen Ansatzes reflektiert folgende Gleichung:

$$\vec{v} = -k \left(\frac{1}{\rho g} \operatorname{grad} p + \operatorname{grad} z \right)$$

Gl. A6-5

Mit $h = \frac{p}{\rho g} - z = \frac{p}{\gamma} - z$ und $\rho = \text{const.}$ sowie $k = K \frac{g}{v}$ folgt:

$$\vec{v} = -k \operatorname{grad} h$$

Gl. A6-6

- \vec{v} ... Volumenstromrate (Darcy-Geschwindigkeit der fluiden Phase)
in $\text{m}^3/(\text{s m}^2) = \text{m/s}$,
- k ... Durchlässigkeitskoeffizient der Feststoffmatrix für die fluide Phase in m/s
- p ... Fluiaddruck p in $\text{N/m}^2 = \text{kg/(s}^2\text{m)}$
- ρ ... Fluidichte in kg/m^3

- g ... Erdbeschleunigung in m/s^2
- z ... Ortskoordinate z in m in Richtung der Erdbeschleunigung g
- v ... kinematischen Fluidzähigkeit in m^2/s
- h ... Standrohrspiegelhöhe h in m

Da \vec{v} ein Vektor und $\text{grad } h$ bzw. $\text{grad } p$ und $\text{grad } z$ Vektoren sind, muss k eine tensorielle oder skalare Material-Größe sein. Im dreidimensionalen Untergrund hat **Gl. A6-7** deshalb folgende Form:

$$\vec{v} = - \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \partial h / \partial x \\ \partial h / \partial y \\ \partial h / \partial z \end{pmatrix} \quad \text{Gl. A6-7}$$

Diese Fluss-Gleichung ist sowohl für die Ein- als auch für die Mehrphasenströmung im Untergrund zutreffend. Strömen mehrere nichtmischbare Fluide im Untergrund, ist für jede von ihnen eine derartige Fluss-Gleichung zu formulieren. Der Durchlässigkeitskoeffizient k für die Phasen APL (aqueous phase liquid), NAPL (non aqueous phase liquid) und GP (gaseous phase) ist dabei von den jeweiligen volumetrischen Phasenanteilen θ dieser Fluide im REV des Untergrundes abhängig. Mit den Indizes w für APL, δ für NAPL und g für GP folgt z. B. für diese drei Phasen:

$$\begin{aligned} \vec{v}_w &= -k(\theta_w) [\gamma_w^{-1} \text{grad } p_w + \text{grad } z] \\ \vec{v}_\delta &= -k(\theta_\delta) [\gamma_\delta^{-1} \text{grad } p_\delta + \text{grad } z] \\ \vec{v}_g &= -k(\theta_g) \gamma_g^{-1} \text{grad } p_g \quad \text{mit } (\gamma_g = \gamma_g(p_g)) \end{aligned} \quad \text{Gl. A6-8}$$

Es hat sich vielfach als zweckmäßig erwiesen, auch die Kluftströmung mit Hilfe des Darcy-Gesetzes zu reflektieren. Voraussetzung für die Anwendung des Darcy-Gesetzes in der Klufthydrdraulik ist es, dass das untersuchte Strömungsgebiet so groß ist, dass in ihm die repräsentativen Elementarvolumina REV mit statistisch verteilten Klüften klein gegenüber dem Untersuchungsbereich bleiben.

Häufig muss man im Festgestein neben der Kluftströmung auch die Filterströmung durch die poröse Gesteinsmatrix (Gesteinsblöcke) beachten. Dies ist z. B. für Strömungsprozesse im Sandstein typisch. Die Gesamtströmungsrate aus beiden Prozessen ergibt sich dann durch Addition (Superposition).

A6.3.2 Gültigkeitsgrenzen

Natürlich ist das Darcy-Gesetz nur solang gültig, wie die bei seiner Herleitung getroffenen Voraussetzungen zutreffen. So verliert es beim Anwachsen der bei seiner Herleitung vernachlässigten Kräfte nach und nach seine Gültigkeit. Die oftmals geführte Diskussion über scharfe Gültigkeitsgrenzen ist dabei gegenstandslos. Zu jeder exakten Grenzangabe muss man den zugehörigen Fehler formulieren.

Man spricht von einem postlinearen Bereich des Darcy-Gesetzes, wenn Trägheits- und turbulente Reibungskräfte Einfluss gewinnen, und vom prälinearen Bereich des Darcy-Gesetzes, wenn Haftkräfte nicht mehr vernachlässigt werden können. Parametergleichungen für den Durchlässigkeitsparameter k in diesen beiden Bereichen sind z. B. BUSCH et al. (1993) zu entnehmen. **Abb. A6-2** sucht diese Parametermodelle zu veranschaulichen, wenn sie nur von $\text{grad } h$ nicht aber auch noch von h – wie im Fall hoher Drücke – abhängen.

Für die mathematische Beschreibung horizontal-ebener Strömungsvorgänge ist es zweckmäßig, das Darcy-Gesetz vertikal über die Grundwassermächtigkeit zu integrieren. Aus dem räumlichen Vektor der Filtergeschwindigkeit \bar{v} wird dabei die Durchflussgröße \bar{q} in m^2/s , die sich als Vektor in der horizontalen (x, y) -Ebene darstellen lässt. In vergleichbarer Weise wird \bar{v} normal zu einer vertikalen Schnittebene integriert, wodurch eine Durchflussvariable in m^2/s in einer vertikalen Ebene entsteht. Integriert man letztendlich \bar{v} über die Fläche normal zur Richtung dieser vektoriellen Größe, so ergibt sich der Volumenstrom $\dot{V} = Q$.

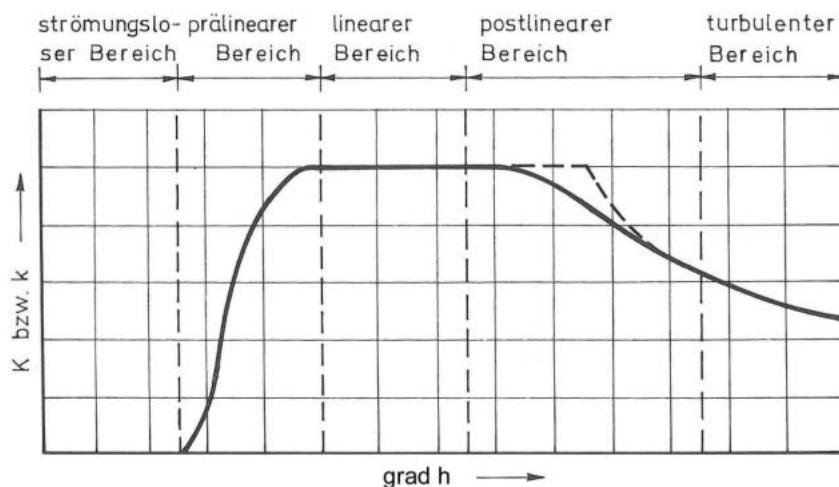


Abb. A6-2: Strömungsbereiche, für die sich das Parametermodell für k unterscheidet

A6.3.3 Skalenproblematik

Der Untergrund in Form von Böden oder Aquiferen als Spezialfall eines porösen Mediums ist ein inhärent heterogenes Medium, was zu einer mehrskaligen Beschreibung von Prozessen Anlass gibt:

- zum einen auf einer homogenen Mikroskala, auf der eigentlich nur die Gesetze der Strömungs- und Festkörpermechanik anwendbar sind und
- zum anderen auf einer heterogenen Makroskala des REV.

Der Skalenübergang von der Mikro- zur Makroskala kann entweder durch die klassische Technik der Volumenmittelung bewerkstelligt werden, was aber nicht das Schließungsproblem löst, d. h. es wird zwar klar, dass in den gemittelten Gleichungen neue Terme entstehen, ihre Form wird aber nicht vorgegeben, oder aber in eingeschränkter Situation etwa bei periodischen Medien durch die rigorosere Technik der mathematischen Homogenisierung, die in dem betreffenden Fall nicht nur das Darcy'sche Gesetz postuliert, sondern auch angibt, wie der Tensor der Durchlässigkeitskoeffizienten aus mikroskopischen, geometrischen Informationen zu bestimmen ist.

Das Darcy-Gesetz ist, aus Vorstehendem abgeleitet, die adäquate Beschreibung nur für eine gewisse räumliche Skala, genauso wie die NAVIER-STOKES Gleichungen für eine darunter liegende räumliche Skala oder etwa die LATTICE-BOLTZMANN-Gleichungen für eine wiederum darunter räumliche Skala angemessen sein können. In dieser Sichtweise ist es auch nicht verwunderlich, dass auf der anderen Seite beim Übergang zu einer darüber liegenden größeren räumlichen Skala, etwa der des Feldes (Megaskala) sich eventuell die Beschreibungsgleichungen noch einmal ändern können. Eine solche Situation findet man etwa bei den Stoff-Flussgleichungen, wo auf der Makroskala das auf der Mikroskala unbekannte Phänomen der hydrodynamischen Dispersion entsteht, das dann auf einer Megaskala in das Phänomen der Makrodispersion übergeht.

Die Spezifität und Schwierigkeit in der Modellierung von Transportprozessen im Untergrund entsteht gerade durch die Notwendigkeit skalenabhängig konstitutive Gesetze, wie das Darcy'sche Gesetz formulieren zu müssen. Die Problematik wird dann umso augenfälliger, wenn das poröse Medium wiederum in sich hierarchisch strukturiert ist, z. B. durch Aggregierung oder als Kluftmatrixgrundwasserleiter.

A6.4 Strömungsgleichung und Grundsätze ihrer Diskretisierung

In der Regel wird die Fluss-Gleichung in die Bilanzgleichung eingesetzt. Das so gebildete mathematische Modell der Fluidströmung wird gewöhnlich als Strömungsgleichung bezeichnet. So ergibt sich die Strömungsgleichung in der Form der RICHARDS-Gleichung:

$$\operatorname{div} \vec{v} = \operatorname{div} (k(\theta_w) \operatorname{grad} h) = \frac{\partial(\theta)}{\partial t} - w_0 \quad \text{mit } \rho = \text{const.} \qquad \text{Gl. A6-9}$$

Die Fluidströmungsgleichungen bedürfen zu einer Lösung in der Regel der Umformung zu algebraischen Gleichungen mittels numerischer Verfahren. Finiten Differenzenverfahren und finiten Elementen – bzw. Volumenverfahren fällt dabei eine Schlüsselrolle zu. Bei der numerischen Lösung des infinitesimalen Strömungsmodells wird die Lösung des stetigen Feldproblems durch die Lösung an endlich vielen Stützstellen in dem von den unabhängigen Variablen aufgespannten Orts- und Zeitraum ersetzt.

Die Beschränkung auf das diskrete Feldproblem ist aber nicht nur für die numerische Lösung notwendig, sie ist zugleich auch sinnvoll, weil die hydrogeologischen und technisch/technologischen Ausgangsinformationen zur Beschreibung der Parameter sowie der Anfangs- und Randbedingungen in der Regel auch nicht kontinuierlich vorliegen. Vor allem die räumliche Lage der Randbedingungen und die räumliche Parameterstruktur bedingen räumlich flexible, nicht äquidistante Netze. Auch die über den Untersuchungszeitraum meist sehr unterschiedliche Strömungsdynamik lässt es bei der Lösung praktischer Strömungsprobleme oft angeraten erscheinen, die Zeitschrittweite zu variieren.

Folgende Anforderungen werden gewöhnlich an eine **zweckmäßige Diskretisierung** eines Fluidströmungsmodells gestellt:

1. Das stetige Strömungsmodell soll durch ein räumlich und zeitlich diskretes Modell so approximiert werden, dass eine den realen Bedingungen angepasste sinnvolle Widerspiegelungsgenauigkeit gewährleistet werden kann. Bei konstanten geohydraulischen Parametern wird die Approximationsordnung und damit die Widerspiegelungsgenauigkeit durch das gewählte Diskretisierungsschema und durch die Netzschriftweite bestimmt. Bei nichtkonstanten nimmt auch diese Änderung Einfluss auf die Approximationsordnung.
2. Die örtliche Diskretisierung bzw. Finitisierung des Untersuchungsgebietes in Teilgebiete bzw. Elemente muss eine sinnvolle und anschauliche Quantifizierung der geohydraulischen Parameter und der äußeren und inneren Randbedingungen des diskreten Strömungsmodells ermöglichen.
3. Das erstellte raum- und zeitdiskrete Strömungsmodell sollte stabil, konsistent und konvergent sein und zügig von dem zum Einsatz kommenden Computer bearbeitbar sein.

Dem Einsatz adäquater Mittel auf dem Weg zur Entscheidungsvorbereitung und -findung sollte bei der Erarbeitung numerischer Modelle hohe Priorität beigemessen werden. Digitale Modelle sind nur Werkzeuge, die helfen sollen, bestimmte Entscheidungen begründet zu fällen. Vielfach verführt aber das moderne Computing die Modellierer dazu, die digitale Simulation zum beherrschenden Arbeitsgegenstand werden zu lassen, und die eigentliche Aufgabe, mit Hilfe der Modelle konkrete Entscheidungsfindungen vorzubereiten, aus den Augen zu verlieren.

A6.5 Randbedingungen

Die allgemeine Randbedingung der Strömungsmodellierung lautet mit dem Ortsvektor \vec{r}_B zur Kennzeichnung der örtlichen Lagen des Randes, \vec{n} der Normalen auf dem Rand, $a(\vec{r}_B)$ einer hydraulischen Widerstandsgröße, die der Rand dem Ein- oder Ausströmen entgegengesetzt, mit den Koeffizienten $b(\vec{r}_B)$ und $c(\vec{r}_B, t)$:

$$a(\vec{r}_B) \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{n}} + b(\vec{r}_B) \varphi(\vec{r}_B, t) = c(\vec{r}_B, t) \quad \text{Gl. A6-10}$$

Fluss- und Potentialgröße sind gem. **Gl. A6-10** auf jedem Punkt des Randes eine Funktion der Zeit.

Für $a(\vec{r}_B) = 0$ und $b(\vec{r}_B) = 1$ ergibt sich eine Randbedingung 1. Art

$$\varphi(\vec{r}_B, t) = f_1(\vec{r}_B, t)$$

Gl. A6-10 a

für $b(\vec{r}_B) = 0$ und $a(\vec{r}_B) = 1$ eine Randbedingung 2. Art

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{n}}(\vec{r}_B, t) = f_2(\vec{r}_B, t)$$

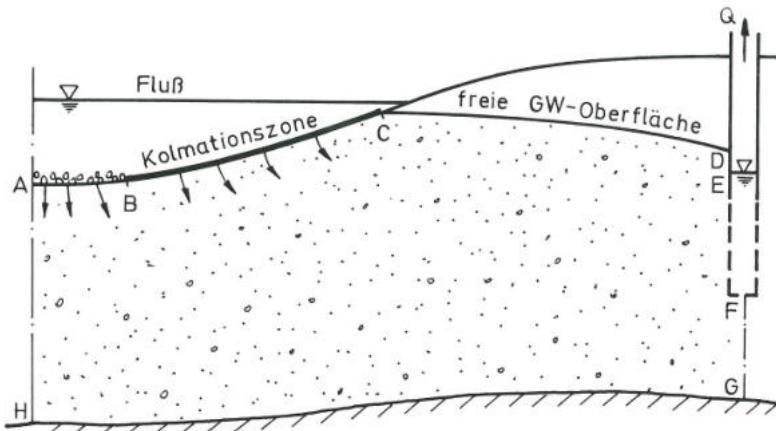
Gl. A6-10 b

und für $b(\vec{r}_B) = 1$ eine Randbedingung 3. Art

$$\varphi(\vec{r}_B, t) + a(\vec{r}_B) \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{n}} = f_3(\vec{r}_B, t).$$

Gl. A6-10 c

Abb. A6-3 soll beispielhaft veranschaulichen, wo derartige Randbedingungen auftreten.



- | | | | |
|----|-----------------------------------|----|--|
| AB | RB 1. Art (Flusswasserspiegel), | HA | RB 2. Art (Symmetriestromfläche), |
| EF | RB 1. Art (Brunnenwasserspiegel), | BC | RB 3. Art (Kolmationsschicht), |
| FG | RB 2. Art (Symmetriestromfläche), | CD | RB 3. Art (freie Grundwasseroberfläche), |
| GH | RB 2. Art (undurchlässige Sohle), | DE | RB 2. Art (Brunnenmantelrohr). |

Abb. A6-3: Typische Randbedingungen der räumlichen Grundwasserströmung

Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Modellierung von Randbedingungen, für die die örtliche Lage der Randflächen oder ihre Begrenzung *a priori* nicht bekannt ist. Typische Beispiele sind Sickerflächen oder globale Grenzflächen zwischen zwei Fluiden, wie z. B. zwischen Grundwasser und Bodengas an der freien Grundwasseroberfläche. So ist die

örtliche Lage von Sickerflächen bekannt, unbekannt ist ihre Begrenzung. Entlang der Sickerfläche ist $p_{abs} = p_{atm}$ ($p = 0$) und damit das Potenzial bekannt ($h = z_R$). Des Weiteren ist bekannt, dass Grundwasser über die Sickerfläche nur ausströmen kann, d. h. das Vorzeichen für $\partial\phi/\partial\vec{n}$ ist vorgegeben, nicht aber der Wert. Auch bei der freien Grundwasseroberfläche gilt $h = z_R$, nur ist hier die Lage nicht *a priori* bekannt. Des Weiteren ist auf der freien Grundwasseroberfläche der Wert von $\partial\phi/\partial\vec{n}$ vorgegeben, der bei stationären Strömungsverhältnissen von der Grundwasser-Neubildungsrate bestimmt wird und bei nichtstationären Strömungsverhältnissen zusätzlich von der örtlichen Verschiebung der freien Grundwasseroberfläche abhängig ist.

Randbedingungen dominieren in der Regel das sich ausbildende Strömungsfeld. Der anschaulichen Darstellung, welche Randbedingung auf welchem finiten Element des ortsdiskretisierten Modellraums zu berücksichtigen ist, kommt stets eine zentrale Rolle zu.

A7 AS(4-5): Reaktive Stofftransportmodellierung

A7.1 Übersicht

Der Transport von Stoffen im Untergrund wird von drei Prozessen bewirkt,

- der molekularen Diffusion sowie
- der vom Fluidstrom bewirkten hydrodynamischen Dispersion und
- der Advektion bzw. Konvektion.

Überlagert wird der Stofftransport von den vor Ort stattfindenden Speicher- und Reaktionsprozessen. Vergleichbar wie bei den Fluidströmungsmodellen gilt es auch bei der Stofftransportmodellierung, eine Fluss- und eine Massenbilanzgleichung zu formulieren und erstere in letztere zu einer Gesamtgleichung des reaktiven Stofftransports zu implementieren. Die Reaktionsprozesse gilt es, durch Modelle zu widerspiegeln und in die Massenbilanzgleichung zu einer Gesamtgleichung des reaktiven Stofftransports einzusetzen.

Prognosemodelle des reaktiven Stofftransports widerspiegeln stets die NA-Wirkungen gemeinsam mit den Wirkungen anthropogener Maßnahmen, die in der Regel über die Randbedingungen bzw. den Quellen- und Senkenterm im Modell erfasst werden, als der Änderung der Konzentrationen c der betrachteten Stoffe i in jeder der betrachteten Phasen des Bodens bzw. des Untergrundes j bzw. als Summe in allen betrachteten Bodenphasen.

Die anthropogenen Maßnahmen werden dabei in den Randbedingungen und Quell- und Senkentermen der Fluidströmungs- und Stofftransportmodelle mit erfasst. Die Stoffstrombilanzgleichung gilt es für jeden der zu betrachtenden Stoffspezies i ($i=1,\dots,I$) in jeder der zu betrachtenden Modellphasen j ($j=1,\dots,J$) zu formulieren, so dass ein Gleichungssystem mit $I \times J$ -Gleichungen entsteht.

Die Basisform einer solchen **Stoffstrom-Bilanzgleichung** ist durch die folgende partielle Differentialgleichung gegeben:

$$\text{div} \left(\underbrace{- D_{M,i,j} \text{ grad } c_{i,j}}_{\text{Diffusion}} - \overline{D}_{D,i,j} \text{ grad } c_{i,j} + \vec{v}_j c_{i,j} \right) \quad \text{Stoffstromrate in g/(m}_R^2 \text{ s)} \\ = - \underbrace{\frac{\partial (\theta_j c_{i,j})}{\partial t}}_{\text{Konzentrations-}\dot{\text{a}}\text{nderung}} + \sum \underbrace{S_{i,j}}_{\text{Quell- und Senkeffekte}} \quad \text{Stoffstromrate in g/(m}_R^3 \text{ s)} \quad \text{Gl. A7-1}$$

Durch Integration über das Modellgebiet (z.B. ΔV) und die Modellzeit (z.B. Δt) sowie Anwendung des Gaußschen Integralsatzes ergibt sich folgende Form der Stofftransportgleichung:

$$\begin{aligned}
 & \int_A \left[- (D_{M,i,j} + \bar{D}_{D,i,j}) \operatorname{grad} c_{i,j} + \vec{v}_j c_{i,j} \right] dA dt \\
 & \quad \underbrace{\text{Stoffstromrate}}_{\text{in } [g/(m_R^2 s)]} \\
 & \quad \underbrace{\text{Gesamt-Stoffmenge in } [g]} \\
 & = \int_V \underbrace{\frac{\partial (\theta_j c_{i,j})}{\partial t}}_{\text{zeitliche Änderung der Stoffkonzentration und Sättigung}} dV dt + \int_V \underbrace{\sum S_{i,j}}_{\substack{\text{Summe der Speicherterme} \\ \text{Stoffmenge in } [g]}} dV dt \\
 & \quad \underbrace{\text{Stoffmenge in } [g]}
 \end{aligned}
 \tag{Gl. A7-2}$$

- $\vec{f} c_{i,j}$... Stoffstromrate des Stoffs i in der Mischphase j in $g/(m_R^2 s)$ bzw. in $\text{mol}/(m_R^2 s)$
- $D_{M,i,j}$... Molekulardiffusionskoeffizient des Stoffs i in der Mischphase j in $m_j^3/(m_R^2 \cdot s)$
- $\bar{D}_{D,i,j}$... hydrodynamischer Dispersionskoeffizient des Stoffs i in der Mischphase j in $m_j^3/(m_R^2 \cdot s)$
- \vec{v}_j ... Volumenstromrate bzw. -dichte in $m_j^3/(m_R^2 s)$
- θ_j ... volumetrischer Gehalt der Phase j in m_j^3/m_R^3
- $c_{i,j}$... Konzentration des Stoffs i in der fluiden Mischphase j
- $\sum S_{i,j}$... Quellen- und Senkenterm, wie z.B.
 - *technische Stoffzufuhr und Entnahme*
 - *Phasentransferreaktionen (Ionenaustausch, Sorption/Desorption, Lösung/Fällung, Verflüchtigung)*
 - *phaseninterne Reaktionen (Säure/Base- oder Oxidation/Reduktionsreaktionen)*

In dieser das mathematische Modell der Schadstoffminderung im Boden- oder Grundwasser repräsentierenden partiellen Differentialgleichung ist $c_{i,j} = c_{i,j}(x, y, z, t)$ - d.h. die Konzentration des Stoffs i in der wässrigen Flüssigphase j in Abhängigkeit der Orts- und Zeitvariablen x, y, z und t - die abhängige Variable (d.h. die zu bestimmende Größe).

In den abhängigen Variablen $c_{i,j}$ der obigen Gleichung werden somit alle Wirkungen der von diesem Modell erfassten NA-Prozesse gebündelt, so dass sich auch die Sensitivität jedes Terms dieses Modells bezüglich seiner Relevanz auf $c_{i,j}$ explizit ausweisen lässt.

$D_{M,i,j} \operatorname{grad} c_{i,j}$ formuliert in obiger Gleichung mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten $D_{M,i,j}$ den Transport des Schadstoffs i durch Molekulardiffusion in der wässrigen Phase $D_{D,i,j} \operatorname{grad} c_{i,j}$, mit dem hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten $D_{D,i,j}$ (einem Tensor) den entsprechenden Transport durch hydrodynamische Dispersion und $v_j c_{i,j}$ mit der Strömungsrate (DARCY-Geschwindigkeit) v_j den Transport durch Advektion (bzw. Konvektion) mit dem strömenden Boden- und Grundwasser. Der Operator div widerspiegelt in dieser Gleichung, dass die durch die drei Transportterme formulierten Flüsse des Schadstoffs i der Differenzbildung am Bilanzraum (d.h. der Ermittlung von Zufluss minus

Abfluss) zu unterwerfen sind. Der Term $\partial(\theta_j c_{i,j})/\partial t$ formuliert die zeitliche Änderung des in der wässrigen Phase des Bilanzraumes gespeicherten Schadstoffinventars und $\sum S_{i,j}$ die Quell- und Senkenterme für den Schadstoff i in der wässrigen Phase j des Bilanzraumes. Der Quell/Senken-Term $\sum S_{i,j}$ ist positiv, wenn der Schadstoff i dem Raumelement dV zugeht, d.h. $\sum S_{i,j}$ eine Stoffquelle in der Phase j reflektiert.

A7.2 Stoffstrombilanzgleichungen

A7.2.1 Gesamtstofftransport

Der Gesamtstofftransport ergibt sich für den Stoff i in der Mischphase j durch Superposition aus der Summe von molekularer Diffusion, Advektion und hydrodynamischer Dispersion zu:

$$\vec{f}_{c,i,j} = -(D_{M,i,j} + \bar{D}_{D,i,j}) \operatorname{grad} c_{i,j} + \vec{v}_j c_{i,j} \quad \text{Gl. A7-3}$$

A7.2.2 Molekulardiffusion

Der Stofftransport durch Molekulardiffusion erfolgt im Untergrund unabhängig von der Fluidströmung, d. h. er findet auch statt, wenn die Fluidstromrate $\vec{v} = 0$ ist. Ursache des molekular-diffusiven Stofftransports ist die BROWNsche-Molekularbewegung. Die Stoffstromrate bzw. -dichte beschreibt das 1. FICKsche Gesetz

$$\vec{f}_{c,M,i,j}^* = -D_{M,i,j}^* \operatorname{grad}^* c_{i,j} \quad \text{Gl. A7-4}$$

- $\vec{f}_{c,M,i,j}^*$... Stoffstromrate bzw. -dichte des Stoffs i in der Mischphase j durch Molekulardiffusion in $\text{g}/(\text{m}^2 \text{s})$ bzw. in $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s})$,
- $D_{M,i,j}^*$... den Molekulardiffusionskoeffizienten des Stoffs in der Mischphase j in $\text{m}^2 \text{s}$
- $c_{i,j}$... die Konzentration des Stoffs i in der fluiden Mischphase j symbolisieren

Die Größenordnung von $D_{M,i,j}^*$ ist etwa $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ in Gasen, $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ in Flüssigkeiten und 10^{-13} bis 10^{-14} in Feststoffen (z. B. in org. Feststoffpartikeln). In homogenen Körpern ist $D_{M,i,j}^*$ eine skalare Größe.

Für die Stoffstromrate in einer fluiden Phase im porösen Medium (Untergrund) ist grad^* in $1/m_j$ durch χ grad in $1/m_R$ (mit der Tortuosität χ in m_R/m_j) und $D_{M,i,j}^*$ unter Beachtung von θ_j , χ_j und einem dimensionslosen elektromolekularen Retardationsfaktor n_j zu mindern. Hieraus ergibt sich das 1. FICKsche Gesetz in den fluiden Phasen poröser Medien zu

$$\vec{f}_{c,M,i,j} = -D_{M,i,j} \operatorname{grad} c_{i,j}, \text{ wobei} \quad \text{Gl. A7-4 a}$$

- $\vec{fc}_{M,i,j}$... hier die Dimension $g/(m_R^2 s)$, grad die Dimension $1/m_R$ und
- $D_{M,i,j} = \theta_j \chi_j^2 \eta_j D_{M,i,j}^*$ die Dimension $m_j^3/(m_R s)$ aufweist.

Im Grundwasser eines sandigen Grundwasserleiters mit $\theta_j = \theta_w = \phi = 0,35 m_w^3/m_R^3$, $\chi_j = \chi_w = 0,65 m_R/m_w$ und $\eta \approx 0,7$ ergeben sich so z. B. $D_{M,i,j}$ -Werte in der Größenordnung von 10^{-10} , die damit etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die Werte für $D_{M,i,j}^*$ sind.

In der lufthaltigen Bodenzone werden die Werte für den Koeffizienten der Molekulardiffusion für Gase - wie z. B. O₂(g) - vor allem durch θ_G bestimmt. Eine Abschätzung kann durch $\log D_{M,02,G} \approx -10 + 14 \theta_G$ erfolgen, die für $\theta_G = 0$ zu einem Wert von 10^{-10} führt (die Diffusion verläuft $\theta_G = 0$ allein in der wässrigen Phase) und für $\theta_G = 0,3$ einen Wert von etwa 10^{-6} annimmt.

A7.2.3 Advektion/Konvektion

Der Stofftransport durch Advektion (bzw. Synonym Konvektion) reflektiert den Transport des betrachteten Stoffs im Bulk der Mischphase, d. h. den statistischen Erwartungswert seines Transports, der sich von dem aller anderen Komponenten der Mischphase nicht unterscheidet. Die Stofftransferrate der Advektion wird durch folgende Stoff-Flussgleichung reflektiert:

$$\vec{fc}_{A,i,j} = \vec{v}_j c_{i,j} = \theta_j \vec{v}_{a,j} c_{i,j} \quad \text{Gl. A7-5}$$

- $\vec{fc}_{A,i,j}$... die Stoffstromrate bzw. -dichte des Stoffs in der Mischphase j durch Advektion bzw. Konvektion in $g/(m_R^2 s)$ bzw. $\text{mol}/(m_R^2 s)$
- \vec{v}_j ... die Volumenstromrate bzw. -dichte in $m_j^3/(m_R^2 s)$
- θ_j ... den volumetrischen Gehalt der Phase j in m_j^3/m_R^3 und
- $\vec{v}_{a,j}$... die mittlere Teilchengeschwindigkeit (= Transportgeschwindigkeit der Fluidphase) in m_R/s symbolisieren.

A7.2.4 Hydrodynamische Dispersion

Die hydrodynamische Dispersion eines Stoffs bzw. Stoffspezies i widerspiegelt das Vorauselen bzw. Nachhinken der Stoffteilchen (Moleküle, Atome, Ionen,...) gegenüber der mittleren Transportgeschwindigkeit $\vec{v}_{a,j}$. Die Streuung von $\vec{v}_{a,i,j}$ um $\vec{v}_{a,j}$ bzw. die in Δt vom Stoff i zurückgelegten Wege werden in der Regel als normal verteilt betrachtet. Die Streuung

tritt sowohl longitudinal, d. h. in Richtung von $\vec{v}_{a,j}$ bzw. \vec{v}_j als auch transversal, d. h. senkrecht zu dieser Richtung auf. Bei Normalverteilung der Relativbewegung ist auch der disperse Transportprozess durch das 1. FICKsche Gesetz reflektierbar:

$$\vec{f}_{cD,i,j} = -\bar{\bar{D}}_{M,i,j} \operatorname{grad} c_{i,j}, \text{ wobei} \quad \text{Gl. A7-6}$$

- $\vec{f}_{cD,i,j}$... die Stoffstromrate bzw. -dichte des Stoffs bzw. der Stoffspezies i in der Mischphase j durch hydrodynamische Dispersion in $\text{g}/(\text{m}_R^2 \text{s})$ bzw. in $\text{mol}/(\text{m}_R^2 \text{s})$ und
- $\bar{\bar{D}}_{D,i,j}$... den hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten des Stoffs i in der Mischphase j in $\text{m}_R^3/(\text{m}_R \text{s})$ symbolisieren.

$\bar{\bar{D}}_{D,i,j}$ ist ein Tensor, der durch zwei senkrecht zueinander stehende Hauptachsen bestimmt wird. Eine dieser Achsen koinzidiert mit der Richtung von $\vec{v}_{a,j}$ bzw. \vec{v}_j , die andere steht senkrecht dazu. Die Hauptachsenkomponenten werden gewöhnlich durch

$$D_{D,\ell} = \delta_\ell |\vec{v}| \quad \text{bzw.} \quad D_{D,tr} = \delta_{tr} |\vec{v}| \approx 0,1 \delta_\ell |\vec{v}| \quad \text{Gl. A7-7}$$

mit der longitudinalen bzw. transversalen Dispersivität δ_ℓ bzw. δ_{tr} in m_R als charakteristisches Maß der Untergrundheterogenität und dem Betrag der Volumenstromrate $|\vec{v}| = (\dot{v}_x^2 + \dot{v}_y^2 + \dot{v}_z^2)^{0.5}$ approximiert. Dispersiver Stofftransport tritt deshalb auch bei fluktuierender Konvektion auf, deren Mittelwert gleich Null ist.

Bei nichtstationärer Fluidströmung ändern sich die Richtung und Komponentengröße der Hauptachsen des $\bar{\bar{D}}_D$ -Tensors fortwährend, d. h. die Tensorelemente sind von der Richtung und dem Betrag von \vec{v} abhängig. In kartesischen Koordinaten gilt:

$$\bar{\bar{D}}_D = \begin{pmatrix} D_{D,xx} & D_{D,xy} & D_{D,xz} \\ D_{D,yx} & D_{D,yy} & D_{D,yz} \\ D_{D,zx} & D_{D,zy} & D_{D,zz} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} D_{D,xx} &= \delta_\ell v_x^2 / |\vec{v}| + \delta_{tr} (v_y^2 + v_z^2) / |\vec{v}| \\ D_{D,yy} &= \delta_\ell v_y^2 / |\vec{v}| + \delta_{tr} (v_x^2 + v_z^2) / |\vec{v}| \\ D_{D,zz} &= \delta_\ell v_z^2 / |\vec{v}| + \delta_{tr} (v_x^2 + v_y^2) / |\vec{v}| \\ D_{D,xy} &= D_{D,yx} = (\delta_\ell - \delta_{tr}) v_x v_y / |\vec{v}| \\ D_{D,xz} &= D_{D,zx} = (\delta_\ell - \delta_{tr}) v_x v_z / |\vec{v}| \\ D_{D,yz} &= D_{D,zy} = (\delta_\ell - \delta_{tr}) v_y v_z / |\vec{v}| \end{aligned} \quad \text{Gl. A7-8}$$

Die Dispersivität δ ist vom Betrachtungsmaßstab abhängig. Sie widerspiegelt die räumliche Heterogenität, die ein transportiertes Stoffteilchen bis zum Betrachtungszeitpunkt auf seinem Weg durch den Untergrund zu spüren bekommt, durch eine charakteristische Heterogenitätslänge. Sie wird sowohl von Strömungs- als auch von Wegvariationen bestimmt. Hierzu zählen u. a.

- die Variation der Strömungsgeschwindigkeit bezüglich Zeit und Richtung, die in \bar{v}_j bzw. $\bar{v}_{a,j}$ unberücksichtigt geblieben ist,
- die Variation der Strömungsgeschwindigkeit im Porenkanal selbst und in unterschiedlich durchlässigen Porenkanälen und
- die Variation der Strömungsgeschwindigkeit in unterschiedlich langen Porenkanälen.

Abb. A7-1 dient der Veranschaulichung der Ursachen der hydrodynamischen Dispersion.

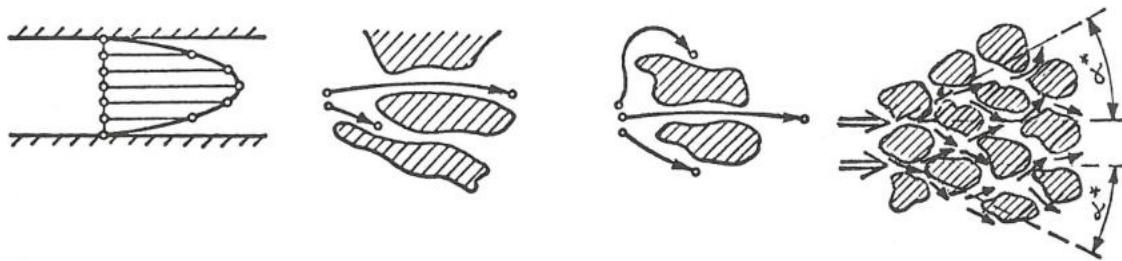


Abb. A7-1: Ursachen der hydrodynamischen Dispersion im lokalen Untersuchungsmaßstab

Im Labormaßstab ergeben sich z. B. für kleinere Säulentests mit homogener Sandfüllung Dispersivitäten von $\delta_\ell \approx 2d_{50}$. Wird die Heterogenität des Stofftransports nur im Feldmaßstab betrachtet, so wird δ von der Verteilung durchlässiger und weniger durchlässiger Untergrundbereiche determiniert, die der transportierte Stoff bei seiner Untergrundpassage zu spüren bekommt. δ ist hiernach von der absolvierten Transportpfadlänge \bar{x} abhängig. Hierfür wurden die unterschiedlichsten Parametermodellgleichungen abgeleitet. Folgende Gleichung ist ein Beispiel hierfür:

$$\delta_l = f(\bar{x}) = \alpha \bar{x}^\beta$$

Gl. A7-9

mit $\alpha = 0,03 \bar{x}^{0,3}$ und $\beta = \bar{x}^{-0,075}$ (\bar{x} und δ in m)

Für $\bar{x} = 0,1$ m (Kleinsäulen) ergibt sich δ_ℓ aus vorbenannter Gleichung zu etwa 1 mm, für $\bar{x} = 1$ bis 2 m (Großsäulen) führt zu $\delta_\ell \approx 3$ bis 7 cm und für $\bar{x} = 320$ m (Feldproblem) zu $\delta_\ell \approx 7$ m. Wenn die Durchlässigkeit, die Strömungsgeschwindigkeit, die Aquifermächtigkeit

oder die Standardabweichung des Durchlässigkeitswertes größer als mittlere Verhältniswerte sind, ist δ_ℓ größer als in vorbenannter Gleichung ausgewiesen.

A7.3 Quellen/Senken

Bei der Bearbeitung des mathematischen Anfangs- und Randwertmodells sind sämtliche relevanten Prozesse zu erfassen und quantitativ zu beschreiben, d. h. insbesondere die in sie eingehenden Prozessparameter festzulegen und sämtliche Spezifika des Vorgangs, d.h. die Anfangsbedingungen bei nichtstationären Vorgängen sowie die Quellstärken, die sich als innere Quellen oder Randbedingungen äußern, festzulegen. Hierbei erweist sich oft die Bestimmung von Prozessparametern als schwierig, da diese nicht direkt messbar sind, sondern nur durch eine indirekte Messung des Prozessgeschehens und aufgrund der angenommenen Prozessbeschreibung erhältlich sind.

Als Quellen- und Senkenterm der oben benannten Stofftransportgleichung werden z. B. folgende Stofftransferprozesse betrachtet:

1. **Zufuhr- und Entnahmeprozesse:** Stofftransfer zwischen dem betrachteten REV = ΔV und dem Umfeld des Modells, wie z.B. der Stoffentzug durch Pflanzen oder GW-Entnahmebrunnen oder die Stoffzufuhr durch Düngung, Ablagerungen, Infiltrationsbrunnen u. a. m.,
2. **Phasentransferprozesse:** Stofftransfer zwischen der betrachteten Phase j im REV = ΔV und anderer an sie angrenzenden Phasen im gleichen REV (heterogene Reaktion), wie z. B. Ionenaustausch, Sorption, Lösung/Fällung, Lösung/Verflüchtigung aus einer NAPL-Phase u. a. Phasentransferreaktionen; als eine der Phasen im REV wird ggf. auch die Biomasse betrachtet,
3. **Phaseninterne Prozesse:** Stofftransfer von einem Stoff i zu einem anderen Stoff durch phaseninterne Reaktionen (homogene Reaktion) wie Säure/Base- oder Oxidation/Reduktions-Reaktionen in der Phase j eines REV.

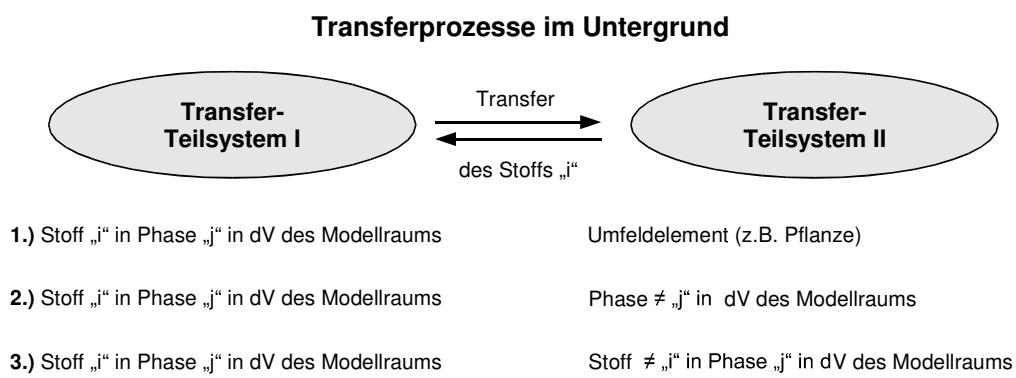


Abb. A7-2: Übersicht über die zu betrachtenden Typen der Transferteilsysteme I und II zur Widerspiegelung des Quell/Senkenterms reaktiver Stofftransportmodelle

Der Stofftransfer zwischen den jeweils zu betrachtenden Transferteilsystemen wird in der Regel durch einen Vor- und Rücktransfer gebildet (vgl. **Abb. A7-2**). Ist der Vor- und Rücktransfer gleich groß, spricht man davon, dass sich die zwei Transferteilsysteme im dynamischen Gleichgewicht befinden, sonst spricht man von Nichtgleichgewicht. Hierbei werden schnelle (spontane) und langsame (kinetische) Reaktionen unterschieden (vgl. **Abb. A7-3**). Im Falle eines langsamen Transfers sind kinetische Formulierungen der Reaktionsgleichungen notwendig, dies gilt oftmals für biologisch unterstützte Abbaureaktionen aber auch für Sorptionsvorgänge.

Bei den **Gleichgewichtsformulierungen** werden Formulierungen einer Spezies bzw. Komponente (Einzelstoff-Gleichgewichte) von solchen mehrerer sich gegenseitig beeinflussender (konkurrierender) Spezies (Mehrstoff-Gleichgewichte) unterschieden:

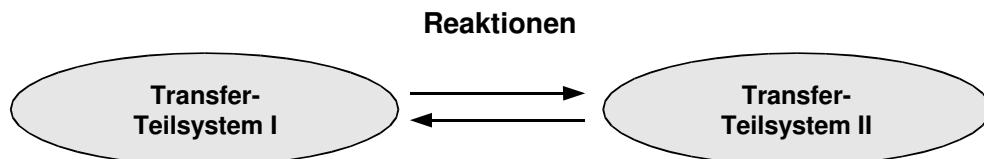
- Bekannte **Einzelstoff-Gleichgewichtsformulierungen** stellen z.B. die Sorptionsisothermen dar. Sie beschreiben die Gleichgewichtsverteilung eines bestimmten Stoffes i z.B. zwischen der aquatischen und der festen Phase des Untergrundes $c_i(aq) \leftrightarrow c_i(s)$ für eine konstante Temperatur (z.B. $T=25^\circ\text{C}$) für den Fall, dass andere Stoffe $i \neq ii$ diese Verteilung des Stoffs i zwischen den Phasen aq (aqueous) und s (solid) nicht beeinflussen. Für erste Einschätzungen nutzt man oftmals die Isothermenmodelle nach HENRY, FREUNDLICH und LANGMUIR. In vergleichbarer Weise wird auch die Verteilung eines Einzelstoffes (z.B. des Sauerstoffs) zwischen der wässrigen und der gasförmigen Phase $c_{O_2}(g) \leftrightarrow c_{O_2}(aq)$ formuliert.
- Die wohl bekannteste **Zweistoff-Gleichgewichtsformulierung** ist die Formulierung des Austausches von Ionen an einem bestimmten Ionenaustauscher. Auch hier wird oftmals $T=\text{const.}$ postuliert und die Konkurrenz anderer Ionen (als die zwei betrachteten) um die Austauschplätze außer Acht gelassen. So lässt sich z.B. der Austausch der aquatischen Kationen Na^+ und Mg^{2+} am Kationenaustauscher R^- wie folgt formulieren:
$$2\text{Na}^+ + \text{MgR}_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{NaR}^-$$
. Vergleichbar ist z.B. auch folgende Lösungs- / Fällungsformulierung: $\text{CaF}_2(s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$.
- **Multiple-Stoff-Gleichgewichtsformulierungen** berücksichtigen die Wechsel / Konkurrenzwirkungen, die für die Prozesse im Untergrund zumeist nicht außer Acht beleiben können. PHREEQC ist das derzeit wohl bekannteste und am häufigsten genutzte Programmsystem, das derartige multiple Stoff-Gleichgewichtsformulierungen erfasst.

Nicht-Gleichgewichtsformulierungen bzw. kinetische Formulierungen beschreiben stets Raten, mit denen Ausgangsstoffe bzw. Ausgangszustände in Produkte bzw. veränderte Zustände übergehen.

- Grundsätzlich unterscheidet man Formulierungen, die für $t \rightarrow \infty$ in Gleichgewichtsformulierungen übergehen von solchen, die dies nicht tun.
- Beispiele für Reaktionskinetiken 0., 1. bzw. 2. Ordnung sind in **Abb. A7-3** schematisch dargestellt.
- Bekannte Einzelstoffformulierungen für biotische Transformationsprozesse bestimmter organischer Stoffe sind z.B. die Michaelis-Menten-Kinetik oder die Monod-Kinetik. Erstere berücksichtigt bei der Transformation des betrachteten Einzelstoffs die Enzymaktivität der

Mikroorganismen bei konstanter Populationsdichte, letztere auch das Wachstum der Population.

- Bei der Haldane-Kinetik ist ergänzend zur Monod-Kinetik ein Term zur Berücksichtigung einer toxicitätsbedingten Inhibition implementiert. Für die praktische Anwendung steigen damit jedoch auch der Aufwand und die Unsicherheit bei der Parametrisierung.



In Abhängigkeit der betrachteten Systeme I und II werden folgende Reaktionen unterschieden:

Homogene Reaktionen
 (phaseninterne Reaktionen)

Assoziation / Dissoziation
 Säure- / Base- Reaktion (H^+ -Transfer)
 Oxidation / Reduktion (e^- -Transfer)

Heterogene Reaktionen
 (Phasentransfer- Reaktionen)

Ionen austausch
 Sorption (Adsorption / Desorption)
 Lösung / Fällung

Schnelle Reaktionen

Thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen

Spontane Reaktion

Homogene Reaktion Edukte \leftrightarrow Produkte
 $m_i(aq) \leftrightarrow m_i(s)$

(In der Regel werden die Produkte aus dem Ausgangszustand mittels Phreeqc ermittelt.)

Langsame Reaktionen

Thermodynamische Nichtgleichgewichtsreaktionen

Kinetische Reaktion

Homogene Reaktion Heterogene Reaktion
 $r = \alpha_I E_{P_I} - \alpha_{II} E_{P_{II}}$

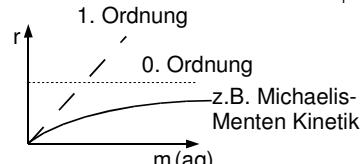


Abb. A7-3: Übersicht über maßgebende Reaktionen im Untergrund

Die Mehrstoff- bzw. Mehrkomponenten-Formulierungen des Stofftransfers erfordern natürlich auch die Mehrstoff- bzw. Mehrkomponenten-Formulierung des Transports durch den Untergrund. Dazu ist eine konsistente Festlegung von Anfangs- und Randwertkonzentrationen der zu betrachtenden Spezies in allen Phasen sowie der benötigten kinetischen (z.B. Wachstums- und Abbauraten, MONOD- und Inhibitionskonstanten, Austauschkoeffizienten), der stöchiometrischen Parameter, der Phasenübergangsparameter (z.B. max. Sorptionskapazität, Formparameter, Austauschraten) und Ertragskoeffizienten für das identifizierte Reaktionsschema notwendig. Fasst man die phasentransfer- und phaseninternen Prozesse unter dem Begriff der Reaktion zusammen, so lässt sich folgender Überblick über die maßgebenden Reaktionen geben.

Zur Bildung handhabbarer reaktiver Stofftransportmodelle ist eine sehr weitgehende Abstraktion auf die maßgebenden Prozesse unerlässlich. Dies betrifft sowohl die Beschränkung auf möglichst wenige Modellphasen, zwischen welchen die Modellstoffe

transferiert werden, als auch auf möglichst wenige Modellstoffe, deren Transfer von stöchiometrischen Gleichungen strukturiert wird.

Immer wieder wird man bemüht sein, möglichst mit nur einer mobilen Fluidphase und nur einer immobilen Phasen auszukommen. Das 2-Phasenmodell mobil/immobil hat deshalb bislang die weitaus größte praktische Relevanz erlangt. Auch wird man sich bei eigener Modellbildung bemühen, die Anzahl der Modellstoffe und die Anzahl der sie vernetzenden stöchiometrischen Gleichungen möglichst gering zu halten, jedoch ohne das abzubildende chemische Reaktionssystem wesentlich zu beschneiden.

A7.4 Fehlerdiskussion

Bei der Modellierung von Grundwasserströmungs- und Stofftransportprozessen wird zunächst von bestimmten Postulaten ausgegangen (z.B. Massen-, Impuls-, Ladungs-, Energie-Erhaltung etc.). Weiterhin werden in jedem Arbeitsschritt der Modellierung Annahmen, wie z.B. bei der Systembeschreibung, der Auswahl der Berechnungsmethoden, der Berechnung per se und der Auswertung der Ergebnisse, getroffen. Jede dieser Annahmen, die in einem Annahmekatalog für die Modellierungs- bzw. Berechnungsaufgabe zusammengefasst werden sollten, führt zu einer Unsicherheit des mit dem Modell abgebildeten Systems gegenüber der Realität. Die korrekte Identifikation und Bewertung solcher Annahmen für die Modellierung (Berechnung) ist eine Grundvoraussetzung für eine sachgerechte Diskussion der Modellergebnisse und somit auch der Qualität der Modellergebnisse. In einer abschließenden Fehlerbetrachtung der Modellergebnisse sollten diese Annahmen mit bewertet werden.

A7.5 Szenarien-Betrachtung

Den spezifischen Einfluss der NA-Wirkungen auf eine mittels Modellierung prognostizierte Schadensminderung (d.h. z.B. auf eine Minderung einer bestimmten Stoffkonzentration an einem bestimmten Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt) kann man vor allem durch die Analyse von Randbedingungsszenarien bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Randbedingungsszenarien zutreffen, ist ein Maß für die Prognoseunsicherheit der reaktiven Schadstofftransportmodelle in Bezug auf die Aussage, ob der Verzicht auf aktive Sanierungsmaßnahmen zu der als ausreichend erachteten Schadens- und Gefahrenminderung führt. Eine Szenarienstudie sollte die möglichen Randbedingungen (zeitlich und räumlich) sowie die möglichen Materialparameter (zeitlich und räumlich) betrachten und als Ergebnis die Parameter identifizieren, die den stärksten Einfluss auf das Modellergebnis haben.

A7.6 In KORA erprobte Programme

In **Tab. 7.1** sind die in den KORA-Projekten erprobten Software-Programme zur Modellierung und Prognose der NA-Wirkungen zusammengefasst. Anmerkungen und

Literaturverweise (BMBF-Förderkennzeichen, FKZ) ergänzen diese Tabelle, so dass der differenzierte Zugang zu Detailinformationen möglich wird.

Tab. 7.1: Übersicht zu den in KORA- Projekten erprobten Software- Programmen zur Modellierung und Prognose der NA- Wirkungen (Quelle: KORA- PüB / VEGAS, Stand 07/2008)

TV	KORA-Projekt	Standort	FKZ	Modell- Software	Anmerkungen	Kontaminanten
1	1.1	Leuna	02WN0348 - 02WN0351	MT3D, GMS, MODFLOW	2, 4	MTBE
	1.2 a	Brand	02WN0352	MIN3P, GeoSys	2, 3/4, (3D)	Kerosin
	1.2 b	Ni.görsdorf	02WN0352	NTL1: MIN3P NTL2: MIN3P; COMPFLOW	NTL1: 4; NTL2: 4, 5	Kerosin
	1.3	Epple	02WN0353	MODFLOW (PMWIN), SMART	2, 3/4	TÖ, AÖ, CKW, PAK, MKW
	1.4	Spandau	02WN0431	MODFLOW, MT3D	2, 4	BTEX
	1.5	Schwedt	02WN0465, 02WN0553	MODFLOW, TBC, VISUAL MODFLOW	4	BTEX, MKW
2	2.2	Düsseldorf-Flingen	02WN0357, 02WN0358	SPRING 3.0; PHREEQC 2	3/4	BTEX, PAK
	2.3	Caustrop Rauxel	02WN0359, 02WN0360	SPRING; TBC	2, 4 (3D)	BTEX, PAK
	2.4	Testfeld Süd	02WN0361, 02WN0363	MT3D-IPD, SMART, PHREEQC-2, PHT3D	2, 4, 8	BTEX, PAK, Heterozyklische PAK
	2.5	Wülknitz	02WN0364, 02WN0365	PCGEOFIM	2, 3/4, *	PAK/NSO-PAK/BTEX
3	3.1	Hannover	02WN0367- 02WN0369	Feflow, TBC, MODFLOW, MT3D; Rockworks	1, 2, 4	CKW
	3.2	Perleberg	02WN0370- 02WN0372		*	CKW, TCE
	3.3	Karlsruhe	02WN0373- 02WN0375	MODFLOW, TBC	2, 4	CKW
	3.4	Lierenfeld	02WN0376- 02WN0380	MODFLOW; MT3D/RT3D, GIS- FEFLOW	2, 4	LCKW
	3.5	Rosengarten	02WN0437	num. 3-D-Modelle (Eigenentwicklungen)	2, 3/4, (3D)	CKW
	3.6	Frankenthal	02WN0446 - 02WN0449	MODFLOW, MT3DMS, PHT3D	2, 4	CKW
4	4.1	Kladow-Gatow	330501		2, 4, (2D/3D)	SM, NH ₄ ⁺ , HM
	4.2	Weiden-West	330502	MODFLOW	2, (3D)	HM, BS
	4.3	Monte Scherbelino	0330503 - 0330504	SPRING; RT3DMS; PHREEQC; HYDRUS: CXTfit	2, 3, 6, 7, (1D/2D/3D)	HM, IM, BS
	4.4	Großkayna	330505	MODGLUE: MODMST (3D), CE-QUAL W2 (2½D); PHREEQC	2, 4, 8	NH ₄ ⁺ , H ₂ S, Reststoffe der DM-Produktion
5	5.1	Clausthal Zellerfeld	330507		*	STV
	5.2	Stadtallendorf	330508	FEFLOW Version 5.2; PhreeqC	4, 7	STV
	5.3	Torgau	330509	FEFLOW; RICHY	4, 7, 8	STV
6	6.1	Jeßnitz	330519			
	6.2	Braunkohle- Kippen	02WN0505	Mod2Phase (Eigenentwicklung), PHRE	2, 4, 6, 9	SM, Sulfat, Acidität
	assoz. Thema	Erzbergbauhalden	330523	FLOTTRAN, PHREEQC 2	2, 4, 6, 9	SM, Sulfat, Acidität
7	7.1		330512 - 330513	TBC und GeoSys/PHREEC		
	7.2		330514	RT3D, GeoSys		
	7.3		330515	RICHY		

Anmerkungen:

Die Modellsoftware wurde genutzt für:

1 hydrogeologische Modellierung

2 Strömungsmodellierung

3 konservative Stofftransportmodellierung

4 reaktive Stofftransportmodellierung

6 Mehrphasenmodellierung

7 Bodenfeuchtesimulation

8 Inversmodellierung

9 Redoxprozessmodellierung

Abkürzungen:

TÖ Teeröl

AÖ Altöl

SM Schwermetall

HM Hausmüll

BS Bauschutt

IM Industriemüll

DM Düngemittel

NH₄⁺ Ammonium

H₂S Schwefelwasserstoff

* Modellierung nicht Gegenstand im F&E-Projekt

A8 AS(4-5): Lösungsverfahren

A8.1 Grundlagen

Die Festlegung eines mathematischen Anfangs- und Randwertmodells bedeutet, dass sämtliche relevanten Prozesse zu erfassen, diese quantitativ zu beschreiben, d. h. insbesondere die in sie eingehenden Prozessparameter festzulegen und sämtliche Spezifika des Vorgangs, d. h. die Anfangsbedingungen bei nichtstationären Vorgängen und die Quellstärken, die sich als verteilte Quellen oder Randbedingungen äußern, festzulegen. Hierbei erweist sich oft die Bestimmung von Prozessparametern als schwierig, da diese nicht direkt messbar sind, sondern nur durch eine indirekte Messung des Prozessgeschehens und aufgrund der angenommenen Prozessbeschreibung erhältlich sind. Auf solche inversen bzw. Identifizierungsprobleme wird im Kap. A8.2 eingegangen. Vorerst soll davon ausgegangen werden, dass alle Parameter bekannt sind.

A8.1.1 Lineare und nichtlineare Modelle

Lineare Modelle treten bei der stationären oder nichtstationären Grundwasserströmung oder auch beim stationären oder nichtstationären Transport gelöster Stoffe durch Advektion und Diffusion/Dispersion auf, wobei auch linear mittels eines Verteilungskoeffizienten beschriebene Sorptionen hinzukommen können. Nichtlineare Modelle dagegen ergeben sich bei Mehrphasenfließen, insbesondere in Form der RICHARDS-Gleichung, beim Stofftransport mit allgemeinen (chemischen) Reaktionen, wie z. B. nichtlineare Sorption, etwa beschrieben durch eine LANGMUIR-Isotherme, Ionenaustausch, Reaktionen beschrieben nach dem Massenwirkungsgesetz oder auch MONOD-Reaktionen. Nichtlineare Modelle können einem festen Typ (siehe A8.1.2) angehören, aber auch typwechselnd (degeneriert) sein. Dann können sie, müssen aber nicht, in Form von freien Randwertproblemen auftreten.

Zur Linearität eines Modells gehört auch die Linearität der Randbedingungen. Die im Kap. A8.5 beschriebenen Randbedingungen sind sämtlich linear. Es können aber auch nichtlineare Randbedingungen auftreten. Die Frage, ob eine Randbedingung linear oder nichtlinear ist, kann auch von der gewählten Beschreibung bzw. den gewählten Unbekannten h bzw. abhängen. Betrachtet man die RICHARDS-Gleichung mit der nichtlinearen Flussbeschreibung $\vec{v} = -k(\theta_w) \text{grad } h$, dann lautet die Randbedingung zur Beschreibung eines undurchlässigen Randstücks

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = 0$$

Gl. A8-1

Diese ist in \vec{v} eine lineare Randbedingung, aber ausgeschrieben in h oder θ_w in der Form

$$k(\theta_w(h)) \text{grad } h \cdot \vec{n} = 0$$

Gl. A8-2

eine nichtlineare Randbedingung, da sie nun von der Unbekannten abhängt.

Lineare Modelle sind dadurch gekennzeichnet, dass sie das ***Superpositionsprinzip*** erfüllen: Sind u_1 und u_2 Lösungen des Modells zu Anfangs-, Rand- bzw. verteilten Einflussgrößen f_i , w_i, \dots ($i=1,2$), dann ist die Lösung zu den Einflussgrößen $\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2, \alpha_1 w_1 + \alpha_2 w_2, \dots$ gegeben durch $\alpha_1 u_1 + \alpha_2 u_2$.

Dies bedeutet insbesondere, dass Lösungen aus Lösungen zu den „einzelnen“ Einflussgrößen zusammengesetzt werden können, was in einfachen Fällen die Ermittlung formelmäßiger Lösungen erleichtert.

A8.1.2 Prozesstypen und Modelltypen

Bei Fluidströmung und Stofftransport treten im Wesentlichen **drei Typen von Prozessen** auf.

Konvektive bzw. advektive Prozesse

Diese zeichnen sich durch eine gerichtete und erhaltende Verlagerung aus.

Lokale Prozesse

Dazu gehören physikalische, chemische oder biologische Stoffwandlungen. Diese berücksichtigen nur Informationen an dem betreffenden Ortspunkt, nicht aber aus seiner Umgebung.

Dissipative Prozesse

Solche werden verursacht durch Diffusion oder Dispersion. Sie zeichnen sich durch eine ausgleichende Verlagerung aus, so dass zugehörige stationäre Zustände in homogenen Medien oft konstant sind.

Durch die Überlagerung und damit gegenseitige Beeinflussung aller Prozesse sind solche lokalen Prozesse tatsächlich aber stark durch die *Verfügbarkeit* aufgrund des An- und Abtransports der Reaktanten beeinflusst. Wenn konvektive Prozesse zu einer nichtlinearen Beschreibung führen, so kann dies auch eine aufsteilende Verlagerung zur Folge haben, d.h. es können sich Schocks (Unstetigkeiten) aus stetigen Verteilungen entwickeln. Allgemein liefert die Interaktion zwischen dissipativen und konvektiven Prozessen eine Dämpfung der konvektiven durch die dissipativen Prozesse, abhängig von ihrer relativen Stärke. Diese kann durch die Peclet-Zahl charakterisiert werden.

A8.1.3 Modelle in skalaren bzw. in skalaren und vektoriellen Variablen

Skalare Variablen treten bei der Strömungsbeschreibung als Fluideindrücke p , Standrohrspiegelhöhen h u.a. hydraulischen Potenzialgrößen und bei der Stofftransportbeschreibung als Konzentrationen c auf.

Vektorielle Variablen sind bei der Strömungsbeschreibung als Volumenstromrate \vec{v} bzw. bei der Stofftransportbeschreibung als Stoffstromrate \vec{f}_c aufgetreten.

Oft sind die vektoriellen Variablen aussagekräftiger als die skalaren. Weiter ist zu beachten, dass bei der ein- oder beidseitigen Kopplung von Strömung- und Stofftransport in die Stofftransportbeschreibung nur \vec{v} bzw. \vec{q} oder \vec{Q} , nicht aber im Allgemeinen p bzw. h oder φ eingeht (siehe **Gl. A7-5**). Die Verbindung zwischen skalaren und vektoriellen Variablen wird durch die konstitutiven Gesetze gegeben, wie das Gesetz von Darcy oder beim Stofftransport durch **Gl. A7-3**. Durch diese sind die skalaren Variablen eliminierbar bzw. wiederum aus diesen rekonstruierbar. Dies gilt sowohl auf kontinuierlicher als auch im Prinzip approximativ auf diskreter Ebene. Dennoch kann es vorteilhaft sein, die vektoriellen Variablen explizit im Modell zu behalten, d.h. zum Beispiel statt der Druckform die RICHARDS-Gleichung (**Gl. A6-9**) in der Unbekannten h

$$\operatorname{div}(k\theta_w(h) \operatorname{grad} h) = \partial \theta_w(h) / \partial t - w_w \quad \text{Gl. A8-3}$$

oder eine *gemischte Form* in den Unbekannten h und \vec{v} zu betrachten mittels

$$\vec{v} = -k(\theta_w(h)) \operatorname{grad} h \quad \text{Gl. A8-4}$$

$$\text{und } -\operatorname{div} \vec{v} = \partial \theta_w(h) / \partial t - w_w.$$

A8.1.4 Spezifische Schwierigkeiten

Im Allgemeinen sind lineare Probleme leichter zu behandeln als nichtlineare Probleme. Auch bieten sie (aufgrund des Superpositionsprinzips) manchmal die Gelegenheit, eine geschlossene formelmäßige Lösung zu erhalten, was in nicht-linearen Problemen nur in Spezialfällen gelingt. Dennoch weisen auch sie hier spezifische Probleme, insbesondere für diskretisierende Methoden, auf. Folgendes muss bei der Grundwasserströmung berücksichtigt werden:

- Tensor für den Durchlässigkeitskoeffizienten k aufgrund von Anisotropie,
- stark variierende Materialeigenschaften, etwa in k ,
- unstetige Änderung der Materialeigenschaften zwischen Teilgebieten (Schichtung),
- kleinskalige (unstetige) Änderung der Materialeigenschaften zwischen den Finitisierungs-/Diskretisierungselementen

Bei nichtlinearen Problemen treten oft „starke“ Nichtlinearitäten auf, so ist z. B. eine Retentionsfunktion $\theta_w(h)$ für grobsandiges Material für $h < 0$ (ungesättigt) stark abfallend und stellt fast eine unstetige Sprungfunktion dar. Das heißt, statt eines nichtlinearen parabolischen Problems treten auch Degenerationen auf, so:

- nichtlineare hyperbolische Probleme (bei vorherrschender Advektion),

- elliptisch parabolische Probleme, z. B. bei der RICHARDS-Gleichung durch den Übergang von parabolisch (ungesättigt) zu elliptisch (gesättigt),
- elliptisch-hyperbolisch, z. B. bei der Berücksichtigung der Gleichgewichtssorption mit einer FREUNDLICH-Isotherme mit einem Exponenten < 1 , was zu einem unbeschränkten Speicherkoefizient für verschwindende Konzentrationen führt. Analoge Formen ergeben sich für die RICHARDS- Gleichung für gewisse Retentions- bzw. ungesättigte Leitfähigkeitskurven, wenn diese im Wassergehalt θ_w ausgedrückt wird.

A8.2 Analytische Lösungsverfahren

Die Nutzung analytischer Lösungen reaktiver Transportmodellgleichungen - das heißt, die explizite Kenntnis der Konzentrationsfunktion, die das gegebene Problem erfüllt – ist nur in rigoros vereinfachten und meist niedrig dimensionalen Modellsituationen möglich. Die Materialeigenschaften des Aquifers müssen dazu im Allgemeinen homogen und isotrop sein, eine Lösung ist auf einen speziellen Typ von Rand- und Anfangsbedingungen zugeschnitten. Reaktive Terme können nur in sehr einfachen Fällen berücksichtigt werden. Beispiele für analytische Lösungen finden sich z. B. in VAN GENUCHTEN & ALVES (1982), LUCKNER & SCHESTAKOW (1991), HÄFNER et al. (1992), BUSCH et al. (1993), FETTER (1999) oder HAM et al. (2004).

Typische Annahmen, die zur Anwendung analytischer Lösungen getroffen werden müssen, sind neben der Annahme homogener und isotoper Materialparameter, ein stationäres Strömungsfeld und eine vereinfachte Modellgeometrie. Zudem muss geprüft werden, ob die ablaufenden Reaktionen durch die zumeist vereinfachte Beschreibung über die erforderlichen Summenparameter angenähert werden können. Dies sind für einen Abbau erster Ordnung der Abbaukoefizient bzw. die Halbwertszeit und für das Sofort-Reaktions-Modell die Gesamtabbaukapazität. Eine Beschreibung komplexer Reaktionsschemata ist mit analytischen Lösungen dagegen nicht möglich. Die oben genannten Voraussetzungen können jedoch auch näherungsweise erfüllt sein, wenn die Datendichte gering ist. Aus der Literatur stehen ein-, zwei- und dreidimensionale transiente und stationäre analytische Lösungen für den Transport gelöster Schadstoffe zur Verfügung. Dabei werden Advektion bzw. Konvektion, Dispersion/Diffusion, Retardierung und ein Abbau/Zerfall erster Ordnung bei konstantem Quellterm berücksichtigt. Für den Fall, dass die Quellstärke exponentiell abnimmt, existieren ebenfalls analytische Lösungen.

Analytische Lösungen können verwendet werden, um schnell und somit kostengünstig Hypothesen zu prüfen und Abschätzungen zu machen. So können solche Rechnungen bei der Entscheidungsfindung eingesetzt werden, ob eine Grundwasser-Schadensminderung ohne die Durchführung technischer Dekontaminierungsmaßnahmen überhaupt Erfolg versprechend sein kann und es verdient, eingehender untersucht zu werden, i.A. durch zusätzliche Messungen und eine numerische Modellierung. Ebenso können analytische Abschätzungen zur Dimensionierung des numerischen Standortmodells und, aufgrund ihrer schnellen Anwendbarkeit, zur Konzipierung einer Szenarienstudie eingesetzt werden.

Analytische Lösungen können somit vor allem orientierend und konzeptionell angewendet werden, sie ersetzen in der Regel eine standortnahe realistische numerische Modellierung nicht, die die heterogenen und komplexen Gegebenheiten eines Standortes zu erfassen

vermag. Schon aufgrund der Schwierigkeiten bei der Übertragbarkeit der verwendeten Summenparameter (z.B. Makro-Dispersion, Abbaurate erster Ordnung) in die Realität sowie den vereinfachenden Annahmen der Parameterhomogenität und der einfachen Reaktionsschemata ist eine Prognosefähigkeit der analytischen Lösungen nur bedingt gegeben.

Exemplarisch für die Vielzahl exakter und approximativer analytischer Lösungen verschiedener reaktiver Transportmodellgleichungen seien die Folgenden genannt:

1D-Schadstofftransport

Für die Modellgleichung

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \lambda c - S \quad \text{Gl. A8-5}$$

wurden z. B. in Luckner & Schestakow (1991) mit konstanten Parametern der Dispersion D, des Abbaus 1. Ordnung λ , des Quell/Senkenterms S und des Speicher/ Retardationsterms mit der Sorptionserfassung ε sowie für die Grundwasserströmungsrate v_x und die Anfangsbedingung $c(x, 0) = \text{const.}$ eine Reihe analytischer Lösungen für unterschiedliche Randbedingungen $c(0, t)$ und $\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{\infty, t}$ ausgewiesen.

3D-Schadstofftransport

Der dreidimensionale Schadstofftransport im stationären Grundwasser-Parallelstrom, der durch folgendes reaktives Stofftransportmodell methodisch beschrieben wird:

$$D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Gl. A8-6}$$

hat z. B. für einen impulsförmigen Schadstoffeintrag m in mol oder kg ins Grundwasser im Koordinatenursprung zur Zeit t=0 die folgende analytische Lösung

$$c(x, y, z, t) = \frac{m\sqrt{\varepsilon}}{8\sqrt{\pi^3 t^3 D_x D_y D_z}} \exp \left[-\frac{(ex - vt)^2}{4\varepsilon D_x t} - \frac{\varepsilon y^2}{4D_y t} - \frac{\varepsilon z^2}{4D_z t} \right] \quad \text{Gl. A8-7}$$

die durch Faltung natürlich für beliebigen Schadstoffeintragsfunktion $m = m(t)$ auch weitergehend genutzt werden kann (vgl. z. B. LUCKNER & SCHESTAKOW 1991).

Axialsymmetrischer Schadstofftransport

Für Gütepumpversuche ist es wie für die klassischen Pumpversuche sinnvoll, mit einer analytischen Lösung zur Parameterermittlung zu operieren. Hierfür bietet sich z.B. die analytische Lösung des reaktiven Stofftransportmodells

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} - \frac{1}{\delta} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{2\pi r M \epsilon}{Q \delta} \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Gl. A8-8}$$

an, die z.B. folgende analytische Näherungslösung ausweist

$$c(r, t) = c_l + \frac{c_0 - c_l}{2} \operatorname{erfc} \frac{r^2 - r_F^2}{\sqrt{5,33 \delta r_F}} \quad \text{Gl. A8-9}$$

mit $c_l = c(r, 0)$, $c_0 = c(r_0, t)$, $r_F = Qt / (\pi M \epsilon)$

und die unter der vergleichbaren Nutzung des Straight-Line-Verfahrens, wie bei der klassischen Pumpversuchsauswertung, die Ermittlung der beiden Parameter δ (Dispersivität) und ϵ (Speicher/Sorptionsfaktor) ermöglicht (siehe z. B. LUCKNER & SCHESTAKOW (1991)).

A8.3 Numerische Lösungsverfahren

A8.3.1 Diskretisierende Näherungsverfahren

Betrachtet sei vorerst ein lineares Modell mit einer *skalaren Größe u* und einer *vektoriellen Größe q*, wobei diese eventuell eliminiert ist. Die partielle Differentialgleichung mit ihren Anfangs- und Randbedingungen stellt dann unendlich viele Gleichungen für die unendlich vielen Freiheitsgrade in u und gegebenenfalls in q dar. Ein solches Modell ist also nicht exakt auf einem Computer lösbar, sondern nur ein **approximierendes Ersatzmodell**, das dann nur noch endlich viele Freiheitsgrade u_1, \dots, u_N (und q_1, \dots, q_M) enthält. Im algorithmischen Kern gilt es nun ein lineares Gleichungssystem zu lösen, dessen Dimension $N(M)$ im Allgemeinen sehr groß (10^4 bis 10^7) ist, so dass dafür effiziente Verfahren notwendig sind, die insbesondere die dünne Besetzungsstruktur der Koeffizientenmatrix berücksichtigen sollten (siehe Kap. A8.3.3).

Durch den Übergang von einem kontinuierlichen zu einem diskreten Modell entsteht zwangsläufig ein Approximations- bzw. Diskretisierungsfehler, der möglichst klein sein sollte, setzt sich doch der Gesamtfehler aus dem unweigerlich entstandenen Modellfehler und diesem Approximationsfehler zusammen. Eine Sichtweise besteht darin, zu versuchen den Approximationsfehler etwa in der Größenordnung des Modellfehlers, sofern dieser abgeschätzt werden kann, zu halten, d.h. das diskrete Modell nicht „überzulösen“. In einer anderen Sichtweise wird angestrebt, dass der Fehler im Wesentlichen dem Modellfehler entspricht, der Approximationsfehler also deutlich kleiner sein sollte, um aus Abweichungen

von experimentellen Beobachtungen auf die Notwendigkeit einer Verbesserung des Modellansatzes schließen zu können.

Die Anzahl der Freiheitsgrade $N(+M)$ bestimmt den notwendigen Lösungsaufwand abhängig von der Effizienz des gewählten Verfahrens und liegt in seiner Komplexität zwischen optimal einer Größenordnung von $N(+M)$ Operationen und einer Potenz davon zwischen 1 und 2. Wichtig ist also das Maß der Abnahme des Approximationsfehlers bei Erhöhung der Anzahl der Freiheitsgrade. Dies drückt die *Approximations/Konvergenzordnung* der Diskretisierung aus, genauer die Konsistenzordnung, die sagt, wie wenig ein diskretes Modell vom kontinuierlichen abweicht. Numerisches Rechnen (auf Computern) ist auch für fehlerfreie Daten immer fehlerbehaftet und -fortpflanzend. Zur Beschränkung dieser Fehlerfortpflanzung ist die *Stabilität* des Verfahrens unerlässlich, worunter eine Beschränkung der Fehlerverstärkung und zwar gleichmäßig in der Anzahl der Freiheitsgrade zu verstehen ist, da ja tendenziell die Anzahl der Freiheitsgrade sehr groß zu wählen ist, um den Approximationsfehler klein zu halten. Man muss also unterscheiden zwischen einer asymptotischen Sicht, in der das kontinuierliche Modell den Stand des Wissens darstellt, von dem die Abweichung möglichst gering sein sollte, und einer diskreten Sicht, die das diskrete Modell als das Modell an sich ansieht, wie dies z. B. bei Kompartiment- bzw. Fragmentmodellen (s. hierzu z.B. BUSCH et al. 1993) der Fall ist, die man als sehr einfache Diskretisierungen, aber mit fester Diskretisierungsschrittweite und damit Anzahl von Freiheitsgraden auffassen kann. In diesem Fall ist es also insbesondere notwendig, dass das diskrete Modell die richtigen qualitativen Eigenschaften der Prozesse widerspiegelt. In wie weit sie jedoch zu einer quantitativen zuverlässigen Vorhersage in der Lage sind, ist vom Ansatz her unklar.

Forderungen bei der Auswahl bzw. Konstruktion von Diskretisierungsverfahren sind also

- Genauigkeit (in Form von möglichst hoher Konsistenzordnung),
- Stabilität und
- qualitative Eigenschaften.

Unter dem letzten Punkt ist insbesondere

- die globale oder lokale (siehe unten) Massenerhaltung (Konservativität) und
- die Ordnungserhaltung (Maximumprinzip)

zu verstehen.

Die Frage der lokalen Massenerhaltung steht im starken Zusammenhang mit der Frage nach der Stetigkeit der Normalkomponente von \vec{q} , insbesondere auch bei heterogenen Medien mit springenden Koeffizienten (Schichtung), d. h. bei möglicher Unstetigkeit der Tangentialkomponente. Unter dem Aspekt der Ordnungserhaltung fällt z. B. die Forderung nach nicht negativen Lösungen für nicht negative Anfangsdaten und für entsprechende Randbedingungen und Quellen. Bei Modellen des Stofftransports sind die zu ermittelnden sekundären extensiven Größen (Mengengrößen, die durch Mengengrößen normiert worden sind, so z. B. in mol/m³ oder kg/m³) Konzentrationen, die nur nichtnegativ Sinn machen. Artefakte negative Konzentrationswerte können zu erheblichen nachgeordneten numerischen Problemen bis hin zum Abbruch von Verfahren führen.

Die Freiheitsgrade sind im Wesentlichen örtlichen Diskretisierungspunkten zuzuordnen, und zwar bei nichtstationären Problemen für einen Zeitpunkt, da in diesem Fall die betreffenden Modell-Werte nur von der zeitlichen Vergangenheit abhängig sein sollten, nicht aber von der Zukunft. Wählt man also die Reihenfolge: Erst Zeitdiskretisierung und dann Ortsdiskretisierung, so ist nach der Ermittlung von Näherungslösungen $u(.,t)$ für Zeitpunkte t_0, \dots, t_m ein diskretes Modell für $u(.,t_{m+1})$ zu lösen, das nur von bekannten Werten zum Zeitpunkt t_m (*Einschritt-Verfahren*) oder einer festen Anzahl von Zeitpunkten t_m bis t_{m-1} für verfahrensspezifisches festes I (*Mehrschritt-Verfahren*) abhängig sind. Für den Fall einer partiellen Differentialgleichung können wir also davon ausgehen, dass $N(+M)$ der Anzahl der örtlichen Diskretisierungswerte entspricht. Bei Systemen von PDG, so z. B. beim reaktiven Mehrkomponententransport ist diese Zahl mit der Anzahl der Spezies zu multiplizieren.

A8.3.2 Typen von Ortsdiskretisierungen

Grundlagen

Man unterscheidet zwischen folgenden Zugängen zu diskreten Modellen:

- Finite-Differenzen-Methoden (FDM),
- (Konforme) Finite-Element-Methoden (FEM),
- Finite-Volumen-Methoden (FVM), und dabei zwischen
 - Knotenorientierten FVM und
 - zellorientierten FVM,
- Gemischte-Finite-Element-Methoden (MFEM).

Die damit erhältlichen Modelle sind nicht prinzipiell verschieden, insofern für Spezialfälle die gleiche Diskretisierung in Form des gleichen Gleichungssystems durch verschiedene Zugänge erhältlich ist. Unterschiede ergeben sich aber nach

- dem Herleitungs- und Argumentationsinstrumentarium und
- der Art der Aufstellung der zu lösenden Gleichungssysteme (Assemblierung).

Gemeinsamer Ausgangspunkt aller Verfahren ist eine *Zerlegung* des räumlichen Gebietes in einfache geometrische Objekte bzw. Elemente. Dieser Arbeitsschritt wird gewöhnlich als Finitisierung bzw. Zerlegung des Modellraumes bezeichnet. Zur Vereinfachung wird im Folgenden nur der räumlich zweidimensionale Fall betrachtet und hierbei nur die Zerlegung in Dreiecke oder allgemeine konvexe Vierecke (d. h. mit nicht einspringenden Ecken). Diese sollen als **Elemente** oder Zellen bezeichnet werden. Oft wird die **Konformität** der Finitisierung gefordert, was bedeutet, dass die Seiten eines Elements entweder Teil des Randes des Gebietes sind oder identisch (und nicht nur Teil) mit einer Seite eines anderen Elements. Die Ecken der Elemente werden als **Knoten** bezeichnet. Freiheitsgrade der Diskretisierung sind Werte der skalaren Größe in den Knoten und eventuell weiteren Randpunkten der Elemente (z. B. den Seitenmitten) und eventuell von $\vec{q} \cdot \vec{n}$ an gewissen Randpunkten (außer den Ecken). Die Kopplung zwischen den Freiheitsgraden, d. h. das zu lösende Gleichungssystem, ergibt sich durch den approximativen diskreten Ersatz sowohl für

die Kontinuitätsgleichung als auch die konstitutiven Gesetze (z. B. das Gesetz von Darcy bei der Grundwasserströmung).

Klassische FDM

Hier sind die Elemente Rechtecke (oft Quadrate) und die Freiheitsgrade die Werte in den Knoten. Die diskreten Ersatzgleichungen entstehen durch Ersatz der Ableitungen in den Differentialgleichungen durch Differenzenquotienten in den Knoten. Analog werden Randbedingungen behandelt. Die Diskretisierung ist auf diese Weise nur klar für Ableitungen in Koordinatenrichtungen. Gemischte Ableitungen, wie sie bei anisotropen Medien auftreten, oder Ableitungen in Normalenrichtung (bei nicht in Koordinatenrichtung ausgerichteten Randstücken) sind schwer zu behandeln. Der Fluss \vec{q} ist nur durch Rekonstruktion erhältlich. Wenn dies direkt wie in der Diskretisierung geschieht, entstehen folgende Nachteile:

- Die FDM sind nicht lokal massenerhaltend.
- Die FDM sind nur in einfachen Fällen ordnungserhaltend (z. B. bei ausschließlicher Diffusion/Dispersion).
- Die Approximationsgüte ist bei stark variierenden/unstetigen Koeffizienten unklar.
- Allgemeine Gebiete sind schlecht approximierbar, wenn sie nicht nach Koordinatenachsen ausgerichtet sind.
- Die Approximation von Randbedingungen 2. bzw. 3 Art ist unklar.

Ein *Vorteil* klassischer FDM liegt in den expliziten Formeln für die Koeffizienten der diskreten Gleichungen (den Matrixeinträgen des Gleichungssystems): Bei iterativen Lösungsverfahren (siehe **Kap. A8.3.3**), die nur Matrix \times Vektor-Operationen benötigen, ist so keine explizite Speicherung der Matrix nötig.

Die FDM im allgemeinen Sinn sind durch solche expliziten Formeln für die Koeffizienten gekennzeichnet und auch (z. B. auf allgemeinen Vierecken etwa erhältlich durch FEM oder FVM-Ansätze) herleitbar.

Konforme FEM (Galerkinverfahren)

Diese beruhen auf einer allgemeinen (konformen) Finitisierung des Gebiets und ordnen den Freiheitsgraden eine Funktion zu (aus einem *Ansatzraum*), so dass dadurch Näherungswerte überall im Gebiet entstehen. Die Freiheitsgrade werden durch globale Forderungen an diese Funktion festgelegt (so soll der Fehler in einer variationellen Form im L^2 -Skalarprodukt senkrecht zu den Funktionen aus einem *Testraum* stehen). Bei den klassischen Ansätzen ist der Testraum gleich dem Ansatzraum. Als Beispiel soll der *lineare Ansatz auf Dreiecken* betrachtet werden, bei dem die Elemente Dreiecke sind, und die Freiheitsgrade die Werte von u in den Knoten darstellbar. Der Ansatzraum sind die stetigen Funktionen, die auf jedem der Dreiecke linear, d. h. dort durch drei Parameter festgelegt sind. Die Matrixeinträge sind allgemein Integrale, die exakt oder approximativ (Quadraturformeln) ausgewertet werden

müssen, was über den einzelnen Elementen mit anschließender Aufaddition erfolgt (Assemblierung).

Vorteile sind:

- Die FEM ermöglichen die Abbildung flexibler Geometrien.
- Die FEM berücksichtigen in natürlicher Weise Randbedingungen 2. bzw. 3. Art.
- Die FEM erlauben die Auflösung allgemeiner innerer Grenzen (z.B. Schichtungen).
- Die Konvergenzordnungsaussagen sind allgemeiner als bei klassischen FDM.
- Eine Ordnungserhaltung liegt in einfachen Fällen vor.
- Es gilt die globale Massenerhaltung.

Nachteil ist:

- Es gilt keine lokale Massenerhaltung über die Elementegrenzen, so z. B. im isotropen homogenen Fall, d. h. für $\bar{q} = -k \operatorname{grad} h$ mit einer Konstanten $k > 0$, die Komponente $\bar{q} \cdot \vec{n}$ unstetig über den Elementgrenzen.

Variationen sind *Petrov-Galerkin-Verfahren*, bei denen der Ansatzraum nicht mit dem Testraum übereinstimmt. Diese sind insbesondere zur Stabilisierung stark konvektionsbestimmter Probleme notwendig.

Entscheidend für die Besetzungsichte der Koeffizientenmatrix ist die Größe und Art des **Diskretisierungssterns**, der die an einer Stelle in die Diskretisierung eingehenden Nachbarpunkte erfasst. Je genauer eine Diskretisierung, desto größer ist i. A. der Stern. Ziel ist also eine genaue Diskretisierung mit möglichst kleinem Stern. In 2 (3) Raumdimensionen hat der FDM Stern mit Konsistenzordnung 2 für reine Diffusion/Dispersion bei diagonalem Leitfähigkeitstensor 5 (7) Einträge, bei allgemeinem Leitfähigkeitstensor 9 (27) Einträge. Bei linearem FEM Ansatz auf Dreiecken (Tetraedern) ist die Anzahl durch die Knotenpunkte der in den betreffenden Knoten zusammenstoßenden Elemente gegeben.

Die punktweise Form der Erhaltungsgleichungen entsteht allgemein aus einer entsprechenden Integralform. Auf diese wird explizit bei den FVM zurückgegriffen.

FVM

Diese fordern die Gültigkeit der integralen Erhaltungsgleichung auf Kontrollvolumina. Solche sind:

- im zellenorientierten Fall die Elemente der Finitisierung,
- im knotenorientierten Fall die den Knoten zugeordneten Kontrollvolumina.

Durch die Forderung der integralen Erhaltungsgleichung auf den Kontrollvolumina liegt auf diesen lokale Massenerhaltung im diskreten Sinne vor; bei knotenorientierten Kontroll-

volumina aber nicht auf den Elementen selbst. Im knotenorientierten Fall liegen im einfachsten Fall die Freiheitsgrade in den Knoten, bei einer Dreieckszerlegung werden als Ansatzraum die schon oben erwähnten Funktionen zugeordnet. Das entstehende Verfahren ist sehr nahe zu dem oben genannten FEM-Beispiel. Der zellenorientierte Fall liefert eine verallgemeinerte FDM mit einer expliziten Form für $\bar{q} \cdot \bar{n}$ auf dem Rand der Kontrollvolumina.

MFEM

Hier werden die Kontinuitätsgleichungen und das konstitutive Gesetz (Fluss-Gleichung) getrennt betrachtet und Näherungslösungen für u und \bar{q} nach gleichen Prinzipien wie bei konformen FEM bestimmt. Im einfachsten Fall der Dreiecke hat u einen flächigen Freiheitsgrad auf jedem Element und $\bar{q} \cdot \bar{n}$ Freiheitsgrade auf jeder Dreieckskante. Dadurch entstehen mehr Variablen als in den knotenorientierten Fällen. Durch Einführung von Hilfsgrößen (*Lagrange-Multiplikatoren*), die im einfachsten Fall als skalare Größen auf den Elementkanten interpretiert werden können, lässt sich das Gleichungssystem auf ein Gleichungssystem nur in den Freiheitsgraden auf den Elementkanten reduzieren (*Hybridisierung*).

Vorteile liegen hier in der lokalen Massenerhaltung und in der expliziten Form für \bar{q} , was für nachgeordnete Stofftransportberechnungen relevant ist.

Nachteile sind die große Zahl von Freiheitsgraden und die schwer zu lösenden Gleichungssysteme (Sattelpunktsproblem) im nicht hybridisierten Fall.

Fazit

Das **grundlegende Problem aller Diskretisierungsverfahren** besteht darin, dass auf diskretem Level nicht die Stetigkeit der skalaren Variablen und der Normalkomponenten der vektoriellen Variablen zu erfüllen sind. Flexible Verfahren (aber eventuell mit einem großen Diskretisierungsstern) sind *unstetige Galerkin-Verfahren* (**Discontinuous GALERKIN**, DG), die den elementweisen Wechsel der Ansatzfunktionen möglich machen. Hier werden beide Forderungen (durch gewichtete Strafterme), aber nur näherungsweise, erfüllt.

Die FEM (und auch die MFEM oder DG) sind flexibel in der Wahl des Ansatzraumes (höherer Polynomgrad) und damit der möglichen Genauigkeit. Neben einer Genauigkeitssteigerung durch feineres Rechennetz ist eine solche auch durch höheren Polynomgrad im Ansatzraum oder einer Kombination möglich.

A8.3.3 Lineare Gleichungslöser

Im Zentrum der numerischen Behandlung der diskretisierten Strömungs- und Transportgleichungen steht das im Allgemeinen sehr oft auftretende *Lösen recht großer, aber dünn besetzter Gleichungssysteme*. Im Falle eines linearen stationären Modells entsteht dies als

Hauptproblem, im Falle eines linearen instationären Modells entsteht es für jeden Zeitschritt und schließlich im Falle von nichtlinearen Modellen im Rahmen eines nichtlinearen Gleichungslösers (siehe **Kap. A8.3.4**) in jedem Iterationsschritt und dies gegebenenfalls wiederum für jeden Zeitschritt (siehe **Kap. A8.3.5**). Typische Dimensionen, d. h. Anzahl der Freiheitsgrade, die wiederum im Wesentlichen den Ortsknoten der räumlichen Diskretisierung entsprechen, beginnen in zwei Raumdimensionen bei 10^3 bis 10^4 . Sie können aber bei stark heterogenen Medien und insbesondere in drei Raumdimensionen auch den Bereich von 10^6 erreichen. Hier ist zu beachten, dass es insbesondere bei komplexen inneren Geometrien z. B. durch Schichtungen (verstärkt durch stark variable hydraulische oder geochemische Eigenschaften) notwendig sein kann, in der diesem zu Grunde liegenden Finitisierung weit über die Auflösung durch die hydraulisch geochemischen Strukturelemente hinaus zu gehen, um eine hinreichende Genauigkeit des diskreten Modells sicherzustellen.

Bei der Beurteilung von Verfahren ist also insbesondere immer deren asymptotisches Verhalten, d. h. für große Anzahlen von Freiheitsgraden M entscheidend. Dass Probleme auch dieser Größenordnung effizient aufgelöst werden können, liegt an der *dünnen Besetzung*. Jede Zeile des Gleichungssystems enthält unabhängig von M nur eine begrenzte Anzahl von nichtverschwindenden Einträgen, die bei FDM gerade den Einträgen des Differenzensterns bzw. bei FEM der Anzahl der Nachbarknoten entspricht. Je nach Verfahren muss die formierte Matrix in entsprechender Speicherstruktur abgelegt vorhanden sein oder auch nur die Matrixvektoroperation operationell dargestellt werden. Der erste Fall ist typisch für FEM, der zweite Fall für FDM.

Direkte Verfahren, die im Prinzip bei stabiler Auswertung die Lösungen in endlich vielen Schritten in Maschinengenauigkeit liefern, ist eine angemessene Abspeicherung der Matrix notwendig und zwar entweder als Band- oder als Hüllestruktur, aufgrund des bei Eliminationsverfahren stattfindenden Einfüllens, d. h. der Erzeugung von Nicht-Null-Elementen innerhalb der Hülle. Solche Varianten der GAUSSchen Elimination sind also nur für recht moderate Anzahlen von Freiheitsgraden zu empfehlen, stellen aber im Allgemeinen stabile Verfahren dar.

Iterative Verfahren brauchen im Allgemeinen nur die Verfügbarkeit der Matrix-Vektoroperation und ggf. im vorkonditionierten Fall (siehe unten) das Auflösen vereinfachter Gleichungssysteme. Ihre Effizienz wird am Aufwand gemessen, der notwendig ist, um einen Eingangsfehler um einen festen vorgegebenen Faktor im Rahmen der Iteration auf eine bestimmte Zielgröße zu erniedrigen. Traditionell wird die Komplexität eines Verfahrens an der Anzahl der für einen Iterationsschritt notwendigen Operationen und der Anzahl der notwendigen Iterationsschritte gemessen. Auf dem Hintergrund moderner Computerarchitektur, insbesondere von massiv parallelen Rechnern, muss dieses Maß wohl hinterfragt werden, da der Aufwand für Speicherzugriffe den für im Cache stattfindende Operationen bei weitem übersteigt. Dennoch werden wir uns im Folgenden an der Anzahl der notwendigen Operationen orientieren.

Iterative Verfahren sind durch eine **Kontraktionszahl** gekennzeichnet, die die Fehlerreduktion in einem Schritt angibt. Diese ist abhängig von der Anzahl der Freiheitsgrade und verschlechtert sich mit derem Anwachsen. Falls dies nicht der Fall ist, d. h. bei einer Beschränkung der Kontraktionszahl gleichmäßig durch eine Konstante von kleiner als 1, spricht man von einem *asymptotisch optimalen Verfahren*, da dann abhängig von dem gewünschten Faktor der Fehlerreduktion nur eine feste Anzahl von Iterationsschritten

unabhängig von M und damit letztlich nur ein Vielfaches von M als Anzahl der Operationen auftritt (Die Grundoperation Matrix mal Vektor benötigt wegen der dünnen Besetzung der Matrix auch nur ein festes Vielfaches von M an Operationen).

Von den verwendeten Verfahren ist nur das **Mehrgitterverfahren** (in einfachen Fällen) asymptotisch stabil, alle anderen haben eine unterschiedlich kritische Abhängigkeit der Kontraktionszahl von M. Dies trifft insbesondere auf die klassischen Verfahren zu, wie JACOBI, GAUSS-SEIDEL oder SOR, so dass diese nur für sehr moderate Anzahlen von Freiheitsgraden zu empfehlen sind. Sowohl theoretisch als auch praktisch zu empfehlen ist, eine höhere Anzahl Freiheitsgrade im symmetrisch positiv definiten Fall das konjugierte Gradientenverfahren (CG-Verfahren) bzw. im nichtsymmetrischen Fall seine Verallgemeinerungen aus der Klasse der KRYLOV-Unterraummethoden, wie z. B. das GMRES-Verfahren oder das BICGSTAB-Verfahren.

Das Konvergenzverhalten gerade der GMRES- und BICGSTAB-Verfahren wird im Allgemeinen dadurch deutlich verbessert, dass das Problem vorkonditioniert wird, d. h. statt des Originalproblems wird ein mit einer Vereinfachung der Koeffizientenmatrix transformiertes Problem gelöst. Ziel dieser Transformation ist es, die Konditionszahl der Koeffizientenmatrix abzusenken, aber dennoch ein durch die Vorkonditionierungsmatrix definiertes Gleichungssystems, wie es nun für jeden Iterationsschritt zusätzlich zu lösen ist, leicht lösbar zu halten. Ein Beispiel für Vorkonditionierung ist die LU-Vorkonditionierung, die dadurch entsteht, dass die LU-Zerlegung des GAUSSchen Eliminationsverfahrens nur auf einem vorgegebenen Besetzungsmuster durchgeführt wird.

Waren alle bisher genannten Verfahren Blackboxverfahren in dem Sinne, dass sie nur die Koeffizientenmatrix und die rechte Seite entweder abgespeichert oder als Operation zur Verfügung haben mussten, ist das **Mehrgitterverfahren** eng mit der Diskretisierung einer Randwertaufgabe entweder durch die FDM oder FEM verbunden. Dies setzt voraus, dass die zu Grunde liegende Finitisierung durch fortwährende Verfeinerung einer Grundfinitisierung entstanden ist, so dass eine geschachtelte Hierarchie von Gittern vorliegt. Diese wird dahingehend genutzt, dass innerhalb eines iterativen Verfahrens gewisse Korrekturen, die so glatt sind, dass sie auch auf einem größeren Gitter darstellbar sind, nur auf diesem approximiert werden. Die rekursive Anwendung dieses Vorgangs führt schließlich auf das Grundgitter zurück, wo der Korrekturschritt exakt durchgeführt wird.

Neben dem genannten Schritt der Grobgitterkorrektur mit anschließender Prolongation auf das feinere Gitter gehören zum Mehrgitterverfahren auch davor und ggf. danach Glättungsschritte, um die Voraussetzung für den Einsatz der größeren Gitter zu schaffen. Diese wiederum können mit den angesprochenen klassischen Iterationsverfahren bewerkstelligt werden.

A8.3.4 Nichtlineare Gleichungslöser

Ist das Modell nichtlinear, so entsteht (für jeden Zeitschritt) ein nichtlineares Gleichungssystem, das zu lösen ist. Je nach angestrebter Genauigkeit bzw. Stärke der nichtlinearen Kopplung stehen hier verschiedene Zugänge zur Verfügung. Der einfachste Fall sind **Approximationen nullter Ordnung**, bei denen die Nichtlinearitäten an einer a priori bekannten Näherung ausgewertet werden und so ein lineares Problem entsteht. Dies kann

etwa im Rahmen eines reaktiven instationären Transportmodells angewendet werden, in dem die Auswertung der nichtlinearen reaktiven Terme an der Näherung für den alten Zeitschritt erfolgt. Die Genauigkeit dieser Vorgehensweise ist an die Größe dieses Zeitschritts gekoppelt. Zeitdiskretisierung und Auflösen der Nichtlinearität werden damit miteinander verbunden. Die gleiche Situation ergibt sich allgemein bei nichtiterativen sequentiellen Entkopplungen, etwa dem nicht iterativen Operatorsplitting, indem für einen Zeitschritt erst ein Transportschritt und dann ein Reaktionsschritt durchgeführt wird.

Die nächst genauere Vorgehensweise sind Approximationen erster Ordnung, bei denen (für jeden Zeitschritt) ein Iterationsverfahren dadurch definiert wird, dass Nichtlinearitäten an alten iterierten Werten ausgewertet und damit das Subproblem für jeden Iterationsschritt linear wird. Im oben genannten Beispiel würde dies bedeuten, dass die erhaltene Näherung für den neuen Zeitschritt in die Nichtlinearität eingesetzt wird und der so linear gewordene Zeitschritt so lange zu wiederholen ist, bis für das nichtlineare Problem des Berechnens des neuen Zeitschritts ein entsprechendes Konvergenz- bzw. Genauigkeitskriterium erfüllt ist.

Ein so definiertes Verfahren ist vom Typ her eine Fixpunktiteration, deren Genauigkeit und Konvergenz durch das Maß der Kontraktivität der Fixpunktgleichung gesteuert wird. Im Rahmen eines Zeitschritts für ein instationäres Strömungs- oder Transportproblem kann im Allgemeinen die Kontraktivität über die Zeitschrittweite reguliert werden, so dass es notwendig sein kann, kleine Zeitschrittweiten zu wählen, um die Konvergenz des skizzierten Verfahrens sicherzustellen. Die Konvergenzgeschwindigkeit eines solchen Verfahrens ist immer nur linear, so dass die numerische Praxis auch durch schlechtes Konvergenzverfahren behindert werden kann.

Der nächst genauere Zugang entsteht dadurch, dass durch Linearisierung der Nichtlinearität an einer bekannten Iterierten ein im Prinzip zumindestens lokal quadratisch konvergentes Verfahren, nämlich das **NEWTON-Verfahren** entsteht. Im oben genannten Beispiel würde so der nichtlineare Reaktionsterm durch einen linearen ersetzt werden, dessen „Koeffizientenfunktion“ von der alten Iterierten abhängig ist, d. h. im Allgemeinen variabel im Ort ist. Auch hier ist für jeden Iterationsschritt, wie bisher, ein Gleichungssystem zu lösen, da dies aber von der Linearisierung abhängt, ist es im Allgemeinen für jeden Iterationsschritt im Gegensatz zu den oben genannten vereinfachten Verfahren jeweils neu aufzustellen. Das NEWTON-Verfahren in seiner Grundform ist nur lokal konvergent, so dass ggf. eine bessere Startiteration in Form der Approximation auf der alten Zeitschicht nur dadurch bereit gestellt werden kann, dass die Zeitschrittweite auch hier verkleinert wird. Der Konvergenzbereich des Newton-Verfahrens kann aber vergrößert werden durch Dämpfungsstrategien, bei denen zumindestens für die ersten Iterationen kein voller NEWTON-Schritt gemacht wird.

Für die in all den angesprochenen iterativen Verfahren in jedem Iterationsschritt zu lösenden linearen Gleichungssysteme gilt das in Kap. 8.3.3 Gesagte. Insbesondere kann es sinnvoll sein, dies wiederum mit iterativen Verfahren, wie dem angesprochenen CG-Verfahren zu lösen. Bei einer solchen *geschachtelten Iteration* aus einer *primären* und *sekundären Iteration* sind die Konvergenzkriterien aufeinander abzustimmen. Es ist dabei nicht notwendig und sinnvoll, die linearen Subprobleme allzu exakt zu lösen, vielmehr sollte die Fehlerreduktion nur so groß sein, dass das Konvergenzverhalten der primären Iteration dadurch nicht verschlechtert wird.

Das aufgezeigte Bild lässt sich noch dahingehend vereinheitlichen, wann die angesprochenen fixpunktartigen Iterationen wiederum als Vereinfachungen eines NEWTON-

Verfahrens ggf. für ein vorkonditioniertes Problem verstanden werden können, bei dem gewisse Kopplungsterme aus der JACOBI-Matrix eliminiert werden. Mit diesen Bausteinen der vollimpliziten, der sequenziell impliziten oder der expliziten Behandlung von Nichtlinearitäten kann nun eine Vielfalt von Verfahren für die verschiedensten nichtlinearen Problemklassen konstruiert werden, deren Effizienz und Konvergenzverhalten aber im Allgemeinen schwer vorherzusagen ist.

A8.3.5 Zeitdiskretisierungen

Bei einem instationären Problem, bei dem neben den räumlichen Transporttermen auch zeitliche Speicherterme in der Differentialgleichung auftreten, ist auch die Zeit entsprechend zu diskretisieren. Dies erfolgt entweder vor oder nach der Ortsdiskretisierung. Beschreitet man den zweiten Weg, so ist nach der Ortsdiskretisierung ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen numerisch zu behandeln, was die ganze Palette von Differenzenverfahren für entsprechende Anfangswertaufgaben nahe legt. Hier ist aber zu berücksichtigen, dass sich die Konditionen der räumlichen Diskretisierungsmatrix mit feiner werdender Ortsdiskretisierung stark verschlechtert, so dass es sich hier um steife Probleme handelt, für die nur gewisse Verfahren sinnvoll sind. Um Schrittweitenbeschränkungen, die mit feiner werdender Ortsdiskretisierung immer restiktiver werden, zu vermeiden, sind insbesondere *A-stabile* Verfahren notwendig, die sich durch hohe Stabilität auszeichnen.

Bei einfachen Einschrittverfahren reduziert dies die Auswahl auf das **implizite EULER-Verfahren**, das nur erster Ordnung ist und auch das Problem der Überglättung in sich birgt. Hier ist also immer zumindestens mit dem *CRANK-NICOLSON-Verfahren* als einem Verfahren zweiter Ordnung abzuwählen. Darüber hinaus ist gerade beim Einsatz von Ortsdiskretisierung höherer Ordnung auch die Verwendung von Zeitdiskretisierung höherer Ordnung, wie sie durch *Mehrschrittverfahren* entstehen können, in Betracht zu ziehen. Hier kommen die sogenannten BDF-Verfahren, NDF-Verfahren oder auch Discontinuous-GALERKIN-Verfahren zur Auswahl. Mehrschrittverfahren sind insofern aufwendiger als Einschrittverfahren als sie für das zu lösende Gleichungssystem für den neuen Zeitschritt die Näherungslösung für mehrere alte Zeitschritte zur Verfügung halten müssen.

A8.3.6 Stabilisierungstechniken bei konvektionsdominierten Problemen

Wie in **Kap. A8.1.2** dargestellt, überlagern sich im Allgemeinen ungerichtete dissipative Prozesse mit gerichteten konvektiven Prozessen. Während die ersten (in der Sprache des FDM) durch zentrale Approximationen zweiter Ordnung angenähert werden können, ist dies für den konvektiven Anteil nur so lange möglich, wie dieser gemessen in der PECLET-Zahl untergeordnet ist. Sind die konvektiven Prozesse vorherrschend, muss dem durch eine entsprechende Diskretisierung Rechnung getragen werden.

Der einfachste Fall sind aufwindorientierte Approximationen erster Ordnung, die zu einem vollen *Aufwindverfahren* führen. Allgemein lässt sich eine solche Stabilisierung dahingehend interpretieren, dass zur eigentlich gewünschten Diskretisierung, ein diskretisierungsparameterabhängiger zusätzlicher Diffusionsterm hinzugefügt wird. Ist dieser beim vollen Aufwindverfahren isotrop in alle Richtungen, so wirkt er etwa bei den *Stromliniendiffusions-*

methoden nur in Richtung der zugrunde liegenden konvektiven Strömung. In Alternativen sind Charakteristiken basierte Verfahren (LAGRANGE, GALERKIN und EULER-LAGRANGE-Verfahren), bei denen durch eine Transformation in Koordinaten entlang der Strömung (Lagrange-Koordinaten) der konvektive Anteil in die Zeitableitung inkohärent wird und auf diese Weise im Rahmen von FDM oder FEM-Verfahren (z. B. modifiziertes Charakteristikenverfahren) mitbehandelt werden kann.

Stabilisierte Verfahren, so lang sie nicht nur erster Ordnung sind, sind im Allgemeinen nicht monoton, d. h. also unphysikalisches Über- und Unterschießen von Konzentrationsmaxima- und -minima werden zwar reduziert, aber nicht vollständig vermieden. Auch Adaptionstechniken (siehe **Kap. A8.3.7**), die gezielt Fronten verfeinern, führen zu kleinen Zell-PECLET-Zahlen in kritischen Bereichen und tragen damit zur Stabilisierung bei.

A8.3.7 Adaptionstechniken

Der Vorteil von FEM und allgemeinen FVM-Verfahren besteht in der Möglichkeit eines unstrukturierten Gitters, das es gestattet, nicht nur innere Geometrien aufzulösen, sondern diese und andere Orte einer starken Variation der Lösung besonders fein zu diskretisieren. Die damit notwendige Fähigkeit zu einer allgemeinen Gittergenerierung aus Dreiecken bzw. Vierecken oder entsprechenden Elementen in drei Raumdimensionen (Tetraedern, Hexaedern, Prismen) stellt in zwei Raumdimensionen keine Problematik mehr dar und kann etwa als DELAUNAY-Triangulierung mit Dreiecken bewerkstelligt werden.

Die **Generierung eines Gitters in drei Raumdimensionen** kann dagegen immer noch ein aufwendiges Problem darstellen. Zumindestens in instationären Prozessen, wie dem konvektiv bestimmten Wandern einer Schadstofffahne sind die gewünschten Orte der höheren Verfeinerung (etwa der Rand der Schadstofffahne) weder a priori bekannt noch fest für alle Zeiten. Es ist daher notwendig, ein vorhandenes **Gitter** durch **Verfeinerung oder Vergrößerung** modifizieren zu können und auch Kriterien für den Ort dieser Aktionen anzugeben.

Durch fortgesetzte Verfeinerung entstehen im Allgemeinen hierarchisch aufeinander aufbauende Gitter, so wie sie das Mehrgitterverfahren benötigt. Der Vorgang der adaptiven Gitterveränderung kann so mit der Lösungstechnik des Mehrgitterverfahrens verknüpft werden. Kriterien zur Festlegung der Orte der Verfeinerung oder Vergrößerung können entweder heuristisch sein, etwa die Steilheit des Lösungsprofils oder aber unterschiedlich rigoros, z. B. in Form von *residualen Fehlerschätzern* vorliegen. Diese sind meistens a posteriori, d. h. in sie geht die eigentlich zu bestimmende diskrete Lösung ein, so dass ihre Anwendung bei stationären Problemen nur iterativ möglich ist. Im zeitabhängigen Fall kann auf diese Iteration verzichtet werden, indem man näherungsweise auf die Ergebnisse der alten Zeitschicht zurückgreift.

Grundsätzlich ist die Adaption ein Mittel zur effizienteren Ausnutzung von Computer-Ressourcen, in dem Freiheitsgrade dort konzentriert werden, wo sie „gebraucht“ werden und auch zur Stabilisierung von Problemen. Sie können aber nicht den prinzipiellen Genauigkeitsgewinn erzeugen, wozu Verfahren höherer Ordnung in der Lage sind.

A8.4 Kalibrierung und inverse Modellierung

A8.4.1 Kalibrierung

Für die *Kalibrierung* wird vorausgesetzt, dass entsprechende Beobachtungsdaten (Systemrückmeldungen in Form von Potenzial-, Konzentrations- oder Temperaturverteilungen) zur inversen Bestimmung des Zielpараметers vorliegen. Die Kalibrierung besteht in der Anpassung von errechneten Werten an die gemessenen Daten (z. B. Potenziale, Konzentrationen, Flüsse, usw.) durch eine systematische und graduelle Änderung der Materialparameter (z. B. Durchlässigkeiten) oder der Systemanregungen (Grundwasserneubildungen).

A8.4.2 Inverse Modellierung

Die Anpassung kann einerseits manuell erfolgen (hier sollte je Kalibrierungsschritt ein Parameter variiert werden). Die Technik der *inversen Modellierung* bietet andererseits die Möglichkeit der automatisierten Identifikation bestimmter (unbekannter) Modellparameter aus den vorhandenen experimentellen Daten. Dazu ist zunächst eine parametrische Darstellung für das zu identifizierende Teilmodell nötig, und schließlich ein dafür geeignetes Experiment zu wählen (spezifisches Experimentdesign), aus dem der gewünschte Parameter(satz) gewonnen werden kann, evtl. können dazu auch Daten aus einem Feldversuch (Pump- oder Tracerversuch) oder aus Feldbeobachtungen herangezogen werden.

Ausgehend von vorgegebenen Startwerten (einer ersten Schätzung eines plausiblen Parametersatzes) werden die entsprechenden Parameter durch eine Kleinsten-Quadrat-Minimierung so optimiert, dass die simulierten Daten mit den experimentellen Daten möglichst „gut“ übereinstimmen, ohne dass eventuelle Datenfehler das Identifizierungsresultat allzu sehr verfälschen. In den meisten Fällen wird das Ergebnis der inversen Modellierung durch die Wahl der Startwerte beeinflusst. Übliche Parametrisierungen sind z.B. das FREUNDLICH-Modell für Sorptionsisothermen oder das VAN GENUCHTEN-MUalem-Modell zur Beschreibung der hydraulischen Eigenschaften. Diese Modelle gehen von einer festen funktionalen Form der entsprechenden Koeffizientenfunktionen aus, d. h. es werden *a priori* Annahmen (Krümmungsverhalten u. a.) gemacht, die nicht immer physikalisch zu begründen sind. Eine sog. formfreie Darstellung (mit Hilfe stückweise definierter Spline-Funktionen) vermeidet dies.

Es gilt zu beachten, dass die gesuchten Parameter aus den Daten eindeutig bestimmt sein müssen, bei gleichzeitiger Anpassung mehrerer Parameter gibt es unter Umständen mehrere Parametersätze, die die gleiche Systemantwort liefern. Es gilt daher, Transformationen vorzunehmen, die gewährleisten, dass die originären natürlichen Parameter zu fiktiven unabhängigen Parametern reduziert werden. Derartige unabhängige und damit identifizierbare Parameter ergeben sich, wenn zu zumindest eine Ableitung der unabhängigen Variablen durch Division parameterfrei gemacht wird und der Ersatz auftretender Parameter Kombinationen wie Summen, Produkte und Quotienten u. a. m. durch fiktive Parameter ersetzt werden (siehe hierzu BUSCH et al. 1993).

Anhand der Potenzialhöhen können im Strömungsmodell z. B. die Grundwasserneubildungen oder die Durchlässigkeiten schrittweise angepasst werden. Je nach Vertrauenswürdigkeit werden entweder die Durchlässigkeiten oder die Grundwasserneubildungen

gesondert angepasst. Um ein mehrdeutiges Kalibrierergebnis zu vermeiden, dürfen hier stark voneinander abhängige Parameter wie Zuflüsse und Durchlässigkeiten nicht gleichzeitig kalibriert werden. Die Summe der mittleren quadratischen Abweichungen zwischen gemessenen und errechneten Werten zeigt die Güte des Kalibrierergebnisses an. Das Kalibrierergebnis kann anhand von scatterplot-Diagrammen oder Differenzenplänen visualisiert werden. Die Sensitivität des veränderten Parameters auf die zu kalibrierenden Beobachtungsdaten (z. B. Piezometerhöhen) wird auch auf diese Weise geprüft.

Als Kalibrierungsstrategie für Strömungs- und Transportmodelle wird vorgeschlagen zuerst das Strömungsmodell näherungsweise stationär, dann nichtstationär, nachfolgend das nicht reaktive und zuletzt das reaktive Transportmodell zu kalibrieren.

A8.4.3 Validierung

Analoges Vorgehen wird bei der **Validierung** angeraten. Unter Validierung versteht man die Modellüberprüfung anhand eines unabhängigen Beobachtungssatzes, der nicht zum Zwecke der Kalibrierung verwendet worden ist. Wenn möglich, sollten auch andere Systemzustände (z. B. Hoch- und Niedrigwasser, Maximal- bzw. Minimalentnahmen) enthalten sein. Die Validierung ist dann erfolgreich, wenn die unabhängig gemessenen Daten ohne weitere Änderungen den Berechnungswerten entsprechen.

Um das Strömungsmodell zu verifizieren können auch gemessene Grundwasseralter herangezogen werden, die mit simulierten Ergebnissen verglichen werden. Die berechneten Wasser- und Stoffmengen des Modellgebiets sollten von den abgeschätzten Bilanzwerten nicht grob abweichen.

A9 AS (6-8): Umgang mit Modellprognosen

A9.1 Ableitung von Aussagen zur Prognose

Prognosemodelle bergen gewöhnlich erhebliche Unsicherheiten, d. h. die Aussagen sind nur bedingt zuverlässig. Selbst wenn das für die Prognose verwendete Modell in der Epignose seine Zuverlässigkeit erwiesen hat, sind die Prognosen unsicher. Grund hierfür ist die, neben den angenommenen Prozessen, ihrer mathematischen Beschreibung und Parametrisierung, im Allgemeinen hohe Unsicherheit der Randbedingungsprognosen. Insbesondere die Prognose der hydrologischen und der anthropogenen Maßnahmen reflektierenden Randbedingungen sind bei relativ weit in die Zukunft reichenden Aussagen mit den reaktiven Stofftransportmodellen unsicher. Sicherheitsstabilisierend sind hingegen gemeinhin bei einer zuverlässigen Erkundung die hydrogeologischen und geochemischen Parameter, die diese Modelle quantifizieren.

Weiterhin kann eine unzureichende Kenntnis der Verteilung der Materialparameter (z.B. hydraulische Leitfähigkeit, Porosität, Sorptionsansatz) zu einer unsicheren Prognose führen. Die Unsicherheit kann durch die Bandbreite der Modellergebnisse beschrieben werden, die im Rahmen von Szenarienanalysen durch systematische Variation der unsicheren Parameter im möglichen Rahmen erhalten werden.

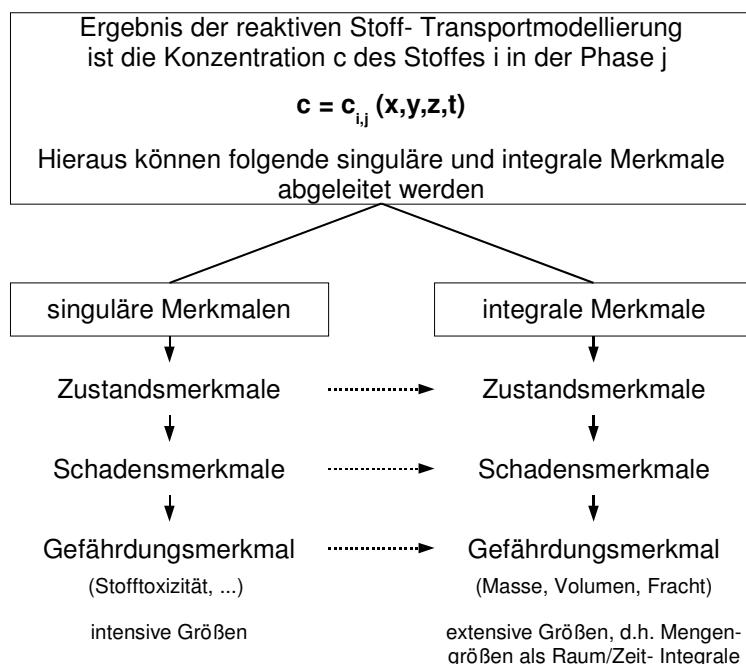


Abb. A9-1: Ableitung singulärer und integraler Zustands-, Schadens- und Gefährdungsmerkmale aus berechneten oder gemessenen Schadstoffkonzentrationen

Ergebnis der Prognoserechnungen mit Hilfe eines reaktiven Stofftransportmodells ist die Stoffkonzentration $c_{i,j}(x,y,z,t_p)$ eines Stoffes i in der Phase j des Mehrphasensystems „Untergrund“ an einem bestimmten Ortspunkt $P(x,y,z)$ zum Prognosezeitpunkt t_p . Aus diesen

Berechnungswerten, die den Grundwasserzustand quantitativ beschreiben, werden gemäß der gestellten Aufgabe die bewertungsrelevanten Zustands- oder auch Schadensmerkmale gebildet. Es werden singuläre von integralen Zustands- bzw. Schadens- und Gefahrenmerkmalen unterschieden. Singuläre Merkmale sind dabei durch Messwerte erfassbare Kriterien, integrale Merkmale dagegen aus singulären Merkmalen ermittelte extensive Größen, wie z. B. die Schadstoffinventarmasse im Schadensbereich, Stofffrachten, die räumliche Ausdehnung geschädigter Bereiche und die Toxizität des Schadstoffinventars im betrachteten Schadensbereich.

A9.2 Einzelfallentscheidung, Begründung von Maßnahmen

Die Prognose der Zustands- oder Schadensmerkmalentwicklung, wie sie exemplarisch Abb. 7.6 zeigt, gilt es stets der Sollmerkmalsentwicklung, die in der Regel von der zuständigen Behörde vorgegeben worden ist, gegenüber zu stellen. Genehmigungsfähig ist grundsätzlich nur dann ein Sanierungsvorhaben, das auf den Wirkungen von NA-Prozessen beruht, wenn die Prognose des zu betrachtenden Zustands- bzw. Schadenskriteriums eine günstigere Merkmalsentwicklung erwarten lässt als die vorgegebene Sollwertentwicklung des zu betrachtenden Merkmals.

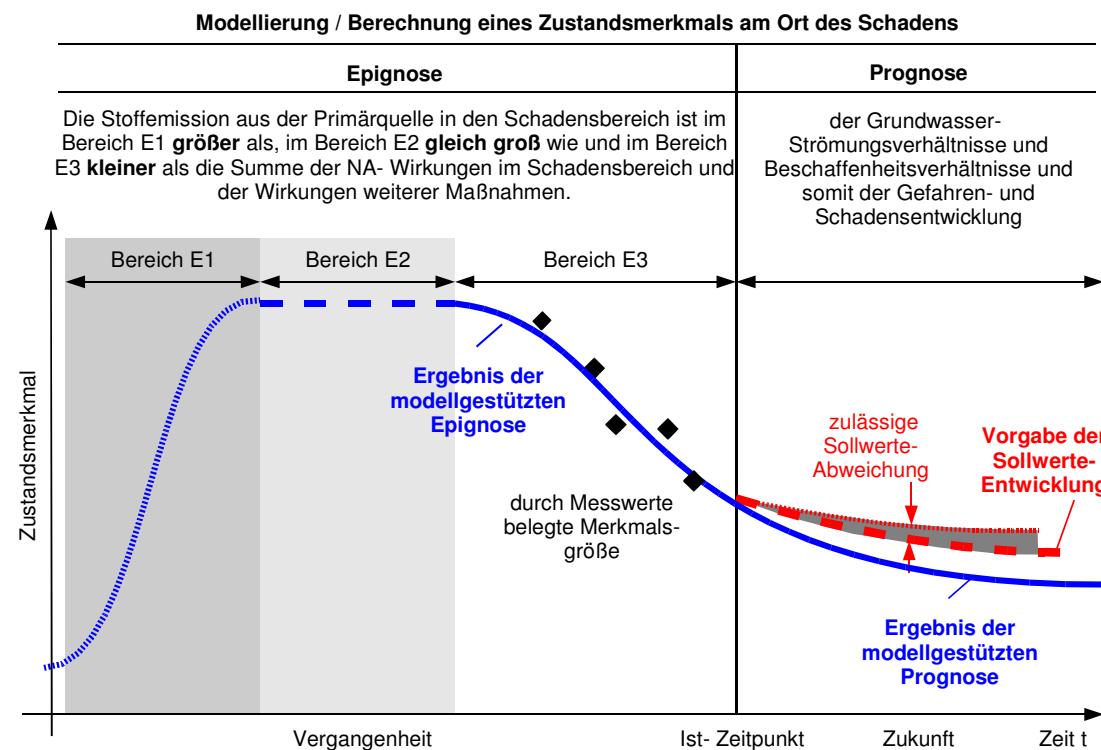


Abb. A9-2: Schematische Darstellung der zeitlichen Merkmalsentwicklung einer Gefahren- oder Schadenssituation als modellgestütztes Epignose- und Prognoseergebnis mit der Angabe der behördlich festgelegten oder akzeptierten Sollwerteentwicklung für die Zukunft und der gleichfalls festgelegten oder akzeptierten zulässigen Sollwerteabweichungen

A9.3 Überwachung und Abschlusskontrolle Soll-Ist-Vergleich, Monitoring, Zielwerte, Kriterien

Die zuständige Behörde legt zulässige Sollwert-Abweichungs-Korridore und Regeln fest, bei welchem Grad der Abweichung der künftigen Ist- von den Soll-Werten (Größe der Abweichung, Häufigkeit der Abweichung,) technische bzw. administrative Rückfallmaßnahmen zu ergreifen sind, die die Ist-Werte-Entwicklung der betrachteten Merkmale wieder sicher in einen günstigeren Bereich als die Sollwerteentwicklung führen.

Für jeden Einzelfall eines Bodenfunktions- und Grundwasserschadens kann eine Entscheidungsmatrix, wie am Beispiel in **Abb. 7.7** gezeigt, aufgestellt werden. Diese legt z. B. fest, dass, wenn zum Zeitpunkt $t_x = 5$ a (5 Jahre nach dem Ist-Zeitpunkt) die Abweichung der prognostizierten Merkmalsgröße zu der zu diesem Zeitpunkt messtechnisch bestimmten Merkmalsgröße „Räumliche Ausdehnung des Grundwasserschadens“ (z. B. gekennzeichnet durch die Fahnenlänge in Grundwasserfließrichtung) größer ist als der festgesetzte Wert xx, die Maßnahme M1 durchzuführen ist. Übersteigt des Weiteren die zu diesem Zeitpunkt gemessene Stoffkonzentration an der Messstelle 1 die prognostizierte Konzentration um mehr als den Wert yy, so gilt es, die Maßnahme M3 zu ergreifen.

Die Rückfallmaßnahmen sollten dabei als genehmigungsfähig bewertet und bezüglich ihrer Kosten eingeschätzt werden. Sowohl beim Sanierungsverpflichteten als auch bei der zuständigen Genehmigungsbehörde sollte damit Klarheit darüber bestehen, "wer" "was" bei Nicht-Eintritt mit welchen Aufwendungen zu realisieren hat. Die Modellierung kann hierbei die detaillierte bzw. technische Ausarbeitung und Dimensionierung der Rückfall-Maßnahmen unterstützen.

Je sorgfältiger der Verpflichtete prognostiziert, gegebenenfalls aber auch je konsequenter er zeitnah aktive Maßnahmen der Gefahren- und Schadensminderung durchführt, um so wahrscheinlicher ist die Erzielung des Soll-Zustandes und um so unwahrscheinlicher die Durchführung von Rückfallmaßnahmen.

Merkmalsabweichung zum Zeitpunkt t_x (z.B. nach 5a, Soll- Ist- Abweichung)	genehmigungsfähige technische und administrative Rückfallmaßnahmen			
	Maßnahme M1	M2	M3	M4
Räumliche Ausdehnung des Grundwasserschadens	> xx	> yy	> zz	
Stoffkonzentration an der Grundwassermessstelle ...				
...				
Stofffrachten am Profil				

Abb. A9-3: Beispiel für eine Entscheidungsmatrix für zu ergreifende Rückfallmaßnahmen bei unzulässiger Abweichung gemessener Merkmale von den prognostizierten Merkmalswerten zu einer bestimmten Zeit

Für die Behörde, die pflichtgemäß die Ermessensentscheidung zu treffen hat, ist das Risiko des Treffens einer Fehlentscheidung infolge der Anerkennung der Prognose bei dieser Vorgehensweise klein, weil immer dann, wenn die als tolerabel geltende prognostizierte Merkmalsentwicklung nicht eintritt, bereits genehmigte bzw. genehmigungsfähige Rückfall-Maßnahmen geplant vorliegen, deren Durchführbarkeit finanziell und technisch weitestgehend abgesichert ist.

A9.4 Schlussfolgerungen / Thesen

Jedwedes Prognosemodell des reaktiven Stofftransports in der Boden- und Grundwasserzone widerspiegelt die Wirkungen von NA gemeinsam mit den Wirkungen anthropogener Maßnahmen - so dem Rückgang der Konzentration $c_{i,j}(x,y,z,t)$ der betrachteten Schadstoffe i in den betrachteten Mischphasen j bzw. in allen betrachteten Untergrundphasen.

Die anthropogenen Maßnahmen werden dabei in den Randbedingungen und Quell/Senkentermen der Fluid-Strömungsmodelle und der reaktiven Stofftransportmodelle erfasst. Sie sind kein Bestandteil des Prognosemodells per se.

Den spezifischen Einfluss von NA auf eine mittels Modellierung prognostizierte Schadstoffminderung (d.h. auf einen Rückgang von $c_{i,j}(x,y,z,t)$) kann man deshalb nur durch Szenarioanalysen in Form von Randbedingungs-Szenarien bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Randbedingungs-Szenarien zutreffen, bestimmt prioritär die Prognoseunsicherheit der reaktiven Schadstofftransportmodelle.

A9.5 Literaturverweise - Teil A

Alle Literaturverweise sind im Kap. **C3** zusammengefasst.

Teil B: KORA TV7- Projektergebnisse

B1 Ergebnisse des Virtuellen Aquifers

Autoren:

- *Dirk Schäfer, Christian-Albrechts-Universität, Kiel*
- *Peter Bayer, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*
- *Christof Beyer, Christian-Albrechts-Universität, Kiel*
- *Cui Chen, Technische Universität Dresden*
- *Andreas Dahmke, Christian-Albrechts-Universität, Kiel*
- *Jan Gronewold, Hochschule Karlsruhe Technik und Wirtschaft, Karlsruhe*
- *Jing Han, GGA-Institut, Hannover*
- *Götz Hornbruch, Christian-Albrechts-Universität, Kiel*
- *Olaf Kolditz, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Leipzig*
- *Andrea Manconi, University la Sapienza, Rom*
- *Bastian Schlenz, DHI, Horsholm, Denmark*
- *Thimo Stender, Christian-Albrechts-Universität, Kiel*
- *Mingliang Xie, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Braunschweig*
- *Sebastian Bauer, Christian-Albrechts-Universität, Kiel*

- *Christian-Albrechts-Universitaet zu Kiel*
- *Angewandte Geologie, Institut für Geowissenschaften*
- *Olshausenstr. 40, 24098 Kiel*
- *<http://www.gpi.uni-kiel.de/Angewandte/index.htm>*

B1.1 Kurzfassung und Einordnung der Ergebnisse

Das Verbundprojekt 7.1 „Virtueller Aquifer“ ist eine Kooperation der Eberhard-Karls-Universität Tübingen (TP 7.1a) und der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (TP 7.1b). Ziel des Projekts ist die Entwicklung und Bereitstellung von Werkzeugen zur Modellierung und Prognose natürlicher Abbauprozesse in kontaminierten Aquiferen, sowie die Bewertung von Erkundungs-, Sanierungs- und Monitoringstrategien im Hinblick auf die Umsetzung von NA. Das Projekt gliedert sich in die folgendenden drei Abschnitte.

B1.1.1 Modellentwicklung

Modellprogramme zur Simulation natürlicher Abbauprozesse sind zwar bereits vorhanden, doch sind die meisten Modelle in ihrem Umfang beschränkt, stark auf spezielle Fragestellung zugeschnitten und nur schwer erweiterbar. Das im Rahmen des Projekts entwickelte Modell „GeoSys“ ist eine Fusion der Programme „Rockflow“ (KOLDITZ, 2002) und „TBC“ (SCHÄFER et al., 1998). Es simuliert die Strömung, den Transport beliebig vieler Substanzen und ihre mikrobiellen und geochemischen Reaktionen, kann also die heute bekannten NA Prozesse in der Schadstofffahne nachbilden. Die verwendeten Gleichungen sind sehr flexibel und

können eine Vielzahl der heute üblichen konzeptionellen Modellansätze wiedergeben. Durch eine objektorientierte Programmstruktur in C++ wird es auch in Zukunft vergleichsweise einfach erweiterbar bleiben.

B1.1.2 Informationssystem

Das Informationssystem ist über die Projekt-Homepage www.virtual-aquifer.de erreichbar und stellt das Programm GeoSys, Grundlagen zur Modellierung von NA, sowie eine Datenbank mit Eingabeparametern zur Verfügung. Viele der zur Simulation von NA erforderlichen Eingabeparameter sind zum Zeitpunkt der Erstellung eines Standortmodells nicht bekannt oder sie sind nicht durch unabhängige Messungen bestimmbar. Die Datenbank enthält in der Literatur verwendete Parameter, die zunächst zur Modellerstellung verwendet werden können oder die als Vergleich zur Bewertung der im Modell angenommenen Parameter heran gezogen werden können. Die so genannten „Typaquifere“ sind komplette Sätze von GeoSys-Eingabefiles, die NA in typischen Grundwasserleitern Deutschlands beschreiben und als „Starter-Kits“ für Standortmodelle dienen.

B1.1.3 Anwendung von Informationssystem & Modell

In natürlichen Aquiferen lässt sich nicht beurteilen, wie die Qualität einer Untersuchungsmethode ist, da die tatsächlichen Verhältnisse im Grundwasserleiter nicht in ausreichendem Detail bekannt sind. Um dennoch eine Bewertung von Erkundungs-, Sanierungs- und Monitoringstrategien zu ermöglichen, werden das Modell und das Informationssystem zur Erzeugung „Virtueller Aquifere“ eingesetzt. In der Virtualität des Modellprogramms wird ein Grundwasserleiter mit heterogener Verteilung der Durchlässigkeit und der Mineralgehalte erzeugt, in dem sich ein Schadstoff ausbreitet, der den heute bekannten NA-Prozessen unterliegt. Das Ergebnis ist eine Schadstofffahne, die zwar keinem speziellen Standort entspricht, so aber vorliegen könnte. An diesem virtuellen Schadensfall lassen sich die in der Realität üblichen Methoden zur Erkundung, Sanierung oder zum Monitoring simulieren und testen. Da die Verhältnisse im virtuellen Aquifer im Gegensatz zur Natur bis ins Detail bekannt sind, lässt sich die Qualität des Untersuchungsergebnisses beurteilen. Nach diesem Konzept wurden eine Reihe aktueller Fragestellungen zur Umsetzung natürlicher Abbauprozesse getestet, aus denen Handlungsempfehlungen für die Schadstofffahnenerkundung, das Monitoring und die Modellierung erarbeitet wurden:

Zur Interpolation von punktuellen Messungen sind geeignete Verfahren zu verwenden, wie z.B. Triangulation oder Kriging mit Anisotropie, das oft eingesetzte Standard-Kriging-Verfahren resultiert nicht in realistischen Schadstoffverteilungen. Das Monitoring sollte darauf abzielen, den Rand der Schadstofffahne einzugrenzen. Die Information wo keine Schadstoffe sind, erwies sich für die Interpolation als ebenso wichtig wie gemessene Schadstoffkonzentrationen. Zur Erfassung dreidimensionaler Schadstofffahnen ist ein dreidimensionales Messstellennetz erforderlich, Multilevelpegel sind unverzichtbar. Eine größere Anzahl von Beobachtungspegeln erwies sich als wichtiger zur Erfassung der Schadstoffkonzentrationen als eine besonders exakte Konzentrationsmessung. Daher sollten alle verfügbaren Daten in die Interpolation einbezogen werden, auch wenn die Messungen möglicherweise etwas fehlerhaft sind oder wenn die Verfilterung des Beobachtungspegels

nicht exakt bekannt ist. Zur Kartierung einer zweidimensionalen Schadstofffahne sind 40-50 Beobachtungspegel zu empfehlen, weniger Pegel verringern die Genauigkeit der Kartierung, mehr Pegel verbessern die Erkundung in immer geringerem Maße und führen zu höheren Kosten. Um den natürlichen Abbau quantifizieren zu können sind nicht nur Schadstoffkonzentrationen, sondern auch Konzentrationen der Reaktionspartner (z.B. Sauerstoff, Nitrat, Sulfat) oder der Reaktionsprodukte (z.B. Fe^{2+} , Mn^{2+} , Methan) erforderlich. Diese Werte sollten so früh wie möglich im Bereich der Schadstofffahne bestimmt werden, es sind zusätzlich auch Konzentrationen im anthropogen unveränderten Aquifer (Referenzmessung) erforderlich.

Des weitere konnte gezeigt werden, dass Konzentrationen, die durch Pumpen in Beobachtungspegeln gewonnen wurden, immer durch Vermischung beeinflusst sind, was bei der Bewertung der Messung zu berücksichtigen ist. Die Untersuchung der integralen Ermittlung von Massenflüssen und raummittleren Konzentrationen durch Langzeitpumpversuche („Immissionspumpmethode“) berücksichtigt diese Vermischung explizit. Diese Methodik ist zuverlässig, wenn die Abstände der verwendeten Pumprunnen die Korrelationslänge der hydr. Leitfähigkeit nicht übersteigen.

Für die Bestimmung von Abbauraten erster Ordnung anhand von Center-Line Methoden ergab sich, dass Nichtberücksichtigung der Heterogenität der hydraulischen Durchlässigkeit ebenso wie Messfehler oder konzeptionelle Fehler (Zugrundelegen eines falschen Abbaumodells) zu erheblichen Abweichungen von mehr als einer Größenordnung der ermittelten Abbaurate im Vergleich zur wahren Abbaurate führen können. Diese Fehler schlagen sich in dieser Größenordnung auf die Prognose der Fahnenlänge durch. Da die Abbauraten im Mittel überschätzt werden, ergibt sich eine nicht-konservative (d.h. zu kurze) Abschätzung der zu erwartenden Fahnenlänge. Es ergibt sich eine deutlich bessere Abschätzung dieser Parameter, wenn alle vorhandenen Messstellen einbezogen werden, aus denen entweder die Center-Line der Schadstofffahne ermittelt wird, oder die alle in die Interpolation einer zweidimensionalen Lösung einbezogen werden.

Die Untersuchung der Erkundung von Fahnen anhand einer synthetischen Fahnenuntersuchung durch Fachleute ergab, dass hinsichtlich Fahnenlänge, ~breite und Schadstoffmasse erhebliche Unsicherheiten (Faktor 2) bei der Erkundung auftreten, die insbesondere durch einen persönlichen Faktor bei der Erkundung, in diesem Fall die Platzierung von Messstellen und die gewählte Interpolationsmethode, begründet sind. Somit kann ein und derselbe Standort durch verschiedene Bearbeiter schon bei der Erkundung der Schadstofffahne signifikant unterschiedlich bewertet werden.

Für die Modellierung natürlichen Abbaus wurde demonstriert, dass nur Ansätze zur Beschreibung der mikrobiellen Reaktionen verwendet werden dürfen, die in der Gleichung die Konzentrationen der Schadstoffe und ihrer Reaktionspartner explizit berücksichtigen. Auch im Modell muss sichergestellt sein, dass ein Abbau nur dann statt findet, wenn die erforderlichen Reaktionspartner vorhanden sind. Der oft verwendete Abbau erster Ordnung unterschätzt die Länge der Schadstofffahne erheblich, wenn sich die Schadstoffe noch in den Abstrom ausbreiten sowie bei zeitlich abnehmender Fließgeschwindigkeit, und ist für Prognosen daher grundsätzlich ungeeignet.

Die Emissionsintensität einer Schadstoffquelle hängt im Wesentlichen von der räumlichen Verteilung der Schadstoffphase ab, während die Dauer der Emission von der Schadstoffmasse abhängt. Der Prozess lässt sich zwar modellieren, doch fehlen im

Allgemeinen die erforderlichen Messungen zu Schadstoffmasse und –verteilung am Standort. Die von BROHOLM et al. (2005) beschriebene Methode zur Bestimmung der Schadstoffmasse aus Konzentrationsmessungen der Schadstoffe in Lösung funktioniert nur für kleine Schadstoffquellen, nicht auf Skala kontaminiert Industriestandorte. Direkte Messmethoden, wie z.B. die Erkundung der Schadstoffquelle mit Hilfe von direct push Methoden, funktionieren auch auf großer Skala, sind jedoch mit Unsicherheiten behaftet.

B1.2 Internet-Informationssystem

Das Internet- Informationssystem soll auf Grundlage von Online-Dokumenten und Datenbanken einer interessierten Benutzergruppe von Fachbehörden, Ingenieurbüros und Universitäten Informationen und Daten zur Modellierung von NA/ENA- Prozessen im Grundwasser bieten, die im Rahmen des VA-Projekts entwickelten Parameter- und Typ-AquiferDatenbanken zur Verfügung stellen und die Ergebnisse des Projekts online zugänglich machen. Daher wird der Inhalt mittels der Internetseite www.virtual-aquifer.de an das Internet angebunden, so dass Benutzer Zugriff auf Dokumente und auf Abfragemöglichkeiten der Datenbank erhalten.

Die Startseite (Abb. B1-1) zeigt das Logo des Teilprojekts „Virtual Aquifer“. Die Internetseiten der Projektpartner Universität Tübingen und Universität Kiel, sowie die Seiten des Projektträgers BMBF und des Förderschwerpunktes KORA sind über ihre jeweiligen Logos direkt mit dem Portal des Informationssystems verlinkt.

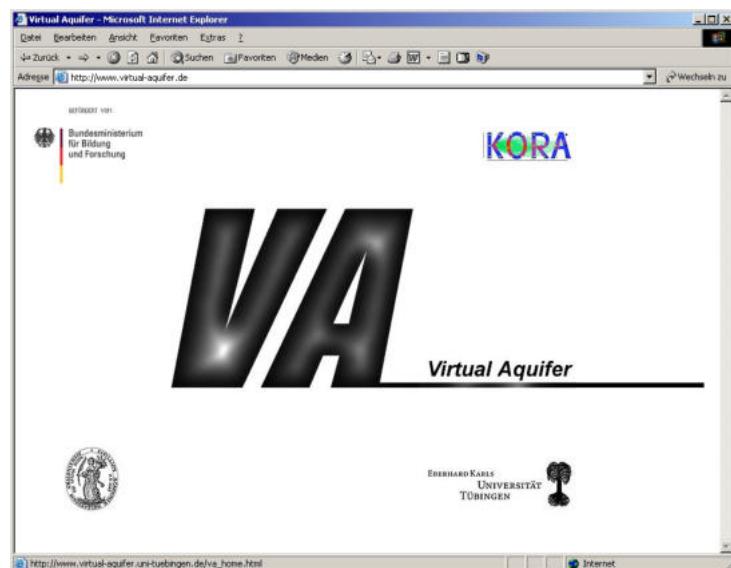


Abb. B1-1: Portal mit VA-Logo und Logos der Projektpartner, des Förderschwerpunktes und des Projektträgers.

B1.2.1 Informationssystem

Der Abschnitt „Information System“ gibt eine Einführung mit Begriffsdefinition in das Thema Natural Attenuation (NA). Es werden Sachverhalte zu NA-Prozessen im Untergrund und

deren Parametrisierung beschrieben. Einen Überblick über vorhandene Werkzeuge zur numerischen Simulation von Strömung und reaktivem Transport im Untergrund liegt in Form einer Linkssammlung vor. Des Weiteren enthalten ist eine Schadstoff-Bibliothek in Form einer Sammlung von Hyperlinks zu Schadstoffdatenbanken internationaler, hauptsächlich behördlicher Anbieter und einigen Anbietern aus der freien Wirtschaft. Diese ermöglicht die Recherche von Informationen zu Schadstoffen (chemische und physikalische Eigenschaften) in verschiedenen, voneinander unabhängigen Datenbeständen.

Im Abschnitt „Simulation System“ wird der Aufbau und die Grundlagen des im Projekt „Virtual Aquifer“ entwickelten Programms zur numerischen Simulation der Grundwasserströmung in der gesättigte Zone und des reaktiven Multikomponenten-Transports vorgestellt. Hierzu wird zuerst auf die konzeptionelle und mathematische Formulierung des Modells eingegangen, worauf die Beschreibung der Programmstruktur und der Lösungsansätze folgt. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulationen zur Modellverifizierung vorgestellt.

Im Abschnitt „Virtual Aquifer“ finden sich zunächst im Unterabschnitt „Examples“ Szenarienmodellierungen für verschiedene Prozesse und Prozesskopplungen. Diese sind in der Prozess-Bibliothek als Sammlung virtueller Szenarien und Prozessmodellierungen hinterlegt. Die Modellierungen basieren auf dem im Rahmen des Projekts entwickelten reaktiven Multikomponenten-Transport-Modells. Der Benutzer hat in dieser Prozess-Bibliothek Zugriff auf interaktive Dokumente, in denen die simulierten Prozesse und die Ergebnisse anschaulich beschrieben sind. Es stehen derzeit 16 Prozessbeschreibungen in eindimensionaler Betrachtung zur Verfügung. Prozessmodellierungen für den zweidimensionalen und dreidimensionalen Fall werden derzeit ausgearbeitet. Im Unterabschnitt „Applications“ sind konkrete Anwendungsbeispiele aus dem VA-Projekt aufgelistet und somit deren Ergebnisse online zur Verfügung gestellt. Damit ist ein Grossteil der Projektergebnisse international frei zugänglich. Im Unterabschnitt „DataBase“ findet sich die im Rahmen des Projekts entwickelte Datenbank zu Aquiferparametern (Kap. 1.2.2) sowie die zur Modellierung zur Verfügung gestellten, nach geochemischen Parametern im Projekt entwickelten Typaquifere (**Kap. B1.1.2**).

B1.2.2 Datenbank Aquiferparameter

Numerische Modelle erfordern oft viele Eingabeparameter, für die aus dem Feld nicht immer Messwerte vorliegen oder die im Feld praktisch nicht messbar sind. Bei der Erstellung eines virtuellen Aquifers steht der Modellierer vor dem Problem, geeignete realistische Werte für die erforderlichen Eingabeparameter zu wählen. Bei der Modellierung von Feldfällen werden die Parameter oft so gewählt, dass das Modell die im Feld gemessenen Wasserstände und Konzentrationen wieder gibt, doch muss der Modellierer dann beurteilen, ob die gewählten Werte in einem realistischen Rahmen liegen. Die aufgestellte Datensammlung zu Aquiferparametern soll diese Arbeit unterstützen, indem sie einen Überblick über in der Literatur verwendete Parameter gibt.

Zur Erstellung der Datenbank wurden die Zeitschriften ES&T, JCH, Wat. Resour. Res., J. Hydrol., Grundwasser, sowie Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten und Institutsberichte des IFG Kiel, als auch Quellen im Internet gesichtet. Aus ca. 240 geeigneten Publikationen wurden ca. 800 Datensätze extrahiert, die Messungen aus dem Labor, der Pilot- und der Feldskala enthalten, sowie in Modellen verwendete Parameter.

Zur Berechnung der Strömung enthält die Datenbank Angaben zu hydraulischen Durchlässigkeiten (k_f -Werte). Ein Großteil der Veröffentlichungen beschränkt sich auf die Angabe einzelner lokaler Durchlässigkeiten, wie sie z.B. über Siebkurven abgeschätzt werden, oder es werden z.B. durch Pumpversuche gemessene Mittelwerte angegeben. Mittlere Durchlässigkeiten sind für einen Standort zwar wichtig, sie helfen jedoch nicht, die heterogene Struktur des Aquifers abzubilden, wie es bei der Generierung virtueller Aquifere geschieht. Zur Zeit wird angenommen, dass die Durchlässigkeit im Aquifer logarithmisch normal verteilt ist. Zur Bestimmung der statistischen Kennwerte Mittelwert, Standardabweichung und Korrelationslängen müssen ca. 100 oder mehr k_f -Werte in einem engen Raster bestimmt werden, daher gibt es bisher nur wenige publizierte Datensätze. Zu den sehr intensiv untersuchten Standorten gehören Krauthausen, Testfeld Süd, Horkheimer Insel, Segeberger Forst, Borden und Cape Cod, die in der erstellten Datenbank enthalten sind. Die bisher bestimmten statistischen Daten sind jedoch nicht ausreichend, um Aussagen über „typische heterogene Strukturen“ im Untergrund treffen zu können – falls so etwas überhaupt existiert.

Noch dünner ist die Datenbasis zu anderen Parametern der Feststoffmatrix, wie Porosität, Gehalte an Mineralphasen wie Fe(II)/Fe(III) und Mn(II)/Mn(IV) zur Bestimmung der Oxidationskapazität für natural attenuation, Vorkommen anderer Minerale wie z.B. Calcit als pH-Puffer, Kationenaustauschkoeffizienten, oder Gehalte organischen Kohlenstoffs zur Berechnung der Sorption. In der Datenbank sind viele Mittelwerte für unterschiedliche Aquifertypen enthalten, die zur Erstellung virtueller Aquifere bereits sehr hilfreich sind, doch gibt es nur wenige Angaben zu statistischen Verteilungen oder Korrelationen zwischen den Parametern der Feststoffmatrix. Hier besteht noch deutlicher Forschungsbedarf.

Zu Konzentrationen von im Grundwasser gelösten Substanzen liegen wesentlich mehr Informationen vor, wobei diese Parameter eher großkalige Heterogenitäten zeigen (WACHTER et al., 2004; WACHTER et al., 2005) und mit weniger Aufwand zu gewinnen sind. In der Datenbank sind viele Werte für unterschiedliche Aquifere weltweit enthalten. Speziell für Deutschland gibt es eine außerordentlich umfangreiche Arbeit von KUNKEL et al. (2004), die die Basis für die deutschen Typaquifere (**Kap. B1.2.3**) bildet.

Neben Inhaltsstoffen der festen und flüssigen Phase sind in der Datenbank Angaben zu Transportparametern enthalten, insbesondere zu Dispersivitäten auf verschiedenen Längenskalen, die im Aquifer nicht direkt messbar sind. Die Größe der dispersiven Vermischung und die Anwendbarkeit des zur Zeit noch üblichen Fick'schen Gesetzes wird zur Zeit intensiv diskutiert (CIRPKA, 2002; KLENK & GRATHWOHL, 2002), da sie ein wichtiger Prozess für chemische und mikrobielle Reaktionen im Untergrund darstellt.

Weiterhin sind in der Datenbank Abbauraten nullter und erster Ordnung enthalten, sowie Monod-Parameter zur Berechnung des mikrobiellen Schadstoffabbaus. Dabei wird zwischen unterschiedlichen Schadstoffen, Redoxmilieus und Labor- / Feldskala unterschieden. Da auch diese Parameter nicht direkt im Aquifer messbar sind, ist dieser Datensatz ein wichtiger Beitrag zum Aufbau virtueller Aquifere und ein guter Startwert für natural attenuation Feldanwendungen.

Der fachliche Inhalt des Informationssystems ist in die drei Hauptabschnitte „Information System“, „Simulation System“ und „Virtual Aquifer“ gegliedert. Wie schon erwähnt, sind die einzelnen Beiträge überwiegend in englischer Sprache gehalten, um die Informationen auch international zugänglich zu machen.

Im Abschnitt „Database“ findet der Benutzer die Standort-Bibliothek des Informationssystems. Es wurde eine Datenbank für reale Standorte erstellt, die das Ergebnis einer Literaturrecherche, die im Teilprojekt 7.1b an der Universität Kiel durchgeführt wurde, nutzbar macht. Diese Standort-Bibliothek enthält eine Parametersammlung für insgesamt 13 verschiedene Standorte in Deutschland und den USA und soll Referenzwerte bzw. Daten für die Modellierung von hypothetischen Schadensfällen liefern.

Die Webdatenbank für diese Standordaten ist wie auch die Website an der Universität Tübingen gehostet. Für den Internetbenutzer steht die Datenbank zu Abfragezwecken zur Verfügung. Sie ist über die Website per Webformular ansprechbar, wobei die Anfragen per PHP-Script an den Server übertragen werden.

Eine Abfrage setzt sich aus drei verschiedenen Kriterien zusammen, die im Abfrageformular (**Abb. B1-2**) anhand von Listenfeldern ausgewählt werden können. Diese sind der Name des gewünschten Standortes (Site), der gewünschte Parameter (Parameters) und eine deskriptive Statistik für diesen Parameter (Properties). Der Nutzer kann die Listenfelder durch anklicken expandieren und sich die jeweils vorhandenen Auswahlmöglichkeiten anzeigen lassen.

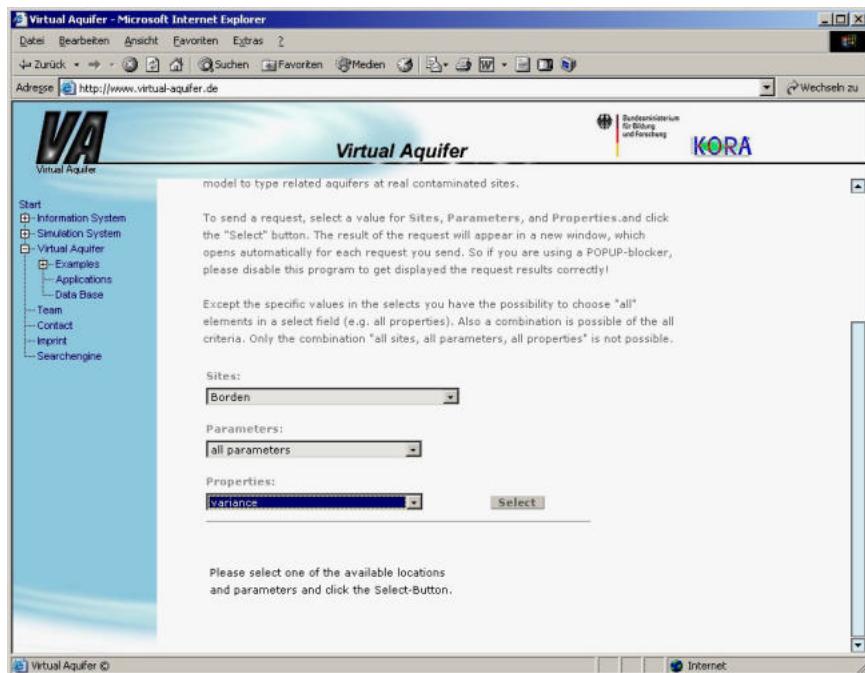


Abb. B1-2: Listenfelder Sites, Parameters, Properties zur Abfragespezifizierung.

Die Auswahl dieser drei Komponenten ergibt verschiedene Kombinationsmöglichkeiten über die individuelle Spezifikation der Kriterien hinaus, da es möglich ist alle Einträge eines Kriteriums zu berücksichtigen. Insgesamt ergeben sich acht Kombinationsmöglichkeiten, von denen jedoch zwei ausgeschlossen werden müssen:

- Auswahl eines Standortes, eines Parameters in Form einer bestimmten Statistik; Verwendung z.B. zur Recherche eines Wertes zur Eingabe in ein bestehendes Modell.
- Auswahl aller Standorte, an den ein Parameter in einer bestimmten Statistik vorliegt; Verwendung z.B. zum Vergleich eines Parameters an allen Standorten.

- Auswahl aller Parameter einer bestimmten Statistik an einem Standort; Verwendung z.B. zum Erstellen einer Eingabeliste für ein Standort-Modell.
- Auswahl aller Statistiken eines Parameters an einem Standort; Verwendung z.B. zur Suche nach einer speziellen Statistik für die Eingabe eines Parameters in ein Modell.
- Auswahl aller Statistiken eines Parameters an allen Standorten; Verwendung z.B. zur Suche, in welcher Statistik ein Parameter üblicherweise angegeben wird.
- Auswahl aller Parameter in allen vorliegenden Statistiken an einem Standort; Verwendung z.B. zur Suche, welche Parameter in welcher Statistik für einen Standort vorliegen.

Die Auswahl aller Standorte und aller Parameter in einer bzw. allen statistischen Formen ist nicht sinnvoll, da diese beiden letzten Abfragekombinationen die Ausgabe des Gesamtinhalts der Datenbank zu Folge hätten und werden daher vom Datenbankserver zurückgewiesen.

Nach Verarbeitung der Anfrage wird ebenfalls per PHP-Script ein Ergebnisdokument dynamisch erzeugt. Die Ausgabe des Abfrageergebnisses wird in einem sich separat öffnenden Browserfenster in tabellarischer Form dargestellt. Für jede gesendete Abfrage wird ein neues Ausgabefenster erzeugt (**Abb. B1-3**). Bei mehreren Abfragen legen sich die Ausgabefenster versetzt übereinander, so dass es möglich ist, verschiedene Abfragen durch entsprechende Positionierung der Fenster zu vergleichen. Um die einwandfreie Darstellung der Ausgabefenster zu gewährleisten, wird der Benutzer darauf hingewiesen, eventuell aktivierte Pop-up Sperren seines Webbrowsers zu deaktivieren.

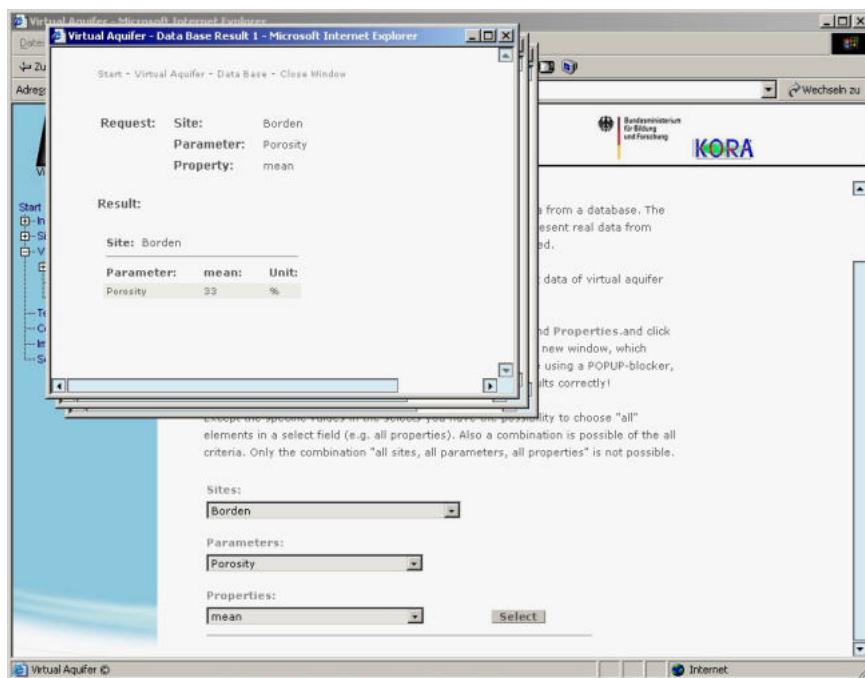


Abb. B1-3: Ausgabe der Abfrageergebnisse in separaten Fenstern

In der Datenbank sind neben den Parameterdaten für die Standorte, Informationen zur Stratigraphie, Sedimentologie, Materialklassifikationen und Beschreibungen zum vorliegenden Aquifer, soweit verfügbar, enthalten. Da die Datensätze alle aus Literaturrecherchen stammen, sind in einem Literaturverzeichnis die Quellen für jeden Datensatz abgelegt.

Nachdem die an der Universität Kiel ursprünglich unter dem Desktop-Datenbankprogramm Access (Bestandteil des Microsoft Office-Packets) erstellte Datensammlung auf den SQL-Webserver des ZDV portiert wurde, wurde für die Projektpartner in Kiel zur weiteren Bearbeitung der Datenbank eine Anbindung per ODBC-Schnittstelle eingerichtet (siehe **Abb. B1-7**). Hierbei wurde das Microsoft Programm Access als Bearbeitungsoberfläche (Frontend) integriert, um die gewohnte Arbeitsumgebung zu erhalten.

B1.2.3 Virtuelle Aquifer Datenbank - Typaquifere

Als Typaquifere werden virtuelle Aquifere, oder Eingabedatensätze für das erstellte Modell GeoSys bezeichnet, die die mittleren Eigenschaften typischer Grundwasserlandschaften Deutschlands, wie z.B. des norddeutschen Flachlands oder der oberrheinischen Ebene wieder geben. Mit Hilfe dieser Datensätze kann das mittlere natural attenuation Potential in diesen Aquifertypen eingeschätzt werden, sie können jedoch auch als erster Einstieg für ein Standortmodell („starter-kit“) verwendet werden und sukzessive den tatsächlichen Gegebenheiten angepasst werden. Die Mittelwerte des Typaquifers ergänzen dabei unbekannte Parameter des speziellen Standortmodells.

Die Typaquifere geben die wahrscheinlich ablaufenden Natural Attenuation Prozesse in typischen Grundwasserleitern Deutschlands wieder. Sie definieren für diese Aquifere typische Strömungs- und Transportparameter, sowie typische Konzentrationen der im Grundwasser vorhandenen Oxidationsmittel und geeignete Parameter zur Simulation der NA-Prozesse. Die Parameter zur Berechnung der Strömung wurden der hydrogeologischen Übersichtskarte (HÜK 200) entnommen, die zur Zeit noch von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) zur Umsetzung der EU Wasserrahmenrichtlinie erstellt wird. Die großkaligen Angaben der HÜK 200 sind für einen speziellen Standort jedoch notgedrungen ungenau und sollten durch lokale Messungen ersetzt werden. Geochemische Parameter stehen aus einer Studie des Forschungszentrums Jena zur Verfügung (KUNKEL et al., 2004). In dieser Studie wurden ca. 160.000 chemische Messungen aus 40.000 Beobachtungsstellen zusammengetragen, statistisch ausgewertet (WENDLAND et al., 2005) und hydrogeologische Bezugseinheiten zugeordnet. Die aufgrund dieser Auswertung ermittelten typischen Aquifere entsprechen denen der HÜK 200 (s. **Abb. B1-4**). Da die aus der statistischen Auswertung resultierenden mittleren Konzentrationen (50% Perzentilen der Primärstatistik) zwangsläufig nicht mehr im chemischen Gleichgewicht sind, wurden sie mit Hilfe des Programms PhreeqC (PARKHURST & APPELO, 1999) untereinander ins Gleichgewicht und ins Lösungsgleichgewicht zu Mineralphasen gebracht. Die Ionenbilanz wurde in allen Wässern durch Zugabe oder Entnahme von Karbonaten ausgeglichen, da Kohlendioxid bei der Probennahme ausgasen oder eingemischt werden kann und daher im Vergleich zu anderen Spezies eher Messfehlern unterworfen ist. Als Problem stellte sich heraus, dass nur wenige Angaben zu Mineralzusammensetzungen und Mineralgehalten der Sedimente vorhanden sind, so dass basierend auf den ermittelten Sättigungsindices Annahmen zu vorhandenen Mineralen getroffen werden mussten.

Als mikrobielle Abbauprozesse wurden zunächst aerober Abbau, Denitrifikation, Sulfatreduktion und Abbau über die Reduktion fester Fe(III)- und Mn(IV)-Minerale angenommen. Einige Typaquifere enthalten jedoch praktisch keinen Sauerstoff oder Nitrat und sind an der Grenze zur Sulfatreduktion. In diesen Aquiferen ist auch ein mikrobieller Abbau über Fe(III)- und Mn(IV)-Minerale unbedeutend, so dass nur die Sulfatreduktion in

den Eingabefiles enthalten ist. Die Abbauprozesse folgen Monod-Kinetiken, deren Parameter einem Feldfall (SCHÄFER, 2001) entnommen und ergänzt wurden. Aus den so ermittelten in sich konsistenten Datensätzen werden Eingabefiles für das Programm GeoSys erstellt, die zum Download zur Verfügung stehen.

Da kein spezieller Standort betrachtet wurde, sind die Typaquifere einfach und sehr verallgemeinernd aufgebaut, dies betrifft insbesondere die Geometrie des Aquifers und der Schadstoffquelle. Die Verhältnisse an einem Standort können von den allgemeinen Annahmen im Typaquaifer stark abweichen, daher ist zur Erstellung eines Standortmodells eine sehr genaue Überprüfung und Anpassung der Modelleingaben erforderlich.

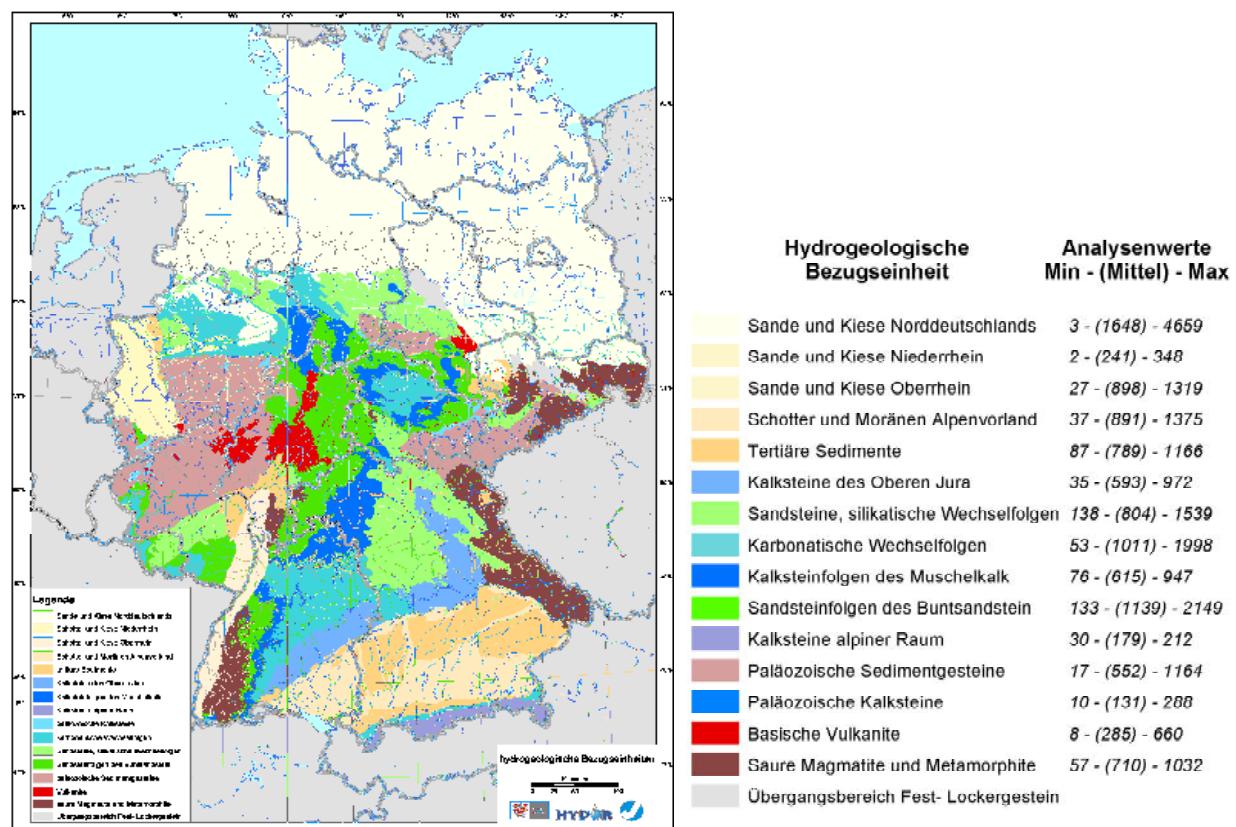


Abb. B1-4: Einteilung der deutschen Aquifere nach geochemischen Gesichtspunkten (KUNKEL et al., 2004), mit freundlicher Unterstützung von Herrn Wendland

Auf den Internetseiten des Informationssystems gibt eine Karte, welche die hydrogeologischen Einheiten verzeichnet, Übersicht über die räumliche Verteilung der Aquifertypen im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland (**Abb. B1-5**). Per Mausklick kann sich der Benutzer die Bezeichnungen der Aquifertypen in der Karte einblenden lassen, die er im Auswahlfeld des Downloadformulars zur Modellspezifikation wiederfindet. Der Zugriff auf den Download der virtuellen Typmodelle erfolgt über ein HTML Formular. Per Auswahlfeld lassen sich die Bestimmungskriterien Aquifertyp, Quellbreite und Abstandsgeschwindigkeit für ein gewünschtes Typaquaifermodell festlegen. Hierauf wird per Knopfdruck der Download der Software gestartet.

Nach Anforderung eines Modelldownloads wird ein separates Fenster mit Informationen zum ausgewählten Modell und zur Installation der Software auf dem Benutzerrechner geöffnet (siehe Abb. B1-5). Der Downloadvorgang muss mit Knopfdruck gestartet werden und überträgt einen im zip-Format komprimierten Projektordner mit dem über einer md5-Prüfsumme angegebenen Dateinamen. Die Dateigröße des Downloads beträgt etwa 1,3 MB. Die Angabe der md5-Prüfsumme dient der Verifizierung der Originaldatei nach abgeschlossenem Download.

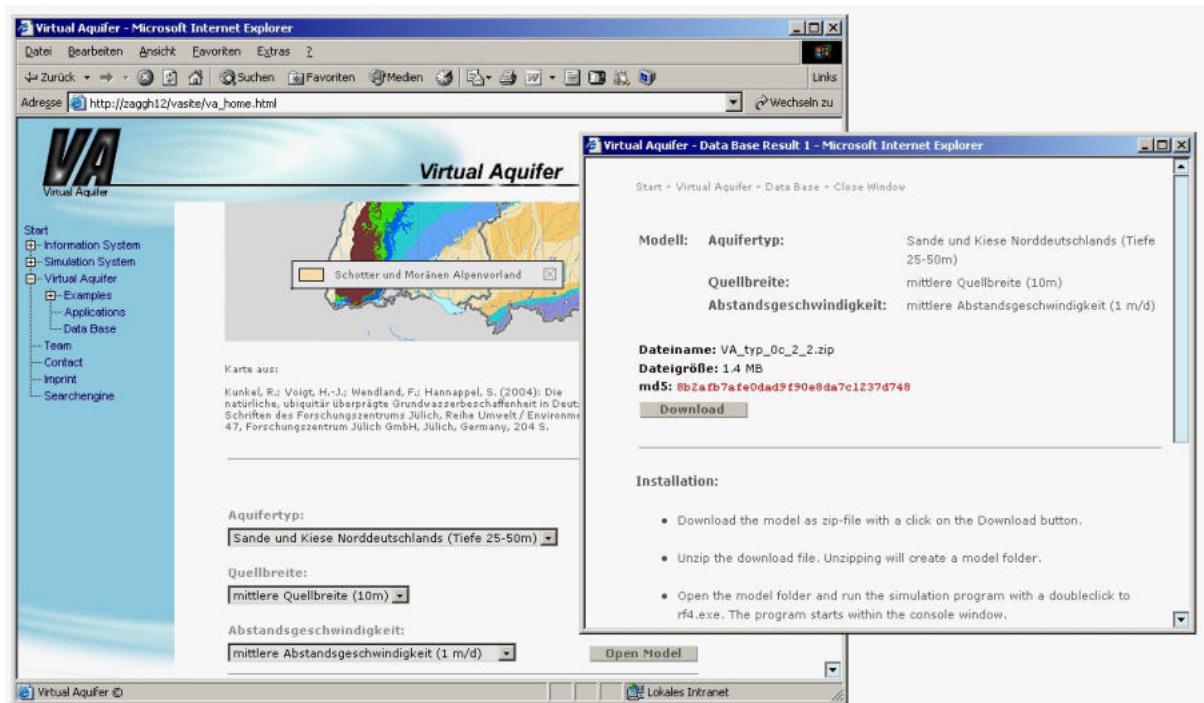


Abb. B1-5: Download eines virtuellen Typaquifermodells

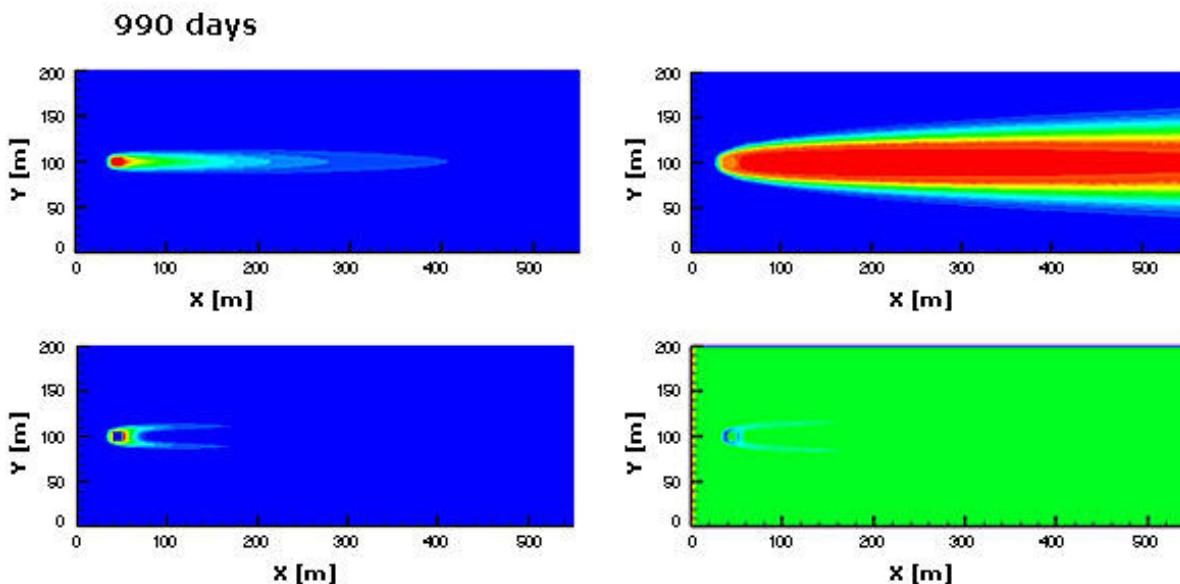


Abb. B1-6: Entwicklung der Schadstofffahne für den Typ-Aquifer nach 990 Tagen

Ebenso steht im Informationssystem eine Demo-Anwendung bereit, die die einzelnen Schritte aufzeigt und die zu erwartenden Ergebnisse darstellt. Gewählt ist dabei der Aquifer-Typ „Sande und Kiese Norddeutschlands (Tiefe 25-50m)“, eine mittlere Quellbreite (10m), eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit (1m/d). Vorgegeben sind der Schadstoff (Xylol) und die Aquiferabmessungen. Das Ergebnis der Simulation nach 990 Tagen Simulationszeit zeigt **Abb. B1-6**.

B1.2.4 Technische Umsetzung

Den technischen Aufbau des Informationssystems stellt **Abb. B1-7** dar. Ein Server mit einer SQL- basierten Datenbank bildet den zentralen Knoten des Informationssystems, auf den in verschiedener Weise zugegriffen wird. Von Seiten des Internets wird der Zugriff per PHP- Script ermöglicht. Dem Benutzer werden Online-Dokumente und die Abfragemöglichkeit auf die Datenbank angeboten. Die Ergebnisse der Abfragen werden auf dem Server zur Ausgabe am Bildschirm dynamisch in Dokumentform gebracht. Aus dem lokalen Netzwerk erfolgt der Zugriff auf den Datenbankserver über verschiedene Client-Rechner. Wegen der überwiegenden Benutzung von Windows Betriebssystemen geschieht dies hauptsächlich über ODBC- Schnittstellen. Spezielle Schnittstellen für die Anbindung des numerischen Simulationsprogramms GeoSys befinden sich in der Entwicklung. Konzept und technische Realisation des Informationssystems wurde nach Abstimmung und Überarbeitung mit der Arbeitsgruppe Kiel von der Arbeitsgruppe Tübingen umgesetzt. Hierzu wurde auf einem Webserver des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen (ZDV) der entsprechende Webspace und eine SQL-Datenbank für das Webhosting bereitgestellt. Die Universität Tübingen betreibt den Ausbau und die Pflege der Inhalte des Informationssystems. Die Internetadresse des Informationssystems wurde bei den wichtigsten Internet-suchdiensten (u.a. Google) gelistet, so dass die Internetseite im Index der Suchdienst-anbieter verfügbar ist.

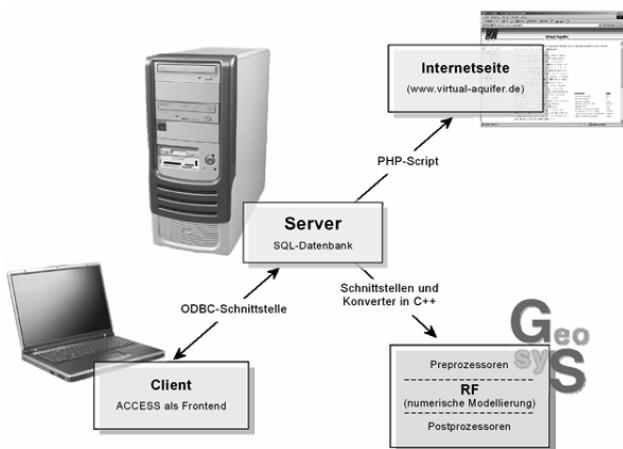


Abb. B1-7: Technischer Aufbau des Informationssystems

Das WWW Server System des ZDV unter dem das Informationssystem läuft, ist eine sogenannte LAMP Kombination. Die Abkürzung LAMP steht für die Komponenten Linux als

Betriebssystem, Apache HTTP-Server in der Version 1.3.27, MySQL Backend-Datenbank in Version 4.0.12 und PHP Version 4.3.2 als Scriptinterpreter.

Die Datenbank steht mit dem in **Abb. B1-2** bereits beschriebenen Formular der Informationssystems in Verbindung. Die Seite des Formulars wird bei Anforderung per PHP-Script dynamisch erzeugt und steht ab diesem Zeitpunkt mit der Datenbank über die Datenbanksprache SQL in Verbindung. Die Listen des Formulars werden mit den aktuell in der Datenbank vorhandenen Daten gefüllt, worauf der Benutzer mit diesen eine Abfragekombination erstellt. Diese Abfrage wird wiederum als SQL-Befehl an die Datenbank übergeben, worauf das returnierte Abfrageergebnis per PHP-Script zu einem Ausgabedokument aufbereitet wird.

Auf der Hauptseite findet der Benutzer unter dem Logo-Header das Navigationsmenü, mit dessen Hilfe er sich durch die einzelnen Themenbereiche bewegt. Die Baumstruktur des Menüs und die farbliche Kennzeichnung des gerade aktiven Kapitel-Eintrags gewährleisten eine leichte Orientierung im Gesamthintergrund des Informationssystems. Die Inhalte der einzelnen Menüeinträge werden nach Anwahl im Menü übersichtlich im Hauptframe links vom Menü angezeigt. Zu Anfang der Beiträge steht ihre Verlinkungsreihenfolge zusammengefasst, wie sie auch im Menü nachvollziehbar ist (erste Zeile). Mit diesem Eintrag ist es jederzeit möglich, zu übergeordneten Kapiteln zurückzuspringen. **Abb. B1-8** zeigt das Navigationsmenü mit den Einträgen der drei Hauptkapitel in der ersten Hierarchie und den jeweiligen Unterkapiteln in der zweiten bzw. dritten Hierarchie der Baumstruktur. Weiterhin tauchen im Hauptmenü Links zum Projektteam „Virtueller Aquifer“, Kontaktinformationen, ein Impressum zur Wahrung des rechtlichen Rahmens, und eine seiteninterne Suchmaschine auf. Über das KORA-Logo im Header gelangt man jederzeit auf die Internetseite des Förderschwerpunktes und somit auch zu anderen Teilprojekten.

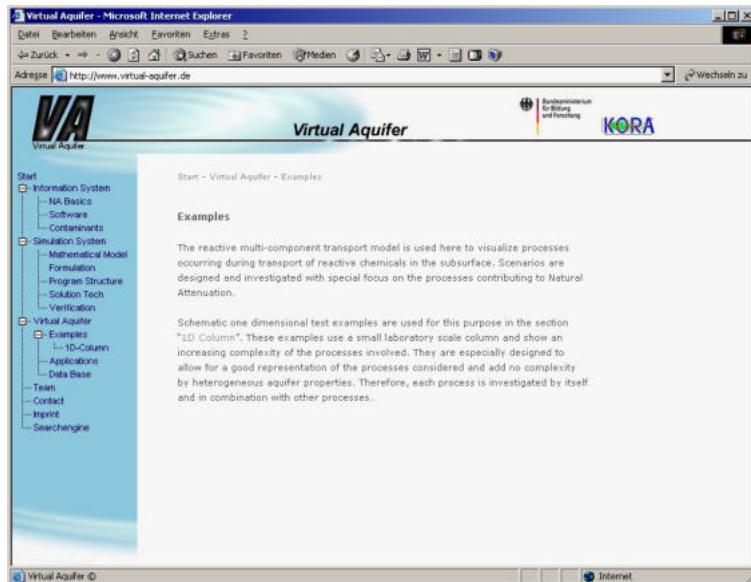


Abb. B1-8: Navigationsmenü in Baumstruktur und Hauptframe mit Inhalt

Die Suchmaschine listet Suchtreffer in Form von Links mit kurzen Kontextauszügen zu den durchsuchten Beiträgen auf (**Abb. B1-9**). Die Einträge können von der Ergebnisliste aus

direkt aufgerufen werden. Es werden von der Suchroutine die zum Informationssystem gehörenden Dokumente erfasst, d.h. ein Suchtreffer führt nur zu Inhalten innerhalb des Informationssystems. Die Inhalte von Webseiten anderer Anbieter werden nicht durchsucht, auch wenn diese per Link in einem Beitrag aufgeführt sind. Begründet ist dies mit der Verantwortung für externe Inhalte, die bei den jeweiligen Betreibern liegt und für die trotz sorgfältiger Prüfung keine Verantwortung übernommen werden kann.

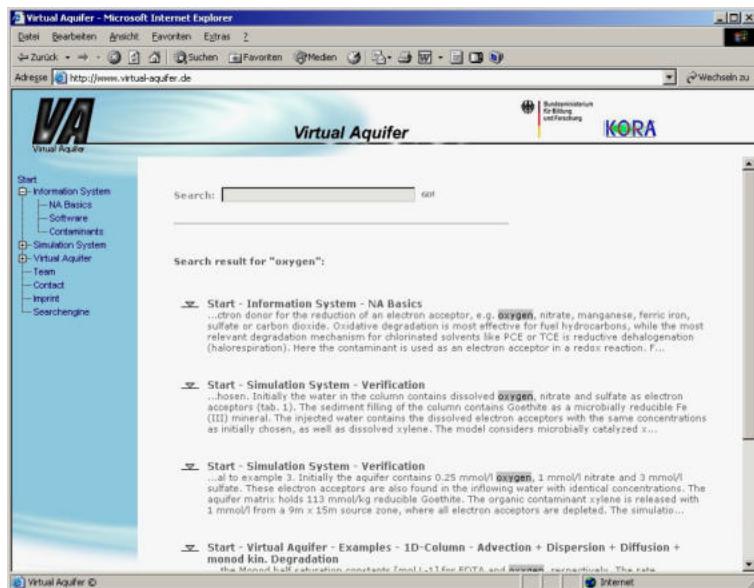


Abb. B1-9: Anzeige der Trefferliste der Suchmaschine für den Begriff „Oxygen“

B1.3 Modellentwicklung

B1.3.1 GeoSys - FEM Modellentwicklung

Ziel der im Projekt Virtueller Aquifer durchgeführten Modellentwicklungen ist ein Strömungs- und reaktives Mehrkomponenten- Transportmodell – GeoSys - für die gesättigte Zone eines Grundwasserleiters. Die Entwicklung des konzeptionellen Modells erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe an der Universität Kiel. Es werden weder die ungesättigte Zone betrachtet, noch erfolgt eine Mehrphasenmodellierung. Wasser ist die einzige mobile Phase, in der gelöste chemische Stoffe transportiert werden können, als immobile Phasen werden die Aquifermatrix und die Biomasse (Bakterien) betrachtet. Austauschprozesse erlauben einen Wechsel der Phase, entsprechend der vorliegenden Konzentrationsgradienten.

Die mathematische Beschreibung reaktiver Transportprozesse im Grundwasser erfordert das Lösen von mehreren gekoppelten Differentialgleichungen. Zunächst muss die Strömungsgleichung gelöst werden:

$$S \frac{\partial h}{\partial t} - \nabla(K \nabla h) + q = 0 \quad \text{Gl. B1-1}$$

S ist der Speicherkoeffizient, h die Piezometerhöhe, t die Zeit, K der Tensor der hydraulischen Leitfähigkeit und q beschreibt Quellterme. Aus der Lösung lässt sich die Grundwasserfliessgeschwindigkeit v berechnen, die als Eingangsparameter für die Transportgleichung benötigt wird:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v \cdot \nabla C_i - \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) = R_{i(C_j)} \quad \text{GI. B1-2}$$

Hier ist C die Konzentration der betrachteten im Wasser gelösten Spezies, D der Dispersions- Diffusionstensor und R bezeichnet den Reaktionsterm, in den alle beteiligten Spezies integriert sind. Diese Transportgleichung ist für alle im Modell verwendeten Komponenten zu lösen, wobei alle Differentialgleichungen durch den Reaktionsterm gekoppelt sind. Je nach Art der Reaktionen und den verwendeten Reaktionskonstanten werden daher die Differentialgleichungen möglicherweise stark nichtlinear und ebenfalls stark gekoppelt.

Eine gemeinsame Lösung dieses Problems (monolithisches Schema, ein Gleichungssystem) ist nur für kleine Anwendungsfälle möglich. Bei einer großen Anzahl von Gitterpunkten zur räumlichen Diskretisierung und von chemischen Komponenten stößt das monolithische Schema schnell an die Grenzen der heutigen Hardware, da der Speicher- und Rechenaufwand proportional zu $((\text{Anzahl Gitterknoten}) \times (\text{Anzahl Komponenten}))^2$ wächst. Darüber hinaus sind die entstehenden Gleichungssysteme oft steif und stark nichtlinear. Gleichgewichtsreaktionen, wie sie im Grundwasser häufig auftreten, können so nicht abgebildet werden, sondern müssen durch eine schnelle Kinetik approximiert werden.

Daher wurde, insbesondere im Hinblick auf reale Anwendungsfälle, ein Operator-Splitting gewählt, wie es sich schon im Programm TBC bewährt hat (AG Kiel). Dieses trennt die Berechnung des konservativen Transports von den Berechnungen der Reaktionen. Die Berechnung des konservativen Transports ist ein lineares Problem, welches nun für alle im Modell verwendeten Komponenten sukzessiv gelöst werden kann. Da die Reaktionen nur lokal wirken, d.h. keine Gradienten zu benachbarten Gitterpunkten für ihre Berechnung ausgewertet werden müssen, können die Reaktionen für jeden Gitterpunkt separat und sukzessiv berechnet werden. Der Aufwand dafür ist mit $((\text{Anzahl Gitterknoten})^2 \times (\text{Anzahl Komponenten}) + (\text{Anzahl Komponenten})^2 \times (\text{Anzahl Gitterknoten}))$ geringer als beim monolithischen Schema. Weitere Vorteile dieses Verfahrens sind, dass die Differentialgleichungen mit speziell für ihre mathematische Form optimierten Methoden gelöst werden können, was eine schnellere Berechnung ermöglicht.

Bisher ist ein Zwei-Schritt-Verfahren in GeoSys implementiert, das pro Zeitschritt zunächst die Grundwasserströmung berechnet. Danach werden im ersten Schritt die Transportgleichungen für den konservativen Transport aller Komponenten berechnet, und anschließend die chemischen Reaktionen in einem zweiten Schritt bestimmt. Dieser Ablauf der Berechnung eines Zeitschrittes ist in **Abb. B1-10** dargestellt. Im Laufe dieses Projektes soll dieses Verfahren noch zu einem iterativen Mehrschrittverfahren erweitert werden. Hierbei wird das von der AG Kiel entwickelte Modul zur Berechnung von kinetischen Reaktionen in das Operator-Splitting miteinbezogen. Durch die Iteration erhöht sich die Genauigkeit der Lösung, was insbesondere für starke chemische Wechselwirkungen und schnelle Reaktionskinetiken zu besseren Ergebnissen führen kann. Allerdings führt dieses

Verfahren auch zu einer deutlich höheren Rechenzeit, die proportional zur Anzahl der benötigten Iterationen ansteigt.

Für beide Schritte des oben skizzierten Zwei-Schritt-Verfahrens mussten Methoden entwickelt und implementiert werden. So waren auch zur Berechnung der Differentialgleichungen, die den konservativen Transport beschreiben, wesentliche Programmänderungen notwendig. Das vorhandene Transportmodell für eine Spezies musste zu einem Transportmodell für beliebig viele Spezies umgeschrieben werden. Dazu wurde eine neue Berechnungsstruktur geschaffen und implementiert. Diese Struktur überträgt die bei der Programmentwicklung verwendeten Methoden der objektorientierten Programmierung auf das neu entwickelte Konzept der Prozess-Orientierung. Die Grundlegende Idee der Prozess-Orientierung ist, dass jedem Prozess in der Natur, worunter hier z.B. konservativer Transport, Grundwasserströmung oder Wärmetransport verstanden wird, ein Differentialgleichungssystem zugeordnet ist, das diesen Prozess mathematisch beschreibt. Diese Analogie ist in **Abb. B1-11** aufgezeigt.

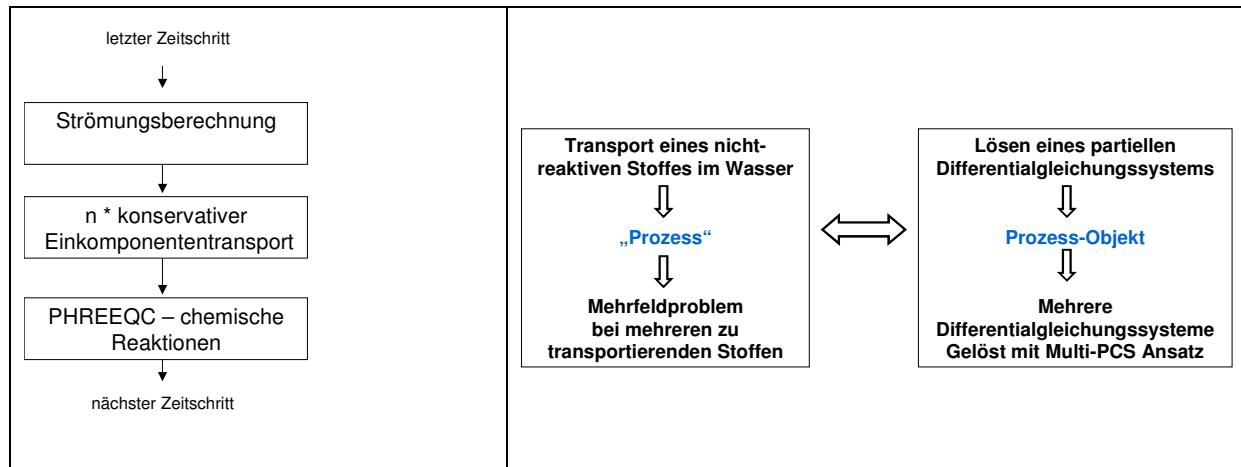


Abb. B1-10:
Ablauf eines Zeitschritts im bisher implementierten Zwei-Schritt-Verfahren.

Abb. B1-11: Prozess-Analogie

Das neu entwickelte Prozess-Objekt in GeoSys ist schematisch in **Abb. B1-12** am Beispiel der Transportgleichung dargestellt. Aufgabe dieses Objektes ist es, im objektorientierten Programmcode die Verbindungen zu anderen zum Lösen der zugeordneten Differentialgleichung benötigten Objekten zu verwalten. Ausschließlich das Gleichungssystem (EQS) gehört direkt zum Prozess-Objekt, alle anderen Objekte sind selbständig und werden nur verlinkt. Zum Lösen braucht das Objekt außer dem Gleichungssystem noch Anfangsbedingungen (IC) und Randbedingungen (BC) sowie Quellterme (ST). Des Weiteren werden die Geometrie des Modellgebietes, das in einem Finite-Elemente-Programm durch Knoten (NOD) und Elemente (ELE) diskretisiert ist, sowie numerische (NUM) und mathematische Methoden (KER) zum Aufbau des Gleichungssystems benötigt. Anschließend kann das Gleichungssystem gelöst werden (SOL) und das Ergebnis wird an das Hauptprogramm übergeben, wo es weiterverarbeitet wird (Berechnung der Reaktionen).

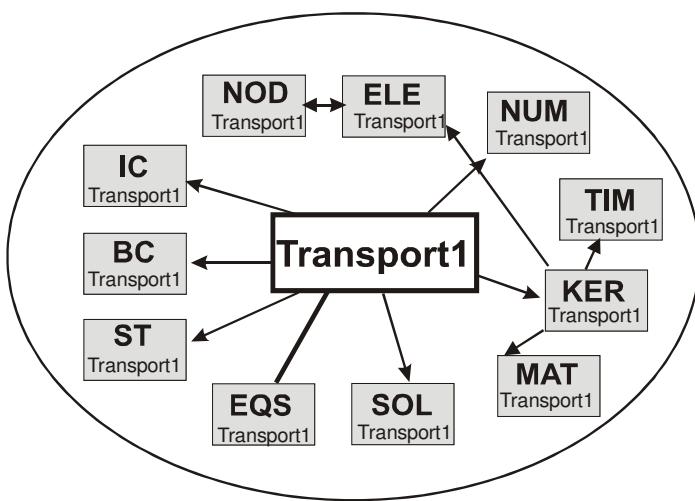


Abb. B1-12: Das Prozess-Objekt

B1.3.2 PHREEQC-Anbindung für geochemische Gleichgewichtsreaktionen

Für den zweiten Schritt, d.h. die Berechnung der Reaktionen, musste eine neue Schnittstelle geschaffen werden. Um geochemische Gleichgewichtsreaktionen berechnen zu können, wurde das Programm PHREEQC an das entwickelte Programmsystem GeoSys angekoppelt. PHREEQC ist ein sehr mächtiges, flexibles und gut getestetes Programm, das Gleichgewichtschemie im Grundwasser berechnet. Die Einbindung wurde in einem ersten Modellentwicklungsschritt so implementiert, dass PHREEQC extern über einen batch-Aufruf angesteuert wird, zu dem die Eingabedatei erst während der Programmausführung automatisch erstellt wird. Diese Art der Einbindung erlaubt die höchste Flexibilität und ist am transparentesten, was die Überprüfung der Programmentwicklung ermöglicht. Über eine von PHREEQC geschriebene Ausgabedatei werden nach Berechnung der chemischen Reaktionen die Ergebniskonzentrationen zurückgelesen.

Zur Validierung der ersten Version des entwickelten Zwei-Schritt-Verfahrens wurde ein eindimensionales Testbeispiel, das dem PHREEQC-Handbuch entnommen ist, nachgerechnet. **Abb. B1-13** zeigt einen hypothetischen Säulenversuch, bei dem eine mit K und Na im Gleichgewicht stehende Säule, die eine definierte Austauschkapazität aufweist, mit einer CaCl-Lösung gespült wird. Die Säule ist nur 8 cm lang und wird mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 m/d durchflossen. Die Ergebnisse zeigen **Abb. B1-14**. Ebenfalls eingetragen sind die mit PHREEQC im 1D-Transportmodus errechneten Werte und eine analytische Lösung für den konservativen Stoff Cl. Man erkennt die gute Übereinstimmung der beiden Lösungen. Bedingt durch die einströmende CaCl₂-Lösung desorbieren Na und K. Als erstes bricht nach einem Porenvolumen der konservative Stoff Cl durch (**Abb. B1-14**). Das initial in der Säule vorliegende Na tauscht mit dem einströmenden Ca die Sorptionsplätze und wird so lange ausgewaschen, wie es noch auf den Austauschplätzen vorkommt. Daher ist die Konzentrationsänderung von Na später als von Cl, die halbe Initialkonzentration wird nach ca. 1.5 Porenvolumen erreicht. Da K stärker als Na an die Austauschplätze gebunden ist, wird K erst ausgewaschen, nachdem nur noch wenig Na in der Säule ist. Schlussendlich, wenn auch K ausgewaschen ist, erfolgt am Säulenende der Ca Durchbruch nach ca. 2 Porenvolumen.

Die Vergleichsrechnung mit PHREEQC zeigt, dass die Kopplung gut funktioniert und so für die Aufgabenstellungen im Projekt verwendet werden kann. Auch im Verlauf der Anwendungsrechnungen hat sich die Funktionalität der Schnittstelle bewährt.

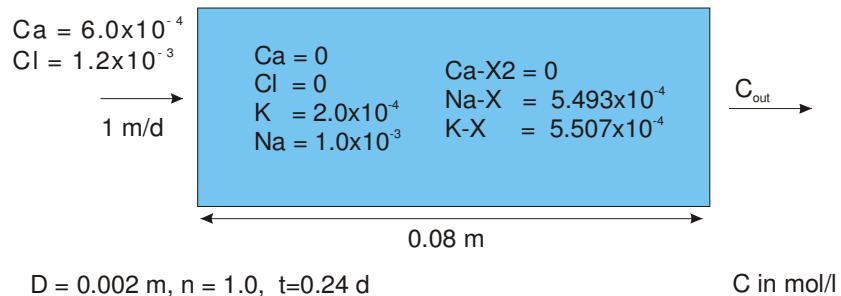


Abb. B1-13: Setup des Verifikationsbeispiels

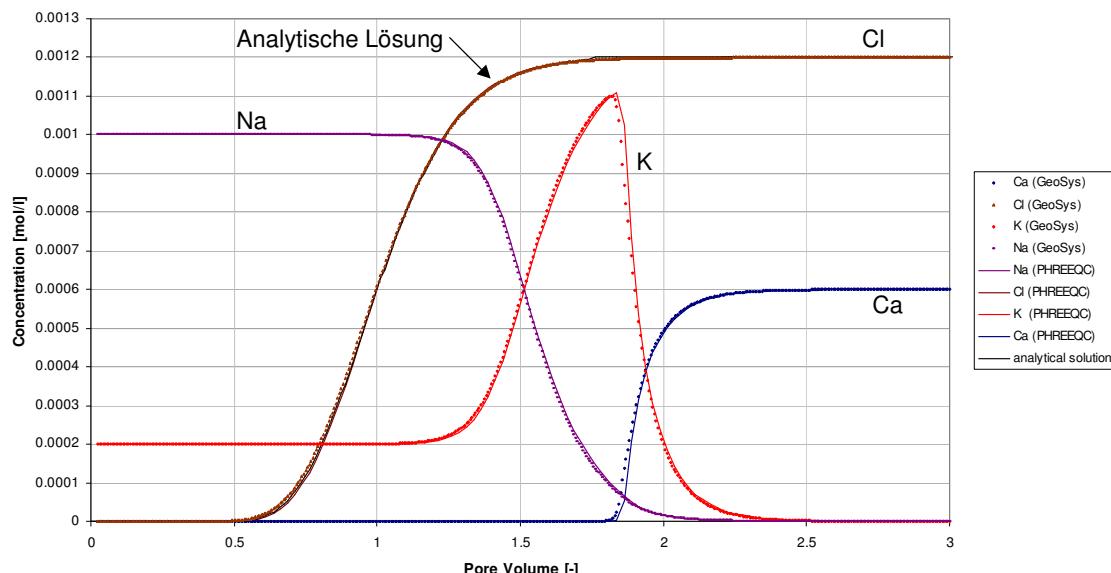


Abb. B1-14: Vergleich der Ergebnisse mit GeoSys (gepunktet) und mit 1D PHREEQC (durchgezogen). Gezeigt sind die Konzentrationen am Säulenende als Durchbruchskurve. Ebenfalls eingezeichnet ist die analytische Lösung für Cl.

B1.3.3 Berechnung kinetischer Reaktionen für Bioabbau

Gleichungen zur Beschreibung mikrobieller Abbauprozesse

Zur Zeit besteht noch kein Konsens, wie mikrobielle Abbauprozesse im Grundwasserleiter sinnvoll zu beschreiben sind. Einfache Ansätze, wie z.B. Abbau erster Ordnung sind insbesondere bei Anwendern sehr beliebt, da sie leicht verwendbar sind und nur wenige unbekannte Parameter enthalten. Sie geben jedoch die aus Laborversuchen bekannten Prozesse (z.B. Einstellen des Abbaus bei Mangel an Reaktionspartnern) nicht wieder, daher werden in der Wissenschaft üblicherweise komplexere Abbaukinetiken wie z.B. die Monod-Kinetik verwendet. Um den Anforderungen einer möglichst breiten Anwendergruppe gerecht

zu werden, ist in GeoSys eine sehr flexible Gleichung zur Beschreibung des mikrobiellen Abbaus implementiert, die sowohl einfache als auch komplexe Abbaukinetiken wieder geben kann (SCHÄFER et al., 1998):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \sum \left(v \cdot C \cdot \prod_m \frac{MS_m}{MK_m + MS_m} \cdot \prod_i \frac{IK_i}{IK_i + IS_i} \right) \quad \text{GI. B1-3}$$

Die Konzentrationsveränderung einer Spezies C über die Zeit t kann von mehreren aufsummierten Abbautermen abhängen. In jeden Abbauterm geht eine Ratenkonstante v ein, die Konzentration der Spezies C, sowie beliebige Monod- und Inhibitions-Terme, die multiplikativ verknüpft sind. Jeder einzelne Monod-Term ist null, wenn die Konzentration einer Spezies MS gegen null geht, er geht gegen eins, wenn die Konzentration der Spezies MS deutlich größer als die Monod-Konzentration MK wird. Ein Abbau von C kommt also zum Erliegen, wenn eine erforderliche Substanz MS in zu geringen Konzentrationen vorliegt. Jeder Inhibitions-Term ist eins, wenn die Konzentration einer Spezies IS gegen null geht, er geht gegen null, wenn die Konzentration der Spezies IS deutlich größer als die Inhibitions-Konzentration IK wird. Ein Abbau kommt also zum Erliegen, wenn ein störender Stoff IS in zu hohen Konzentrationen vorliegt.

Die Gleichung kann z.B. verwendet werden, um das kinetische Wachstum einer aeroben fakultativ denitrifizierenden Bakteriengruppe X zu beschreiben, die Xylol oxidiert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} = & v_{max} \cdot X \cdot \frac{C_{Xylol}}{MK_{Xylol} + C_{Xylol}} \cdot \frac{C_{O_2}}{MK_{O_2} + C_{O_2}} \\ & + v_{max} \cdot X \cdot \frac{C_{Xylol}}{MK_{Xylol} + C_{Xylol}} \cdot \frac{C_{NO_3}}{MK_{NO_3} + C_{NO_3}} \cdot \frac{IK_{O_2}}{IK_{O_2} + C_{O_2}} \\ & - v_{dec} \cdot X \end{aligned} \quad \text{GI. B1-4}$$

Die Gleichung besteht aus 3 aufsummierten Abbautermen, die dem Schema in Gleichung (1) folgen. Die erste Zeile beschreibt das exponentielle Wachstum der Bakterienmasse unter aeroben Bedingungen, wobei 2 Monod-Terme steuern, dass Xylol und Sauerstoff (O_2) in ausreichend hohen Konzentrationen, also größer als die jeweiligen Monod-Konzentrationen, vorhanden sein müssen. Die zweite Zeile bewirkt ein mikrobielles Wachstum unter denitrifizierenden Bedingungen, wenn Xylol und Nitrat (NO_3) vorhanden sind. Bei zu hohen Sauerstoffkonzentrationen findet diese Reaktion jedoch nicht statt, da ein Inhibitionsterm für den Sauerstoff dies behindert. Auch die letzte Zeile folgt dem Schema von Gleichung (1), es fehlen lediglich Monod- und Inhibitionsterme und die Wachstumsrate ist negativ. Sie bewirkt das Absterben der Bakterien mit einer Rate v_{dec} , wenn die beiden Wachstumsterme zu klein sind.

Eine besondere Form der Inhibition ist die Hemmung des Wachstums aufgrund einer hohen Bakteriendichte. Mit wachsender Bakterienpopulation wird der diffusive Transport der Substrate durch den Bakterienfilm erschwert, was zu einer Stagnation des Wachstums der Bakterien führen kann. Die Bakteriendichte im Untergrund ist auch durch den zur Verfügung stehenden Porenraum begrenzt. Gerade in dicht besiedelten Laborsäulen, die mit

konstantem Durchfluss betrieben werden, scheinen Teile des Bakterienfilms abzureißen, wenn zu viele Bakterien den Porenraum besiedeln. In GeoSys ist in Analogie zum obigen Inhibitionsterm ein Term der Form

$$\frac{IK_X}{IK_X + \sum X} \quad \text{Gl. B1-5}$$

implementiert (KINDRED & CELIA, 1989; LENsing, 1995). IK_X ist dabei die Inhibitionskonstante für die Biomasse, ΣX die Summe der Massen aller Bakteriengruppen.

Der Verbrauch des organischen Kohlenstoffs oder des Oxidationsmittels wird mit Hilfe eines Yield-Koeffizienten Y an den jeweiligen Wachstumsterm gekoppelt, z.B. für Sauerstoff im obigen Beispiel:

$$\frac{\partial O_2}{\partial t} = -\frac{1}{Y_{O_2}} \cdot v_{max} \cdot X \cdot \frac{C_{Xylol}}{MK_{Xylol} + C_{Xylol}} \cdot \frac{C_{O_2}}{MK_{O_2} + C_{O_2}} \quad \text{Gl. B1-6}$$

Analog wird mit positivem Vorzeichen eine Produktion von Stoffen nachgebildet, z.B. die Produktion von Kohlendioxid.

Gl. B1-3 muss sich nicht auf das Wachstum von Bakterien beziehen. Wird sie direkt auf Schadstoffkonzentrationen wie Xylol im obigen Beispiel angewendet, gibt sie ein Ratengesetz erster Ordnung bezüglich der Xylolkonzentrationen mit einem Monod-Term für Sauerstoff wieder. Diese Funktion wird z.B. zur Berechnung von Schadstoffabbau im Programm RT3D (Clement, 1997) verwendet.

$$\frac{\partial C_{Xylol}}{\partial t} = -k_R \cdot C_{Xylol} \cdot \frac{C_{O_2}}{MK_{O_2} + C_{O_2}} \quad \text{Gl. B1-7}$$

Der Verbrauch des Sauerstoffs berechnet sich stöchiometrisch aus dem zu oxidierenden Xylol und wird analog zu **Gl. B1-6** an **Gl. B1-7** gekoppelt.

Ohne den Monod-Term wird Gleichung B1-7 zu einem Ratengesetz erster Ordnung, wie es z.B. in McNAB JR. & NARASIMHAN (1994) oder VAN BREUKELEN et al. (1998) verwendet wird:

$$\frac{\partial C_{Xylol}}{\partial t} = -k_1 \cdot C_{Xylol} \quad \text{Gl. B1-8}$$

Die in GeoSys verwendete Gleichung (**Gl. B1-3**) ist also flexibel genug, um eine Reihe üblicher Abbaukinetiken nachzubilden. Weitere Möglichkeiten ergeben sich aus der Vernachlässigung der Konzentrationsveränderung von Spezies C im Abbauterm. Gleichung B1-3 wird dann zu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \sum \left(v \cdot \prod_m \frac{MS_m}{MK_m + MS_m} \cdot \prod_i \frac{IK_i}{IK_i + IS_i} \right) \quad \text{Gl. B1-9}$$

Direkt auf die Xylool-Konzentrationen angewendet resultiert die Gleichung in einer doppelten Michaelis-Menten Kinetik, die z.B. auch im Modell Min3P (MAYER et al., 2002) angenommen wird.

$$\frac{\partial C_{Xylool}}{\partial t} = -K_{NG} \cdot \frac{C_{Xylool}}{MK_{Xylool} + C_{Xylool}} \cdot \frac{C_{O_2}}{MK_{O_2} + C_{O_2}} \quad \text{Gl. B1-10}$$

Die Gleichung kann durch Inhibitionsterme erweitert werden. Durch Entfernen des Monod-Terms für den Sauerstoff ergibt sich eine einfache Michaelis-Menten Kinetik bezüglich der Xylool-Konzentrationen (BORDEN & BIDENT, 1986; BOSMA et al., 1988; CORAPCIOGLU & HARIDAS, 1984):

$$\frac{\partial C_{Xylool}}{\partial t} = -k_M \cdot \frac{C_{Xylool}}{MK_{Xylool} + C_{Xylool}} \quad \text{Gl. B1-11}$$

Ohne Monod-Terme erhält man einen Abbau nullter Ordnung (NIELSEN & CHRISTENSEN, 1994; REINHARD et al., 1997):

$$\frac{\partial C_{Xylool}}{\partial t} = -k_0 \quad \text{Gl. B1-12}$$

Im Gegensatz zu den meisten anderen numerischen Modellen kann GeoSys somit viele gängige Funktionen zur Beschreibung kinetischer mikrobieller Abbaureaktionen simulieren. Die Implementierung des chemischen Moduls PhreeqC durch die Projektpartner der Uni Tübingen erlaubt zusätzlich die Annahme chemischen Gleichgewichts zur Berechnung von Abbauprozessen (BORDEN & BIDENT, 1986). Eine Anwendung der unterschiedlichen Gleichungen auf ein hypothetisches natural attenuation Szenario und ein Vergleich der resultierenden Fahnenlängen sind in **Kapitel B1.4.8** dargestellt.

Eine Kurzbeschreibung der verwendeten Gleichung ist auf der Projekthomepage www.virtual-aquifer.de dokumentiert.

Gleichungen zur Beschreibung kinetischer Austausch- und Sorptionsprozesse

Im Transportmodul von GeoSys sind bereits Funktionen zur Simulation von Sorptionsprozessen enthalten, dennoch wurden zusätzliche Gleichungen zur Beschreibung von Sorption im Reaktionsmodul implementiert. Organische Schadstoffe werden im Grundwasserleiter gleichzeitig sorbiert und abgebaut, diese beiden Prozesse beeinflussen

sich gegenseitig stark. Aufgrund des verwendeten operator splitting Verfahrens werden die Sorption im Transportmodul und der Abbau im Reaktionsmodul numerisch entkoppelt. Damit sich auch im Modell Sorption und Abbau gegenseitig beeinflussen können, sind viele Iterationen zwischen Transport- und Reaktionsmodul innerhalb eines Zeitschritts erforderlich, was lange Rechenzeiten erfordert. Werden Sorption und Abbau innerhalb des gleichen Reaktionsmoduls berechnet, beeinflussen sie sich automatisch und die zeitaufwändige Iteration entfällt.

Statt der häufig verwendeten Gleichgewichtsansätze zur Berechnung von Sorption werden im Reaktionsmodul kinetische Formulierungen der Henry-, Freundlich- und Langmuir-Isothermen verwendet, um mögliche Konkurrenzeffekte zwischen mikrobiellem kinetischen Abbau und Sorption besser nachbilden zu können. Für hohe Ratengeschwindigkeiten geht die kinetische Formulierung in die Gleichgewichtsannahme über.

In GeoSys wurde eine kinetische Formulierung der Langmuir-Isotherme nach ZEPP & WOLFE (1987) implementiert:

$$\frac{\partial C_{\text{mat}}}{\partial t} = (\kappa_{\text{adsorb}} \cdot (1 - \theta) \cdot R_t \cdot C_{\text{mob}} - \kappa_{\text{desorb}} \cdot C_{\text{mat}})$$
$$\frac{\partial C_{\text{mob}}}{\partial t} = -(\kappa_{\text{adsorb}} \cdot (1 - \theta) \cdot R_t \cdot C_{\text{mob}} - \kappa_{\text{desorb}} \cdot C_{\text{mat}}) \cdot \rho_{\text{mat}} \cdot n_{\text{mat}} / n_{\text{mob}}$$

GI. B1-13

Die Adsorptionsgeschwindigkeit hängt ab von einer Adsorptionskonstante κ_{adsorb} , den maximal belegbaren Oberflächenplätzen R_t und der Konzentration in der mobilen Phase C_{mob} . θ steht für den Anteil der bereits belegten Oberflächenplätze. Adsorbiert nur ein Stoff, ist $\theta = C_{\text{mat}} / R_t$, bei mehreren sorbierenden Substanzen werden die Anteile der sorbierten Konzentrationen aufsummiert. Durch die Berücksichtigung der bereits belegten Oberflächenplätze kommt es zu einer Konkurrenz der sorbierenden Stoffe um die noch freien Plätze. In GeoSys können jedoch auch mehrere Oberflächen definiert werden, die unabhängig voneinander behandelt werden. Die Desorptionsgeschwindigkeit einer Substanz hängt nur von einer Konstante κ_{desorb} und ihrer adsorbierten Konzentration C_{mat} ab. Die Reindichte der Matrix ρ_{mat} , sowie die Raumanteile der Matrix n_{mat} und der mobilen Phase n_{mob} werden benötigt, um auf die Sedimentmatrix bezogene Konzentrationen auf Konzentrationen im mobilen Porenwasser umzurechnen.

Bei hohen Sorptionskapazitäten oder geringen Konzentrationen hat die maximale Sorptionskapazität keinen relevanten Einfluss auf die Sorption. In diesem Fall findet die Freundlich-Isotherme Anwendung, für die eine kinetische Formulierung in Abhängigkeit von der Abweichung zum Gleichgewichtszustand verwendet wird:

$$\frac{\partial C_{\text{mat}}}{\partial t} = \zeta \cdot (k_{\text{Freundlich}} \cdot C_{\text{mob}}^n - C_{\text{mat}})$$
$$\frac{\partial C_{\text{mob}}}{\partial t} = -\zeta \cdot (k_{\text{Freundlich}} \cdot C_{\text{mob}}^n - C_{\text{mat}}) \cdot \rho_{\text{mat}} \cdot n_{\text{mat}} / n_{\text{mob}}$$

GI. B1-14

ζ ist dabei eine Konstante zur Steuerung der Sorptionsgeschwindigkeit, $k_{\text{Freundlich}}$ und n sind die Parameter der Freundlich-Isotherme. n kann zwischen 0,7 und 1,8 liegen (BARRY & BAJRACHATYA, 1995), typisch sind Werte um 1,0 und etwas kleiner, was bei kleinen Konzentrationen in erster Näherung zum linearen k_d -Wert Ansatz führt.

$$\frac{\partial C_{\text{mat}}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{n_{\text{mat}}} \cdot \left(\frac{C_{\text{mat}}}{k_d \cdot \rho_{\text{mat}}} - C_{\text{mob}} \right) \quad \text{GI. B1-15}$$
$$\frac{\partial C_{\text{mob}}}{\partial t} = \frac{\gamma}{n_{\text{mob}}} \cdot \left(\frac{C_{\text{mat}}}{k_d \cdot \rho_{\text{mat}}} - C_{\text{mob}} \right)$$

Die Geschwindigkeit des Austauschs wird vom Koeffizienten γ gesteuert. Bei Massenanteilen organischen Kohlenstoffs f_{OC} über 1% lässt sich k_d aus dem Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten k_{OW} abschätzen, der für viele organische Schadstoffe tabelliert ist oder durch empirische Formeln abgeschätzt werden kann (ALLEN-KING et al., 2002; KARICKHOFF et al., 1979; SCHWARZENBACH & WESTALL, 1981).

In Aquiferen wird oft beobachtet, dass organischer Kohlenstoff und Oxidationsmittel gleichzeitig vorhanden sind und dennoch nicht von Bakterien umgesetzt werden. Ein Ansatz zur Erklärung dieser Beobachtung ist die Annahme einer Bakterienschicht, die sich bei Bindung der Bakterien an die Aquifermatrix mit Hilfe extrazellulärer Polymere ausbildet (VAN LOOSDRECHT et al., 1989). Im mobilen Porenwasser können Kohlenstoff und Oxidationsmittel vorliegen, die erst in diese Biophase diffundieren müssen, um dort mikrobiell umgesetzt zu werden. Experimentell wurde die Hemmung des Abbaus durch limitierenden diffusiven Massentransfer von SIMONI et al. (2001) nachgewiesen. Zur Berücksichtigung dieses Prozesses kann ein gradientengesteuerter Austausch zwischen Biophase und mobilem Porenwasser angenommen werden.

$$\frac{\partial C_{\text{bio}}}{\partial t} = -\frac{\alpha}{n_{\text{bio}}} \cdot (C_{\text{bio}} - C_{\text{mob}}) \quad \text{GI. B1-16}$$
$$\frac{\partial C_{\text{mob}}}{\partial t} = \frac{\alpha}{n_{\text{mob}}} \cdot (C_{\text{bio}} - C_{\text{mob}})$$

Die Geschwindigkeit des Konzentrationsaustausches zwischen Biophase (C_{bio}) und mobiler Phase (C_{mob}) ist dabei vom Gradienten und einem Koeffizienten α abhängig. n_{bio} und n_{mob} sind die Volumenanteile der Biophase und der mobilen Phase am Einheitsvolumen.

In der Sedimentmatrix enthaltene Eisen(III)- und Mangan(IV)-Minerale können von den Bakterien gelöst und zur Oxidation von organischem Kohlenstoff verwendet werden. Da der Mechanismus dieses Lösungsprozesses zur Zeit noch nicht genau bekannt ist, wird er im Modell vereinfachend durch einen linearen Austauschterm beschrieben.

$$\frac{\partial C_{\text{bio}}}{\partial t} = -\frac{\beta}{n_{\text{bio}}} \cdot (C_{\text{bio}} - C_{\text{mat}})$$

$$\frac{\partial C_{\text{mat}}}{\partial t} = \frac{\beta}{n_{\text{mat}}} \cdot (C_{\text{bio}} - C_{\text{mat}})$$

Gl. B1-17

β steuert die Geschwindigkeit des konzentrationsabhängigen Austauschs. n_{bio} und n_{mat} sind die Anteile der Biophase und der Matrix am Einheitsvolumen.

Implementierung der Gleichungen im Modell GeoSys

Die Gleichungen wurden vollständig neu in C++ programmiert und im vorhandenen Modell als neues Modul für kinetische Reaktionen implementiert. Der Datenaustausch innerhalb der neuen Programmroutine, mit dem bereits vorhandenen Code und mit dem Input-File erfolgt über neu angelegte Datenstrukturen, die inhaltlich Prozessen zugeordnet sind. Das neue Programmmodul lässt sich zwanglos erweitern, wenn die zur Beschreibung der neuen Prozesse und Mechanismen verwendeten Gleichungen gewöhnliche Differentialgleichungen sind, was häufig der Fall ist. Die vollständige Neuprogrammierung war zwar sehr aufwändig, doch ist auf diese Weise ein schneller und stabiler Code entstanden, der sich direkt in die vorhandenen Programmstrukturen einfügt.

Die Lösung der nichtlinearen gewöhnlichen Differentialgleichungen des mikrobiellen Wachstums und der Austauschprozesse wird durch die Steifheit des Gleichungssystems erschwert. Steif im mathematischen Sinn bedeutet im Rahmen der Anwendung, dass sich die Konzentrationsänderungen der Spezies um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. So kann z.B. eine Bakteriengruppe gerade exponentiell wachsen, während das Wachstum einer anderen Gruppe stagniert. Normale Gleichungslöser müssen aufgrund der schnellen Veränderung einzelner Gleichungen sehr kleine Integrationsschritte verwenden, was zu sehr hohen Rechenzeiten führt. Für GeoSys wurde daher ein auf nichtlineare steife Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen spezialisierter Gleichungslöser nach der Bulirsch-Stoer-Methode ausgewählt. Der C-Programmcode der Bulirsch-Stoer-Methode wurde den Numerical Recipes entnommen (PRESS et al., 1994) und steht somit anderen Programmierern von GeoSys im Form des Quellcodes zur Verfügung, was bei Bibliotheksrountinen (z.B. NAG oder IMSL) nicht der Fall ist. Der Gleichungslöser hat sich im Test als sehr effizient und besonders stabil erwiesen, stürzt also auch bei schwierigen Problemen nicht so leicht ab wie z.B. die in TBC verwendete GEAR-Methode. Die Stabilität der Routine wird dabei durch eine selbst programmierte adaptive Zeitschrittsteuerung für den initialen Integrationsschritt unterstützt.

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems wurden für den Gleichungslöser zwei Subroutinen erstellt. „DERIVS“ berechnet die Ableitungen der Konzentrationen nach der Zeit, enthält also die obigen Gl. B1-3 bis Gl. B1-17. „JACOBN“ berechnet analytisch die Jacobi-Matrix mit den Ableitungen der Gleichungen in DERIVS nach jeder einzelnen Konzentration.

Während der Lösung der Differentialgleichung und durch das verwendete operator splitting Verfahren zur Kopplung von Transport und Reaktionen können sich gelegentlich geringe negative Konzentrationen ergeben. Aus praktischer Sicht sind kleine negative

Konzentrationen unbedenklich, sie können mathematisch jedoch erhebliche Probleme verursachen, sich aufschaukeln und einen Programmabbruch verursachen. Zur Erhöhung der numerischen Stabilität bei der Berechnung mikrobieller Reaktionen werden die in SCHÄFER et al. (1998) beschriebenen Methoden verwendet. Zusätzlich wurden in GeoSys auch die Gleichungen der Freundlich Sorptionsisotherme für negative Konzentrationen linearisiert und so numerisch stabilisiert.

B1.3.4 Benchmarks

Benchmarks werden verwendet, um die Funktionsweise des Programms zu verifizieren. Ein wesentliches Problem aller komplexen Programme ist es, Vergleichsergebnisse zur Verfügung zu haben die definitiv richtig sind, wie z.B. eine analytische Lösung. Da für komplexe Probleme keine analytischen Lösungen existieren, werden überlicherweise andere Modellergebnisse zum Vergleich heran gezogen.

Die folgenden Benchmarks sind der Homepage der Virtuellen Aquifere entnommen und in englisch verfasst.

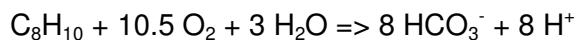
Microbial xylene degradation in 1 dimension

Microbial xylene degradation is simulated in a 1 m long column with a cross sectional area of 0.01 m². An effective porosity and a constant inflow at the left boundary result in a pore velocity of 1 cm d⁻¹ in direction of the constant head at the right hand side. A dispersivity α_L of 1 cm is chosen.

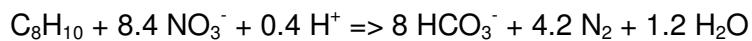
Initially the water in the column contains dissolved oxygen, nitrate and sulfate as electron acceptors (**Tab. B1-1**). The sediment filling of the column contains Goethite as a microbially reducible Fe(III) mineral. The injected water contains the dissolved electron acceptors with the same concentrations as initially chosen, as well as dissolved xylene.

The model considers microbially catalyzed xylene oxidation only and neglects chemical reactions. The following stoichiometries are assumed:

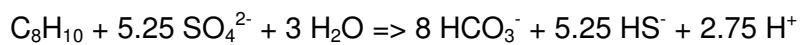
Aerobic degradation



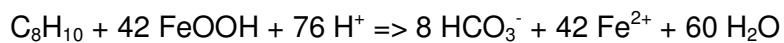
Denitrification



Sulfate reduction



Goethite reduction



Aerobic and denitrifying degradation is catalyzed by aerobic facultatively denitrifying bacteria. Microbial growth follows Monod kinetics and is possible via both redox reactions. An inhibition term limits denitrification if oxygen is present in sufficiently high concentrations, causing the preferential consumption of oxygen. Microbial decay is considered by a first order term, the total growth of the microbial group is the sum of all growth and decay terms.

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial X_{\text{aer.}\&\text{deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{aerobic}} &= v_{\max} \cdot X_{\text{aer.}\&\text{deni.}} \cdot \frac{\text{xylene}}{\text{xylene} + MC_{\text{aer.},\text{xylene}}} \cdot \frac{O_2}{O_2 + MC_{\text{aer.},O_2}} \\ \left[\frac{\partial X_{\text{aer.}\&\text{deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{denitrifying}} &= v_{\max} \cdot X_{\text{aer.}\&\text{deni.}} \cdot \frac{\text{xylene}}{\text{xylene} + MC_{\text{deni.},\text{xylene}}} \cdot \frac{NO_3}{NO_3 + MC_{\text{deni.},NO_3}} \cdot \frac{IC_{\text{deni.},O_2}}{O_2 + IC_{\text{deni.},O_2}} \\ \left[\frac{\partial X_{\text{aer.}\&\text{deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{decay}} &= -v_{\text{dec}} \cdot X_{\text{aer.}\&\text{deni.}} \\ \left[\frac{\partial X_{\text{aer.}\&\text{deni.}}}{\partial t} \right] &= \left[\frac{\partial X_{\text{aer.}\&\text{deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{aer.}} + \left[\frac{\partial X_{\text{aer.}\&\text{deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{deni.}} + \left[\frac{\partial X_{\text{aer.}\&\text{deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{decay}} \end{aligned}$$

GI. B1-18

Microbial growth of sulfate reducing bacteria is calculated according to Monod kinetics. An inhibition term prevents growth of anaerobic microorganisms if oxygen is present.

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial X_{\text{sulfate}}}{\partial t} \right]_{\text{growth}} &= v_{\max} \cdot X_{\text{sulfate}} \cdot \frac{\text{xylene}}{\text{xylene} + MC_{\text{sulfate},\text{xylene}}} \cdot \frac{SO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + MC_{\text{sulfate},SO_4}} \cdot \frac{IC_{\text{sulfate},O_2}}{O_2 + IC_{\text{sulfate},O_2}} \\ \left[\frac{\partial X_{\text{sulfate}}}{\partial t} \right]_{\text{decay}} &= -v_{\text{dec}} \cdot X_{\text{sulfate}} \\ \left[\frac{\partial X_{\text{sulfate}}}{\partial t} \right] &= \left[\frac{\partial X_{\text{sulfate}}}{\partial t} \right]_{\text{growth.}} + \left[\frac{\partial X_{\text{sulfate}}}{\partial t} \right]_{\text{decay.}} \end{aligned}$$

GI. B1-19

An analogous formulation is used to simulate the growth kinetics of Goethite reducing microorganisms, but the Monod-term for sulfate is replaced by a similar term concerning Goethite concentration. Rates of contaminant oxidation via reduction of Fe(III) minerals can be limited by surface and crystallinity of minerals (RODEN & ZACHARA, 1996). The slow microbial access to the Goethite mineral is simulated by a simplifying linear gradient law. Growth of Fe(III) reducing microorganisms only considers the biologically available Goethite.

$$\frac{\partial \text{Goethite}_{\text{bioavailable}}}{\partial t} = v_{\text{dissolution}} \cdot (\text{Goethite}_{\text{mineral}} - \text{Goethite}_{\text{bioavailable}})$$

GI. B1-20

The consumption of xylene and electron acceptors is coupled to microbial growth by terms of Yield-coefficients and stoichiometry. Xylene consumption is given by:

$$\left[\frac{\partial \text{xylene}}{\partial t} \right] = -\frac{1}{Y_{\text{aer.,xyl}}} \cdot \left[\frac{\partial X_{\text{aer. & deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{aerobic}} - \frac{1}{Y_{\text{deni.,xyl}}} \cdot \left[\frac{\partial X_{\text{aer. & deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{denitrifying}}$$

$$- \frac{1}{Y_{\text{sulfate,xyl}}} \cdot \left[\frac{\partial X_{\text{sulfate}}}{\partial t} \right]_{\text{growth}} - \frac{1}{Y_{\text{Fe(III),xyl}}} \cdot \left[\frac{\partial X_{\text{Fe(III)}}}{\partial t} \right]_{\text{growth}}$$
Gl. B1-21

Consumption of oxygen, nitrate, sulfate and microbially available Goethite is calculated analogously, e.g. for oxygen consumption follows:

$$\left[\frac{\partial O_2}{\partial t} \right] = -\frac{1}{Y_{\text{aer.,O}_2}} \cdot \left[\frac{\partial X_{\text{aer. & deni.}}}{\partial t} \right]_{\text{aerobic}}$$
Gl. B1-22

The required parameters were chosen according to a site investigation (SCHÄFER, 2001). All microorganism groups are initially present with low concentrations ($1E-8 \text{ mmolC l}^{-1}$ sediment). Maximum growth velocities and decay rates are 1 d^{-1} and 0.1 d^{-1} , respectively. Xylene inflow concentration is 1 mmol l^{-1} .

The simulation results after 90d and 600d of permanent injection of xylene are shown in **Abb. B1-15**. After 90d a stable aerobic degradation has been established, denitrification is nearly stationary. Fe(III) reduction has been established and sulfate reduction has just started in the middle of the column. Increased concentrations of xylene, sulfate and Fe^{2+} next to the outflow are attributed to instationary effects and incomplete flushing of the column.

After 600d quasi stationary conditions have been established, showing a typical redox zonation of aerobic, denitrifying and sulfate reducing xylene degradation. In the anaerobic zone Goethite is slowly reduced due to its limited microbial availability. While microorganisms consuming mobile electron acceptors grow mainly near the inflow, Fe(III) reducing bacteria build a constant population along the column axis.

The results of the models TBC and GeoSys are nearly identical. During the instationary behavior of the system ($t=90\text{d}$) minor differences are caused by the different operator splitting schemes, but both schemes converge to the same stationary state.

Tab. B1-1: Parameters for simulation of microbial degradation

	C_{initial}	MC_{xylene}	MC_{electronacceptor}	Y_{xylene}	Y_{electronacceptor}	IC_{O₂}
O ₂	0.25 mmol/l	0.20 mmol/l	0.02 mmol/l	1.25 M _C /M	11.93 M _C /M	-
NO ₃ ⁻	0.65 mmol/l	0.30 mmol/l	0.10 mmol/l	1.39 M _C /M	10.59 M _C /M	0.10 mmol/l
SO ₄ ²⁻	4.17 mmol/l	0.50 mmol/l	0.50 mmol/l	6.25 M _C /M	32.46 M _C /M	0.02 mmol/l
Goethite	113 mmol/kg	0.40 mmol/l	0.20 mmol/l	4.17 M _C /M	169.95 M _C /M	0.02 mmol/l

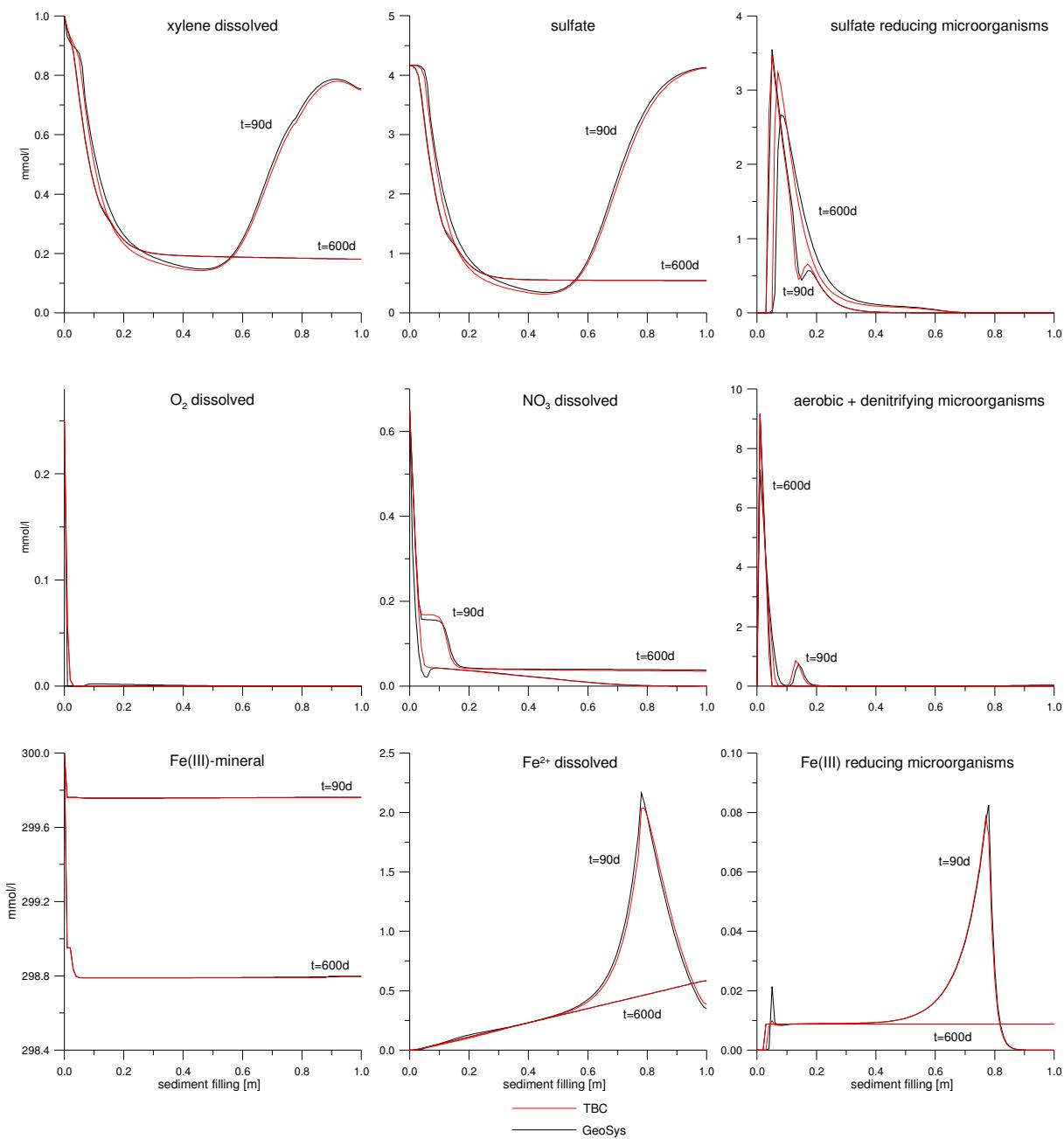


Abb. B1-15: Concentration profiles from inflow (left) to outflow (right) simulated with TBC and GeoSys

Microbial xylene degradation in 2 dimensions

Microbial xylene degradation is simulated in a two dimensional aquifer 450 m long, 60 m wide, discretised in cells of 1.5 m x 1.5 m and with an aquifer thickness of 8 m. A homogeneous conductivity of 5E-05 m/s and a constant effective porosity of 30% is chosen in order to simplify flow conditions and make differences in reactive transport better visible. Constant head boundaries to the left and the right with a head difference of 4 m cause a pore velocity of 12.8 cm d⁻¹. Dispersivities of 1.50 m longitudinal and 0.15 m transversal were chosen for all mobile substances.

Microbial reactions, Monod-equations and required parameters are identical to example 2. Initially the aquifer contains 0.25 mmol/l oxygen, 1 mmol/l nitrate and 3 mmol/l sulfate. These electron acceptors are also found in the inflowing water with identical concentrations. The aquifer matrix holds 113 mmol/kg reducible Goethite. The organic contaminant xylene is released with 1 mmol/l from a 9m x 15m source zone, where all electron acceptors are depleted.

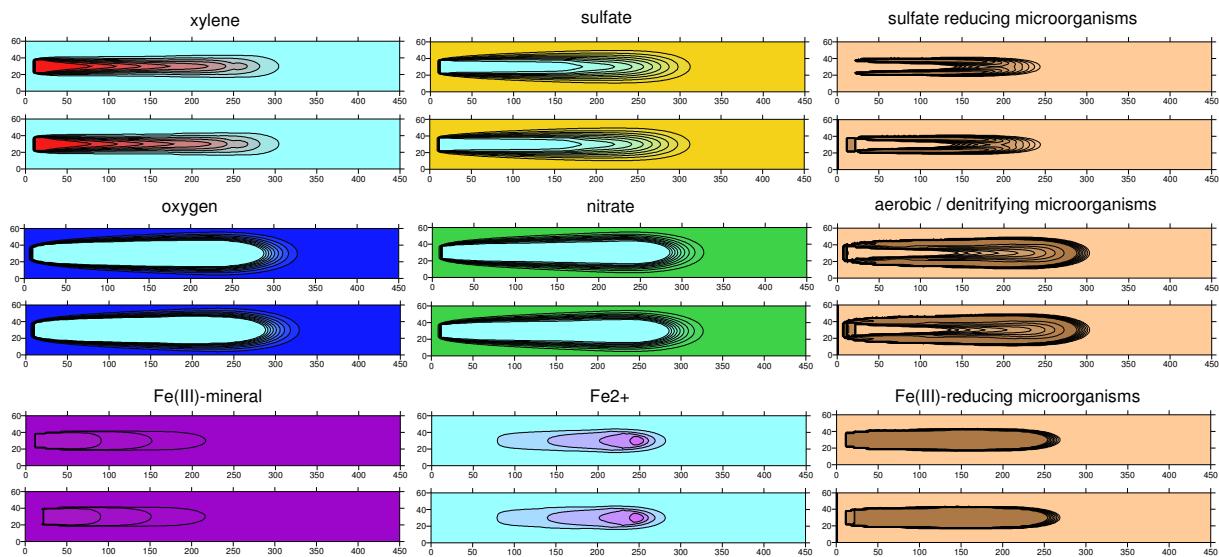


Abb. B1-16: Concentrations after 1800 d (5 years) of simulation, upper figures are simulated with TBC, lower figures with GeoSys, respectively

The simulation results after 5 years of simulation time are shown in **Abb. B1-16**. The xylene plume is not yet stationary and spreads further downstream. The mobile electron acceptors are depleted according to the redox sequence. Sulfate reducers and aerobic/denitrifying microorganisms grow in the dispersive mixing zone of the plume fringe. Fe(III)-reduction is limited by the slow microbial access to the solid mineral, but proceeds uniformly in the whole anaerobic zone. Fe^{2+} is released as a reaction product, but does not react any further in this model, e.g. it does not precipitate as iron carbonate or -sulfide. TBC neglects all microbial reactions in the source zone (Dirichlet boundary), while GeoSys calculates reactions. This causes different microbial populations in the source zone, but has no consequences on the plume.

After 25 years the xylene plume has definitely reached a quasi steady state, which will continue until the solid Fe(III)-mineral is consumed. Note, that the area where mobile electron acceptors are depleted, is much larger than the xylene plume and ends outside of the simulated aquifer section (**Abb. B1-17**).

The results of the models TBC and GeoSys are nearly identical. Some minor differences are observed, e.g. in the stationary xylene concentrations. This is attributed to the different operator splitting schemes used.

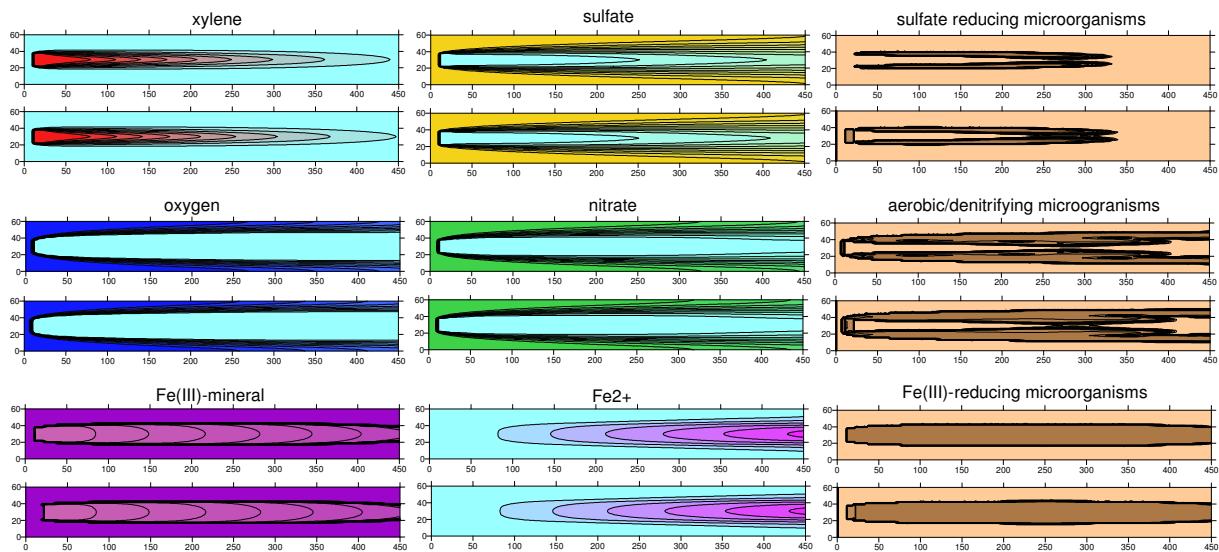


Abb. B1-17: Concentrations after 9000 d (25 years) of simulation, upper figures are simulated with TBC, lower figures with GeoSys, respectively

Competition of TCE- and cis-DCE-degradation for the zero valent iron surface

This example does not deal with natural attenuation, but it demonstrates the flexibility and wide range of possible applications of the new developed model.

The present model concept of degradation processes of chlorinated solvents on zero valent iron has been developed by (ARNOLD & ROBERTS, 2000). The complex degradation pathways (**Abb. B1-18**) have been implemented in the numerical model TBC (SCHÄFER et al., 1998). Every degradation reaction follows a Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson kinetics with a limited number of sites for the adsorption and desorption of chlorinated hydrocarbons on the reactive iron surface:

$$\frac{\partial C_{\text{mob}}}{\partial t} = (-k_{\text{sorb}} (1-\Theta) R_t C_{\text{mob}} + k_{\text{desorb}} C_{\text{mat}}) \rho_{\text{Fe}} \frac{n_{\text{mat}}}{n_{\text{mob}}} \quad \text{GI. B1-23}$$

$$\frac{\partial C_{\text{mat}}}{\partial t} = (k_{\text{sorb}} (1-\Theta) R_t C_{\text{mob}} - k_{\text{desorb}} C_{\text{mat}}) - k_R C_{\text{mat}} \quad \text{GI. B1-24}$$

Since all the reactive substances in **Abb. B1-15** have to adsorb onto the reactive iron surface in order to be degraded, a competition for the surface sites occurs. This competition has been investigated in column studies and the observed concentration profiles were simulated with the numerical model TBC (SCHÄFER et al., 1998). Here the simulation results of TBC are compared to results of the new developed GeoSys in order to verify the program code. The injection of high TCE and cis-DCE concentrations into the column filled with zero valent iron is chosen as a test case, since the competition for the reactive sites is maximum. **Fig. B1-19** shows the concentration profiles along the column axis for various substances simulated with the two models. Profiles after 40 d of contaminant injection demonstrate the instationary behavior of the experiment, profiles after 500 d the stationary conditions. The simulated

concentrations are very similar, small deviations are caused by the different operator splitting schemes and could be minimized by using smaller time steps. The example verifies that the program code of GeoSys shows the same results as the TBC code.

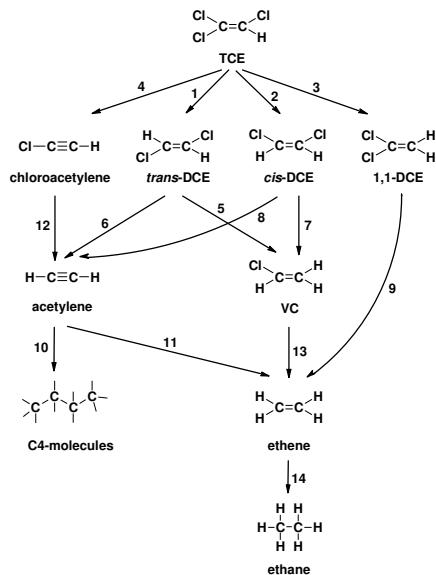


Abb. B1-18: Reaction pathways for TCE reduction by Fe0. Simplified from (ARNOLD & ROBERTS, 2000)

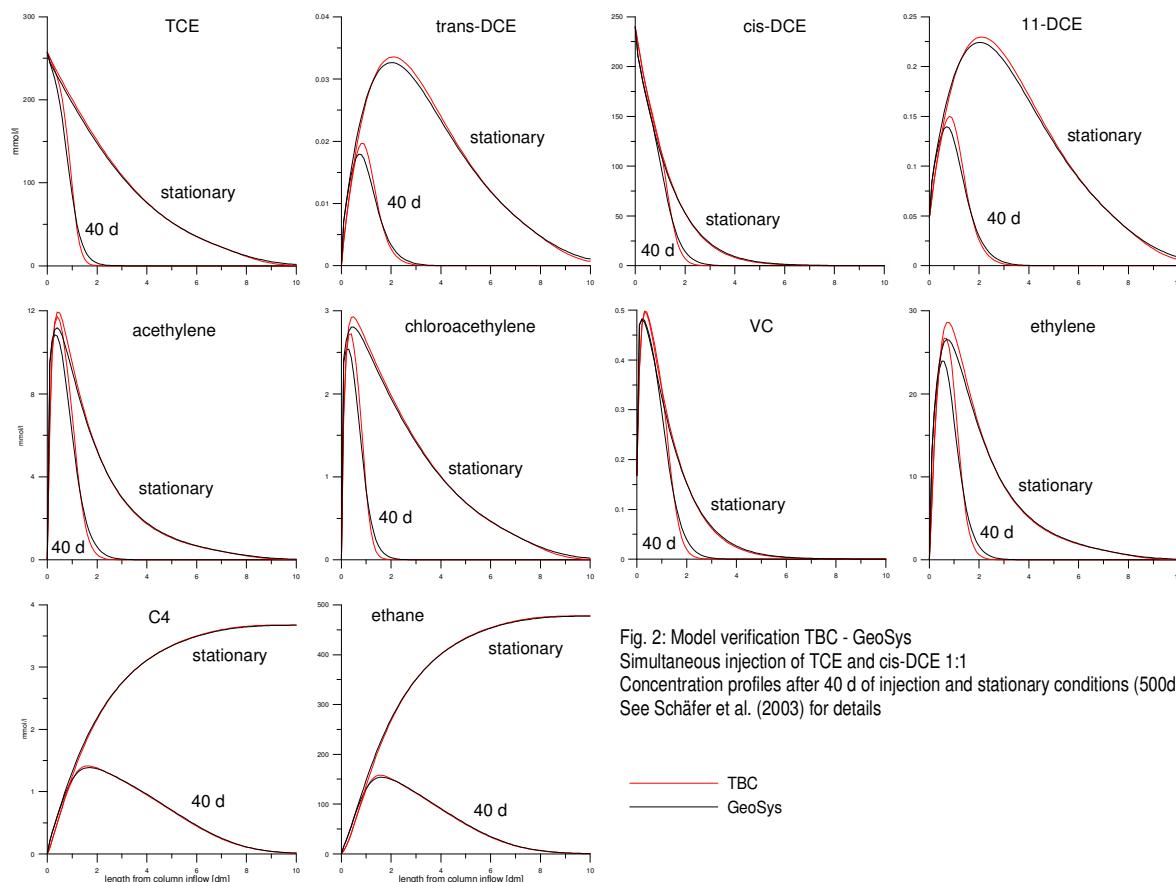


Fig. 2: Model verification TBC - GeoSys
Simultaneous injection of TCE and cis-DCE 1:1
Concentration profiles after 40 d of injection and stationary conditions (500d)
See Schäfer et al. (2003) for details

Abb. B1-19: Model verification TBC-GeoSys, Simultaneous injection of TCE and cis-DCE 1:1, concentration profiles after 40 d of injection and stationary conditions (500 d)

B1.3.5 Schnittstelle zum Datenimport aus Excel

Teil der Entwicklung der graphischen Benutzeroberfläche (GUI) des numerischen Simulationsprogramms GeoSys unter Windows ist die Programmierung einer dialogbasierten, interaktiven Schnittstelle zum Import von Daten aus Microsoft Excel-Dateien (siehe auch **Abb. B1-20**).

Da die GeoSys-GUI und das Tabellenkalkulationsprogramm Excel an das Betriebssystem Windows gebunden sind, wurde die Schnittstelle nach dem COM-Konzept entwickelt. Die COM-Schnittstelle automatisiert Methoden aus der laufenden Excel Application und liest hiermit Daten aus Excel Dateien aus, um sie in die vorgesehenen Datenstrukturen der GeoSys-Anwendung zu importieren (siehe **Abb. B1-20**).

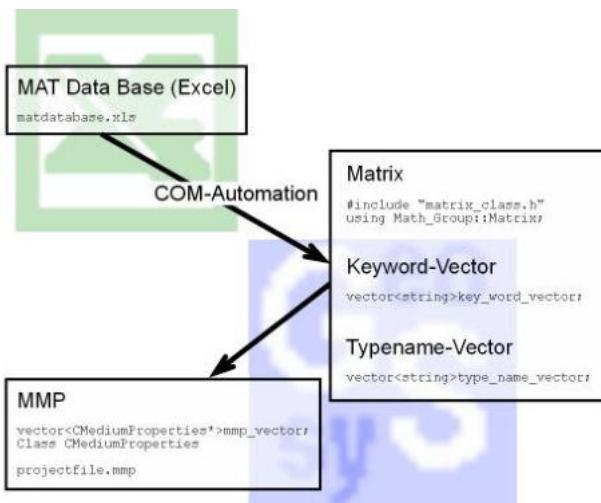


Abb. B1-20:
Prinzip des Datenimports durch COM Automation

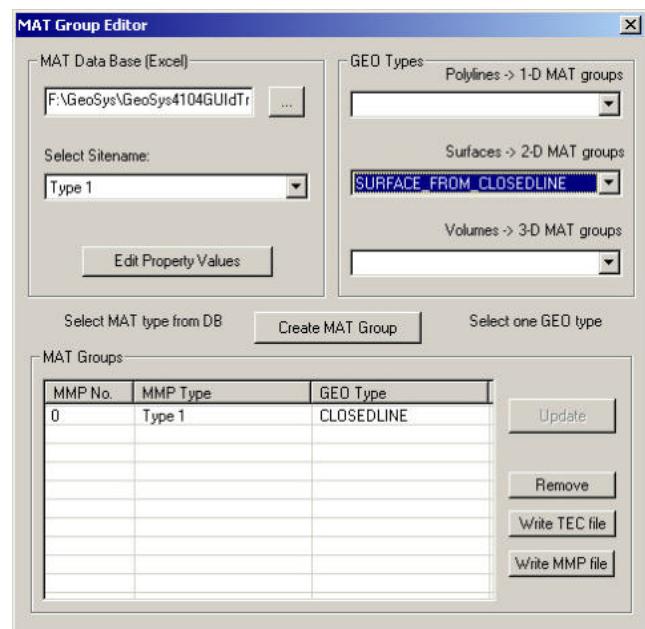


Abb. B1-21:
GUI-Dialog zum Import Materialdaten

Hierzu ruft der Benutzer den Dialog (siehe **Abb. B1-21**) über das Hauptmenü der Programmoberfläche auf und öffnet die Datei in der er die zu importierenden Parameterdaten zusammengetragen hat. Diese Datei steht dem Benutzer als eine Vorlagedatei zur Verfügung. In der Vorlage sind die vom Modell verwendbaren Parameter aufgelistet und der Benutzer kann sie mit den gewünschten numerischen Werten versehen.

Nach Import der Materialdaten spezifiziert der Benutzer ebenfalls durch Auswahl im Dialogfeld, welchem Geometrieelement des zugrundeliegenden Strukturmodells die Werte zugeordnet werden. Resultat der Zuordnung ist eine sogenannte Materialgruppe, die modellanwendungsinterne Datenstrukturen verwendet und deren Inhalt in die Berechnungen des Modelldurchlaufs eingehen.

B1.3.6 Schnittstelle GUI – GIS

In diesem Abschnitt steht die Entwicklung einer objekt- und prozessorientierten graphischen Benutzeroberfläche zur GIS-unterstützten Modellierung von Geosystemen im Vordergrund. Ein Geographisches Informations-System (GIS) betrachtet die Welt von oben, entweder als flache Oberflächen oder als horizontal orientierte Oberflächen, wie zum Beispiel die Topografie. Der Begriff „2,5D“ wird oft für diese Betrachtungsweise benutzt. Momentan existiert eine Vielfalt an Software zur Handhabung einer großen Zahl räumlicher „2,5D“ Probleme. Unter all diesen Programmen, die räumliche Informationen verwalten, hat sich GIS als das ausgereifteste System erwiesen. Echte 3D Informationen sind sehr wichtig in der Analyse von Geosystemen. Leider sind solche 3D Systeme noch nicht auf dem Markt verfügbar. Zum Beispiel wird ein System für die Datenverwaltung und einen anderen für die 3D Darstellung verwendet. Dies führt oft zu Datentransferproblemen, deren Lösung zusätzliche Zeit und Anstrengungen erfordern. Durch die Implementierung von GIS- Werkzeugen in der Benutzeroberfläche von GeoSys kann effizient ein hydrogeologisches 3D Modell aufgebaut werden. Das Erzeugen des 3D-Modells beruht auf Daten von Bohrlöchern und den geologischen Querschnitten; zusätzlich sind die bestehende 2D GIS- Datenbank, die hydrogeologischen Grenzen und das Digitale Höhenmodell wichtige Informationen für die Modellerstellung. Der Aufbau des 3D-Modells beruht auf einem geschichteten Aufbau, in dem jede Schicht einer geologischen Schicht entspricht. Die einzelne Schicht wird aus den oft spärlichen und unregelmäßig verteilten Daten durch Interpolation konstruiert. Die größte Schwäche der GIS- Systeme für das geologische Modellieren ist, dass GIS nicht echtes Modellieren in 3D unterstützt. Basierend auf objektorientierten Techniken wurde daher ein Konzept entwickelt, um GIS und die in GeoSys implementierte GEOLib zur Verwaltung von 3D-Objekten im Raum zu integrieren. **Abb. B1-22** zeigt konzeptionell die Schnittstelle zwischen GIS und GEOLib.

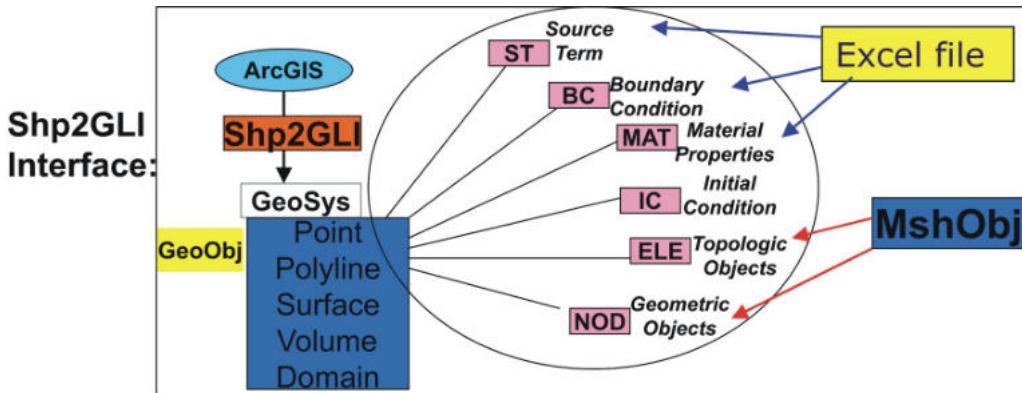


Abb. B1-22: Schnittstelle GIS und GeoSys

Wegen der Datenformatunterschiede zwischen dem GIS- System und GeoSys wurde eine Shp2GLI Schnittstelle entwickelt, die das GIS Shapefile in die Benutzeroberfläche importiert und in die GeoSys Datenstruktur – GLI umwandelt. Die so erzeugten Geo-Objekte wie Punkte, Polylinien und Oberflächen können dann, zusammen mit der Excel- und Datenbankschnittstelle, verwendet werden, um Anfangs- und Randbedingungen zu setzen, Quellterme

und Materialparameter zu spezifizieren und um das Finite-Element-Netz zu erzeugen. **Abb. B1-23** zeigt den Windows-Oberflächendialog um ArcGIS SHP Daten zu importieren. Nachdem die Daten im SHP-Format importiert worden sind, werden die Punkt- und Polyliniendaten in der entsprechenden Combo-Box angezeigt. Jede (zweidimensionale) Datei im SHP-Format beschreibt dabei die geometrischen Informationen für eine bestimmte geologische Schicht. Um die Schichtinformationen in einer leistungsfähigen Weise zu verwalten, wird die Schichtzahl zum Namen der Punkte oder Polylinien hinzugefügt. Des Weiteren können neue geometrische Objekte mit diesem Dialog erzeugt werden. **Abb. B1-24** zeigt ein Beispiel eines anhand der Schnittstelle erzeugten großräumigen Strukturmodells.

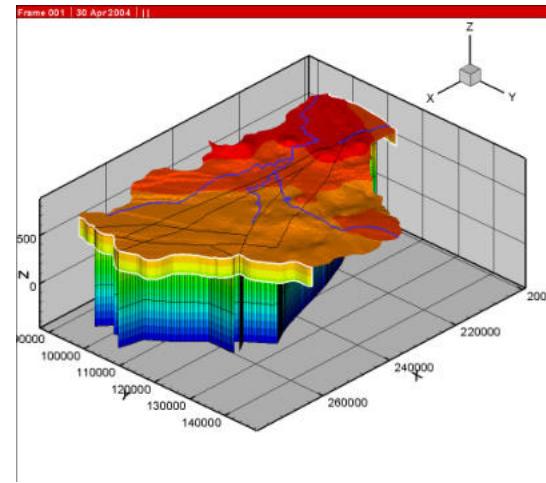
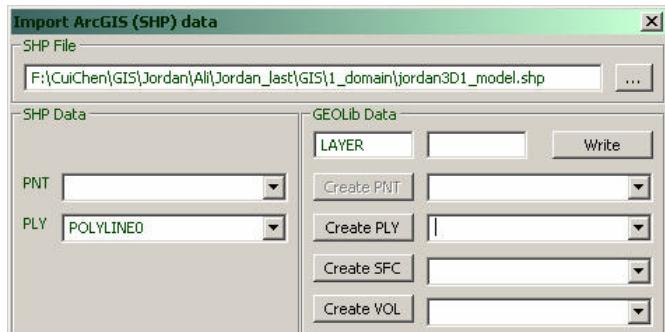


Abb. B1-23:
Importieren von SHP-Daten anhand eines
Dialogfensters in der GeoSys-GUI Benutzerober-
fläche

Abb. B1-24:
Beispiel eines 3D- Strukturmodells.

Eine weitere typische Anwendung von GIS ist die räumlichen Analyse vorhandener Daten. In ArcGIS ermöglicht die „3D Analyst extension“ dem Benutzer, Oberflächendaten zu visualisieren und zu analysieren. Dazu gibt es zwei Oberflächenmodelle, das regelmäßige Raster oder das Digitale Höhenmodell (DEM) mit einem unregelmäßig trianguliertem Netz (TIN). Die Verwendung dieser Methoden erlaubt die Erstellung sehr genauer 3D-Modelle und deren topographischer Oberflächen. Das DEM ist ein einfaches, regelmäßig Raster der geometrischen Höhen. DEM-Daten liefern genaue topographische Informationen, die z.B. für das Modellieren von Oberflächenwasser wichtig sind. Zusätzlich stehen in ArcGIS Funktionalitäten der hydrologischen Datenverarbeitung zur Verfügung, die z.B. für die Ermittlung von Wasserscheiden oder von Flussläufen aus den DEM-Daten verwendet werden können. **Abb. B1-25** zeigt ein einschichtiges, im 3D-Raum sich erstreckendes Modell mit dem Flussnetzwerk des Gallego- Einzugsgebiets, wie es aus den DEM-Daten ermittelt wurde.

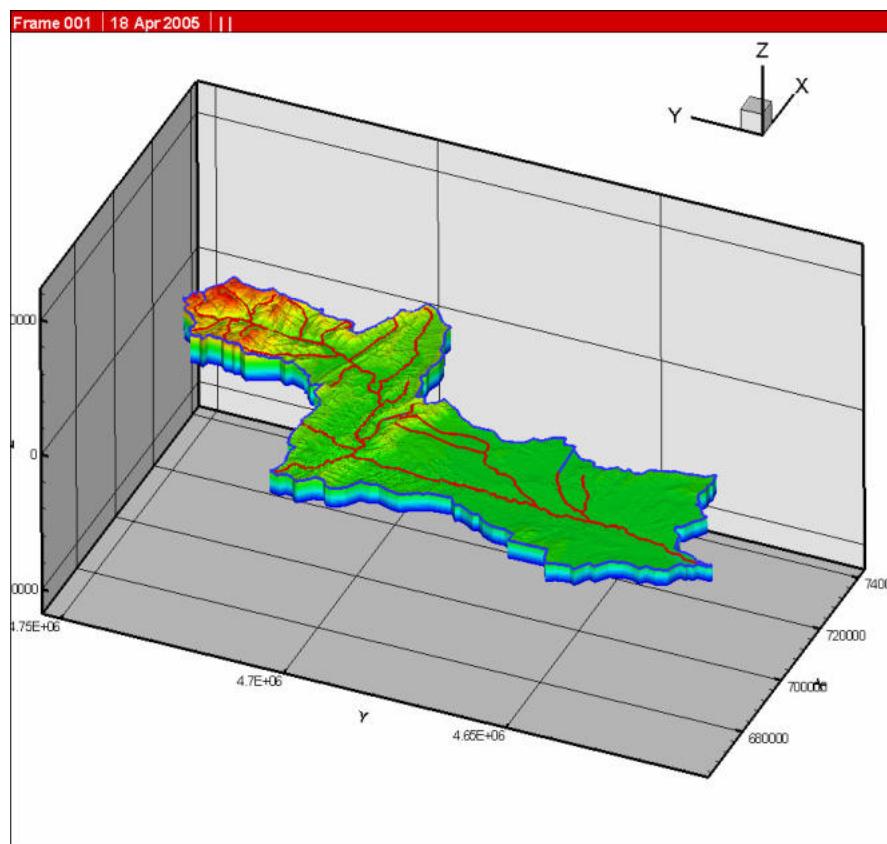


Abb. B1-25: Rekonstruiertes Flussnetzwerk des Gallego-Einzugsgebietes

B1.4 Virtueller Aquifer – Anwendungen

B1.4.1 Bestimmung von Abbauraten erster Ordnung zur Prognose der Schadstofffahnenlänge

In der VA-Fallstudie wurden Eignung, Verhalten und Unsicherheit von vier in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung von Ratenkonstanten erster Ordnung untersucht und verglichen. Darüber hinaus wurde untersucht, wie sich die Unsicherheit in den geschätzten Ratenkonstanten in die Abschätzung der Fahnenlänge überträgt. Eine detaillierte Darstellung der Studie ist in BAUER et al. (2006) sowie BEYER et al. (2006) beschrieben.

Methode 1 zur Bestimmung der Ratenkonstante beruht auf der eindimensionalen Transportgleichung mit Advektion und Abbau erster Ordnung. Methode 2 ist eine Erweiterung der ersten, indem die Konzentrationen des betrachteten Schadstoffs auf die Konzentrationen eines nichtreaktiven Mitkontaminanden normiert werden. Methode 3 basiert auf der eindimensionalen Transportgleichung mit Advektion, Längsdispersion und Abbau erster Ordnung, Methode 4 auf der zweidimensionalen Transportgleichung und berücksichtigt zusätzlich Querdispersion sowie die Quellbreite. Alle vier Verfahren beruhen auf der sogenannten „Centre-Line“-Erkundungsstrategie, bei der mehrere Messpegel im Abstrom der Schadstoffquelle entlang der Fahnenachse platziert werden. Ergebnisse und Erfolg einer solchen Erkundung können erheblich durch die Heterogenität des Untergrundes beeinflusst werden, da diese einen großen Einfluss auf die Fahnenentwicklung, die resultierende Konzentrationsverteilung und somit die Lage der Centre-Line im Aquifer hat. Die oben

erwähnten Methoden zur Bestimmung von Abbauratenkonstanten unterliegen dem Einfluss der Heterogenität, da sie auf Messdaten entlang der vermuteten Fahnenachse und auf Abschätzungen der Dispersivität beruhen.

Der zur Untersuchung dieser Problematik verwendete virtuelle Aquifer basiert auf einer zweidimensionalen heterogenen räumlichen Zufallsverteilung der hydraulischen Leitfähigkeit. Das Simulationssystem GeoSys wurde zur Generierung einer heterogenen stationären Schadstofffahne verwendet, die einem (mikrobiellen) Abbau erster Ordnung unterliegt. Die Erkundung dieser virtuellen Realität wird in **Abb. B1-26** schematisch veranschaulicht: Anhand von drei Pegeln, von denen einer an der Schadstoffquelle liegt, wird über ein hydrogeologisches Dreieck die Lage der Fahnenachse bestimmt (**Abb. B1-26a**). Entlang der Fahnenachse werden weitere Messpegel installiert, in denen Schadstoffkonzentrationen, K_f -Werte sowie die Piezometerhöhen gemessen werden. Diese Daten erlauben die Abschätzung jeweils einer Abbauratenkonstante mit jeder der vier genannten Methoden, sowie die Berechnung einer zu jeder Ratenkonstante korrespondierenden Fahnenlänge (BUSCHECK UND ALCANTAR, 1995; WIEDEMEIER ET AL., 1996; ZHANG & HEATHCOTE, 2003). **Abb. B1-26 b** zeigt die untersuchte virtuelle Fahne, deren Dimension und Struktur während der Erkundung als nicht bekannt angenommen wird. Dieser Vergleich zeigt auch sehr deutlich, wie eine punktuelle Erkundung immer mit Unsicherheit verbunden ist, da Messwerte nur an den Punkten in **Abb. B1-26 a** vorliegen und einen Rückschluss auf die gesamte Fahne in **Abb. B1-26 b** nicht zulassen. Zur Beurteilung der Erkundungsergebnisse wurden die geschätzten Ratenkonstanten und Fahnenlängen mit der „wahren“, im numerischen Modell verwendeten Konstante bzw. der wahren Fahnenlänge verglichen. Um Aussagen über die Unsicherheit der Ergebnisse ableiten zu können, wurde diese Studie als Monte Carlo Simulation für mehrere Grade an hydraulischer Heterogenität durchgeführt, wobei für jede Heterogenitätsklasse jeweils 100 unterschiedliche Realisierungen der virtuellen Fahne untersucht wurden. Die vier Klassen repräsentieren geringe, mittlere, starke und sehr starke hydraulische Heterogenität. Die hydraulischen Eigenschaften der virtuellen Aquifere basieren auf Daten realer Standorte aus der VA-Datenbank.

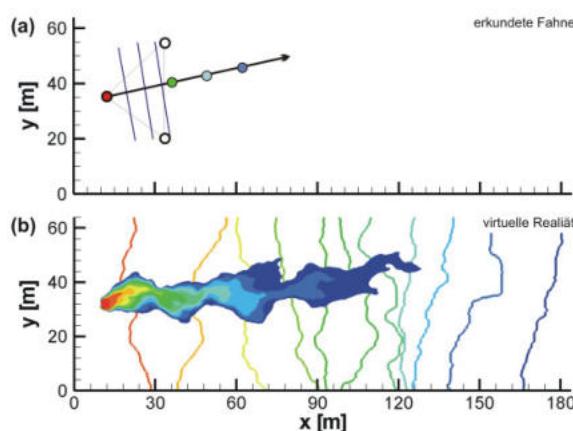


Abb. B1-26 Erkundung mit der Centre-Line Strategie (a) und tatsächliche Schadstoff- und Piezometerhöhenverteilung der virtuellen Fahne (b). Zur Abschätzung der Abbauratenkonstante und der Fahnenlänge stehen nur die in (a) erhobenen Daten zur Verfügung.

Abb. B1-27 zeigt die geschätzten Abbauraten in Abhängigkeit von der Aquiferheterogenität (ausgedrückt als Varianz der Leitfähigkeit $\sigma^2[\ln(K_f)]$) für jede der vier verwendeten Methoden. Zur Veranschaulichung wurden die geschätzten Ratenkonstanten auf die im Modell verwendete normiert, sodass eine direkte Interpretation der Ergebnisse als Über- bzw. Unterschätzungsfaktor möglich ist. Die wahre Ratenkonstante ist als horizontale Linie bei einem Wert von 1 eingetragen.

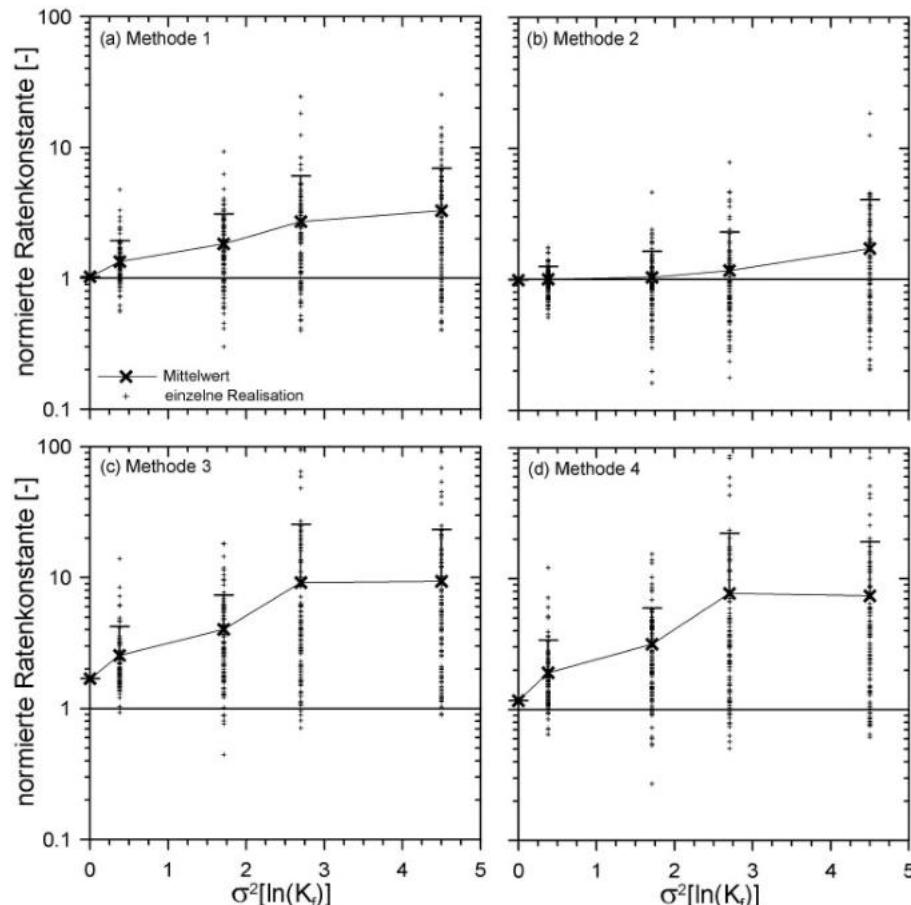


Abb. B1-27: Geschätzte Abbauratenkonstanten als Überschätzungsfaktor der wahren Ratenkonstante in Abhängigkeit von der Heterogenität des Aquifers $\sigma^2[\ln(K_f)]$. Die wahre Konstante ist als horizontale Line bei einem Wert von 1 eingetragen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bestimmung der Abbaukonstanten mit zunehmender Heterogenität des Aquifers unsicherer wird, d.h. die Streuung der einzelnen Realisierungen nimmt mit zunehmender Heterogenität beträchtlich zu. Zudem liegt der Großteil der geschätzten Raten über einem Wert von 1, d.h. die verschiedenen Methoden überschätzen die wahre Ratenkonstante in der Mehrzahl der Realisationen deutlich. Diese Überschätzung nimmt ebenfalls mit der Heterogenität des Aquifers zu. Im Vergleich der vier Methoden untereinander zeigt sich, dass Methode 2 (**Abb. B1-27 b**) insgesamt die besten Schätzer der Ratenkonstante liefert. Für gering bis mild heterogene Verhältnisse entsprechen die Mittelwerte über 100 Realisationen annähernd der wahren Konstante. Nichtsdestotrotz zeigen einzelne Realisationen Abweichungen von bis zu einer halben Größenordnung nach oben oder nach unten. Für stärkere Heterogenitäten wird für Methode 2 wie bei den anderen

Methoden die Tendenz zur Überschätzung der Ratenkonstante deutlich. Die vergleichsweise guten Ergebnisse für Methode 2 werden durch die Normierung der gemessenen Schadstoffkonzentrationen auf einen nichtreaktiven Mitkontaminanten ermöglicht, wodurch die konzentrationsverringernden Einflüsse von Dispersion, Verdünnung und Messen abseits der Fahnenachse korrigiert werden können. Der verbleibende Fehler ist auf falsche Abschätzungen der Fließgeschwindigkeit zurückzuführen. Methode 1 (**Abb. B1-27 a**) beinhaltet keinerlei Korrektur für die genannten möglichen Fehlerquellen. Die mit Methode 1 geschätzten Abbauraten zeigen dementsprechend schon für geringe Heterogenität eine höhere Überschätzung, da allein auf Grundlage von Konzentrationsmessungen des Schadstoffs nicht zwischen der Abbaureaktion und den anderen genannten konzentrationsmindernden Prozessen zu unterscheiden ist. In Methoden 3 und 4 wird die Dispersion explizit durch Längs- bzw. Längs- und Querdispersionsterme berücksichtigt. Die mit beiden Methoden geschätzten Abbauraten liegen trotzdem deutlich stärker über der wahren Konstante, als bei Methoden 1 und 2. Der Gründe für das schlechte Abschneiden beider Methoden liegen in der Problematik einer adäquaten Parametrisierung der Dispersionsprozesse. Während Methode 3 (**Abb. B1-27 c**) durch die alleinige Berücksichtigung der Längsdispersion grundsätzlich immer größere Abbauraten liefert als Methoden 1 und 2, ist der Erfolg von Methode 4 (**Abb. B1-27 d**) von der Wahl einer geeigneten Querdispersivität abhängig. In dieser Studie wurden entsprechend einem in der Praxis häufig angewendeten Ansatz die Längsdispersivität als 1/10 der Fahnenlänge und die Querdispersivität als 1/10 der Längsdispersivität gewählt. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass diese Werte nicht in der Lage sind, den Einfluss der Dispersion auf die Konzentrationsverteilung im Aquifer korrekt zu beschreiben, was zur beobachteten Überschätzung der Ratenkonstante führt. Generell kann ausgesagt werden, dass in heterogenen Aquifern eine Bestimmung der Abbaukonstante mit der Centre-Line Methode je nach Auswertungsansatz und Heterogenität nur mit einer Unsicherheit von ca. einer halben bis zu zwei Größenordnungen möglich ist. Falls die Schadensfallcharakteristik eine Normierung der Schadstoffkonzentrationen auf nichtreaktive Mitkontaminanten zulässt, sollte dieser Korrekturansatz unbedingt angewendet werden.

Die in **Abb. B1-27** dargestellten Abbauratenkonstanten wurden zusammen mit den anderen bei der Erkundung der virtuellen Aquifere erhobenen Daten (K_f -Werte, hydraulische Gradienten, etc.) verwendet, um für jede der vier verwendeten Methoden eine korrespondierende Fahnenlänge des virtuellen Schadensfalls zu berechnen. Wie bei den Ratenkonstanten wurden die geschätzten Fahnenlängen auf die wahren Werten normiert (**Abb. B1-28**). Methoden 1, 3 und 4 (**Abb. B1-28a, c, d**) führen im Mittel und für alle Heterogenitätsklassen zu deutlichen Unterschätzungen der Fahnenlängen, die nur 40 – 80 % der wirklichen Fahnenlängen betragen. Für Methode 2 entsprechen die Mittelwerte über 100 Realisationen für alle Heterogenitätsklassen dem Referenzwert. Die maximale Spanne der einzelnen Realisationen bei Methode 2 liegt für geringe Heterogenität zwischen 75 - 140 % der wahren Fahnenlänge und nimmt für sehr starke Heterogenität bis auf 30 – 290 % zu. Durch Methoden 1, 3 und 4 werden die Fahnenlängen für einzelne Realisationen bei hoher Heterogenität dagegen zum Teil mit deutlich weniger als 10 % der wahren Längen bestimmt. Insgesamt spiegeln die Ergebnisse in Abb. 28 das Verhalten der vier Ratenschätzmethoden wieder: Eine Überschätzung des Abbaupotentials führt zu einer Unterschätzung der Fahnenlänge. Erwähnenswert ist jedoch, dass das Ausmaß der Unterschätzung der Fahnenlänge sowie die Unsicherheit der Ergebnisse nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei den Abbauraten selbst. Dies zeigt

sich in der geringeren Spannweite der einzelnen Populationen von 100 Realisationen im Vergleich zwischen **Abb. B1-27** und **Abb. B1-28**.

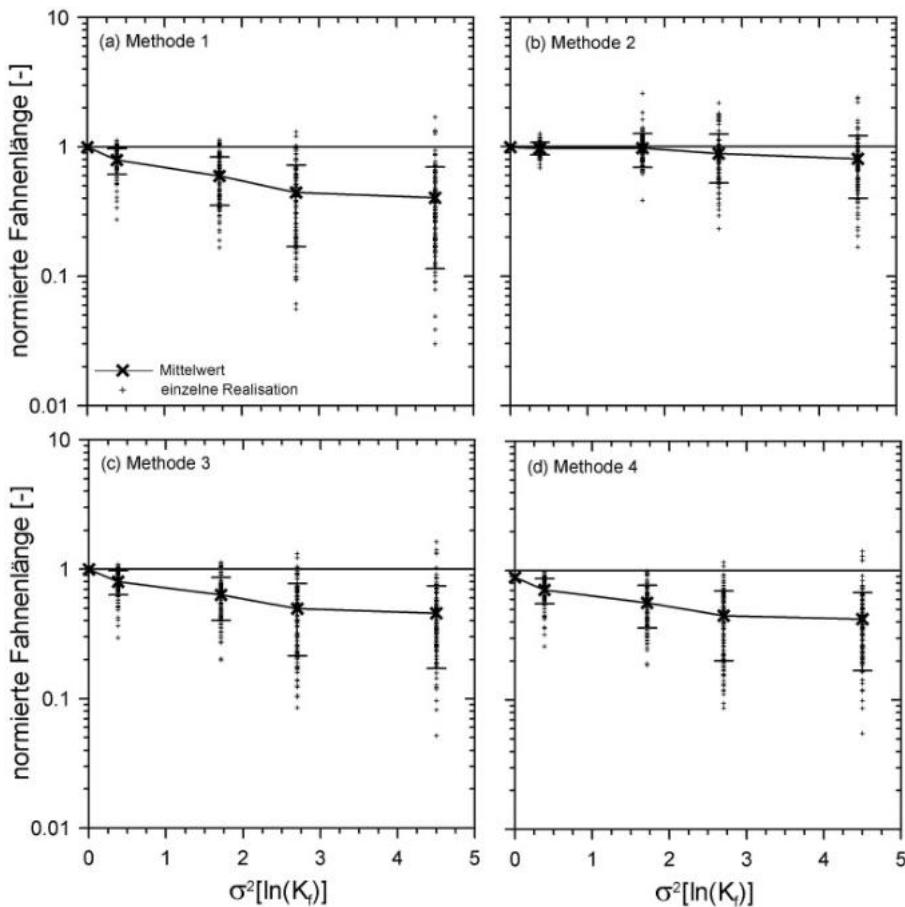


Abb. B1-28: Auf Grundlage der geschätzten Abbauratenkonstanten berechnete Fahnenlängen als Überschätzungs faktor in Abhängigkeit von der Heterogenität des Aquifers $\sigma^2[\ln(K_r)]$.

B1.4.2 Test eines Verfahrens zur Bestimmung der Parameter der Michaelis-Menten-Kinetik

Eine grundlegende Voraussetzung für die Anwendbarkeit der vier untersuchten Raten schätzmethoden ist, dass der Schadstoffabbau tatsächlich durch eine Kinetik erster Ordnung beschreibbar ist. Untersuchungen und Fallstudien an realen Standorten zeigen jedoch in der Regel, dass der Abbau von Schadstoffen im Grundwasser deutlich komplexeren Gesetzmäßigkeiten folgt. Für den Fall einer einfachen Monod- bzw. Michaelis-Menten-Kinetik wurde in Analogie zu den vier oben vorgestellten Methoden in diesem Projekt ein Verfahren neu entwickelt, dass die Schätzung der die Kinetik steuernden Parameter auf Grundlage der selben Centre-Line Erkundungsstrategie durch eine lineare Regressions analyse erlaubt. Das Regressionsverfahren basiert auf der eindimensionalen Transportgleichung mit Advektion und Abbau nach der Michaelis-Menten-Kinetik. Dispersive Flüsse werden dabei nicht berücksichtigt. Das Verfahren ist somit vergleichbar mit Methode 1. Das Virtueller Aquifer-Konzept ist optimal geeignet, um Anwendbarkeit, Verhalten und

Unsicherheit des Regressionsverfahrens zu testen. In dieser zweiten Fallstudie baut sich der Schadstoff gemäß einer Michaelis-Menten-Kinetik ab. Im Anschluss an eine Centre-Line Erkundung, wie bei **Abb. B1-26** gezeigt, wird das neue Regressionsverfahren zur Bestimmung der Michaelis-Menten-Parameter angewendet. Wie bei **Kap. B1.4.1** wurden die geschätzten Abbauparameter auch zur Prognose der Fahnenlänge verwendet. Die Ergebnisse der Parameterschätzung zeigen wie beim Abbau erster Ordnung eine Tendenz zur Überschätzung der Abbauparameter (**Abb. B1-29a, b**). Die Unsicherheit bzw. Spannweite der einzelnen Realisationen wächst mit der Heterogenität des Aquifers und liegt in etwa im selben Bereich wie für Methoden 1, 3 und 4 bei Abbau erster Ordnung. Das Regressionsverfahren ist demnach in Lage die Parameter der Michaelis-Menten-Kinetik mit einer vergleichbaren Genauigkeit zu bestimmen.

Abb. B1-29 c zeigt die mit den geschätzten Parametern berechneten Fahnenlängen. Wiederum ergibt sich als Folge der Überschätzung des Abbaupotentials eine im Durchschnitt zu kurze Fahnenlänge. Die Abweichungen zwischen geschätzter und tatsächlicher Länge sind vergleichbar mit Methode 2 bei Abbau erster Ordnung (vergl. **Abb. B1-28 b**), jedoch deutlich geringer als für Methoden 1, 3 und 4 (vergl. **Abb. B1-28 a, c, d**).

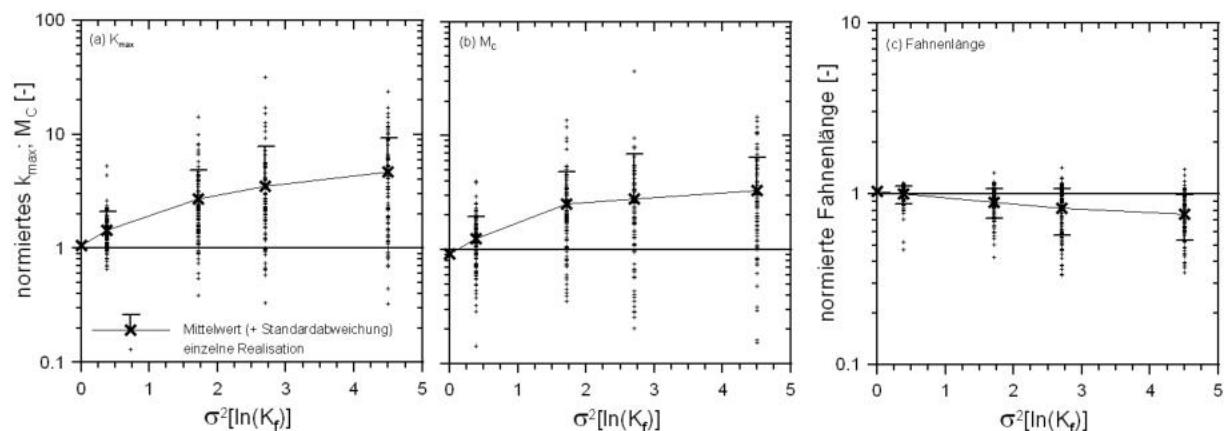


Abb. B1-29 Mit der Regressionsmethode geschätzte Parameter der Michaelis-Menten-Kinetik (a, b) sowie die daraus berechneten Fahnenlängen (c) als Überschätzungs faktoren in Abhängigkeit von der Heterogenität des Aquifers $\sigma^2[\ln(K_f)]$.

Die zweite Fallstudie bietet über den Test des Regressionsverfahrens hinaus die Möglichkeit zu untersuchen, mit welchen möglichen zusätzlichen Fehlern für Methoden 1-4 zu rechnen ist, wenn der Abbauprozess von einer Kinetik erster Ordnung abweicht. Dieser für die Praxis extrem relevanten Frage wurde nachgegangen, indem für alle Realisationen der virtuellen Fahne (Abbau folgend einer Michaelis-Menten-Kinetik) mit Methoden 1-4 Abbauraten erster Ordnung geschätzt und zur Prognose der Fahnenlängen verwendet wurden (ohne Abbildung). Dabei ergab sich, dass vor allem bei geringer und mittlerer Heterogenität im Vergleich zu **Abb. B1-28** für Methoden 1, 3 und 4 im Mittel mit einer erheblichen zusätzlichen Unterschätzung der Fahnenlängen von ca. 30 % zu rechnen ist, während bei Methode 2 die Unsicherheit der berechneten Fahnenlänge deutlich zunimmt: Die Spanne der einzelnen Realisationen wächst hier für geringe Heterogenität auf geschätzte Fahnenlängen zwischen 55 – 500 % der wahren Längen im Vergleich zu **Abb. B1-28 b**.

Diese mit Methoden 1 – 4 für die der Michaelis-Menten-Kinetik folgenden Fahnen berechneten Fahnenlängen wurden zudem mit den Ergebnissen des Regressionsverfahrens verglichen. Als anschauliches und für die Praxis hilfreiches Vergleichsmaß zeigt **Abb. B1-30** für jede Heterogenitätsklasse die Wahrscheinlichkeit, mit der die jeweiligen Methoden zur Bestimmung der Fahnenlänge mit gewünschter Genauigkeit bzw. innerhalb eines als tolerierbar betrachteten Fehlerbereichs führen. Die gewünschte Genauigkeit ist als „Fehlerfaktor“ auf der Abszisse angegeben. Ein Fehlerfaktor von 5 besagt, dass die berechnete Länge die wahre Fahnenlänge maximal um den Faktor 5 über- oder unterschätzt und entspricht somit der umgangssprachlichen Formulierung „... innerhalb einer halben Größenordnung ...“. Aufgetragen sind die kumulativen Wahrscheinlichkeiten für Methoden 1 - 4 sowie für das Regressionsverfahren zur Bestimmung der Michaelis-Menten-Parameter. Für Methoden 1 und 3 ergeben sich identische Resultate, weshalb für beide Methoden eine gemeinsame Kurve dargestellt wird. **Abb. B1-30 a** zeigt die Ergebnisse für die geringste Heterogenitätsstufe. Für das Regressionsverfahren zur Michaelis-Menten-Kinetik beträgt die Wahrscheinlichkeit, die Fahnenlänge mit einem Fehlerfaktor von 2 genau zu berechnen, d.h. eine maximale mögliche Überschätzung um 100 % bzw. eine Unterschätzung um maximal 50 % in Kauf zu nehmen, annähernd 0.98. Im Gegensatz dazu liefern Methoden 1 und 3 bzw. Methode 4 lediglich Wahrscheinlichkeiten von 0.68 und 0.55, während Methode 2 eine Wahrscheinlichkeit von immerhin 0.89 zeigt. Für einen maximalen Fehlerfaktor der Fahnenlänge von 5 zeigen alle Methoden Wahrscheinlichkeiten von annähernd 1.

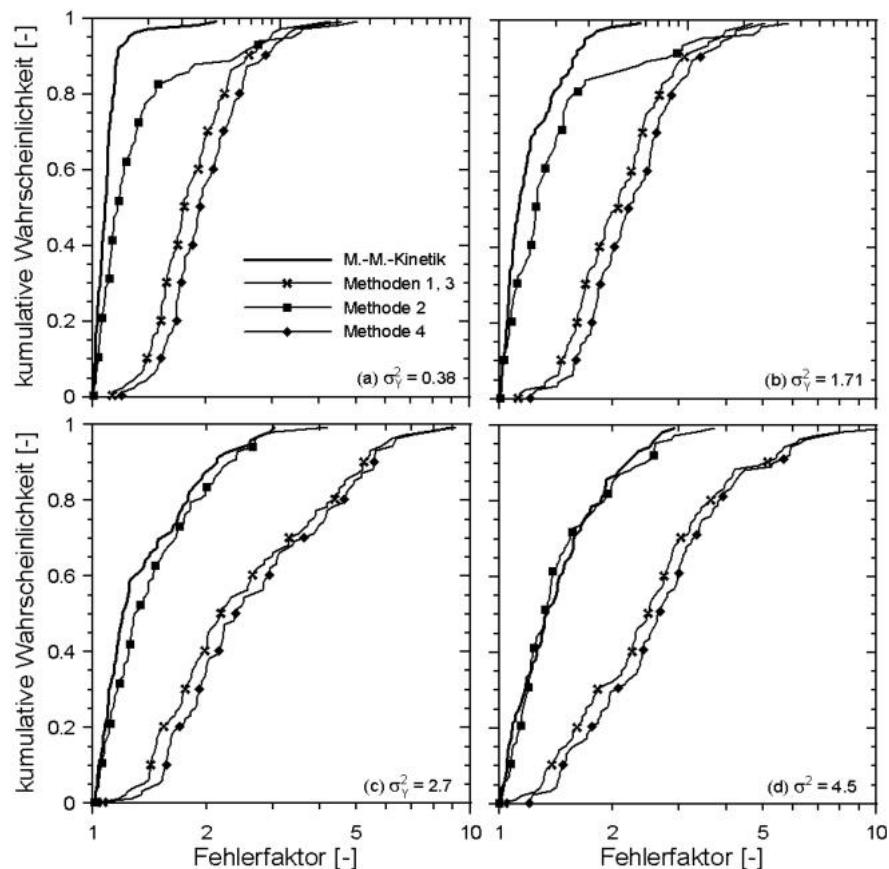


Abb. B1-30: Wahrscheinlichkeit der Bestimmung der Fahnenlänge innerhalb eines gewünschten Fehlerbereichs für Methoden 1-4 sowie das Regressionsverfahren zur Schätzung der Parameter der Michaelis-Menten-Kinetik.

Diese sinken jedoch mit zunehmender Heterogenität für Methoden 1,3 und 4 und erreichen für die höchste Heterogenitätsklasse Werte um 0.9 (**Abb. B1-30 d**). Im Vergleich zwischen Methode 2 und dem Regressionsverfahren zeigt sich, dass dieses bis auf die höchste Heterogenitätsklasse immer bessere Ergebnisse liefert, als Methode 2, was sich aus der näheren Lage der Kurve zur Ordinate ergibt. Für die höchste Heterogenität ist der Unterschied nur gering. Nichtsdestotrotz verdeutlichen die Ergebnisse die Vorteile des Regressionsverfahrens zur Bestimmung der Michaelis-Menten-Parameter gegenüber der Verwendung von Abbauraten erster Ordnung, sofern die Kinetik des Schadstoffabbaus die Michaelis-Menten-Parametrisierung erlaubt. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse ist in BEYER et al. (2006) zu finden.

B1.4.3 Vergleich von Erkundungsstrategien zur Bestimmung des Abbaupotentials

Die Untersuchung und Beurteilung der in der Praxis häufig angewendeten sogenannten Center-Line-Methode zur Erkundung von kontaminierten Standorten war ein Schwerpunkt der VA- Fallstudien in den ersten beiden Projektjahren. Hierbei konnte die allgemeine Unsicherheit und Fehleranfälligkeit der Center-Line-Methode bei der Bestimmung von Abbauraten aus Felddaten belegt und verdeutlicht werden. Vor diesem Hintergrund wurde die Fallstudie im letzten Projektjahr konsequent um einen Vergleich mit alternativen Erkundungsstrategien erweitert. Dies wurde insbesondere durch die im Rahmen der Fallstudie „Virtuelle Fahnenerkundung“ gewonnenen Ergebnisse ermöglicht.

Ziel der „Virtuellen Fahnenerkundung“ war eine möglichst genaue Kartierung einer Schadstofffahne unbekannter Lage und Ausdehnung in einem heterogenen Aquifer durch folgende Schritte:

- 1) Setzen von Erkundungsmessstellen in den vermuteten Abstrom der Schadensquelle,
- 2) Messen von Piezometerhöhe und Schadstoffkonzentration an den Pegeln,
- 3) Interpolation der gemessenen Werte.

Die Schritte 1-3 werden so oft durchlaufen, bis der Benutzer mit der Erkundung der Fahne zufrieden ist, d.h. sie in seiner persönlichen Einschätzung als gut erkundet empfindet. Dabei wurde zunächst keine Begrenzung der Anzahl der Messstellen als auch der Anzahl der Erkundungsschritte berücksichtigt, da es Aufgabe war, die Fahne möglichst gut zu kartieren. Die Virtuelle Fahnenerkundung als interaktives Programm wurde auf dem 1. KORA Statusseminar 2004 in Leipzig sowie auf dem 2. KORA Statusseminar 2005 in Frankfurt am Main der Fachöffentlichkeit präsentiert. Im Rahmen dieser Veranstaltungen wurden insgesamt 20 verschiedene Fahnenszenarien mehrfach jeweils von unterschiedlichen Personen erkundet. Insgesamt konnte dadurch mittlerweile ein umfangreicher Datensatz von insgesamt 85 erkundeten Schadstofffahnen gewonnen werden, der ideal zum Vergleich verschiedener Strategien zur Ableitung des Abbaupotentials geeignet ist. **Abb. B1-31** zeigt einen typischen, bei der virtuellen Fahnenerkundung entstandenen räumlich verteilten Datensatz, der die Parameter Piezometerhöhe, lokale hydraulische Leitfähigkeit und Schadstoffkonzentration an jedem Messpegel des Erkundungsnetzwerkes beinhaltet.

Auf Grundlage eines solchen Datensatzes ist die Bestimmung des Abbaupotentials durch verschiedene Vorgehensweisen möglich. In der Fallstudie wurden drei praxisnahe Ansätze verglichen:

- Konstruktion einer linearen Center-Line durch Setzen von Pegeln entlang des abgeschätzten hydraulischen Gradienten und Ableitung der Abbaurate.
- Ableitung der Abbaurate entlang einer nicht-linearen Center-Line, konstruiert auf Grundlage der im räumlich verteilten Pegelnetzwerk gemessenen Konzentrationsverteilung.
- Ableitung der Abbaurate unter Einbezug aller im räumlich verteilten Pegelnetzwerk gemessenen Konzentrationen durch inverse Modellanpassung.

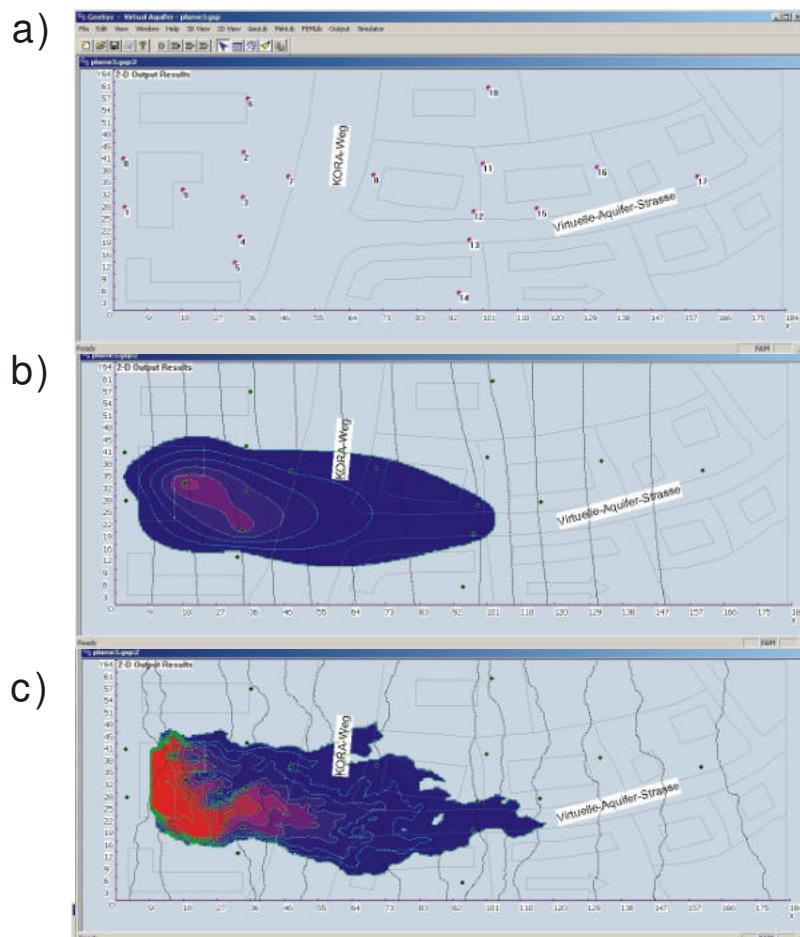


Abb. B1-31: Bild von Pegeln, erkundeter Fahne und tatsächlicher Verteilung

Strategie (A) beruht auf der Vorgehensweise der VA-Fallstudie „Bestimmung von Abbauraten erster Ordnung zur Prognose der Schadstofffahnenlänge“ (**Kap. B1.4.1**). Hierbei wurden für die 85 vorerkundeten Schadstofffahnen ausgehend vom jeweiligen Messpegel des Pegelnetzwerkes mit der höchsten gemessenen Schadstoffkonzentration drei zusätzliche Pegel in Richtung des gemessenen hydraulischen Gradienten gesetzt. Anhand der in den Pegeln gemessenen Piezometerhöhen, hydraulischen Leitfähigkeiten und

Schadstoffkonzentrationen wurde dann mit vier gängigen in der Literatur beschriebenen Feldmethoden (lineare Regression der Konzentrations-Abstands-Beziehung) die Abbauratenkonstante erster Ordnung bestimmt und mit der tatsächlichen Abbarate verglichen.

Strategie (B) geht bei der Festlegung der Center-Line ebenfalls vom Messpegel des Pegelnetzwerkes mit der höchsten gemessenen Schadstoffkonzentration aus. Hier werden jedoch jeweils die abstromigen Messpegel des bereits vorhandenen Netzwerks zur Konstruktion der Center-Line herangezogen: In Abhängigkeit von der Lage (Entfernung und Richtung) und Konzentrationshöhe der abstromigen Pegel werden aus dem Netzwerk einzelne Brunnen ausgewählt und zur Ableitung der Abbaurate durch die selben vier Feldmethoden wie bei (A) herangezogen. Dieser Ansatz erlaubt die Konstruktion nicht-linearer Center-Lines, die einem mäandrierenden Fahnenverlauf besser angepasst sind.

Strategie (C) berücksichtigt im Unterschied zu (A) und (B) sämtliche Pegel des Netzwerks im Abstrom der Quelle zur inversen Bestimmung der Abbaurate. Die Bestimmung der Center-Line ist nicht nötig. Hier wird die Konzentrationsverteilung aus einer analytischen Lösung der zweidimensionalen Advektions-Dispersionsgleichung durch Variation von Abbaurate und Quellkonzentration an die gemessenen räumlich verteilten Konzentrationen angepasst (Methode 5). Der optimierte Schätzwert für Abbaurate und Dispersivität wird anhand der minimalen kumulierten Differenz der Schadstoffkonzentrationen zwischen Modell und Messwerten bestimmt.

Die Ergebnisse des Vergleiches sind in **Abb. B1-32** dargestellt. Für Strategie (A) zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den 4 angewendeten Methoden (linkes Diagramm). Zwar haben alle Methoden im Durchschnitt eine Überschätzung der tatsächlichen Abbaurate gemein, das Ausmaß der Überschätzung, sowie die Unsicherheit des Schätzwertes, ausgedrückt in der starken Streuung der Einzelwerte, unterscheidet sich jedoch erheblich. So zeigt Methode 2, einen deutlich niedrigeren durchschnittlichen Fehler und eine geringere Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert, als Methoden 1, 3 und 4. Methode 2 verwendet eine Korrektur der gemessenen Schadstoffkonzentrationen durch einen konservativen Mitkontaminanden, wodurch Einflüsse von Dispersion, und das versehentliche Messen abseits der Fahnenachse korrigiert werden können. Der verbleibende Fehler resultiert aus einer falschen Abschätzung der Transportgeschwindigkeit. Methode 1 zeigt die zweitbesten Ergebnisse. Diese Methode basiert auf der eindimensionalen Advektionsgleichung, d.h. die Prozesse der Längs- und Querdispersion werden bei der Ratenberechnung vernachlässigt. Im Unterschied dazu berücksichtigt Methode 3 explizit die Längsdispersion, Methode 4 die Längs- und Querdispersion, sowie zusätzlich die Breite der Quelle. Das schlechtere Ergebnis dieser im Vergleich zu Methode 1 realitätsnäheren Ansätze folgt aus der Schwierigkeit einer adäquaten Parametrisierung der Dispersionslängen.

Das mittlere Diagramm zeigt die Ergebnisse von Methoden 1 – 4 aus Strategie (B). Die Reihenfolge der Methoden in Bezug auf ihre Genauigkeit der Abschätzung der Abbauratenkonstante entspricht den Ergebnissen von (A). Im Vergleich der beiden Strategien ergibt sich jedoch eine deutliche Verbesserung der Schätzgenauigkeit für alle 4 Methoden um einen Faktor zwischen zwei und drei, was den Vorteil einer an das Mäandrieren der Fahne in heterogenen Aquiferen angepassten Center-Line-Erkundung belegt. Lediglich Methode 2 zeigt in etwa dieselbe Genauigkeit wie bei Strategie (A), die dieser Ansatz insensitiv auf Abweichungen der Pegel von der Fahnenachse ist.

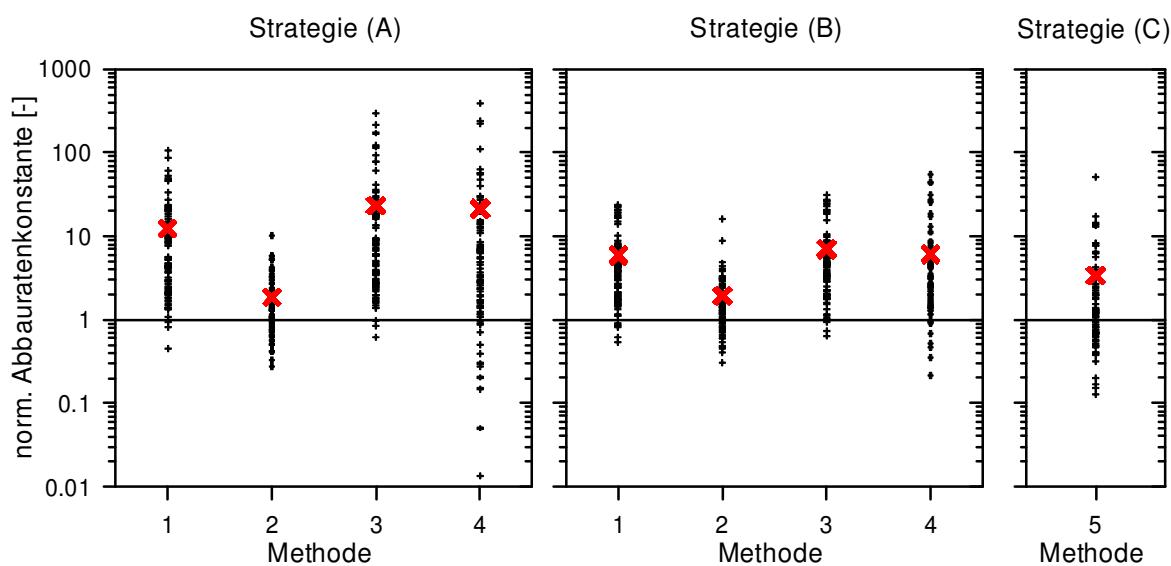


Abb. B1-32: Geschätzte Abbauratenkonstanten als Überschätzungs faktoren, (Einzelwerte und Mittelwert über 85 Realisationen) für Erkundungsstrategie (A) (Methoden 1-4, links), Erkundungsstrategie (B), (Methoden 1-4, mitte) und Erkundungsstrategie (C), (Methode 5, rechts).

Durch Berücksichtigung sämtliche Pegel des Netzwerks im Abstrom der Quelle zur inversen Bestimmung der Abbaurate in Strategie (C) mit Methode 5 ist eine weitere Verbesserung der Schätzwerte der Ratenkonstanten zu beobachten. Zwar ist die Spannbreite der geschätzten Werte vergleichbar bis größer als bei Strategie (B), im Mittel liegen die geschätzten Ratenkonstanten jedoch um einen Faktor von ca. zwei näher an der tatsächlichen Konstanten als bei den Methoden 1, 3 und 4. Lediglich Methode 2 zeigt eine bessere Bestimmung der Abbauratenkonstante. Als Nachteil von Methode 5 muss gesehen werden, dass ein alleiniges Fitten der Abbaurate nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt. Hierbei konnte lediglich für knapp 70% der Realisationen eine Abbaurate > 0 ermittelt werden, d.h. für einen erheblichen Teil der Testfälle ergab die inverse Anpassung der analytischen 2D-Lösung, dass kein Abbau des Schadstoffes in der Fahne stattfindet. Lediglich durch gleichzeitige Variation von Abbaurate und Quellkonzentration als invers zu bestimmende Parameter konnte für annähernd alle Realisationen eine Abbaurate > 0 ermittelt werden. Die Überschätzung der wahren Quellstärke lag dabei im Durchschnitt bei einem Faktor von 2. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse ist in BEYER et al. (2007) zu finden.

B1.4.4 Bestimmung von Schadstofffrachten durch integrale Erkundung

In dieser VA- Fallstudie wurde die Integrale Methode zur Grundwassererkundung mit der „Virtuelle-Aquifere“-Methodik untersucht und anhand synthetischer Szenarienrechnungen evaluiert (BAUER UND KOLDITZ, 2006). Ziel der Methode ist es, anhand von Immissionspumpversuchen Schadstofffrachten im Grundwasser zu bestimmen. Dazu werden entlang von Kontrollebenen, die senkrecht zur Fließrichtung angeordnet sind, Pumpbrunnen installiert und Langzeitpumpversuche durchgeführt (**Abb. B1-33**). Dabei wird zusätzlich zur

Absenkung auch die Konzentration im geförderten Wasser ermittelt. Aus dieser Konzentrations-Zeitreihe werden dann der Massenfluss, die mittlere Konzentration sowie die Lage und Form der Fahne an der Kontrollebene ermittelt. Vom Prinzip her ist dies eine verlässliche Methode, um zu räumlich gemittelten Werten zu gelangen.

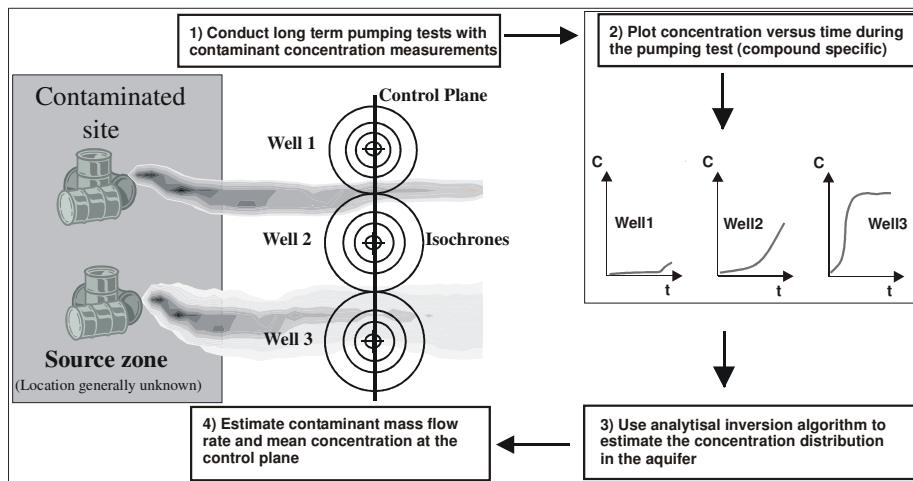


Abb. B1-33: Prinzip der integralen Erkundung durch Immissionspumpversuche

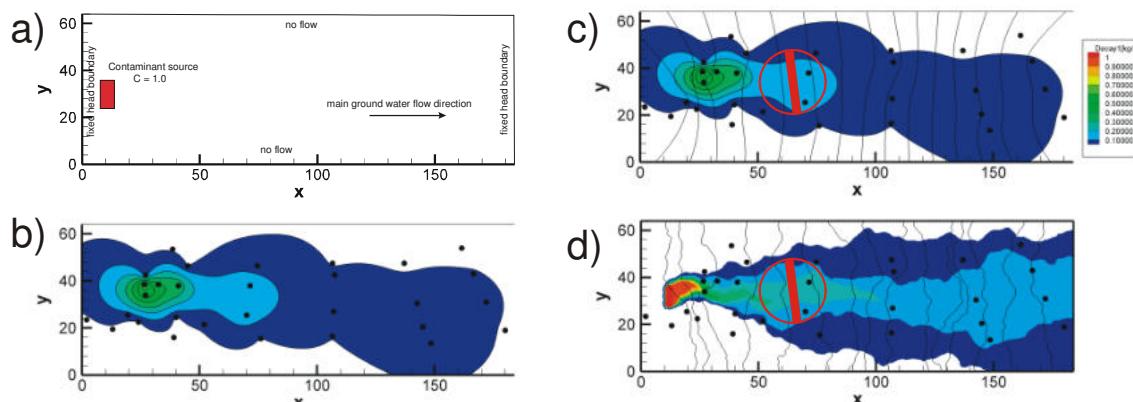


Abb. B1-34: Schematische Darstellung der virtuellen integralen Erkundung

- a) Modellgebiet,
- b) durch Beobachtungsbrunnen und Interpolation erkundete Fahne,
- c) Position des Pumpbrunnens in der erkundeten Fahne und geplanter Einzugsradius,
- d) Immissionspumpversuch in der „realen“ Fahne

Ein Satz von statistisch heterogenen zweidimensionalen stationären Fahnen wurde mit Werten generiert, wie sie auch schon zur Bestimmung der Abbauraten verwendet wurden (**Abb. B1-34 a**). Diese Fahnen wurden dann mithilfe der „Virtuellen Fahnenerkundung“ durch KORA-Mitglieder auf dem KORA-Statusseminar in Leipzig und durch Studenten der Universität Tübingen erkundet. Aufgabe war hierbei, durch beliebig viele Einzelmessstellen und Interpolationsschritte die Fahne hinreichend genau zu erkunden. Die Ergebnisse (**Abb.**

B1-34 b) wurden verwendet, um die Kontrollebene und den Pumpbrunnen für die integrale Erkundung zu positionieren (**Abb. B1-34 c**). Durch die so bestimmte Breite der Kontrollebene ergibt sich der notwendige Einzugsradius des Pumpbrunnens, der wiederum die gesamte notwendige Pumpzeit bestimmt. Anschließend wurde in den virtuellen Aquifer der Pumpbrunnen eingebracht und der Pumpversuch simuliert (**Abb. B1-34 d**). Hierfür wurde das Netz lokal im den Pumpbrunnen verfeinert.

Die Auswertung der Pumpversuche beinhaltet zunächst die Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeit aus den Absenkungsdaten im Pumpbrunnen mit der Methode von Cooper-Jacob (**Abb. B1-35 a**). Im zweiten Schritt wurde die gemessene Konzentrations-Zeitreihe mit der analytischen Lösung invertiert, die homogene Aquiferbedingungen voraussetzt. Dabei wird die Konzentrations-Zeitreihe in eine Konzentrationsverteilung entlang der Kontrollebene umgerechnet (**Abb. B1-35 b**). Daraus lassen sich dann weiter Massenfluss und mittlere Konzentration ableiten. Die so bestimmten Ergebnisse der Erkundung werden mit den „wahren“ Werten verglichen, wie sie dem Modell durch Integration entlang der Kontrollebene im stationären Zustand entnommen werden können.

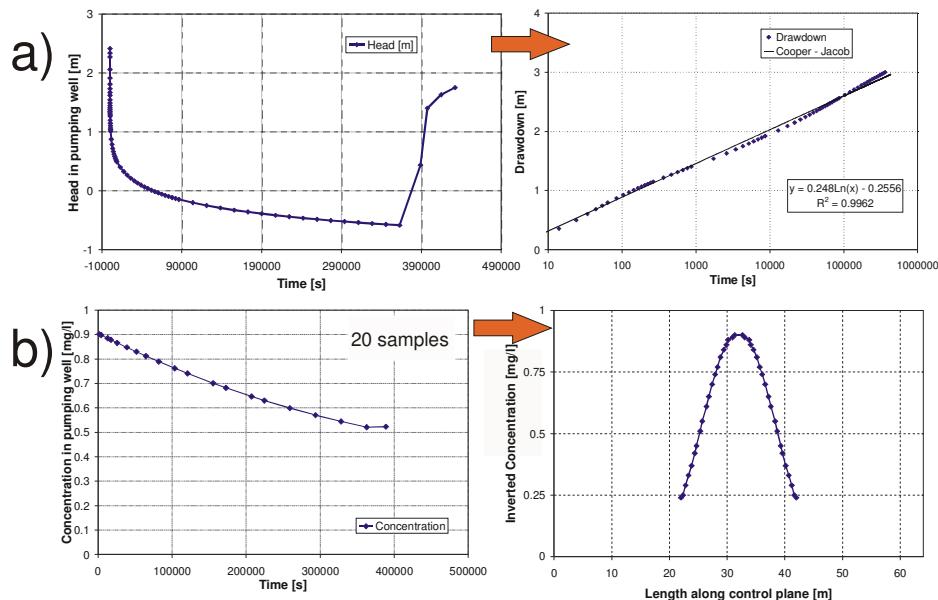


Abb. B1-35:a) „Gemessene“ Piezometerhöhe im Pumpbrunnen (links) und Absenkungsdaten für die Auswertung des Pumpversuchs mit der Methode von Cooper-Jacob,
b) Gemessene Konzentrations-Zeitreihe (links) und invertierte Konzentration im Aquifer entlang der Kontrollebene.

Abb. B1-36 stellt die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen. Aufgetragen sind Werte für Massenfluss, Wasserfluss, mittlere Konzentration und maximale Konzentration, jeweils normalisiert auf den „wahren“ Wert. Bei einem Wert von eins würde die Untersuchungsmethode also genau das richtige Ergebnis erbringen (horizontale graue Linie). Gezeigt werden sowohl die Ergebnisse der einzelnen Realisierungen als auch Mittelwerte und Standardabweichungen. Wie man erkennen kann, weichen die erkundeten Massenflüsse

von den wahren Massenflüssen erheblich ab, zum Teil werden sie um mehr als eine Größenordnung unterschätzt, zum Teil um bis zu einen Faktor 4 überschätzt. Ähnliches ergibt sich für die Bestimmung des Wasserflusses. Die mittlere und maximale Konzentration hingegen werden recht genau ermittelt.

Ein typisches Erkundungsergebnis ist in **Abb. B1-37** im Vergleich zu den wahren Werten dargestellt. Man erkennt, dass der Konzentrationsverlauf recht gut rekonstruiert wird, hingegen wird die räumliche Heterogenität beim Abfluss nicht erfasst. Daher ergibt sich für die Methode auch eine weniger stark fluktuierende Verteilung des Massenflusses. Im gezeigten Beispiel wird der Abfluss unter-, die Konzentration jedoch überschätzt, was insgesamt zu einer Überschätzung des Massenflusses von 17% führt.

Die ermittelten Werte für den Massenfluss sind stark vom Wasserabfluss über die Kontrollalebene abhängig. Hier liegt die Hauptquelle für Fehler in der Methodik. Weil im gezeigten Fall die Korrelationslänge der hydraulischen Heterogenität kleiner als der Einzugsradius des Pumpbrunnen ist, ist die durch den Pumpversuch ermittelte hydraulische Durchlässigkeit nicht notwenig repräsentativ für das Einzugsgebiet, und es wird ein falscher Abfluss errechnet. Auch ist der durch die virtuelle Erkundung ermittelte Gradient nicht sehr genau, was ebenfalls zu Fehlern führen kann. Wie aus diesen Überlegungen klar wird, liegt die Hauptunsicherheit bei der Integralen Erkundung bei der Ermittlung des Wasserabflusses über die Kontrollebene. Im Anwendungsfall sollte daher besondere Sorgfalt darauf verwendet werden, das Fließfeld an und naher der Kontrollebene möglichst genau beschreiben. Eine Möglichkeit dazu ist es, mehrere Immissionspumpversuche entlang der Kontrollebene durchzuführen.

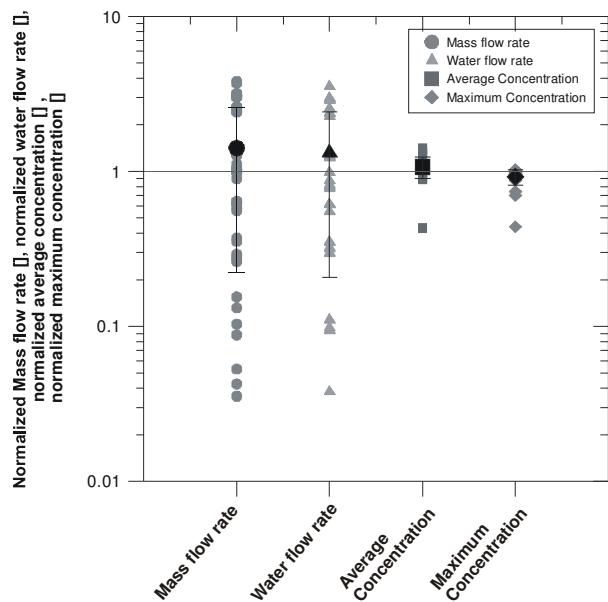


Abb. B1-36: Ergebnis der virtuellen Immissionspumpversuche. Die Ergebnisse sind normalisiert aufgetragen, d.h. der erkundete Wert wurde auf den wahren Wert bezogen. Die grauen Symbole zeigen Ergebnisse einzelner Realisierungen, die schwarzen Mittelwert und Standardabweichung.

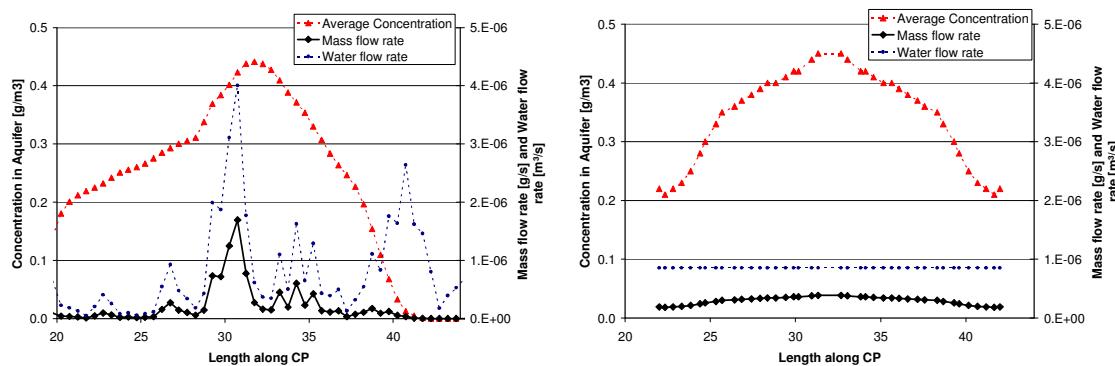


Abb. B1-37: Längenprofile der Konzentration, des Darcy-Fluss und des Massenfluss entlang der Kontrollebene. Die „realen“ Werte sind links gezeigt, das Erkundungsergebnis rechts.

B1.4.5 Einfluss von Messfehlern auf die Abbauratenbestimmung

Bei der Untersuchung des Einflusses des Messfehlers (BAUER et al., 2007) wird von einem homogenen Aquifer ausgegangen, der dieselben Abmessungen und Parametrisierung wie in den vorangegangenen Studien (vergl. Kap. B1.4.1 und B1.4.2) hat. Ausgehend von einer Schadstoffquelle werden anhand des selbst entwickelten Programms GeoSys virtuelle Fahnen erzeugt, die nun anhand der Zentrallinien-Methode untersucht werden. Dabei sind anfänglich drei Beobachtungsbrunnen vorgegeben, von denen einer direkt in der Schadstoffquelle liegt, während die anderen keine Kontamination zeigen. An diesen drei Brunnen werden nun die Piezometerhöhen „gemessen“, indem die Modellausgabe gelesen wird. Durch Konstruktion eines hydrogeologischen Dreiecks wird die lokale Fließrichtung an der Schadensquelle bestimmt. Entlang der so bestimmten Grundwasserfließrichtung werden nun drei neue Messstellen im Abstand von je 10 m installiert. An diesen Messstellen werden dann Piezometerhöhen, Konzentrationen des reaktiven und des nichtreaktiven Schadstoffes und die lokale hydraulische Durchlässigkeit „gemessen“, wobei hierbei ein Messfehler angenommen wird. Aus der Differenz der Piezometerhöhen, den hydraulischen Durchlässigkeiten und der wahren, d.h. der auch im Modell verwendeten, Porosität wird die Grundwasserfließgeschwindigkeit bestimmt. Zusammen mit den gemessenen Schadstoffkonzentrationen können dann Abbauraten erster Ordnung anhand verschiedener Methoden berechnet werden. Der Virtuelle Aquifer und das Messzenario sind so ausgelegt, dass optimale Bedingungen für eine Bestimmung der Abbauraten vorliegen. Die einzige Unsicherheit wird durch fehlerhaftes „Messen“ von Piezometerhöhe und Schadstoffkonzentration erzeugt.

Da in der virtuellen Welt alles bekannt ist, muss auch der Messfehler vorgegeben werden. Im Falle der Piezometerhöhe lautet das Fehlermodell:

$$h' = h + z \Delta h_{\max}$$

GI. B1-25

wobei h' die fehlerbehaftete, h die wahre Piezometerhöhe und Δh_{\max} der maximale Messfehler für die Piezometerhöhe ist. z ist eine gleichverteilte Zufallszahl aus dem Intervall $[-1, 1]$, mit der Δh_{\max} multipliziert wird, um einen fehlerbehafteten Messwert für die Piezometerhöhe aus dem Intervall $[h - \Delta h_{\max}, h + \Delta h_{\max}]$ zu erhalten. Die fehlerbehafteten Messwerte

streuen also symmetrisch um den wahren Wert. Δh_{\max} wird zwischen 0 und 5 cm variiert. Bei der Ermittlung der Ratenkonstante wird nun bei der Probennahme für die Piezometerhöhe ein Messfehler gemäß des vorgestellten Fehlermodells berücksichtigt. Die gesamte Auswertung wird einhundert mal durchgeführt, um statistisch repräsentative Aussagen über den Einfluss des Messfehlers auf die Ratenkonstante zu erlangen.

Da für die Messung von Konzentrationen ein höherer Messfehlerbereich zu erwarten ist, wurde das Fehlermodell angepasst:

$$c' = c(z\Delta c_{\max})^a$$

GI. B1-26

wobei c' die fehlerbehaftete, c die wahre Konzentration und Δc_{\max} der maximale Messfehlerfaktor für die Konzentration ist. Der Exponent a ist -1 oder 1 und wird zufällig bestimmt, z ist eine gleichverteilte Zufallszahl aus dem Intervall $[0, 1]$, mit der Δc_{\max} multipliziert wird. Man erhält so einen fehlerbehaftet Messwert für die Konzentration aus dem Intervall $[c/\Delta c_{\max}, c\Delta c_{\max}]$. Δc_{\max} wird zwischen 1 und 100 variiert. Dieses Verfahren ist ähnlich zu dem für die Piezometerhöhe angewendeten Verfahren und ein Messfehlerfaktor von 2 entspricht dem umgangssprachlichen „auf einen Faktor 2 genau“. Für die Bestimmung des Einflusses von Konzentrationsmessfehlern wurden ein homogenes Strömungsfeld und keine Messfehler für die Piezometerhöhe angenommen. Für den konservativen und den reaktiven Stoff wird das-selbe Messfehlermodell angenommen.

Abbauraten werden anhand von vier Methoden abgeschätzt. Methode 1 stellt die Lösung zur eindimensionalen Advektionsgleichung mit Abbau erster Ordnung dar. Methode 2 wurde von WIEDEMEIER et al. (1996) vorgeschlagen, und baut auf Methode 1 auf. Allerdings werden die Konzentrationen des reaktiven Stoffes auf die Konzentrationen des nichtreaktiven Stoffes bezogen. Dadurch berücksichtigt Methode 2 Dispersion, Verdünnung und „Aus der Fahne Messen“ an Beobachtungspegeln, die nicht genau auf der Zentraillinie der Fahne liegen. Die dritte Methode wurde von BUSCHECK & ALCANTAR (1995) vorgestellt und basiert auf der eindimensionalen Transportgleichung mit Advektion, Dispersion und Abbau erster Ordnung. Diese Methode beinhaltet somit explizit die longitudinale Dispersion. ZHANG & HEATHCOTE (2003) beschrieben die vierte Methode, die auf der analytischen Lösung zur zweidimensionalen Transportgleichung beruht und zusätzlich zur longitudinalen auch die transversale Dispersion berücksichtigt. Für die letztgenannten Methoden müssen die longitudinale und die transversale Dispersivität bekannt sein. Gemäß einem Ansatz in WIEDEMEIER et al. (1999) wurde die longitudinale Dispersivität als 10% der Fahnenlänge angenommen, die transversale Dispersivität beträgt 33% der longitudinalen Dispersivität. Als Fahnenlänge wurde der Abstand von der Quelle zur entferntesten Messstelle angenommen. Dieser Abstand beträgt 30 m, die longitudinale Dispersivität somit 3 m und die Transversale Dispersivität 1 m. Die Dispersivitäten sind damit recht gering geschätzt, eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der angenommenen Dispersivitäten ist in BAUER et al. (2006) zu finden. Mithilfe der vier vorgestellten Ansätze werden Abbauraten erster Ordnung ermittelt und mit dem Modelleingabewert verglichen.

In **Abb. B1-38** ist die auf die wahre Ratenkonstante normierte fehlerbehaftete Ratenkonstante gegen den maximal möglichen Fehler bei der Bestimmung der Piezometerhöhe, Δh_{\max} , gesondert für die vier Auswertemethoden aufgetragen. In **Abb. B1-38 a** erkennt man

ein deutliches Ansteigen der normierten Ratenkonstanten mit zunehmendem Δh_{\max} für die Auswertung mit Methode 1. Bereits für einen maximalen Messfehler von 1 cm ergibt sich eine mittlere Überschätzung von ca. 2, der für ein Δh_{\max} von 5 cm auf ca. 5 steigt. Außerdem ist zu erkennen, dass für einzelne Messungen Überschätzungen der Ratenkonstante von mehr als 10 möglich sind. Generell liegt eine Überschätzung vor, da eine fehlerhaft bestimmte Piezometerhöhe zu einer falschen Abschätzung der Fließrichtung führt. Die neu platzierten unterstromigen Brunnen liegen dann nicht mehr auf der Zentraillinie, d.h. die gemessenen Konzentrationen sind kleiner als auf der Zentraillinie und dies führt zu einer Überschätzung der Ratenkonstanten. Es wird jedoch nicht nur die Fließrichtung falsch ermittelt, sondern auch die Fließgeschwindigkeit entlang der (angenommenen) Zentraillinie, da diese aus den gemessenen Piezometerhöhen, Brunnenabständen und hydraulischen Durchlässigkeiten berechnet wird. Der hieraus resultierende Fehler kann sowohl zu großen als auch zu kleinen Ratenkonstanten produzieren. Für Methode 2 (**Abb. B1-38 b)** ergibt sich ein anderes Bild. Die mittlere Ratenkonstante ist auch für große Δh_{\max} sehr nahe bei 1, d.h. es liegt kein Trend zu Über- oder Unterschätzung vor. Die Unsicherheit der bestimmten Abbaurate ist kleiner als bei Methode 1, wie an den Fehlerbalken zu erkennen ist. Da Methode 2 das „aus der Fahne messen“ korrigiert, lässt sich dieser Fehler für Methode 2 nicht beobachten (**Abb. B1-38 b)**.

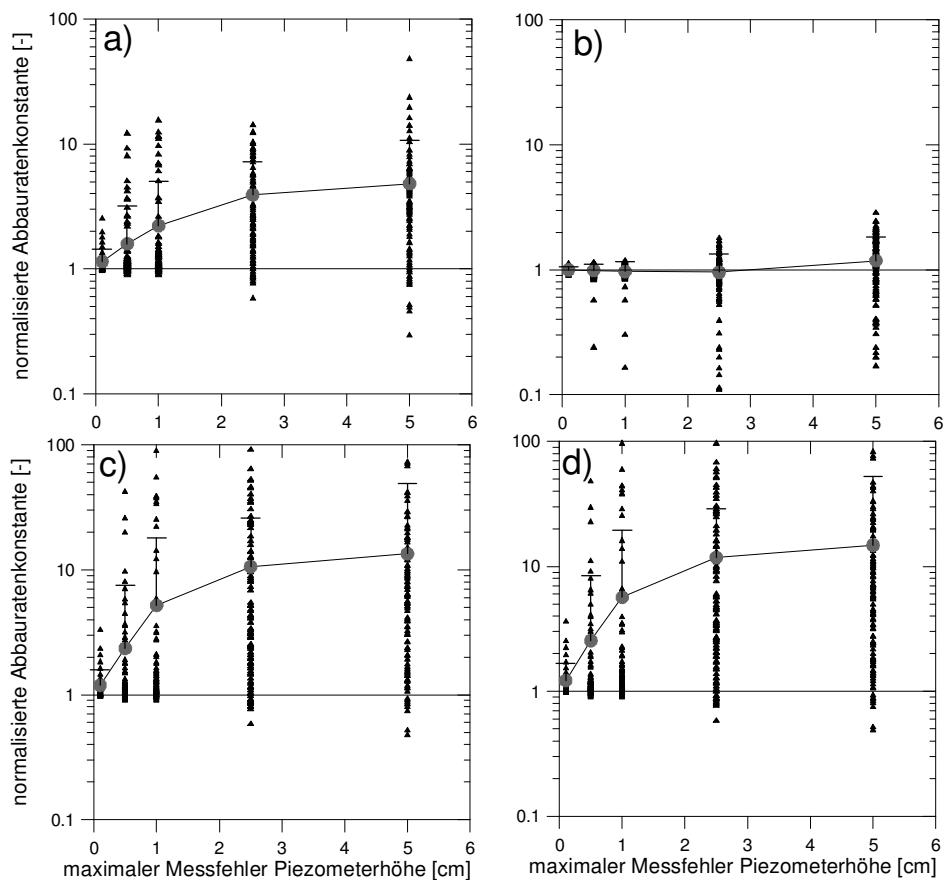


Abb. B1-38: Normalisierte Abbauratenkonstante, aufgetragen gegen den maximalen Messfehler bei der Bestimmung der Piezometerhöhe für a) Methode 1, b) Methode 2, c) Methode 3 und d) Methode 4. Dargestellt sind die Einzelergebnisse (kleine Symbole), die Mittelwerte (durch Linie verbundene Punkte) und die zugehörige Standardabweichung (Fehlerbalken).

Es kommt sowohl zu einer Über- als auch Unterschätzung der Ratenkonstante, also einem eher symmetrischen Fehler ohne generelle Tendenz, der auf die falsche Abschätzung der Fließgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Mit zunehmendem Δh_{\max} nimmt auch für Methode 2 die Unsicherheit zu. Für Methode 3 (**Abb. B1-38 c**) und Methode 4 (**Abb. B1-38 d**) ergibt sich – wie schon für die hydraulische Heterogenität – ein sehr ähnliches Bild wie für Methode 1, jedoch mit höheren Überschätzungen und Unsicherheiten als für Methode 1. Für Methode 3 und 4 beträgt die mittlere Überschätzung der Ratenkonstanten für $\Delta h_{\max} = 1 \text{ cm}$ bereits ca. 5, jeweils verbunden mit einer hohen Unsicherheit.

Für Konzentrationsmessungen wurde ein höherer Messfehlerfaktor von 100 und eine exakte Messung der Piezometerhöhe angenommen. Ein Messfehlerfaktor von 100 ist sicherlich sehr hoch gegriffen und wird hier nur zu Demonstrationszwecken eingesetzt. Das Ergebnis für Methode 1 zeigt **Abb. B1-39 a**, in der die normierten Ratenkonstanten gegen den Fehlerfaktor aufgetragen sind. Man erkennt, dass für geringe Messfehlerfaktoren die Abbaukonstante sehr gut bestimmt werden kann, für einen Wert von 2 erhält man im Mittel noch das richtige Ergebnis, für einen Messfehlerfaktor von 5 erhält man eine mittlere Überschätzung der Ratenkonstante von ca. 3. Die maximale mittlere Überschätzung der Ratenkonstante von ca. 5 wird bei einem Messfehlerfaktor von ca. 10 erreicht und steigt auch für größere Fehlerfaktoren nicht weiter an. Allerdings nimmt die Unsicherheit, dargestellt als Standardabweichung, mit dem Messfehlerfaktor stark zu und man kann sowohl zu großen als auch zu kleinen Ratenkonstanten erhalten. Für Methode 2 (**Abb. B1-39 b**) erhält man generell eine geringere Überschätzung der Ratenkonstante von maximal ca. drei, jedoch eine ähnlich hohe Unsicherheit wie mit Methode 1. Generell werden bei Methode 2 eher kleinere Ratenkonstanten erzeugt als bei Methode 1. Methoden 3 und 4 (**Abb. B1-39 c und d**) zeigen einen deutlichen Anstieg der ermittelten Überschätzung mit dem Messfehlerfaktor, maximale Werte liegen hier bei etwa 10. Ebenso ist die Unsicherheit dieser Werte sehr hoch.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich die anhand der vier untersuchten Methoden ermittelten Abbauratenkonstanten erster Ordnung für zunehmende Messfehler bezüglich der Piezometerhöhe und der Konzentration unterscheiden. Generell steigt die mittlere Überschätzung als auch die Unsicherheit mit zunehmender Größe des Messfehlers. Die Untersuchung des Messfehlers der Piezometerhöhe zeigt, dass bereits geringe Messfehler von 1 cm zu deutlicher Überschätzung der Ratenkonstanten und einer erhöhten Unsicherheit führen können. Der Einfluss des Messfehlers der Konzentration auf die Ratenkonstante ist generell geringer. Auch bei der Untersuchung der Messfehler erhält man die besten Ergebnisse mit Methode 2. Methoden 3 und 4 zeigen sehr ähnliche Ergebnisse und weisen größere Überschätzungen auf als Methode 2 oder Methode 1. Die gefundene generelle Überschätzung der Ratenkonstante ist im Hinblick auf eine Prognose der Fahnenlänge problematisch, da eine zu hohe Ratenkonstante den Abbau überschätzt und daher zu geringe prognostizierte Fahnenlängen verursacht. Dieser Fehler ist daher nicht konservativ und kann zu einer zu optimistischen Einschätzung der Standortverhältnisse führen.

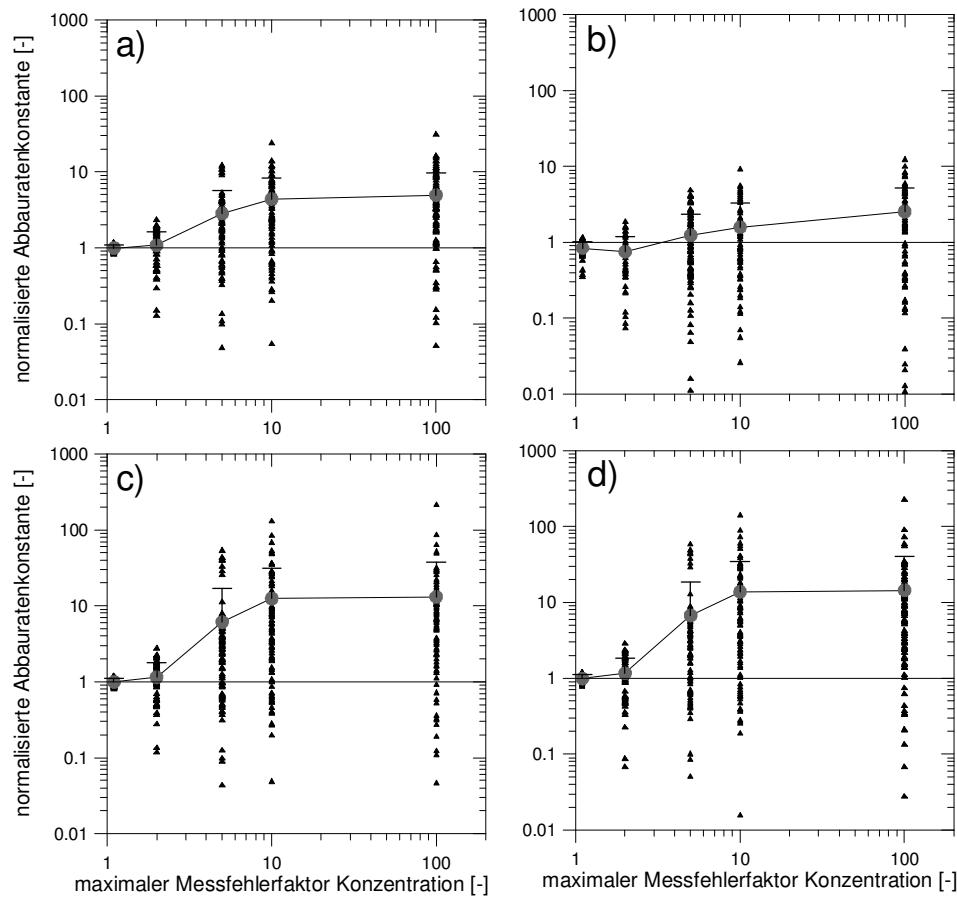


Abb. B1-39: Normalisierte Abbauratenkonstante, aufgetragen gegen den maximalen Messfehlerfaktor bei der Bestimmung der Konzentration für a) Methode 1, b) Methode 2, c) Methode 3 und d) Methode 4. Dargestellt sind die Einzelergebnisse (kleine Symbole), die Mittelwerte (durch Linie verbundene Punkte) und die zugehörige Standardabweichung (Fehlerbalken).

B1.4.6 Bewertung von Strategien zur Erkundung und zum Monitoring von Schadstofffahnen

Einleitung

Zur Erkundung einer noch weitestgehend unbekannten Schadstoffverteilung wird heutzutage üblicherweise folgende Strategie verfolgt:

In Abhängigkeit von der vermuteten Lokation der Schadstoffquelle, der Grundwasserströmungsrichtung und -geschwindigkeit, bereits bekannter Schadstoffkonzentrationen und gegebenenfalls baulich/technischer Randbedingungen (z.B. vorh. Gebäude, Zugänglichkeit) werden neue Bohrungspunkte gewählt. Das Ziel ist dabei, auch an der neuen Beobachtungsstelle Schadstoffe zu finden. Die Anzahl der zur Kartierung der Schadstoffe erforderlichen Pegel wird nach dem persönlichen Eindruck und nach den zur Verfügung stehenden Finanzen abgeschätzt.

An den ausgewählten Stellen werden Beobachtungspegel errichtet, wobei sowohl voll verfilterte Pegel als auch Multilevelpegel eingesetzt werden. Die Entscheidung welche

Verfilterung verwendet wird, hängt von den Kosten, der Mächtigkeit des Grundwasserleiters und von der Erkenntnis ab, ob die Schadstoffe in der Vertikalen homogen verteilt sind oder nicht. Während Multilevelpegel grundsätzlich eine tiefen horizontierte Beprobung ermöglichen, können voll verfilterte Pegel neben einer tiefenintegrierten Beprobung mit Hilfe von Packersystemen in mehrere vertikale Abschnitte unterteilt werden, was ebenfalls eine tiefen horizontierte Beprobung erlaubt (DVWK 1997). Bei der Beprobung stellen jedoch vertikale Flüsse innerhalb des Pegelrohrs und durch den Sandfilter des Pegels ein bekanntes und möglichst zu vermeidendes Problem dar.

Zur Beprobung der Pegel, sowohl bei der Erkundung als auch beim Monitoring einer bereits bekannten Schadstofffahne, soll nach den DVWK-Richtlinien (1992) eine Pumprate von mindestens $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (falls möglich) verwendet werden. Sobald konstante Bedingungen herrschen, wird eine Grundwasserprobe entnommen. Von konstanten Bedingungen wird ausgegangen, wenn mindestens ein kompletter Grundwasseraustausch im Brunnen inklusive des Brunnenfilters erfolgt ist oder gleich bleibende Werte der elektrischen Leitfähigkeit, der Temperatur, des pH-Wertes oder des Sauerstoffgehalts gemessen werden.

Die gewonnene Grundwasserprobe wird chemisch untersucht, wobei der Schwerpunkt oft auf den Konzentrationen der (manchmal vielfältigen) Schadstoffe liegt. Andere Parameter, wie z.B. Konzentrationen von Elektronenakzeptoren, werden häufig deutlich seltener gemessen, obwohl der Aufwand im Vergleich zu den Kosten der Probennahme selbst gering ist.

Zur Regionalisierung der punktuell bestimmten Konzentrationsmessungen werden unterschiedliche Interpolationsprogramme (z.B. SURFER) und –methoden (z.B. Kriging) verwendet. Echte dreidimensionale Interpolationsalgorithmen haben sich zur Regionalisierung von tiefenhorizontierten (also dreidimensionalen) Daten bisher noch nicht durchgesetzt, statt dessen werden die Daten in mehreren horizontalen Einzelschichten zweidimensional ausgewertet.

Die resultierende Verteilung der Schadstoffkonzentrationen stellt eine wichtige Grundlage für weitere Entscheidungen dar, z.B. ob Maßnahmeschwellenwerte überschritten sind, Sanierungsziele eingehalten werden, oder ob die ermittelte Schadstofffahne stationär ist. Es ist jedoch nicht klar, wie zuverlässig die verwendete Strategie zur Bestimmung der interpolierten Stoffverteilung ist. Das Konzept der virtuellen Aquifere wird hier verwendet, um die übliche Vorgehensweise an einem Beispiel durchzuführen, um mögliche Fehlerquellen aufzudecken und zu visualisieren, und um gegebenenfalls Verbesserungsvorschläge abzuleiten.

Generierung eines virtuellen Aquifers

Ein virtueller Aquifer aus 5 horizontalen Schichten von je 1 m Mächtigkeit mit einer Größe von 120 m x 40 m wurde entworfen. Die heterogene DurchlässIGkeitsverteilung wurden entsprechend der Messungen am Standort Borden (WOODBURY & SUDICKY, 1991) generiert. Eine Grundwasserneubildung von $300 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ und ein Gradient von 3,7 ‰, sowie eine effektive Porosität von 33% resultieren in mittleren Abstandsgeschwindigkeiten von $0,09 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$. Die Dispersivitäten sind wie in Borden (SUDICKY, 1986) vergleichsweise niedrig angesetzt

(0,36 m longitudinal, 0,03 m transversal, 0,0003 m transversal vertikal, molekularer Diffusionskoeffizient 7,4E-5 m²·d⁻¹).

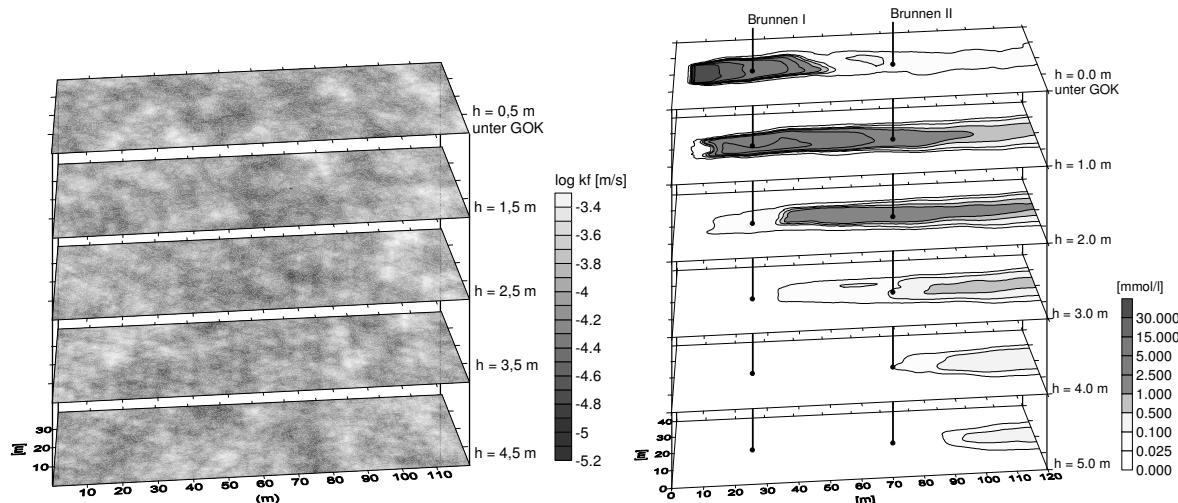


Abb. B1-40: Durchlässigkeitsverteilung und virtuelle Schadstofffahne nach 1800 Tagen

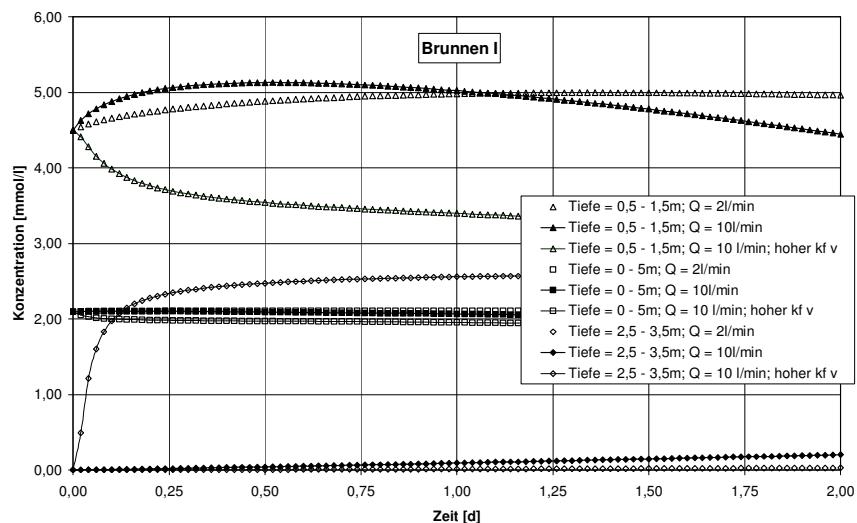
Als Kontamination wurde ein homogen verteilter LNAPL (Toluol) mit der Abmessung 10 x 2,5 m² auf dem Grundwasserspiegel angenommen, der sich mit einer maximalen Sättigungskonzentration von 50 mmol·l⁻¹ im Porenwasser löst. Im Anfangszustand ist der gesamte Aquifer aerob mit einer Sauerstoffkonzentration von 0,3 mmol·l⁻¹. Als weitere Elektronenakzeptoren dienen Nitrat (2,0 mmol·l⁻¹), Sulfat (1,0 mmol·l⁻¹), sowie ein in der Bodenmatrix gleichmäßig verteiltes Fe(III)-Mineral (1 mmol·kg⁻¹). Der Schadstoff Toluol wird im Modell durch drei unterschiedliche Bakteriengruppen, fakultativ aerobe Denitrifikanten, Sulfat- und Fe(III)-Reduzierer, unter Verbrauch des jeweiligen Elektronenakzeptors oxidiert. Die Wachstumskinetik der Bakteriengruppen folgt einer doppelten Monodkinetik. Das Ergebnis ist eine Schadstoffverteilung, die zum betrachteten Zeitpunkt von 1800 Tagen (~ 5 Jahre) stationär ist und einer Schadstofffahne an vergleichbaren Standorten ähnlich ist (Abb. B1-40). Details zur Berechnung der mikrobiellen Abbauprozesse und zur Erstellung des virtuellen Aquifers finden sich in HORNBRUCH et al. (2003) und SCHÄFER et al. (2004).

Vermischung bei Konzentrationsmessung mit Entnahmepumpen

Ein Schritt bei der Erkundung bzw. beim Monitoring von Schadstoffkonzentrationen ist die Beprobung der vorhandenen Pegel durch die Entnahme von Grundwasser. In einem virtuellen Aquifer wird diese Entnahme nachvollzogen und das virtuelle Messergebnis wird mit den Konzentrationen im virtuellen Aquifer verglichen.

Zur Erkundung der Schadstofffahne wurde hier ein Beobachtungsbrunnen in 10 m Abstand von der Schadstoffquelle angenommen, der 0,5 bis 1,5 m und 3,5 bis 4,5 m unter GOK verfiltert ist. Des Weiteren wird ein voll verfilterter Brunnen simuliert. Die Pumprraten im Brunnen betragen 2 bzw. 10 l·min⁻¹. Für den Simulationslauf mit 10 l·min⁻¹ wurde zusätzlich eine Variante mit erhöhter vertikaler Durchlässigkeit in der Brunnenzelle gerechnet, um den erhöhten vertikalen Fluss im Sandfilter des Beobachtungspegels oder innerhalb des Pegelrohrs simulieren zu können.

Die Verfilterung in einer Tiefe von 0,50 bis 1,50 m befindet sich im Zentrum der dreidimensionalen Schadstofffahne, daher werden dort sofort hohe Schadstoffkonzentrationen gemessen (**Abb. B1-41**). Über die Entnahmedauer verändern sich die Konzentrationen jedoch, da Wasser aus anderen Bereichen des Aquifers angezogen wird. Die gemessene Konzentration hängt somit von der verwendeten Pumprate und der Zeit der Probennahme ab. Insbesondere bei vertikalen Flüssen im Sandfilter des Brunnens führt die Vermischung zu einer Abnahme der Schadstoffkonzentrationen. Die Verfilterung von 2,50 bis 3,50 m befindet sich unterhalb der Schadstofffahne, daher werden zu Beginn der Beprobung keine Schadstoffe detektiert. Durch das Pumpen werden jedoch Konzentrationen aus der Schadstofffahne angezogen, was besonders bei hohen vertikalen Flüssen im Brunnen zu einer Verfälschung des Messwerts führt. In voll verfilterten Beobachtungspegeln werden über die Aquifertiefe flussgemittelte Schadstoffkonzentrationen gemessen, die sich über die Zeit kaum verändern, aber die lokalen Konzentrationen nicht wieder spiegeln.



**Abb. B1-41: Simulierte Beprobung in Beobachtungsbrunnen I,
Verfilterungen 0,5 - 1,5 m, 2,5 -3,5 m, sowie voll verfiltert,
jeweils mit Pumpgraten von 2 bzw. 10 l·min⁻¹
„Hoher kf v“ = erhöhte vertikale Durchlässigkeit im Brunnen**

Zur Berechnung mikrobieller und chemischer Reaktionen, dass heißt auch zur Beurteilung des Natural Attenuation Potentials, sind lokale Konzentrationen erforderlich. Voll Verfilterte Pegel können diese Werte in dreidimensionalen Schadstofffahnen nicht bieten und sind in solchen Fällen nicht zur Bewertung von NA geeignet. In lokal verfilterten Pegeln kann ein vertikaler Fluss innerhalb des Pegels oder im Sandfilter zu starken Vermischungen und zu einer Verfälschung des Messwerts führen. Guidelines zur Probennahme geben Empfehlungen wie dieser bekannte Effekt verringert werden kann (DVWK, 1997). Aber auch wenn keine Austauschprozesse innerhalb des Brunnens statt finden, wird die gemessene Konzentration von Pumpgrate und Zeit der Probennahme beeinflusst. In Guidelines wird das Abwarten konstanter Messwerte (z.B. der Leitfähigkeit) empfohlen, doch zumindest in der Simulation wird auch über längere Zeiträume keine Wertekonstanz für den Schadstoff erreicht.

Verwendbarkeit verschiedener Interpolationsmethoden

Liegen lokale Konzentrationsmessungen aus Beobachtungspegeln vor, werden diese zur Erzeugung räumlicher bzw. flächenhafter Schadstoffverteilungen interpoliert. Hier wird untersucht, welche der üblicherweise verwendeten Interpolationsmethoden am besten für diese Aufgabe geeignet ist. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in (SCHÄFER et al., 2002).

Vereinfachend wird nur die zweite Schicht (1,5 m unter GOK) des im vorigen Kapitel diskutierten Virtuellen Aquifers nach einer Simulationszeit von 1000 Tagen in zwei Dimensionen interpoliert. Die angenommenen Beprobungspiegel sind in dieser Schicht verfiltert und es werden ideale Konzentrationsmessungen am jeweiligen Punkt angenommen, d.h. Messfehler werden außer Acht gelassen. Unter Kenntnis von Form und Größe der virtuellen Fahne wurde die in **Abb. B1-42** dargestellte Pegelanordnung gewählt, sodass die Konzentrationsmaxima und Fahnenränder trotz geringer Pegelanzahl gut erfasst werden. In der Natur stünde diese Information nicht zur Verfügung, die dem virtuellen Aquifer entnommenen „Messungen“ stellen daher einen kleinen, aber unter idealisierten Bedingungen gewonnenen Datensatz dar. Zur Interpolation wurden fünf Methoden (s. **Abb. B1-42**) verwendet, die von Surfer® zur Verfügung gestellt werden.

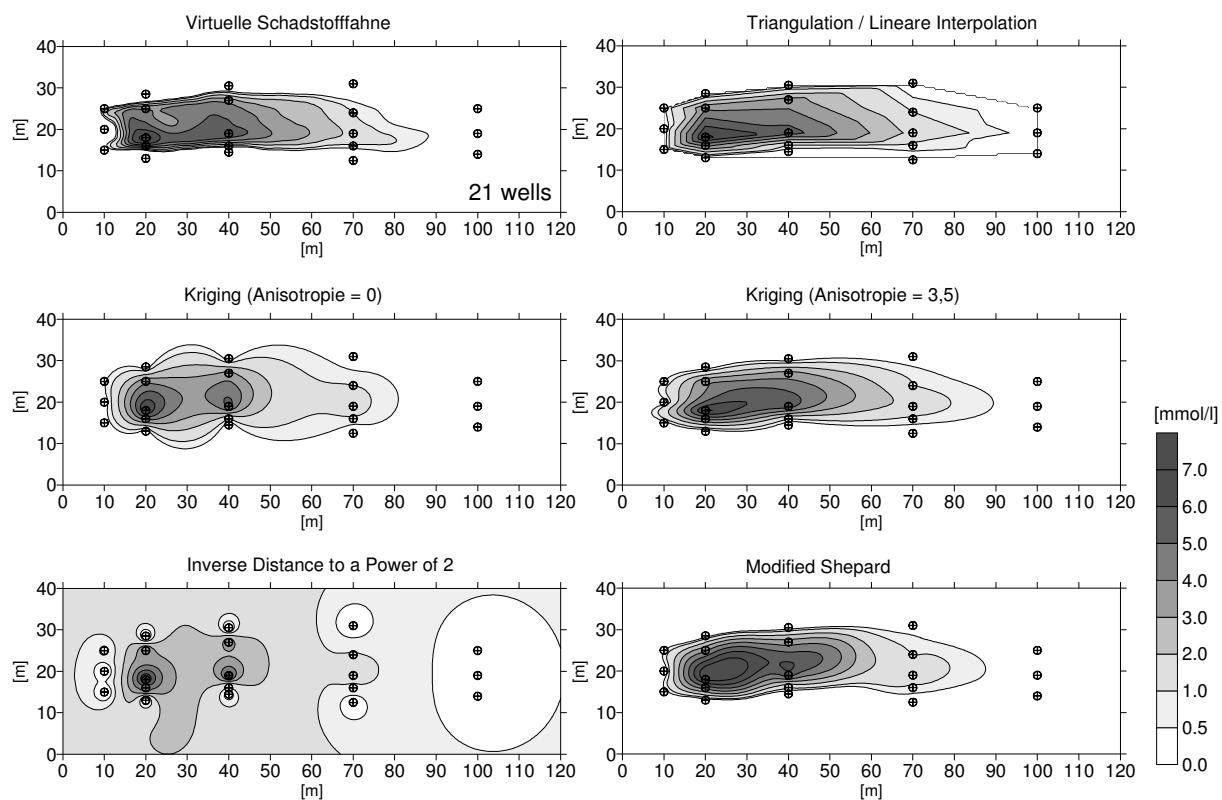


Abb. B1-42: Generierte Schadstoffkonzentrationsverteilung im zweiten Layer nach 1000 Tagen Simulationszeit und interpolierte Schadstofffahnen

Da die Konzentrationsverteilung im virtuellen Aquifer bekannt ist, lässt sich ein Vergleich zwischen Interpolationsergebnis und ursprünglichen Konzentrationsgleichen durchführen. Dieser Vergleich ist an realen Standorten aufgrund der unbekannten realen Schadstoffverteilung nicht möglich. Rein optisch, ohne an dieser Stelle objektivere Kriterien zu verwenden, ist erkennbar, dass die Interpolationsmethoden die ursprüngliche Konzentrationsverteilung unterschiedlich gut wieder geben. Zusätzlich wird die in den interpolierten Fahnen enthaltene Schadstoffmasse berechnet (**Tab. B1-2**).

Tab. B1-2: Schadstoffmasse in Schicht 2: aus Interpolationsergebnissen berechnete Masse verglichen mit „real“ vorhandener Masse

„reale Masse“	Triangulation	Kriging (standard)	Kriging (mit Anisotropie)	Inverse distance	Modified Shepard
100,0 %	103,4 %	99,3 %	107,9 %	209,2 %	119,0 %

Die lineare Interpolation liefert gute Ergebnisse, jedoch nur bis zur Position des äußersten Beobachtungsbrunnens. In diesem Beispiel liegen die äußersten Brunnen immer außerhalb der Schadstofffahne und signalisieren daher unkontaminierte Bereiche. Ist dies nicht der Fall, wird die Schadstofffahne an den äußeren Pegeln abgeschnitten und die Methode erzeugt fehlerhafte Ergebnisse.

Das Kriging-Verfahren ist sowohl zur Inter-, als auch zur Extrapolation geeignet. Mit der Standardmethode kann zwar die Gesamtmasse der Schadstofffahne gut abgeschätzt werden, die Gestalt und Konzentrationsverteilung ist jedoch unzureichend, da das Verfahren dazu tendiert, eher rundliche zusammenhängende Strukturen zu erzeugen. Die Genauigkeit des interpolierten Ergebnisses lässt sich durch einen Anisotropiefaktor (in diesem Fall 3,5) erhöhen, wodurch die Datenpunkte unterschiedlich gewichtet werden. Im Prinzip gibt man der Interpolationsmethode die zusätzliche Information, dass die Fahne eine rechts/links Erstreckung haben soll. Dies bewirkt einerseits zwar eine Erhöhung der Genauigkeit hinsichtlich Gestalt und Konzentrationsverteilung der Fahne, führt andererseits jedoch zu einem fehlerhaften Anstieg der Schadstoffmasse.

Das konventionelle Verfahren des quadratischen Inverse Distance-Verfahrens ist für die Interpolation der Konzentrationsverteilung in diesem Aquifer nicht geeignet. Weder die Form der Fahne noch die quantitative Ermittlung der Schadstoffmasse ist akzeptabel. Die Modified Shepard-Methode als weitere Variante der inversen Distance-Verfahren zeigt deutlich besserer Ergebnisse in Bezug auf die Ausdehnung und die Gestalt der Fahne. Allerdings sind die Gebiete mit erhöhter Konzentration im Vergleich zur realen Kontamination stärker ausgeprägt, woraus eine leichte Überschätzung der Schadstoffmasse resultiert. Die Annahme eines Anisotropiefaktors von 3,5 in Fließrichtung verbessert bei diesem Verfahren nur unwesentlich die Ergebnisse (ohne Abbildung). Die errechnete Masse verringert sich dadurch um nur 0,1 %.

Von den untersuchten Interpolationsmethoden sind somit die Triangulation als einfachste Methode und das Kriging-Verfahren mit Anisotropie zu empfehlen. Kriging als statistisches Verfahren erfordert jedoch eine große Anzahl von Punktinformationen, die häufig nicht zur

Verfügung stehen. Dafür kann das Verfahren den möglichen Interpolationsfehler (Krigingstandardabweichung) als Maß für die Genauigkeit der interpolierten Werte angeben.

Positionierung und Anzahl von Beobachtungspegeln

Neben dem Interpolationsalgorithmus haben auch die Anzahl und die Position der verwendeten Messstellen einen Einfluss auf das Interpolationsergebnis. In diesem Beispiel werden 24, 35 oder 55 Messstellen ohne Kenntnis der Schadstofffahne in einem regelmäßigen Gitter angeordnet (**Abb. B1-43**). Jeder Beobachtungsbrunnen ist in jeder der 5 Schichten des Virtuellen Aquifers verfiltert. Zusätzlich findet ein Rechenlauf mit voll verfilterten Brunnen statt. Die Messungen in den Multi-Level-Brunnen werden als ideal, also ohne Vermischung oder Messfehlern angenommen. Bei der Vollverfilterung werden die Konzentrationen über die Tiefe durchflussgemittelt berechnet. Als Interpolationsmethode werden Triangulation, Kriging mit einem Anisotropiefaktor von 3,5 und die Modified Shepards-Methode verwendet, die bei der Untersuchung der Interpolationsmethoden die besten Ergebnisse zeigten. In **Abb. B1-43** sind nur die interpolierten Konzentrationen der Kriging-Methode dargestellt.

Die Qualität der Interpolationsergebnisse steigt mit der Anzahl der eingesetzten Multi-Level-Brunnen. Unabhängig von der gewählten Interpolationsmethode nähern sich die interpolierten Ergebnisse hinsichtlich Form und Gestalt der Schadstofffahne den realen Verhältnissen an. Erhöht man die Dichte der Datenpunkte, so relativiert sich der Einfluss der unterschiedlichen Interpolationsmethoden zunehmend, was allerdings auf die berechnete Masse des Schadstoffes nicht unbedingt übertragbar ist (**Tab. B1-3**). Mit Ausnahme der Shepard-Methode unterschätzen die Interpolationsmethoden die wirkliche Schadstoffmasse um bis zu 10 % bei einer Anzahl von 55 Beobachtungsbrunnen, während bei 35 Brunnen die berechnete Masse um $\pm 5\%$ schwankt. Die Hauptursache scheint darin zu liegen, dass durch die Erhöhung der Brunnenanzahl nur eine Verfeinerung in x-Richtung erfolgt. Dadurch wird die Schadstofffahne zwar in Fließrichtung exakter wiedergegeben, die Randgebiete senkrecht dazu werden jedoch nicht detaillierter erfasst, obwohl diese im Wesentlichen für Unterschiede in der Massenberechnung verantwortlich sind.

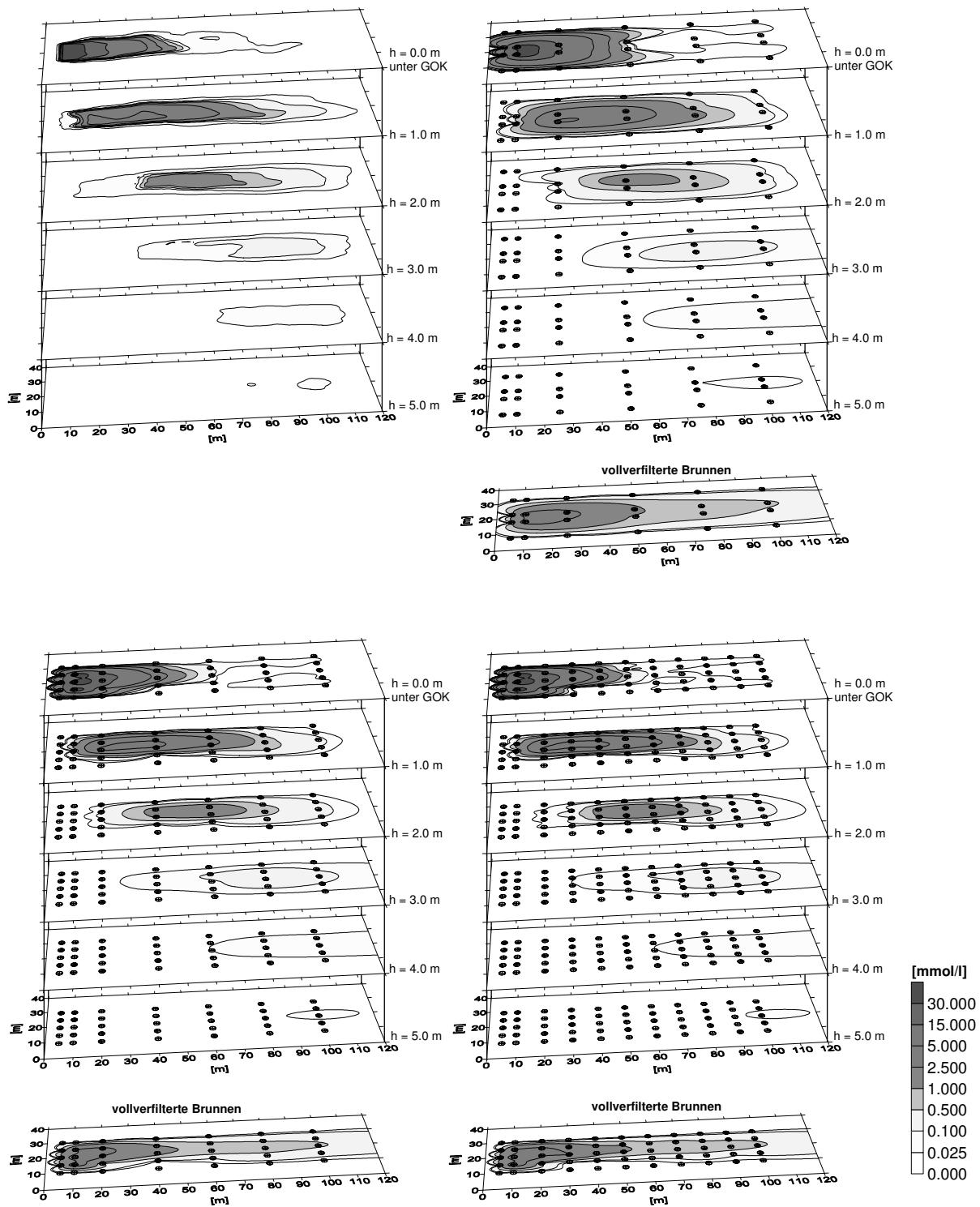


Abb. B1-43: Darstellung der „realen“ Schadstoffkonzentrationsverteilung nach 1000 Tagen
Simulationszeit und der interpolierten Konzentrationsverteilung nach dem Kriging-
Verfahren (Anisotropie = 3.5) unter der Annahme von 24, 35 und 55 Multilevel- bzw.
vollverfilterten Beobachtungsbrunnen.

Bei der Verwendung voll verfilterter Beobachtungspegel werden sowohl Form als auch Masse der Schadstofffahne schlechter erfasst. Die gemessene maximale Konzentration ($4,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) ist infolge der Mischvorgänge gegenüber der Konzentration im virtuellen Aquifer um den Faktor 12 ($49,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) verringert. Bei der Fragestellung, ob eine kritische Grenzkonzentration überschritten wird, wäre eine derartige Überwachung ungeeignet. Die Modellierung und Bewertung aller konzentrationsabhängigen Prozesse wie Adsorption, mikrobiellem Abbau und chemischen Reaktionen ist sehr schwierig, da die Messungen die realen Konzentrationen nicht widerspiegeln. Die Verfeinerung des Brunnennetzes führt auch bei voll verfilterten Pegeln nicht zu einer genaueren Massenbestimmung, die berechneten Schadstoffmassen liegen bei 158,8 % (24 Brunnen), 108,7 % (35 Brunnen) und 112,1 % (55 Brunnen) bezogen auf die „reale“ Masse.

In der vorangegangenen Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Interpolationsmethoden mit 21 optimal positionierten Beobachtungsbrunnen auf Basis der genauen Kenntnis der Lage der Kontaminationsfahne, ergaben sich recht zuverlässige Ergebnisse hinsichtlich der Form der Fahne und der Schadstoffmasse. Eine regelmäßige, aber ungünstige Anordnung von 24 bzw. 55 Brunnen unabhängig von der Lage der Fahne, lieferte trotz der Netzverfeinerung schlechtere Ergebnisse. Dies zeigt, dass sich durch geschickte Wahl der Brunnenpositionen ein Messstellennetz aufbauen lässt, das vergleichsweise günstig ist und dennoch ein realistisches Abbild der Schadstofffahne erzeugt. Allerdings ist diese Optimierung in der Realität sehr problematisch, da die Konzentrationsverteilung natürlich nicht bekannt ist.

Tab. B1-3: Schadstoffmasse in Schicht 2: mit unterschiedlicher Brunnenanzahl interpolierte Masse verglichen mit „real“ vorhandener Masse (entspricht 100%)

Anzahl der Brunnen	Lineare Interpolation	Kriging	Modified Shepard
24	116,3 %	122,4 %	143,4 %
35	93,6 %	98,3 %	108,9 %
55	90,1 %	93,6 %	100,6 %

Fazit

Das Beispiel zur Beprobung einer Schadstofffahne mit Grundwasserentnahme in Beobachtungspegeln zeigt, dass bei der Probennahme grundsätzlich eine Vermischung statt findet, so dass lokale Konzentrationen nur bedingt wiedergegeben werden. Durch Einhaltung der DVWK-Vorschriften lässt sich die Vermischung verringern, aber nicht vollständig vermeiden. Die gemessenen Konzentrationen hängen daher von der gewählten Verfilterung, dem Pegelausbau und daraus resultierenden möglichen vertikalen Strömungen, der verwendeten Pumprate, dem Zeitpunkt der Probennahme und der Heterogenität des Grundwasserleiters ab. Über die tiefe gemittelte Konzentrationsmessungen aus voll verfilterten Pegeln können die Konzentrationen bei einer dreidimensional ausgeprägten Schadstofffahne nicht wieder geben, daher werden an den meisten KORA-Standorten tiefenorientierte Probennahmen durchgeführt.

Eine Alternative zu dieser konventionellen Probennahmetechnik stellt die Beprobung mit geringen Entnahmeraten dar (low flow sampling), bei der die Vermischung deutlich geringer sein sollte. Bei passiven Probennahmesystemen wird kein Grundwasser entnommen, doch integrieren die Sammler die Konzentrationen über die Zeit, die sie im Beobachtungspegel verbleiben. Eine weitere Alternative ist der Verzicht auf Konzentrationsmessungen und die Verwendung von Schadstofffrachten aus integralen Untersuchungsmethoden zur Beurteilung von NA. Da die Berechnung von Abbau- und Sorptionsprozessen jedoch die Angabe von Konzentrationen erfordert, und da Sanierungen zur Zeit basierend auf Konzentrationsgrenzwerten beurteilt werden, wird die alleinige Betrachtung von Frachten auch in näherer Zukunft nicht ausreichen.

Die derzeitigen Leitfäden (LABO, 2005) zur Bewertung von NA enthalten keine Hinweise darauf, wie die lokal in Beobachtungspegeln gemessenen Konzentrationen regionalisiert werden sollen. Für einen kleinen, aber unter günstigsten Bedingungen gewonnenen Datensatz stellte sich die Triangulation als eine zuverlässige Methode heraus, die jedoch kaum zur Extrapolation von Daten verwendet werden kann. Die Kriging-Methode liefert nur unter Annahme eines Anisotropiefaktors sinnvolle Ergebnisse, dessen Wert bei realen Schadstofffahnen unbekannt ist. Das Verfahren kann jedoch den möglichen Interpolationsfehler als Maß für die Genauigkeit der interpolierten Werte angeben. Die Modified Shepards-Methode gibt zwar die Umrisse der Schadstofffahne gut wieder, überschätzt aber die darin enthaltene Schadstoffmasse. Da die resultierende Schadstoffverteilung vom verwendeten Interpolationsverfahren abhängt, sollte die verwendete Methodik gut dokumentiert werden. In Zukunft sollten echte dreidimensionale Interpolationsalgorithmen untersucht werden, da Konzentrationen zunehmend in drei Dimensionen mit Hilfe von Multilevelpegeln erhoben werden.

Interpolationsmethoden liefern die zuverlässigsten Ergebnisse, wenn die Ränder der Schadstofffahne so exakt wie möglich erfasst werden. Das bedeutet, dass die Beobachtungsbrunnen nicht nur inmitten der Fahne, sondern auch an den Rändern und in Querprofilen senkrecht zur Fließrichtung gesetzt werden sollten. Die Erkenntnis, wo die Schadstoffe noch nicht sind und Konzentrationen gleich null sind, ist für die Interpolation ebenso wichtig, wie die Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen. Die heutzutage übliche Strategie, neue Beobachtungspegel möglichst so zu setzen, dass auch ein Schadstoff nachgewiesen wird, ist also falsch. Pegel sollten auch direkt neben die Schadstofffahne gesetzt werden, um ihre Ränder möglichst genau zu bestimmen. Da mikrobieller Abbau in der Regel durch transversale Diffusion von gelösten Elektronenakzeptoren in die Schadstofffahne limitiert ist, helfen Messungen in diesen Bereichen, den Konzentrationsgradienten, den Massenfluss der Elektronenakzeptoren und das mikrobielle Abbaupotential zu ermitteln. Ändert sich die Form der Fahne infolge weiterer Ausbreitung oder Schrumpfung, können die Brunnen in den Randgebieten natürlich nicht „mitwandern“. Allerdings verändert sich die Fahne im Bereich direkt im Abstrom der Kontaminationsquelle nur sehr gering, sodass dort eine Lokalisierung der Ränder auch über längere Zeit möglich sein sollte.

Bei Verwendung von Pegeln, die in einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind, steigt die Qualität der Interpolationsergebnisse erwartungsgemäß mit der Anzahl der Beobachtungsbrunnen. Zusätzlich relativieren sich die Unterschiede der einzelnen Interpolationsmethoden. Die in der interpolierten Schadstofffahne berechnete Masse wird bei zunehmender Anzahl von Beobachtungspegeln jedoch eher unterschätzt. Selbst bei Verwendung von 55 Beobachtungspegeln bleibt das Interpolationsergebnis noch hinter der Konzentrations-

verteilung zurück, bei der 21 Pegel gezielt an den Rand der Schadstofffahne gesetzt wurden. Die Interpolationsqualität hängt also in hohem Maße von der geschickten Positionierung der Pegel und weniger von ihrer reinen Anzahl ab. Mit modernen „direct push“-Methoden lassen sich heute schnell und vergleichsweise günstig viele Messstellen errichten. In Kombination mit einer sofortigen Verarbeitung und Visualisierung der Daten, um die nächsten Bohransatzpunkte zu planen, lässt sich eine Erkundungsqualität erlangen, die vor einigen Jahren noch undenkbar war.

Ein wesentliches Kriterium für die Akzeptanz von NA ist die Stationarität der Schadstofffahne (LABO, 2005). Wenn die Konzentrationsmessungen grundsätzlich mit geringen Fehlern behaftet sind und die interpolierte Schadstoffverteilung von der verwendeten Interpolationsmethode und der Anzahl der beprobten Beobachtungspegel abhängt, können sich bei zwei Beprobungen einer stationären Fahne nie zwei identische interpolierte Schadstoffverteilungen ergeben. Es wäre wünschenswert, wenn objektive Kriterien zur Beurteilung der Stationarität trotz Mess- und Interpolationsungenaugkeit zur Verfügung ständen.

Zusammenfassend lassen sich aus der Untersuchung folgende Handlungsempfehlungen für das Monitoring ableiten:

- Konzentrationen, die durch Pumpen in Pegel gewonnen wurden, sind immer durch Vermischung beeinflusst, was bei der Bewertung der Messung zu berücksichtigen ist.
- Zur Interpolation von punktuellen Messungen sind geeignete Verfahren zu verwenden, z.B. Triangulation oder Kriging mit Anisotropie.
- Die verwendete Interpolationsroutine und ihre Parameter sind zu dokumentieren, um später eine Bewertung der interpolierten Konzentrationsverteilung zu ermöglichen.
- Das Monitoring sollte darauf zielen, den Rand der Schadstofffahne einzuzgrenzen.
- Die Information wo keine Schadstoffe sind, ist ebenso wichtig wie gemessene Schadstoffkonzentrationen.

B1.4.7 Quantitativer Einfluss von Beprobungsfehlern auf die Erkundung von Schadstofffahnen

Einleitung

An vielen Standorten sind unter anderem Beobachtungspegel zu finden, deren Verfilterung und Ausbau nicht genau bekannt ist. Die Qualität der in solchen Pegeln gemessenen Konzentrationen und ihre Einordnung in eine bestimmte Aquifertiefe oder –schicht sind kaum zu bewerten und es stellt sich die Frage, ob in solchen Pegeln eine Probennahme zur Erkundung einer Schadstofffahne sinnvoll ist. Außerdem werden Messwerte durch Vermischung, Fehler bei der Probennahme und bei der Analyse verfälscht. Hier wird untersucht, wie groß die Auswirkungen von systematischen und stochastischen Messfehlern auf die interpolierte Schadstofffahne sind und ob unsichere oder fehlerbehaftete Messwerte in eine Interpolation einbezogen werden sollten. Die Ergebnisse sind detailliert in (SCHLENZ et al., 2005) beschrieben.

Generierung der virtuellen Aquifere

Analog zur zuvor beschriebenen Vorgehensweise wird ein Virtueller Aquifer erzeugt. Um das Untersuchungsergebnis nicht von den spezifischen Besonderheiten einer Realisation abhängig zu machen, wurden 10 unterschiedliche Durchlässigkeitsverteilungen erzeugt. Die Auswertung fand jeweils für alle 10 Realisationen statt und die Ergebnisse wurden gemittelt. Die statistischen Parameter der generierten heterogenen Durchlässigkeitsverteilung entsprechen dem Aquifer der Columbus Air Force Base (REHFELD et al., 1992). Als Modellkontamination wurde ein homogen verteilter LNAPL mit einer Fläche von 45m² auf dem Grundwasserspiegel (in der obersten Schicht) angenommen, der sich konservativ ausbreitet, d.h. ohne Annahme von Abbauprozessen. Die Beprobungspegel wurden nach Empfehlungen der EPA (U.S.EPA, 2004) angeordnet (s. Abb. B1-44). Als Messwerte werden die punktuellen Konzentrationen in den entsprechenden Aquiferschichten angenommen, bzw. ein Mittelwert über die Tiefe bei voll verfilterten Pegeln. Systematische Messfehler werden durch Veränderung dieser Werte um +10%, +30% und +50% sowie -10%, -30% und -50% simuliert. Zur Simulation stochastischer Messfehler wurden 25% oder 50% der Messwerte zufällig ausgewählt und die Konzentrationsmessung zufällig zwischen +50% und -50% verändert. Diese fehlerhaften Messungen wurden in zwei Szenarien entweder weiter berücksichtigt oder für die weitere Bearbeitung verworfen. Für jede der 10 Aquiferrealisationen wurden 10 mit Fehlern behaftete Messwertszenarien generiert. Aus den punktuellen Messwerten wurden durch lineare Interpolation flächenhafte Konzentrationsverteilungen generiert. Die Qualität einer solchen virtuellen Beprobung berechnet sich aus der Summe der absoluten Konzentrationsdifferenzen zwischen interpolierter und simulierter Konzentrationsverteilung.

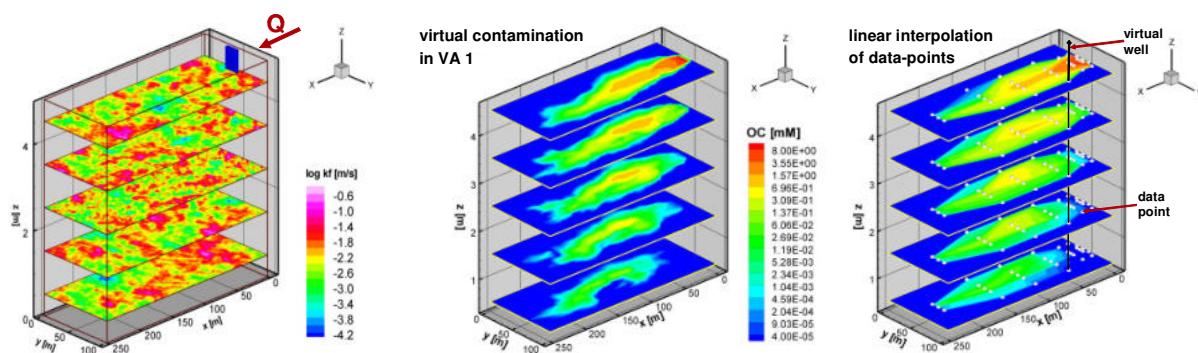


Abb. B1-44: Beispiel für einen virtuellen Aquifer mit statistischer Durchlässigkeitsverteilung, berechneter virtueller Schadstofffahne, virtuellem Beprobungsergebnis (von links nach rechts) (SCHLENZ et al., 2005)

Fazit

Allein durch die lokale Probennahme und die lineare Interpolation weichen alle interpolierten Konzentrationen von den Werten im Virtuellen Aquifer ab (Abb. B1-45). Der Fehler ist unter

Annahme tiefenorientierter Messungen am geringsten und hängt von Position und Anzahl der Pegel ab, die hier jedoch nicht verändert wurden. Die Verwendung tiefengemittelter Konzentrationen aus voll verfilterten Pegeln verursacht einen erheblichen Fehler. Zunehmende systematische Über- oder Unterschätzung der Messungen verschlechtert erwartungsgemäß zunehmend das Interpolationsergebnis. Ebenso verschlechtert eine zunehmende Anzahl stochastisch verteilter Messfehler das Interpolationsergebnis, doch bleibt der Fehler im Vergleich mit den bisher beschriebenen Einflüssen gering. Falls die fehlerbehafteten Messungen vor der Interpolation verworfen werden, haben die interpolierten Konzentrationsverteilungen eine geringere Qualität, als unter Berücksichtigung der fehlerhaften Messungen.

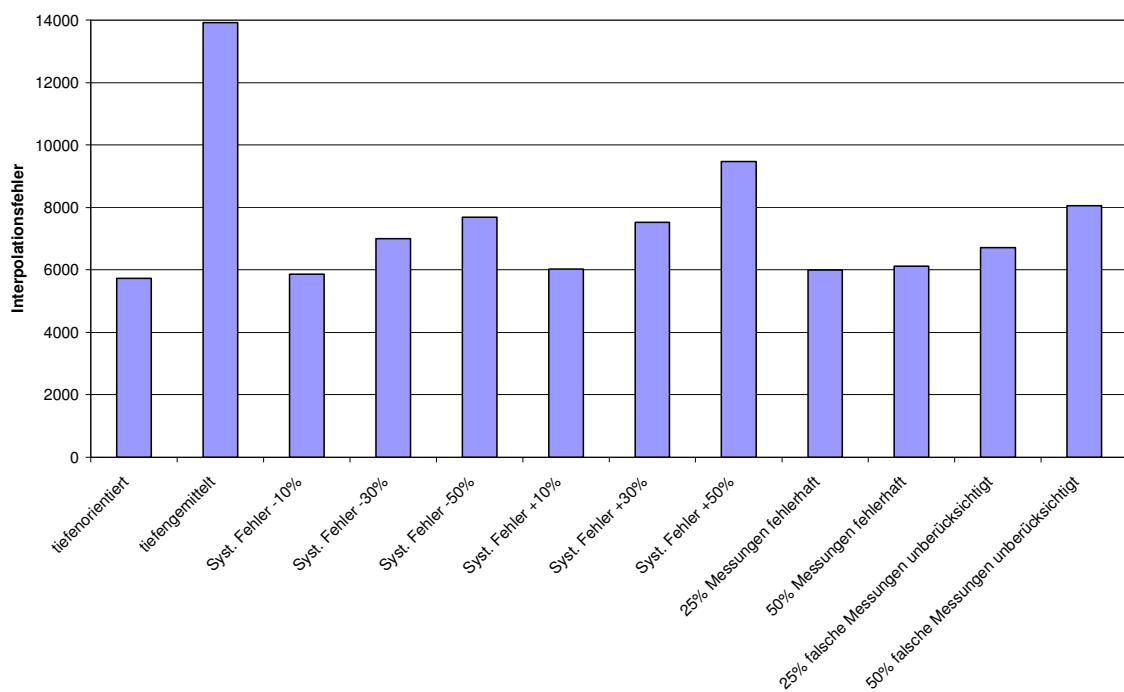


Abb. B1-45: Interpolationsfehler im Vergleich zur Schadstoffverteilung im Virtuellen Aquifer unter Annahme verschiedener Messfehler

Als Fazit sind also tiefenhorizontierte Probennahmen bei einer dreidimensionalen Fahne dringend zu empfehlen. Geringere systematische oder zufällige Messfehler haben nur einen untergeordneten Einfluss auf die Erkundungsqualität. Zur Verringerung des Interpolationsfehlers sollten Messungen auch wenn sie möglicherweise fehlerhaft sind bei der Interpolation berücksichtigt und nicht verworfen werden. Bei der oft geringen Anzahl von Messpunkten sind mehr Stützstellen für die Interpolation wichtiger als exakte Messwerte. Dies bedeutet natürlich nicht, dass die Bestrebungen exakte Messwerte zu erhalten verringert werden sollten.

Zusammenfassend lassen sich aus der Untersuchung folgende Handlungsempfehlungen für das Monitoring ableiten:

- Zur Erfassung dreidimensionaler Schadstofffahnen ist ein dreidimensionales Messstellennetz erforderlich, Multilevelpegel sind unverzichtbar.
- Bei begrenzten zur Verfügung stehenden Mitteln sollte das Geld eher für eine größere Anzahl von Beobachtungspegeln verwendet werden, als für besonders exakte Konzentrationsmessungen
- Alle verfügbaren Daten sollten in die Interpolation einbezogen werden.

B1.4.8 Vergleich kinetischer Ansätze zur Simulation des mikrobiellen Abbaus

Zur Zeit besteht noch kein Konsens, wie mikrobielle Abbauprozesse im Grundwasserleiter am sinnvollsten zur Bewertung von Natural Attenuation zu beschreiben sind. Einfache Ansätze, wie z.B. Abbau erster Ordnung sind beliebt, da sie leicht verwendbar sind und nur wenige unbekannte Parameter enthalten. Sie geben jedoch die aus Laborversuchen bekannten Prozesse (z.B. Einstellen des Abbaus bei Mangel an Reaktionspartnern) nicht wieder. In der Wissenschaft werden daher üblicherweise komplexere Abbaukinetiken wie z.B. die Monod-Kinetik verwendet, die jedoch eine große Anzahl Parameter erfordern, die nicht direkt messbar sind. Um Handlungsempfehlungen zur Modellierung von Natural Attenuation Prozessen zu geben, wurden die unterschiedlichen Kinetiken in einem sehr einfachen Virtuellen Aquifer getestet. Die wesentlichen Fragestellungen sind dabei, wie unterschiedlich sind die mit verschiedenen Kinetiken berechneten Schadstofffahnen und wie unterschiedlich wird die zukünftige Ausbreitung der Schadstoffe prognostiziert. Details der Untersuchung sind in SCHÄFER et al. (2005) und SCHÄFER et al. (2007) beschrieben

Der simulierte Aquifer mit einer Größe von 600 m x 100 m x 3 m (XYZ) ist in Zellen von 2 m x 2 m x 1 m diskretisiert. Die homogene Durchlässigkeit beträgt $5 \text{ E-}4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ in horizontaler und $5 \text{ E-}5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ in vertikaler Richtung. Der Gradient von ca. 0,83‰ in X-Richtung und eine effektive Porosität von 25% resultieren in einer Abstandsgeschwindigkeit von $14,4 \text{ cm d}^{-1}$. Zu Beginn der Simulation ist der Aquifer aerob mit Sauerstoffkonzentrationen von 8 mg l^{-1} , die auch über die Zustromrandbedingung einströmen. Als Schadstoffquelle wird Xylol in der ungesättigten Bodenzone angenommen, das in einem 20 m x 52 m großen Gebiet mit konstanter Rate in den Aquifer eintritt. Das Xylol adsorbiert nach einem k_d -Ansatz an den organischen Bestandteilen des Sediments ($k_d = 0,3 \text{ l kg}^{-1}$) und wird mit Dispersivitäten von 5 m longitudinal, 0,1 m transversal und 0,001 m transversal vertikal transportiert.

Das Xylol wird ausschließlich aerob abgebaut, wobei zur Simulation der mikrobiellen Kinetik folgende mathematischen Ansätze verwendet werden:

- Doppelte Monod-Kinetik, Monod-Terme für Xylol und Sauerstoff, Berücksichtigung der Veränderung der Mikroorganismendichte und damit der maximalen Umsatzrate.
- Doppelte Michaelis-Menten Kinetik, Monod-Terme für Xylol und Sauerstoff, aber Annahme einer konstanten Bakterienpopulation und damit einer konstanten maximalen Umsatzrate.
- Nach dem Modell RT3D benannte „RT3D“-Kinetik, erster Ordnung bezüglich des Xylols, multipliziert mit einem Monod-Term für Sauerstoff, konstante Bakterienpopulation.

- Einfache Michaelis-Menten Kinetik, nur Monod-Term für Xylol, konstante Bakterienpopulation.
- Abbau erster Ordnung bezüglich des Xylols, Xylol zerfällt wie radioaktive Substanz.
- Abbau nullter Ordnung bezüglich des Xylols.
- Annahme chemischen Gleichgewichts.

Die Parameter zur Berechnung der doppelten Monod-Kinetik wurden anhand eines Feldfalls gewählt (SCHÄFER, 2001). In den vereinfachenden Ansätzen sind andere Parameter zur Steuerung des Abbaus erforderlich, die so gewählt wurden, dass sie möglichst gut die Schadstoffverteilung wieder geben, die mit Hilfe der Monod-Kinetik nach 8 Jahren Simulationszeit berechnet wurde. Wesentlicher Bewertungsmaßstab ist dabei die Länge der Schadstofffahne für eine Konzentration von $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. **Abb. B1-46** zeigt, dass die verwendeten Ansätze bei geeigneter Wahl der Parameter recht ähnliche Schadstofffahnen generieren. Unterschiede zeigen sich bei einigen Kinetiken im Bereich der Schadstoffquelle oder am Rand der Schadstofffahne. Zur Simulation einer einzelnen Schadstoffverteilung sind die verwendeten Ansätze annähernd gleichwertig.

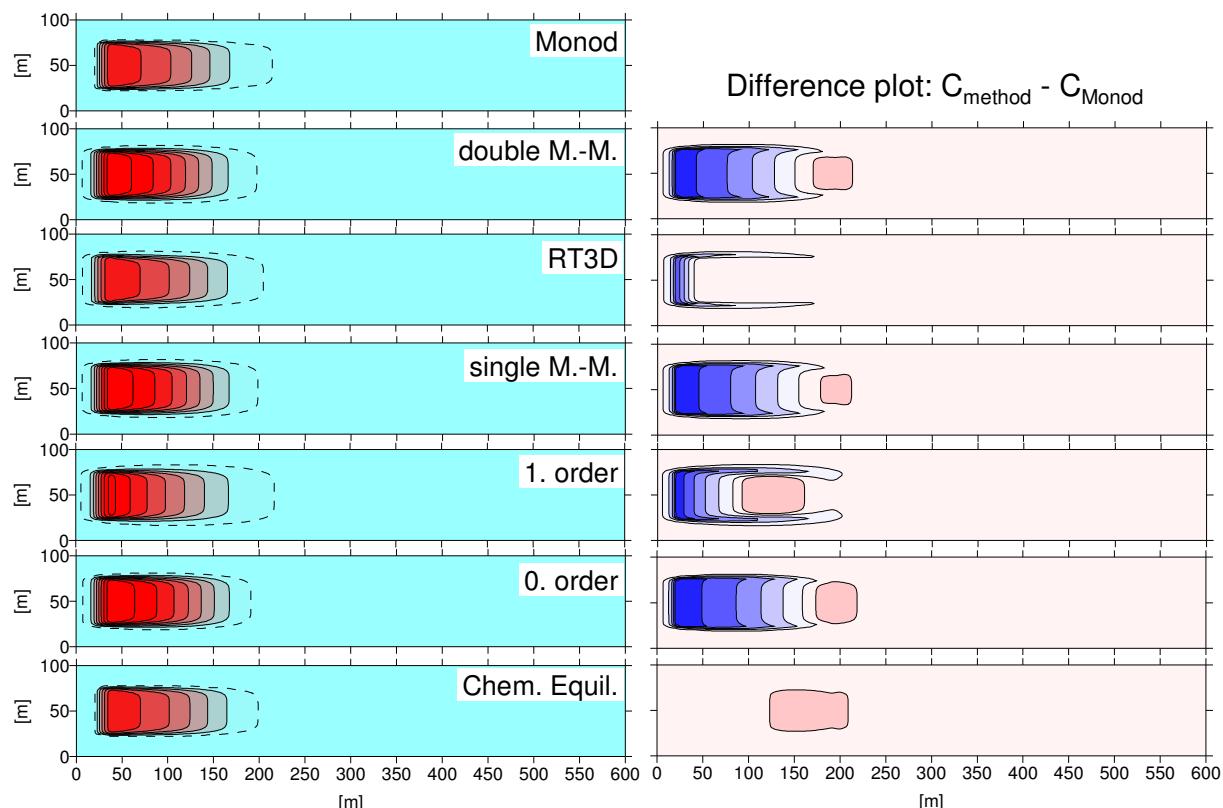


Abb. B1-46: Mit unterschiedlichen numerischen Ansätzen berechnete Konzentrationsgleichen des Xylols nach 8 Jahren Simulationszeit, sowie Differenzenplots (SCHÄFER et al., 2006)

Mit den so kalibrierten Kinetiken wird die Ausbreitung der Schadstofffahne über insgesamt 50 Jahre prognostiziert, in denen alle verwendeten numerischen Ansätze eine stationäre

Fahnenlänge erreichen. Durch den Vergleich der berechneten Konzentrationsverteilungen lässt sich die Prognosefähigkeit der unterschiedlichen kinetischen Ansätze beurteilen (**Abb. B1-47**). Für die Konzentrationsgleiche von $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ zeigen die Monod-Kinetik, die doppelte Michaelis-Menten-Kinetik, der RT3D-Ansatz und das chemische Gleichgewicht identische Fahnenlängen. Innerhalb der Schadstofffahnen sind die mit der doppelten Michaelis-Menten-Kinetik berechneten Konzentrationen jedoch höher als bei der Monod-Kinetik. Die unter Annahme chemischen Gleichgewichts berechneten Xyolkonzentrationen sind mit den über die Monod-Kinetik berechneten Konzentrationen annähernd identisch. Die anderen Ansätze unterschätzen die Schadstoffausbreitung sehr deutlich.

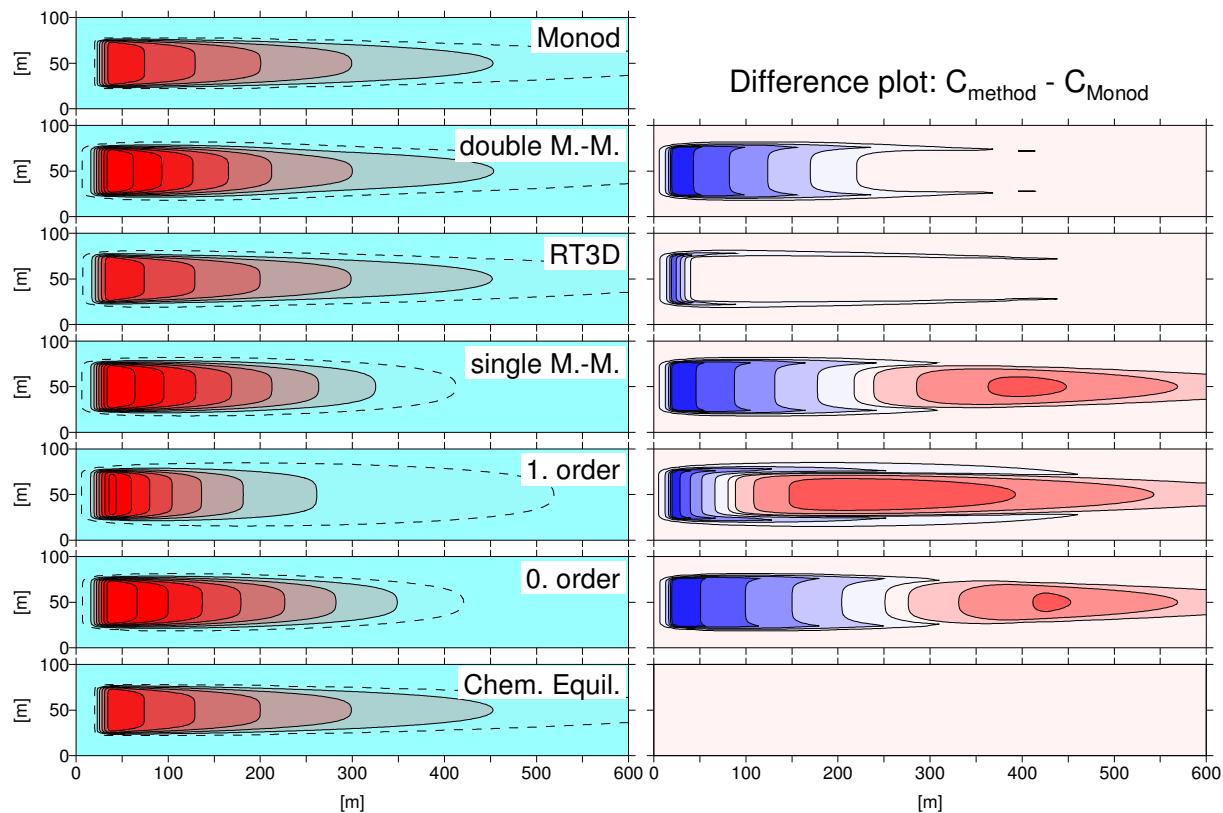


Abb. B1-47: Mit unterschiedlichen numerischen Ansätzen berechnete Konzentrationsgleichen des Xyols nach 50 Jahren Simulationszeit, sowie Differenzenplots (SCHÄFER et al., 2006)

Abb. B1-48 zeigt die zeitliche Entwicklung der mit den unterschiedlichen Ansätzen berechneten Fahnenlängen für die Konzentrationsgleichen $c = 1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Fahnenlänge ist nach 8 Jahren Simulationszeit für alle Ansätze identisch, da die erforderlichen Modellparameter entsprechend gewählt wurden. Nach diesem Zeitpunkt entwickeln sich die berechneten Fahnenlängen unterschiedlich. Die mit Abbau erster Ordnung berechnete Schadstofffahne ist bereits nach ca. 20 Jahren stationär und zeigt den in Abbildung 3 dargestellten Zustand mit einer kurzen Schadstofffahne von 220 m. Die einfache Michaelis-Menten-Kinetik und der Abbau nullter Ordnung berechnen nach ca. 30 Jahren stationäre Fahnenlängen von 284 m bzw. 308 m. Die nach der Monod-Kinetik, der doppelten Michaelis-

Merten-Kinetik, dem RT3D-Ansatz und unter chemischem Gleichgewicht berechneten Fahnen entwickeln sich im untersuchten System sehr ähnlich und erreichen erst nach ca. 40 Jahren einen stationären Zustand mit einer Länge von 412 m.

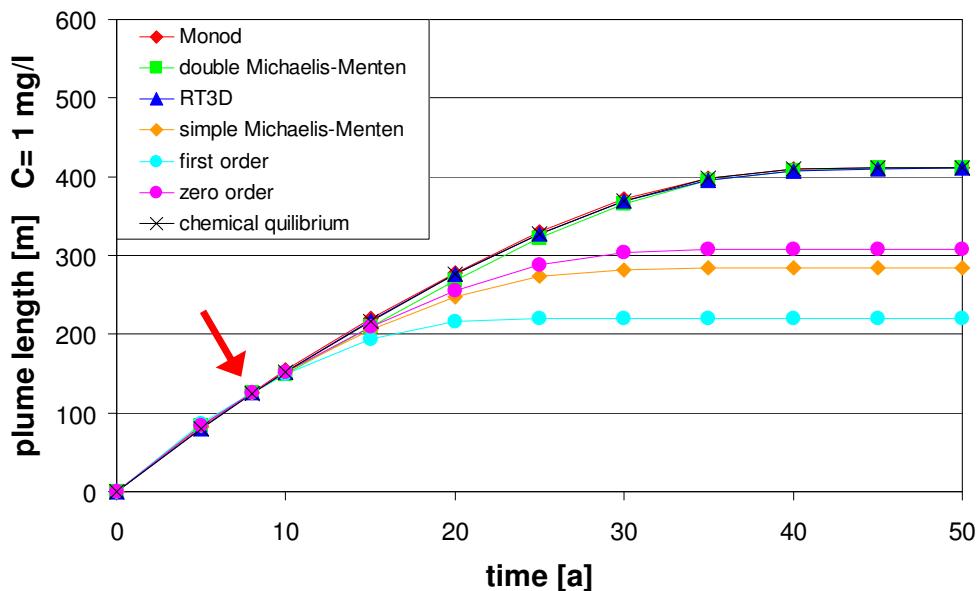


Abb. B1-48: Entwicklung der für die Konzentrationsgleichen von 1 mg l^{-1} bestimmten Fahnenlängen des Xylols über die Zeit (SCHÄFER et al., 2006)

Die verwendeten Kinetiken teilen sich in zwei Gruppen: Die doppelte Monod Kinetik, die doppelte Michaelis-Menten Kinetik, die RT3D Kinetik und die Annahme chemischen Gleichgewichts enthalten in den Gleichungen Terme sowohl für die Konzentration des Schadstoffs als auch für die Konzentration des Sauerstoffs. Diese Gleichungen stellen sicher, dass ein mikrobieller Abbau nur dann statt findet, wenn beide Reaktionspartner gleichzeitig vorliegen. Die einfache Michaelis-Menten Kinetik sowie der Abbau nullter oder erster Ordnung beziehen sich ausschließlich auf die Konzentration des Schadstoffs, der Abbau hängt nicht davon ab, ob und in welchen Konzentrationen Sauerstoff vorliegt. Beide Gruppen sind in der Lage, eine Schadstofffahne ähnlich gut wieder zu geben. Erst bei der Prognose zeigen sich die Einschränkungen, denen die vereinfachenden Kinetiken unterliegen, da sie einen Abbau berechnen, obwohl die erforderlichen Reaktionspartner (hier Sauerstoff) nicht vorhanden sind. Abbau erster, nullter Ordnung oder nach einer einfachen Michaelis-Menten Kinetik überschätzen den Abbau und unterschätzen die Fahnenlängen, was insbesondere bei Risikobewertungen zu Fehleinschätzungen führen kann. Beim Aufbau eines Modells zur Bewertung von Natural Attenuation ist daher darauf zu achten, welche Zielsetzung das Modell hat. Für Prognosen der zukünftigen Schadstoffausbreitung oder Prognosen der Veränderung der Schadstofffahne unter veränderten Fließbedingungen (hier nicht gezeigt) sind vereinfachende Kinetiken nicht geeignet.

Aus der Untersuchung lassen sich Handlungsempfehlungen sowohl für die Modellierung als auch für das Monitoring ableiten:

- Bei der Modellierung sind sowohl die Konzentrationen der Schadstoffe als auch die Konzentrationen der zum Abbau erforderlichen Oxidationsmittel bzw. Reduktionsmittel zu berücksichtigen..
- Zur Berechnung mikrobiellen Abbaus sind Ansätze zu verwenden, einen Abbau nur dann berechnen, wenn die erforderlichen Reaktionspartner tatsächlich vorhanden sind.
- Für das Monitoring bedeutet dies, dass neben den Schadstoffkonzentrationen auch die Konzentrationen der Reaktionspartner zu messen sind.
- Um einen Verbrauch der Reaktionspartner berechnen zu können, sind Messungen innerhalb und außerhalb der Schadstofffahne erforderlich.

B1.4.9 Kombination aktiver und passiver Sanierungs-Maßnahmen

Im Hinblick auf eine Kombination aktiver und passiver Sanierungs-Maßnahmen wurde die kombinierte Verwendung eines konventionellen Pump-and-Treat-Verfahrens mit einer impermeablen Dichtwand untersucht. Das Szenario ist eine Schadstoffquelle in einem homogenen Aquifer, wobei die Schadstofffahne durch eine Pump and Treat Maßnahme begrenzt werden soll, sodass nur Konzentrationen < 0.001 der Quellkonzentration in den Abstrom gelangen. In detaillierten Szenarioanalysen und Sensitivitätsstudien wurde untersucht, ob und in welcher räumlichen Konfiguration durch den zusätzlichen Einbau einer impermeablen Dichtwand im Abstrom der Quelle die Pumpraten des kombinierten Barrieref / Pump and Treat Systems (BPT) in Vergleich zu konventionellem PT verringert werden können (siehe **Abb. B1-49**).

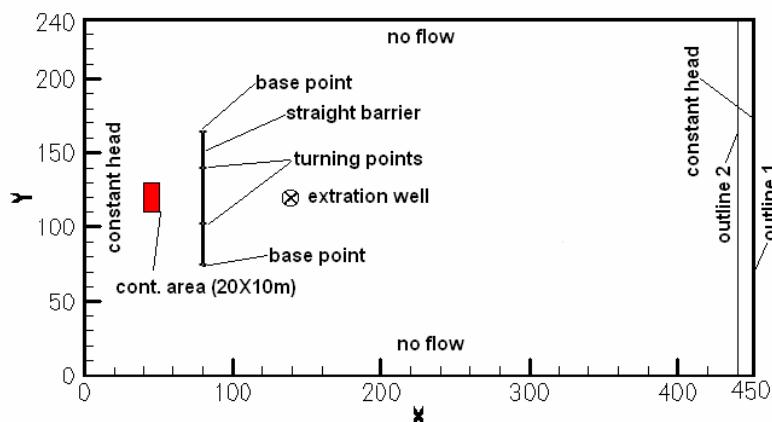


Abb. B1-49: Modellszenario zur Untersuchung des Einflusses einer hydraulischen Dichtwand auf die zur Fahnensanierung notwendige Pumprate.

Bisherige Untersuchungen dazu ergaben einen deutlichen positiven Effekt einer solchen Dichtwand, wurden jedoch anhand rein advektiver Transportmodelle durchgeführt, d.h. ohne Berücksichtigung von Diffusion und Dispersion (BAYER et al., 2004). Hierzu wurde GeoSys mit einem Matlab-Optimierungsalgorithmus gekoppelt, in dem GeoSys-Rechenläufe des untersuchten Szenarios automatisch gestartet, die Pumprate optimiert sowie verschiedene Geometrien sowohl der hydraulischen Barriere als auch deren Position relativ zu Schadstoff-

quelle und Pumpbrunnen variiert werden (**Abb. B1-50**). Untersucht wurde unter Anderem der Einfluss der lateralen Positionierung der Barriere und des Pumpbrunnens und der Länge der Barriere relativ zur Quellbreite. **Abb. B1-51** zeigt 5 unterschiedliche Varianten der lateralen Barriereposition für eine Barrierefür breite von 20 m, **Abb. B1-52** die bei optimierter Pumprate stationären Schadstofffahnen, die das Optimierungskriterium der Nichtüberschreitung einer relativen Konzentration von 0.001 am abstromigen Modellrand erfüllen.

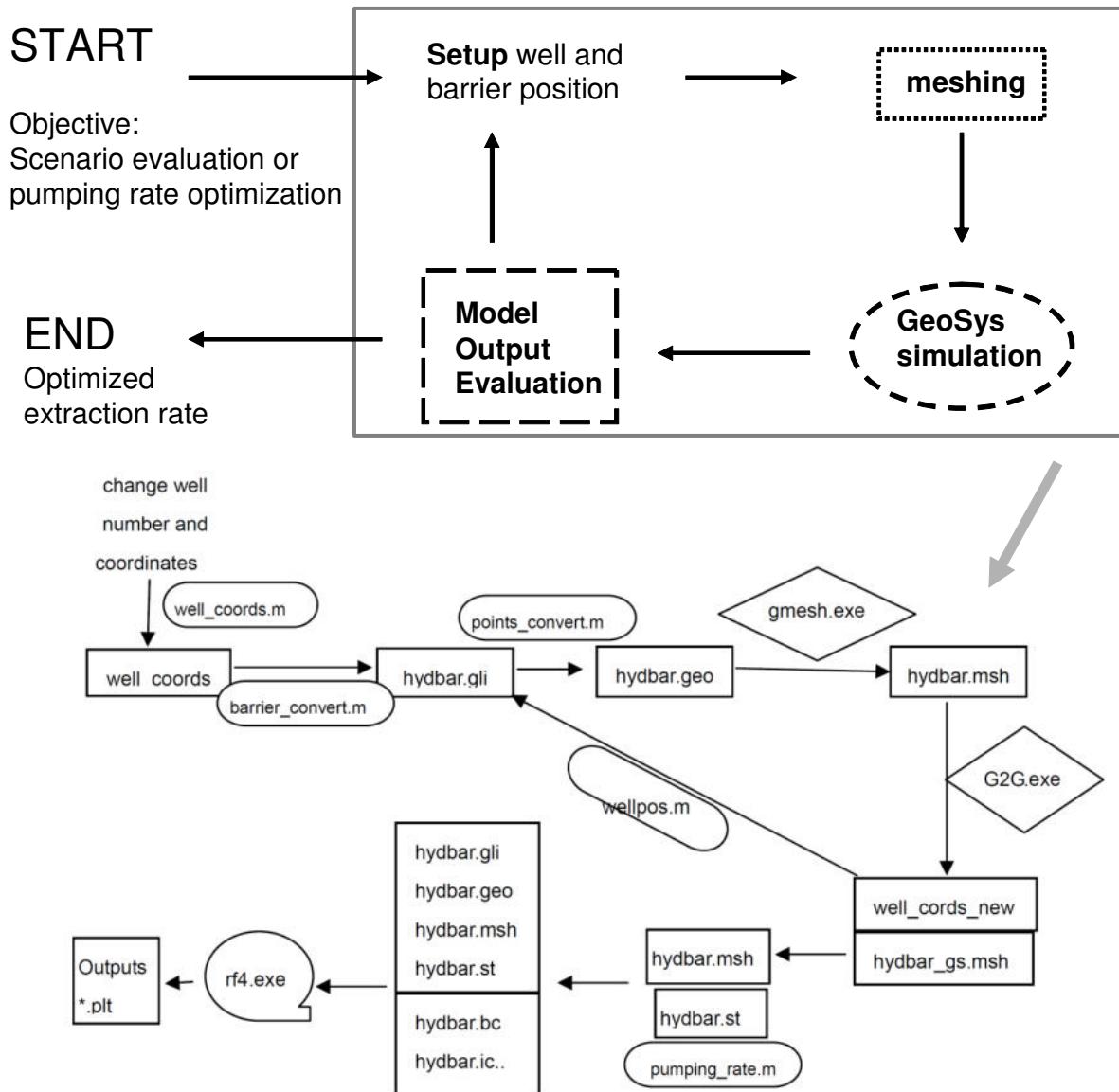


Abb. B1-50: Schematischer Ablauf der Kopplung zwischen dem Optimierungsalgorithmus und GeoSys mit den zwischengeschalteten Schritten der automatischen Szenarienvariation

Basierend auf ersten Ergebnissen orientierender Simlations-Optimierungsläufe wurden drei detaillierte Optimierungsszenarien betrachtet. In Szenario e1 wurden sowohl Barriere als auch Pumpbrunnen im Abstrom der Quelle und symmetrisch zu dieser positioniert. Während der longitudinale Abstand des Brunnens bei 120 m festgehalten wurde, wurde der Abstand

der Barriere zwischen 52 und 110 m variiert. Weiterhin wurden Barrierefreiten zwischen 10 und 100 m betrachtet. Die Ergebnisse dieses Szenarios zeigen, dass die zur Erfassung der Schadstofffahne notwendige Pumprate mit dem Abstand der Barriere zur Quelle abnimmt (siehe Abb. B1-53).

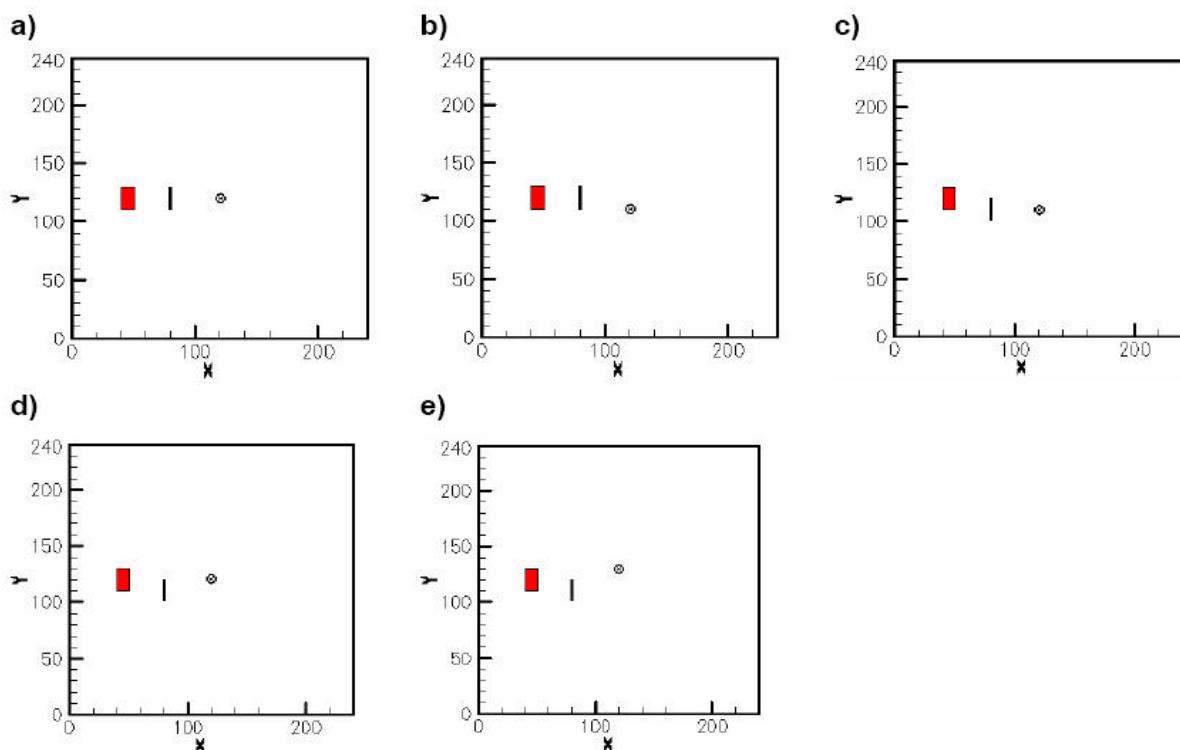


Abb. B1-51: Fünf Varianten der lateralen Positionen der hydraulischen Barriere mit einer Breite von 20 m

Weiterhin zeigen Barrierefreiten leicht über der lateralen Ausdehnung der Schadstoffquelle (hier 20 m) optimal niedrige Pumpraten. Neben den geringeren Pumpkosten bei optimaler Barrierefreite sind für geringe Barrierefreiten auch die Konstruktionskosten gegenüber breiten Barrieren reduziert. Eine gute Positionierung der Barriere und des Pumpbrunnens ist zudem gegeben, wenn sich diese in symmetrischer Konfiguration mit der Schadstoffquelle, d.h., quer zur und auf der Fahnenachse befinden.

In Szenario e2 wurde bei fester Position der Barriere im Abstand von 52 m zur Quelle der Abstand des Pumpbrunnens zur Barriere zwischen 2 und 68 m sowie die Barrierefreite zwischen 10 und 100 m variiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die optimal niedrige Pumprate mit einem dicht hinter der Barriere befindlichen Brunnen (ca. 5 m) und einer Barrierefreite in Korrespondenz mit der Quellbreite erzielt werden kann (siehe Abb. B1-54).

Für das dritte Szenario e3 wurde ein fester Abstand zwischen Barriere und Brunnen von 5 m eingehalten. Beide Installationen wurden gemeinsam in verschiedenen Abständen zur Quelle positioniert. Hier zeigte sich, dass die zur Fahnenfassung notwendige Pumprate mit Abstand zur Quelle steigt (siehe Abb. B1-55).

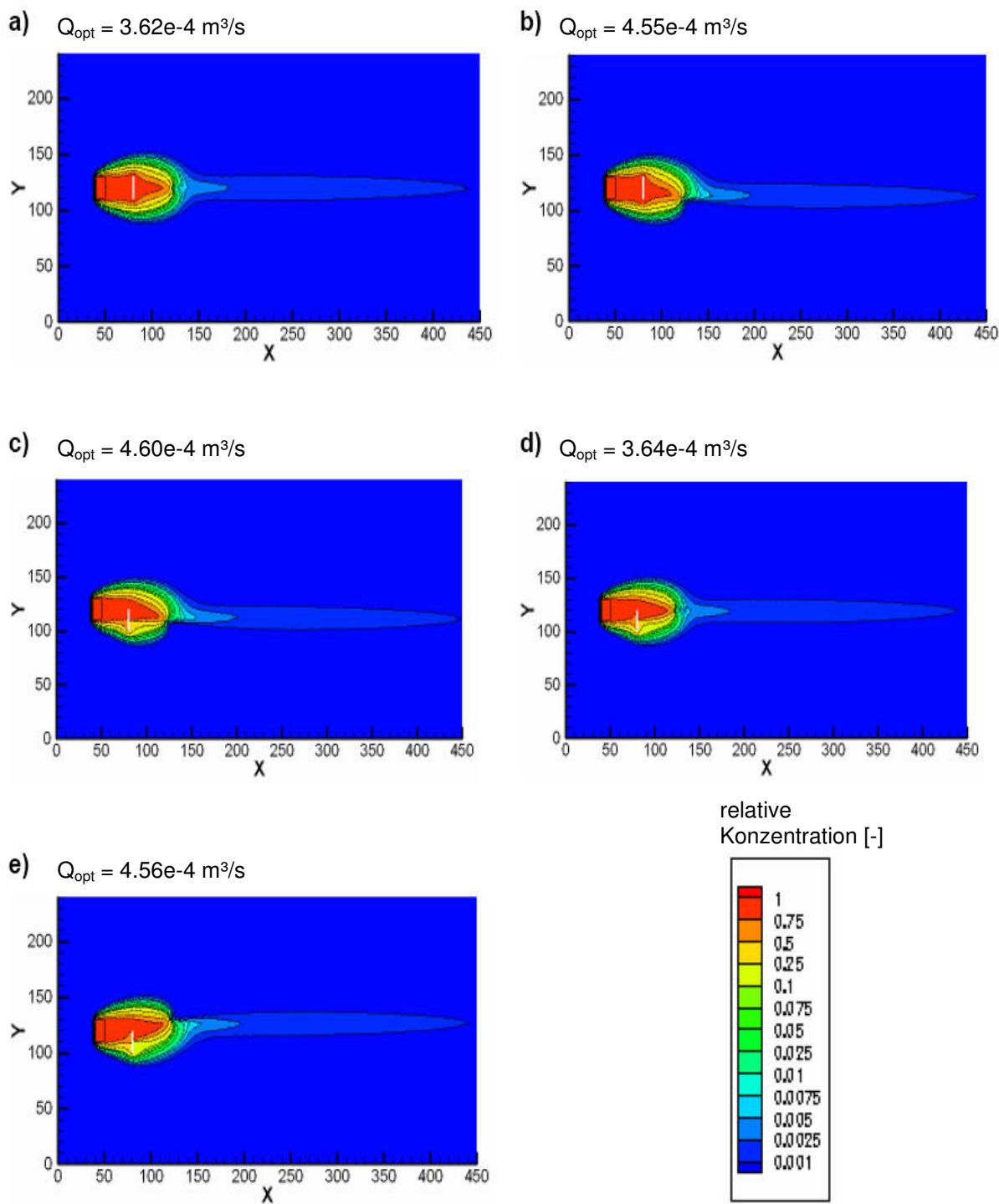


Abb. B1-52: Konzentrationsisolinien des Schadstoffs im Modellaquifer bei optimaler Pumprate Q [m^3/s] und einer hydraulischen Barriere von 20 m Breite.

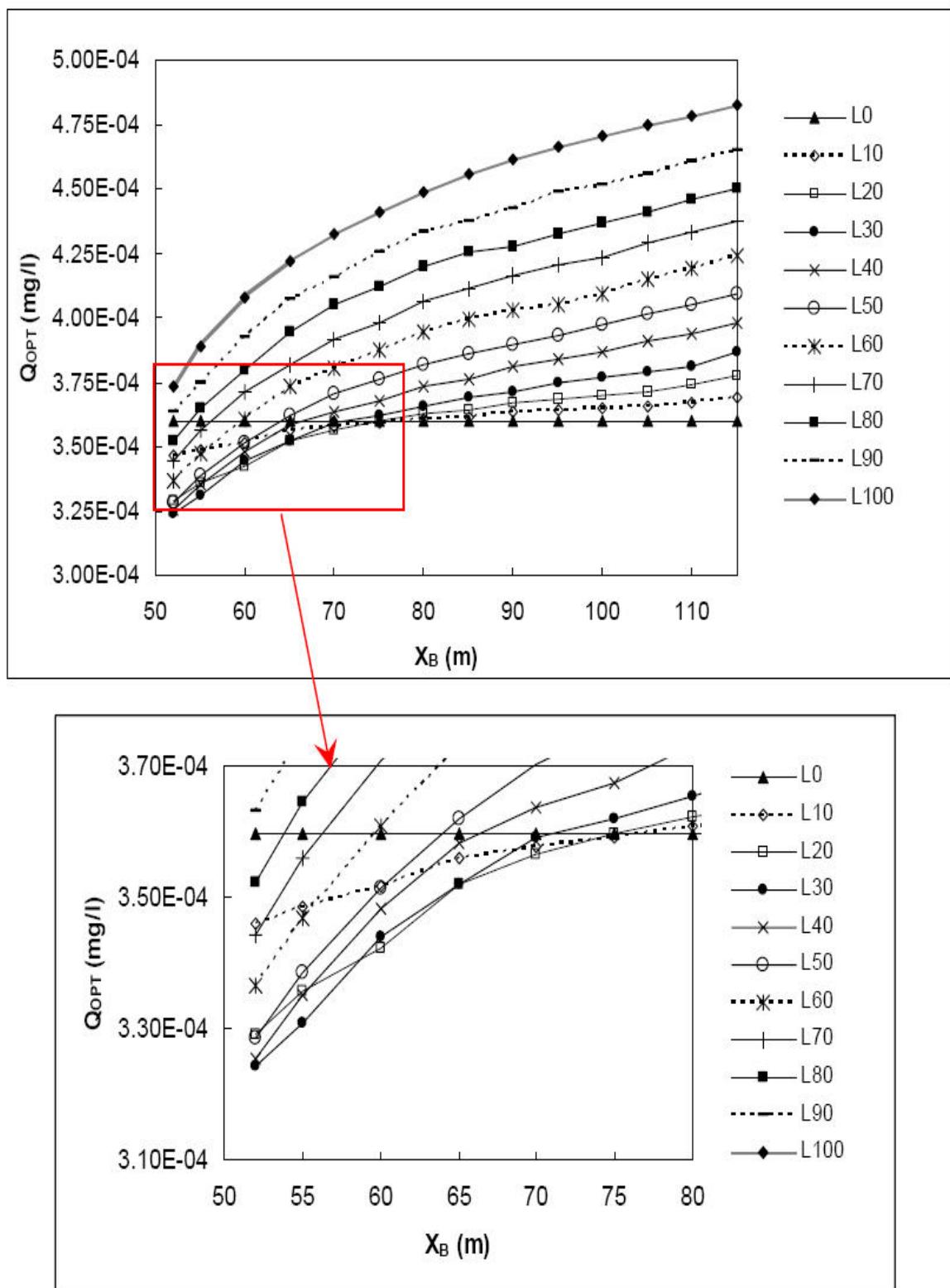


Abb. B1-53: Optimierte Pumpraten Q_{opt} [m^3/s] in Abhängigkeit der Breite der hydraulischen Barriere L [m] und des longitudinalen Abstands zur Quelle X_B [m].

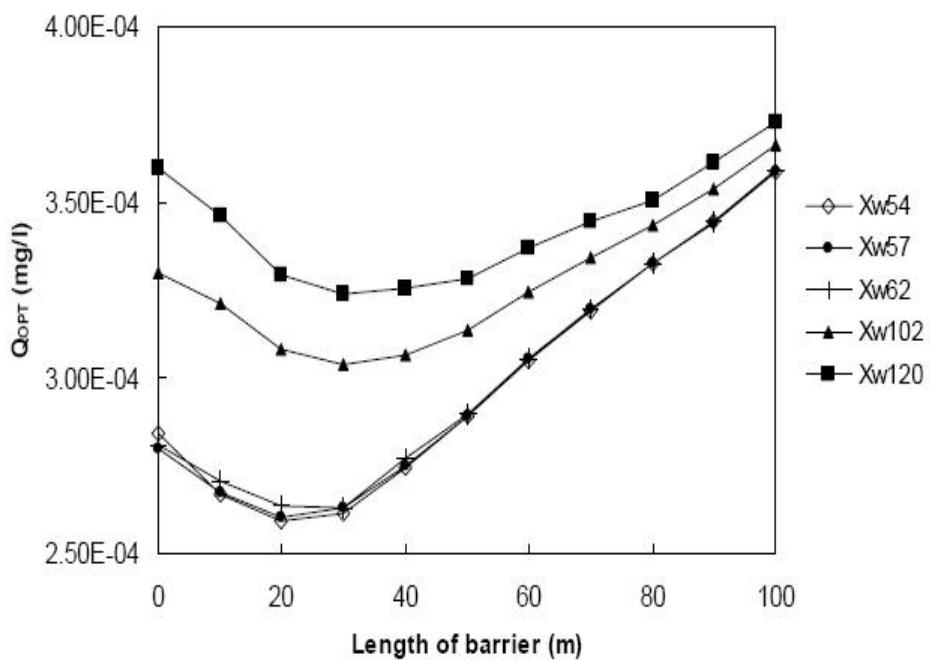


Abb. B1-54: Optimierte Pumpraten Q_{opt} [m^3/s] in Abhängigkeit der Breite der hydraulischen Barriere L [m] und des longitudinalen Abstands des Pumpbrunnens zur Barriere X_w [m].

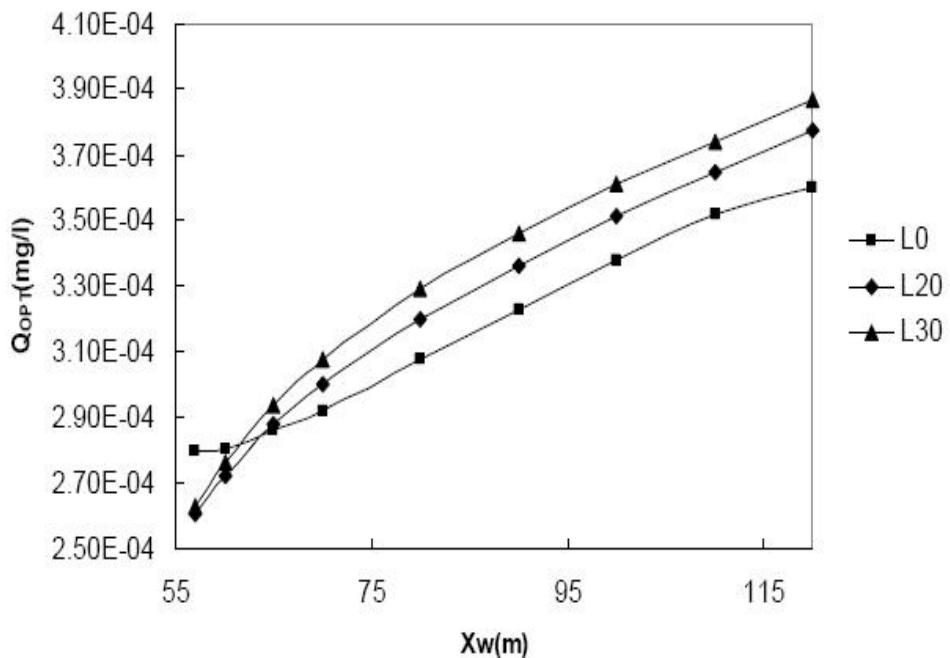


Abb. B1-55: Optimierte Pumpraten Q_{opt} [m^3/s] in Abhängigkeit der Breite der hydraulischen Barriere L [m] und des gemeinsamen longitudinalen Abstands der Barriere und des Pumpbrunnens zur Barriere X_w [m].

Zusammenfassend ergibt sich, dass durch Kombination der hydraulischen Barriere mit der PT Maßnahme eine Reduktion der zur Fahnenfassung notwendigen Pumprate um ca. 10 % gegenüber einer alleinigen Anwendung von PT möglich ist (siehe **Abb. B1-56**).

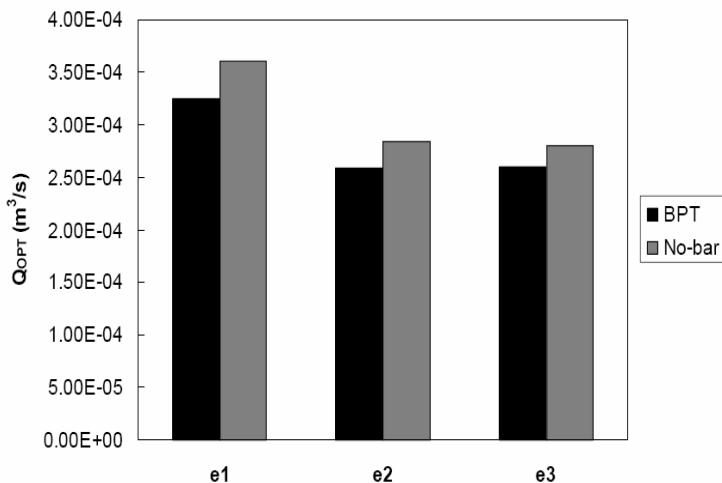


Abb. B1-56: Optimierte Pumpraten Q_{opt} [m^3/s] der drei Szenarien e1 – e3 für optimal positioniertes BPT im Vergleich zu konventionellem PT ohne hydraulische Barriere.

B1.4.10 Einfluss zeitlich variabler Strömung auf den Schadstoffabbau und dessen Quantifizierung

In Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt ZEVA (TV7.2) wurde der Virtuelle Aquifer Ansatz mit Fragestellungen der Erkundung zeitlich variabler Fahnen kombiniert. Das Modellsystem GeoSys/RockFlow wurde weiterentwickelt, um die entsprechenden hydraulischen Randbedingungen abbilden zu können. Die mit Hilfe des VA-Ansatzes im Rahmen des TV7.2 durchgeführten Arbeiten (DIETRICH et al., 2007: Abschlussbericht des Verbundprojekts ZEVA; Teilprojekt 2 im TV 7, BMBF-Förderschwerpunkt KORA) waren auf die Quantifizierung der aus der Transienz des Strömungsfeldes resultierenden Unsicherheiten bei der Erkundung von Schadstofffahnen hin ausgerichtet. Hierzu wurden am Computer generierte virtuelle Schadstofffahnen mit Hilfe des VA-Ansatzes untersucht und erkundet. Für die Quantifizierung der Erkundungsunsicherheit (Bestimmung von Massenflüssen und Abbauraten erster Ordnung) war die Betrachtung von Schadstofffahnen unter NA-Bedingungen mit einer Abbaukinetik erster Ordnung zweckmäßig.

Unter anderem durch die Ergebnisse des BMBF-Förderschwerpunkts KORA konnte gezeigt werden, dass die im Grundwasser ablaufenden mikrobiellen Schadstoffminderungsprozesse in der Regel deutlich komplexeren Reaktionsschemata und –kinetiken unterliegen, als dass sie durch eine Kinetik erster Ordnung realitätsnah abgebildet werden können. In der Praxis hat sich in jüngerer Vergangenheit insbesondere die sogenannte multiple Monod-Kinetik als zur Beschreibung komplexer mikrobieller NA-Prozesse im Grundwasser geeignet gezeigt (DAHMKE & SCHÄFER, 2006: Zwischenbericht des Verbundprojekts Virtueller Aquifer (VA), Teilprojekt 1b im TV7, BMBF-Förderschwerpunkt KORA). Die multiple Monod-Kinetik

beschreibt das Wachstum einer mikrobiellen Population unter Verbrauch von und Limitierung durch Elektronen-Akzeptoren und –Donatoren:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \mu_{\max} X \prod_i \frac{C_i}{M_{C_i} + C_i} \times \prod_j \frac{I_{C_j}}{I_{C_j} + C_j} - \xi(X) \quad \text{GI. B1-27}$$

μ_{\max} [s^{-1}] ist dabei die maximale Wachstumsrate der mikrobiellen Population X [$kg m^{-3}$], C_i [$kg m^{-3}$] ist die i . Substratkonzentration (z.B. BTEX wie Xylol, oder andere Elektronen-akzeptoren), M_{C_i} [$kg m^{-3}$] ist die korrespondierende Monod-Konzentration [$kg m^{-3}$], C_j [$kg m^{-3}$] ist die Konzentration der j . Substanz, die das mikrobielle Wachstum inhibiert, I_{C_j} ist die korrespondierende Inhibitions-Konzentration [$kg m^{-3}$] und $\xi(X)$ ist ein Sterbeterm erster Ordnung. Der Verbrauch des Substrats C_k [$kg m^{-3}$] ist durch

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\frac{1}{Y} S_k \left[\frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{growth}} \quad \text{GI. B1-28}$$

an das Wachstum von X gekoppelt, wobei Y [$mol_{\text{Zellen}} mol_{\text{Substrat}}^{-1}$] den Ertragskoeffizienten und S_k [-] den stoechiometrischen Koeffizienten für das Substrat C_k repräsentieren. Zum Abbau im Grundwasser gelöster Schadstoffe wie z.B. Xylol ist entsprechend der Monod-Gleichung somit die gleichzeitige Präsenz von Elektronendonator (Schadstoff) und im Grundwasser gelösten Elektronenakzeptoren (z.B. O_2 , Nitrat, Sulfat, ...) notwendig. Insbesondere für bereits seit längeren Zeiträumen existierende und sich nicht mehr ausdehnende (sogenannte stationäre) Schadstofffahnen ist diese Voraussetzung in erster Linie am Fahnenrand gegeben, wo durch transversale Dispersion ein Einmischen von Elektronenakzeptoren aus dem umgebenden Grundwasser in die Schadstofffahne erfolgt. Die Wachstumsrate der mikrobiellen Population und somit auch die Schadstoff-abbaurate ist dementsprechend von der Einmischungsrate der Elektronenakzeptoren in die Schadstofffahne abhängig. Transiente Strömungsverhältnisse, d.h. sich zeitlich verändernde Fließrichtungen des Grundwassers, können zu einer verstärkten transversalen Dispersion führen und somit den mischungslimitierten Abbau von Schadstoffen im Grundwasser unterstützen. Da transiente Strömungsverhältnisse an vielen Standorten eher die Regel als eine Ausnahme darstellen, ist der Aspekt der verstärkten transversalen Vermischung von erheblicher Bedeutung für die Beurteilung des NA-Potenzials kontaminierten Grundwasserleiter. Aus diesem Grunde wurde dieser Aspekt im vergangenen Projektjahr aufbauend auf den Arbeiten Dietrich et al. im TV7.2 mit Hilfe der VA-Methodik untersucht (BEYER et al., 2008). Betrachtet wurde dabei zunächst ein zweidimensionaler, horizontaler, homogener Modellaquifer der Ausdehnung 184 * 64 m mit sich periodisch ändernder Grundwasserfließrichtung, die symmetrisch um die mittlere Fließrichtung mit einem Winkel von $\alpha/2$ schwankt, d.h. insgesamt einen Schwankungswinkel von α aufweist.

Als Beispiel eines Modellergebnisses ist in **Abb. B1-57** die sich bei homogenen hydraulischen Durchlässigkeiten ergebende transiente Fahne mit dem typischen wellenförmigen Verlauf bei einer Periode von 0.5 a und einem Winkel α von 25° dargestellt.

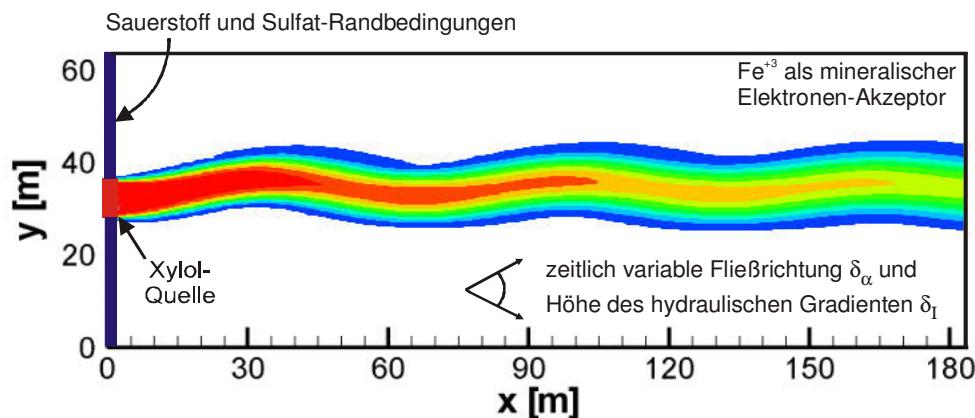
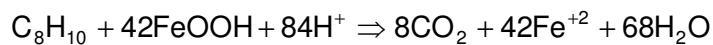
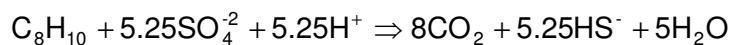
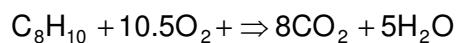


Abb. B1-57: Beispiel einer homogenen transienten Fahne mit dem typischen wellenförmigen Verlauf zur Untersuchung instationärer Fahnen unter Mischungslimitierten NA-Bedingungen

Numerische Simulationen wurden für stationäre Referenzmodelle sowie für transiente Szenarien mit zeitlich variabler Fließrichtung (Szenario 1) und zeitlich variablem hydraulischen Gradienten (Szenario 2) durchgeführt. Die hydraulische Leitfähigkeit K wurde auf $2.25 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, der hydraulische Gradient l auf einen Mittelwert von $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ [-]}$ festgelegt. Für die transienten Szenarien wurden sinusoidale Schwankungen der Druckrandbedingungen mit einer zeitlichen Periode von 0.5 a an den vier Eckknoten des numerischen Modells angesetzt, um Schwankungen der Fließrichtung α ($\delta_\alpha = \pm 12.5^\circ, \pm 22.5^\circ$) oder der Höhe von l ($\delta_l = \pm 25\%, \pm 50\%$) zu erzeugen. Entlang der offenen Modellränder wurden die Drücke der Eckknoten zu jedem Zeitschritt linear interpoliert. Entlang des oberstromigen Modellrandes zwischen $y = 28 \text{ m}$ und 36 m wurden als Schadstoffquelle konstante Konzentrationsrandbedingungen für Xylol und einen konservativen Tracer mit $C_0 = 0.174 \text{ mmol L}^{-1}$ für beide Substanzen verwendet. Zwei reaktive Szenarien wurden betrachtet. In Szenario (A) ist erfolgt der Xylol-Abbau in Abhängigkeit einer aeroben und einer anaeroben Mikroorganismenpopulation, wobei der zum Abbau genutzte Elektronenakzeptor im Falle der aeroben Population im Grundwasser gelöster Sauerstoff und im Falle der anaeroben Population Sulfat ist. In Szenario (B) erfolgt der anaerobe Abbau anstelle von Sulfat unter Verwendung von mineralisch als Goethit vorliegendem, immobilem Fe^{+3} . Die Reaktionsgleichungen der Abbaureaktionen sind gegeben durch:



Während das Wachstum der aeroben Population nur durch die Verfügbarkeit von O_2 und Xylol selbst limitiert ist, wird das Wachstum der Sulfat- und Eisenredizierer durch die Anwesenheit von gelöstem O_2 inhibitiert. Darüber hinaus wird die langsame Verfügbarkeit

des Goethits für Mikroorganismen durch ein lineares Ratengesetz beschrieben, welches Fe(III) von kristalliner zu bioverfügbarer Form transformiert

$$\frac{\partial \text{Fe(III)}_{\text{bio}}}{\partial t} = v(\text{Fe(III)}_{\text{kris}} - \text{Fe(III)}_{\text{bio}}) \quad \text{GI. B1-29}$$

v [s⁻¹] ist dabei ein Transfer-Ratenkoeffizient erster Ordnung. Für kristallines und bioverfügbares Fe(III) beträgt die initiale Konzentration 0.2 mol L⁻¹ bzw. 0.02 mol L⁻¹ Aquifer-Volumen. Sauerstoff und Sulfat sind im Grundwasser des Aquifers sowie in dem am oberstromigen einströmenden Grundwasser in Konzentrationen von 0.313 mmol L⁻¹ und 0.174 mmol L⁻¹ enthalten (**Abb. B1-57**). Die initialen Konzentrationen der Mikroorganismen-Populationen (aerobe, Sulfat und Eisenreduzierer) wurden auf 1.0*10⁻⁶ mol L⁻¹ (Mol mikrobieller Kohlenstoff, OC) festgesetzt. Die mikrobiellen Kinetiken steuernden Parameter wurden von SCHÄFER (2001) für einen Feldstandort in Süddeutschland bestimmt und sind in **Tab. B1-4** aufgeführt.

Tab. B1-4: Kinetische Wachstums-Parameter für aerobe Mikroorganismen, Sulfat- und Eisenreduzierer nach SCHÄFER (2001)

Parameter	Einheit	aerobe Mikroorg.	Sulfat-Reduzierer	Eisen-Reduzierer
μ_{\max}	Tag ⁻¹	0.10	0.10	0.10
ξ	Tag ⁻¹	0.01	0.01	0.01
$M_{C_{\text{Xylol}}}$	mol L ⁻¹	2.07*10 ⁻⁵	2.07*10 ⁻⁴	5.18*10 ⁻⁵
$M_{C_{\text{Elektr.-Akzeptor}}}$	mol L ⁻¹	6.25*10 ⁻⁶	7.29*10 ⁻⁴	6.74*10 ⁻⁶
Y	mol _{mikrob. OC} mol _{Xylol} ⁻¹	0.80	0.16	0.24
S	mol _{Elektr.-Akzeptor} mol _{Xylol} ⁻¹	10.50	5.25	42.00
$I_{C_{\text{Sauerstoff}}}$	mol L ⁻¹	-	1.56*10 ⁻⁶	1.56*10 ⁻⁶
v	Tag ⁻¹			1.00*10 ⁻⁷

Um den Einfluss der transienten Strömungsverhältnisse auf das NA-Potenzial quantifizieren zu können, wurden die Gesamtmassen des Tracers, des Xylols und der Biomassen im Aquifer am Ende der Simulation (nach 6.2 a) durch räumliche Integration bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tab. B1-5** zusammengefasst. Der mikrobiologische Abbau des Xylols unter Verbrauch von Sauerstoff und Sulfat als Elektronenakzeptoren wird stark von den aeroben Mikroorganismen dominiert. Unter stationären Strömungsverhältnissen (Referenzfall) nach 6.2 a Simulation ist die gesamte im Aquifer vorhandene Biomasse der aeroben Mikroorganismen im Verhältnis zur initialen Biomasse um mehr als 21 % erhöht. Für Szenario 1A mit zeitlich variabler Fließrichtung des Grundwassers ist der Anstieg der Biomasse mit + 22.5 % für $\delta_\alpha = \pm 12.5^\circ$ und + 48 % für $\delta_\alpha = \pm 22.5^\circ$ verstärkt. Die Sulfat-reduzierer sind dagegen nicht in der Lage, ihr initiale Biomasse durch den Konsum von Xylol zu erhalten bzw. zu vergrößern. Die Anfangs- und Randbedingungskonzentrationen des Xylols und des Sulfats sind deutlich geringer als die Monod-Konzentrationen M_C für die Sulfatreduzierer, was zu sehr langsamem Wachstumsraten führt, die zusätzlich durch die Anwesenheit des Sauerstoffs inhibiert werden. Trotz der offensichtlichen Stimulation der Biomasse der aeroben Mikroorganismen durch die transienten Strömungsverhältnisse ist der

Xylolabbau nur leicht verstärkt. Die im Aquifer nach einer Simulationszeit von 6.2 a verbleibenden Massen betragen – relativ zum konservativen Tracer - 82.4 % für das stationäre Referenzszenario, 81.9 % für $\delta_\alpha = \pm 12.5^\circ$ und 79.2 % für $\delta_\alpha = \pm 22.5^\circ$. Für Szenario 2A mit zeitlich variabler Höhe des hydraulischen Gradienten δ_l wurde im Vergleich zum stationären Referenzfall keine Verstärkung des Xylolabbaus und des Biomassenwachstums beobachtet.

In Szenario 1B mit Sauerstoff und Eisen als Elektronenakzeptoren ist der Bioabbau im Vergleich zu Szenario 1A leicht verstärkt. Der Grund hierfür ist, dass das Wachstum der Eisenreduzierer nicht auf die Mischungszone am Fahnenrand limitiert ist, sondern auch im Inneren der sauerstofffreien Fahne stattfindet, da Fe(III) Minerale im gesamten Aquifer in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Der Transfer von Fe(III)_{kris} zu Fe(III)_{bio} ist jedoch kinetisch limitiert. Der Austauschparameter v spielt deshalb eine entscheidende Rolle für die Effectivität des Xylolabbaus auf Grundlage der Eisenreduktion.. Mit dem hier gewählten Wert von $v = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ d}^{-1}$ ist die Wiederauffüllung des Pools an Fe(III)_{bio} auch in Bereichen des Aquifers mit nur periodischer Durchströmung der im Raum meandrierenden Xylolfahne relativ langsam. Aus diesem Grunde ist der Beitrag der Eisenreduzierer zum Xylolabbau selbst unter transienten Strömungsverhältnissen im Vergleich zu den aeroben Mikroorganismen relativ gering. Wie bei Szenario 2A zeigt sich auch bei Szenario 2B kein Unterschied zum Referenzfall.

Tab. B1-5: Gesamt-Xylol- und Mikroorganismenmassen im Aquifer nach 6.2 a Simulation für den Referenzfall unter stationärer Strömung, zeitlich variierender Strömungsrichtung δ_α und Höhe des hydraulischen Gradienten δ_l

	Referenz: Stationäre Strömung	Szenario 1 $\delta_\alpha =$ $\pm 12.5^\circ$	Szenario 1 $\delta_\alpha =$ $\pm 22.5^\circ$	Szenario 2 $\delta_l =$ $\pm 25\%$	Szenario 2 $\delta_l =$ $\pm 50\%$
Tracer [mol]	68.034	68.034	68.034	68.034	68.034
Szenario A: Sauerstoff- und Sulfatreduktion					
Xylol [mol]	56.083	55.691	53.911	56.087	56.131
verbleib. Massenanteil [-]	0.824	0.819	0.792	0.824	0.825
aerobe Mikroorg. [mol OC]	0.144	0.153	0.175	0.143	0.140
Sulfatreduzierer [mol OC]	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Szenario B: Sauerstoff- und Eisenreduktion					
Xylol [mol]	54.236	53.796	51.752	54.282	54.364
verbleib. Massenanteil [-]	0.797	0.791	0.761	0.798	0.799
aerobe Mikroorg. [mol OC]	0.142	0.151	0.173	0.141	0.138
Eisenreduzierer [mol OC]	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011

Für homogene Aquifere zeigt sich insgesamt ein nur relativ geringer Einfluss transienter Strömungsbedingungen auf den mischungslimitierten mikrobiellen Abbau von Schadstoffen. Natürliche Aquifere weisen in der Regel jedoch heterogene Verteilungen ihrer hydraulischen und geochemischen Eigenschaften auf. Um den Einfluss transienter Verhältnisse in heterogenen Aquiferen zu untersuchen, wurden im vergangenen Projektjahr erste orientierende

Szenarienanalysen für heterogene synthetische Aquifere durchgeführt. Betrachtet wurde dabei zunächst die Szenarienkombination 1B, d.h. es wurden Schadstofffahnen in einem durch periodische Schwankungen der Grundwasserfließrichtung gekennzeichneten Strömungsfeld simuliert, die einem mikrobiellen Abbau durch aerobe und eisenreduzierende Mikroorganismenpopulationen unterliegen. Aufgrund einer unter physikalisch heterogenen Bedingungen möglichen stärkeren Auslenkung der Schadstofffahne wurde die Aquiferbreite auf 100 m vergrößert. Betrachtet wurde zunächst ein Satz von 10 Realisationen eines räumlich korrelierten Zufallsfeldes der hydraulischen Leitfähigkeit K [$m s^{-1}$] mit einem Erwartungswert von $E[Y = \ln(K)] = -6.1$, was einer effektiven Leitfähigkeit K_{ef} von $2.25 \cdot 10^{-3} m s^{-1}$ entspricht (geometrisches Mittel). Zur Beschreibung der räumlichen Korrelationsstruktur wird eine isotrope exponentielle Kovarianzfunktion mit einer Integralskala l_Y von 2.67 m und einer $\ln(K)$ -Varianz σ^2_Y von 1.0 verwendet. **Abb. B1-58** zeigt ein Beispiel einer der betrachteten Realisationen von Leitfähigkeitsverteilungen, **Abb. B1-59** und **Abb. B1-60** zeigen die simulierten Verteilungen des Xylols und der aeroben Mikroorganismen am Ende der Simulation nach 13.2 a.

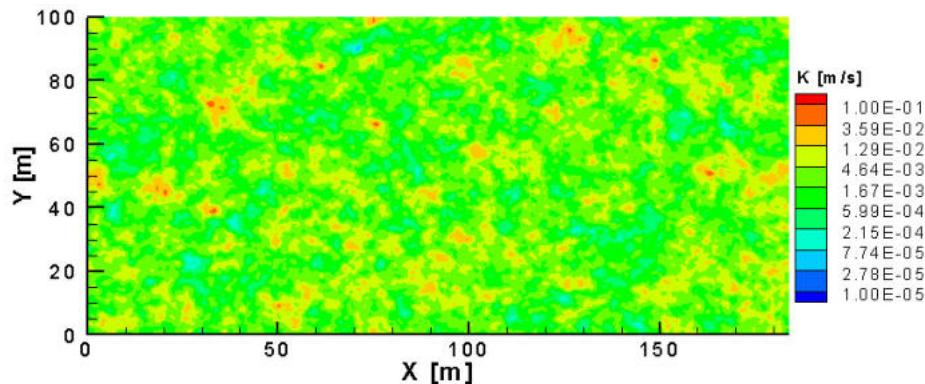


Abb. B1-58: Räumlich korrelierte Zufallsverteilung der hydraulischen Leitfähigkeit

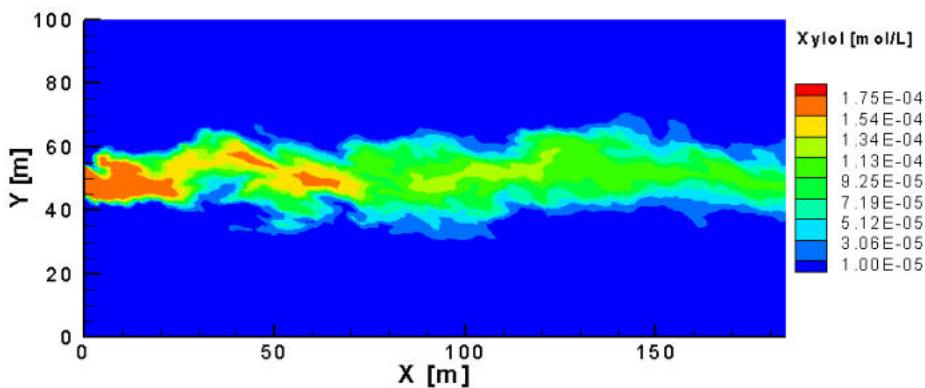


Abb. B1-59: Heterogene Xylolefahne nach 13.2 a Simulation [$m s^{-1}$]

Aufgrund der heterogenen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit ist die Fahne wesentlich unregelmäßiger, als unter homogenen Bedingungen. Dies spiegelt sich auch in der Verteilung

der Mikroorganismen wieder, die in einem Bereich mit einer Breite von bis zu 5 m quer zur mittleren Fließrichtung verteilt sind. **Tab. B1-6** führt die durch räumliche Integration der Xyolkonzentrationen bestimmten Gesamt-Xyolmassen im Aquifer am Ende der Simulation nach 13.2 a auf.

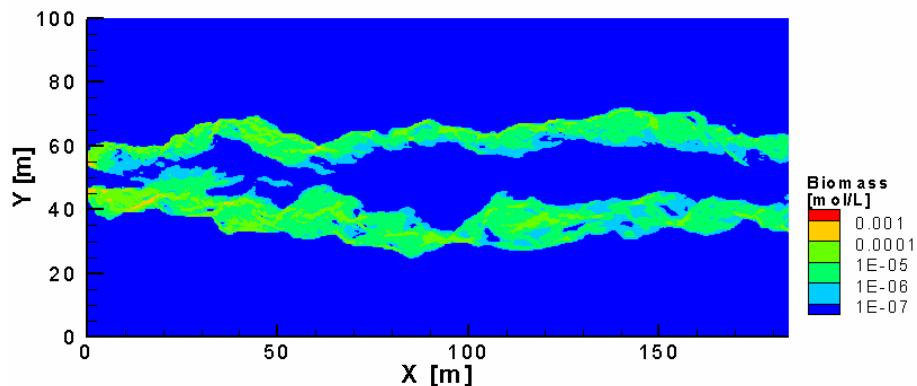


Abb. B1-60: Verteilung der aeroben Mikroorganismen nach 13.2 a Simulation

Tab. B1-6: Gesamt-Xyolmassen im Aquifer nach 13.2 a Simulation für zeitlich variierende Strömungsrichtungen δ_α unter homogenen und heterogenen Bedingungen (Mittelwerte aus 10 Realisationen)

δ_α	homogen	heterogen	
		Mittelwert	Standardabw.
0.0	0.797	0.716	± 0.110
22.5	0.791	0.686	± 0.115
45.0	0.761	0.608	± 0.132

Die Ergebnisse für stationäre Strömungsbedingungen zeigen zunächst, dass der Bioabbau bei heterogenen Aquifern im Vergleich zu homogenen Verhältnissen generell erhöht ist. Darüber hinaus ist jedoch auch die Zunahme des Bioabbaus durch transiente Strömung mit sich periodisch ändernden Fließrichtungen für heterogene Aquifer deutlich verstärkt. Im Vergleich zu der Zunahme des Abbaus bei $\delta_\alpha = 45^\circ$ gegenüber stationären Verhältnissen von lediglich ca. 3% im homogenen Aquifer wurde für heterogene Bedingungen im Mittel von 10 Realisationen eine Zunahme durch Transienz von ca. 11 % beobachtet.

B1.4.11 Simulation der NAPL-Lösung

BROHOLM et al. (2005) beschreiben die Emission einer NAPL-Phase, die aus einer definierten Mischung von Chloroform (TCM), Trichlorethen (TCE) und Perchlorethen (PCE) besteht. **Abb. B1-61** zeigt die Konzentrationen in Lösung, die sich nach ihrer analytischen Lösung über die Zeit einstellen sollten, wobei die Zeitachse in Form ausgetauschter NAPL-Porenvolumen ausgedrückt ist. Parameter und Details der Berechnung sind (BROHOLM et al., 2005) zu entnehmen.

Zum Vergleich wurde im Modell GeoSys eine 1m lange Säule simuliert, die mit einer Abstandsgeschwindigkeit von 1m/d durchströmt wird. Die vorderen 10cm der Säule enthalten eine Mischung von TCM, TCE und PCE entsprechend der Vorgaben in (BROHOLM et al., 2005). Die maximalen Löslichkeiten wurden der Publikation entnommen. Die Lösungsgeschwindigkeit der NAPL ist im Modell so gewählt, dass sich die maximalen Löslichkeiten der Einzelsubstanzen entsprechend des Raoult'schen Gesetzes einstellen. **Abb. B1-62** zeigt die Konzentrationen der Einzelsubstanzen, die sich im Ablauf der Säule einstellen, sowie die Summe aller chlorierten Kohlenwasserstoffe.

Zwischen Modellergebnis und analytischer Lösung sind nur minimale Unterschiede erkennbar, da die nulldimensionale Geometrie der analytischen Lösung durch eine eindimensionale Säule nachgebildet wurde. Für eine homogene und voll vermischt Schadstoffquelle, die gleichförmig durchströmt wird, gibt das Modell die Konzentrationen, die sich nach der idealen Lösungstheorie ergeben müssten, gut wieder. Die Simulation demonstriert, dass die Gesamt-CKW-Emission zu Beginn besonders hoch ist, da das gut lösliche TCM zusammen mit dem moderat löslichen TCE gelöst wird. Mit Abreicherung dieser Substanzen nimmt auch die Emission des geringer löslichen PCE zu und verursacht eine langfristige Schadstoffquelle.

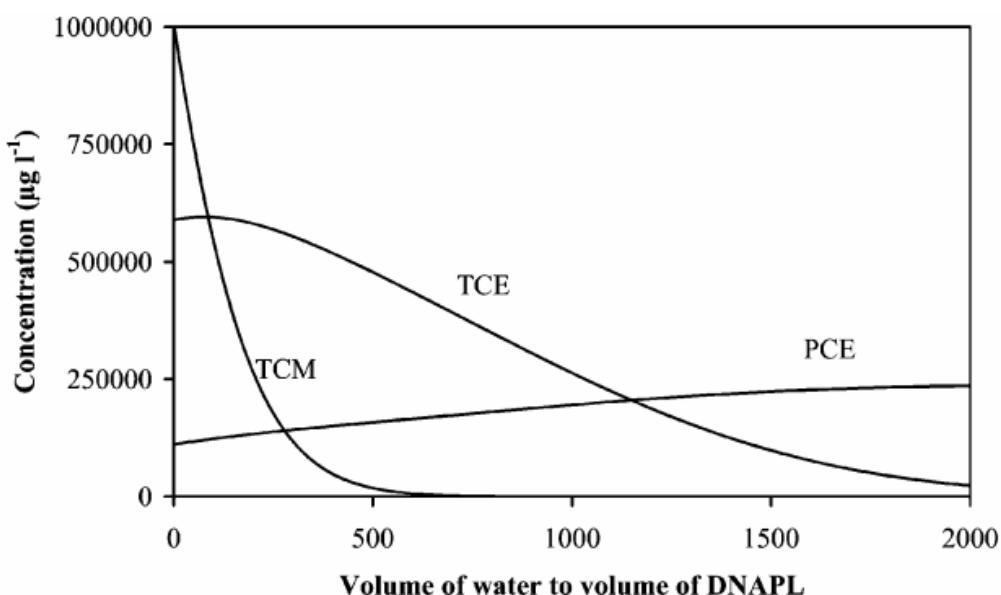


Abb. B1-61: Theoretische Schadstoffemission einer NAPL Mischung, bestehend aus 10 % (Vol.) TCM, 40% TCE und 50% PCE (BROHOLM et al., 2005)

Die Schadstofflösung aus der NAPL-Phase wurde für verschiedene Szenarien simuliert. Ein Beispiel demonstriert das Emissionsverhalten einer komplexer aufgebauten initialen Schadstoffverteilung.

Das simulierte Beispiel stellt stark vereinfacht und nur in 2 Dimensionen den Eintritt einer DNAPL-Mischphase, bestehend aus 50% (Vol.) PCE und 50% TCE, in den Untergrund dar. Entsprechend der Skizze in **Abb. B1-63** ist zu erwarten, dass sich die DNAPL zunächst im Kapillarsaum auf dem Wasserspiegel ausbreiten, dann nach unten absinken und im

gewählten Szenario auf eine geringer durchlässige Linse treffen. Auf der Linse bildet sich ein pool, bis die DNAPL an den Rändern der Linse in tiefere Aquiferbereiche absinken und auf der Aquiferbasis einen weiteren pool bilden.

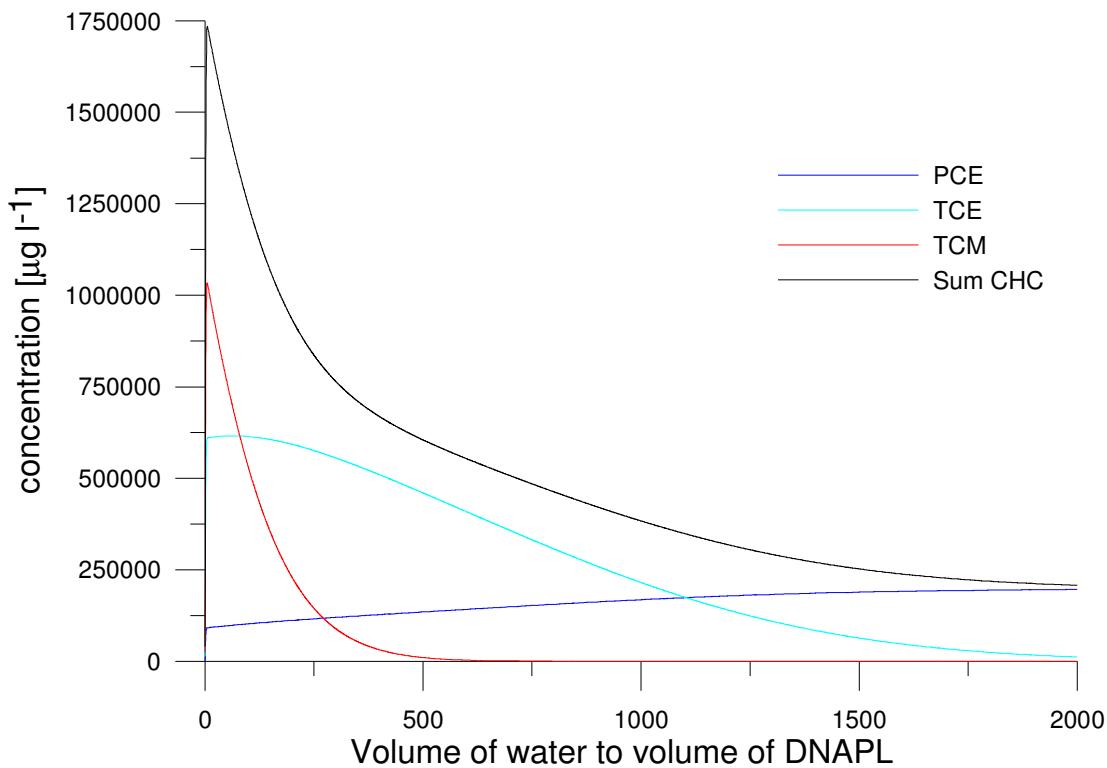


Abb. B1-62: Mit GeoSys simulierte CKW-Konzentrationen im Abstrom einer NAPL Mischung, bestehend aus 10 % (Volumen) TCM, 40% TCE und 50% PCE

Im Szenario wird angenommen, dass die DNAPL auf ihrem vertikalen Weg durch den Aquifer eine immobile residuale Sättigung von 10% zurück lassen. Die so gebildeten blobs haben mit 0.6 mm einen etwas größeren Durchmesser als die mittlere Sedimentkörnung (0.4 mm) und eine relativ große Oberfläche von $250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}_{\text{REV}}$. Mit dieser Anfangs-Oberfläche, dem Anfangs-Volumen und der Annahme dass die blobs kugelförmig sind, lässt sich die Abnahme der NAPL-Wasser-Kontaktfläche bei Schadstofflösung berechnen. In den pools wird eine NAPL-Sättigung von 90% angenommen. Die NAPL-Wasser-Kontaktfläche beschränkt sich auf 2x effektive Porosität ($0.5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}_{\text{REV}}$), bleibt aber konstant, so lange der pool existiert.

Der Massentransferkoeffizient, der ebenfalls die Lösungsgeschwindigkeit bestimmt, wird über die Sherwood-Zahl nach BRADFORD & ABRIOLA (2001) abgeschätzt. Mit konstanter Abstandsgeschwindigkeit und konstanter Porengeometrie verändert sich dieser Parameter weder räumlich noch über die Zeit.

Simuliert wird die Emission der angenommenen NAPL-Verteilung, gemittelt über die Aquifermächtigkeit. Im untersuchten Szenario verursacht zunächst das gut lösliche TCE eine intensive Schadstoffemission, die jedoch bereits nach ca. 1 Jahr um 3 Größenordnungen abnimmt (**Abb. B1-64**). Die Löslichkeit des PCE nimmt aufgrund der Abreicherung des TCE

zu, dann nimmt die Emission ab, da sich blob-Zonen schrittweise auflösen. Nach ca. 4 Jahren verbleiben nur die beiden pools, nach 19 Jahren ist auch der kleinere pool auf der gering durchlässigen Linse verbraucht.

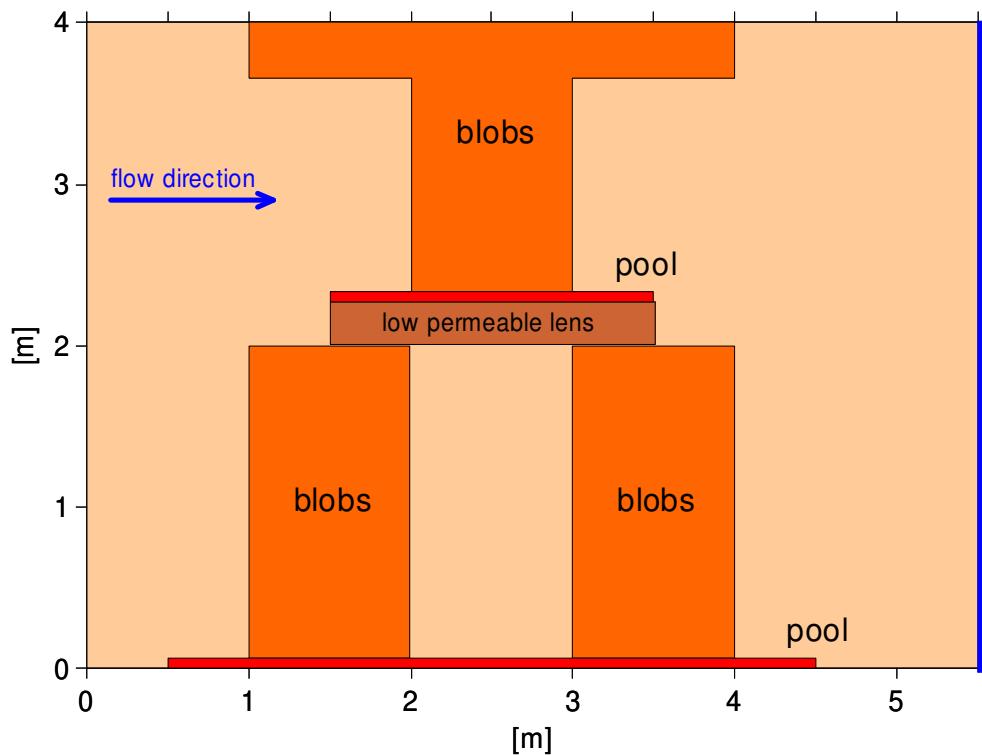


Abb. B1-63: Szenario mit angenommener initialer CKW-Verteilung

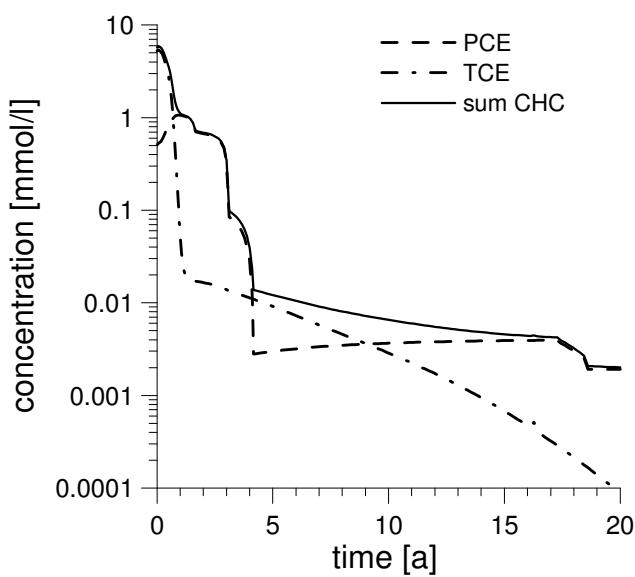


Abb. B1-64: Emittierte Konzentrationen, gemittelt über die Aquifermächtigkeit

Das Modell gibt auch die Emission dieser komplexeren Schadstoffquelle wieder, die Simulationsergebnisse scheinen realistisch und die Massenbilanzen gehen exakt auf. Aufgrund der hohen Komplexität ist eine Validierung der Modellergebnisse jedoch nicht mehr möglich, da keine analytische Lösung und kein anderes Modell bekannt ist, das die Prozesse in vergleichbarem Detailgrad wieder gibt.

B1.4.12 Bestimmung der NAPL-Masse anhand von Konzentrationsmessungen im Abstrom

BROHOLM et al. (2005) stellen eine Methode vor, um anhand von Konzentrationsmessungen im Abstrom auf die NAPL-Masse in der Schadstoffquelle zurück zu schließen. Sie demonstrieren die Methodik erfolgreich für eine künstlich erzeugte (kleine) Schadstoffquelle, bestehend aus 5 Liter CKW. Mit konventionellen Methoden (z.B. Geophysik oder direct push mit Sedimentanalysen) ist die vorhandene NAPL-Masse nur mit erheblichem Aufwand und mit großen Fehlern bestimmbar. Die beschriebene Methodik wäre daher ein wichtiger Beitrag für die Sanierung kontaminiertes Gelände oder die Nutzung von natural attenuation, da die Dauer der Schadstoffemission stark von der vorhandenen Schadstoffmasse abhängt.

Das von BROHOLM et al. (2005) vorgestellte Konzept wurde auf die beiden im letzten Kapitel dargestellten Berechnungsbeispiele angewandt. Im simulierten Säulenversuch mit voll vermischter NAPL-Schadstoffquelle stimmen die mit GeoSys berechneten Konzentrationen mit der analytischen Lösung von BROHOLM et al. (2005) überein (**Abb. B1-61** und **Abb. B1-62**), daher ist das Konzept zur Ermittlung der NAPL-Masse sehr gut und ohne Fehler anwendbar (ohne Abb.). Für die großkaligere und komplexer aufgebaute Schadstoffquelle ist von vorne herein mit Fehlern bei der Ermittlung der Schadstoffmasse zu rechnen, weil die angenommene ideale Lösung und die Einstellung des Raoult'schen Gesetzes ein lokaler Prozess ist und die emittierten mittleren Konzentrationen nicht notwendigerweise mit einer mittleren NAPL-Zusammensetzung korrespondieren müssen. Bei moderaten Fehlern wäre die Methode jedoch noch immer gut auf Schadensfälle anwendbar, da die konventionellen Methoden mit sehr großen Fehlern behaftet sind. **Abb. B1-65** zeigt, wie die PCE-Masse in der Schadstoffquelle in der Simulation über die Zeit abnimmt. Die gestrichelte Linie gibt die nach BROHOLM et al. (2005) berechnete Schadstoffmasse wieder. Zeitweise stimmen die Massen gut überein, wie es idealerweise zu erwarten wäre, doch zeigen sich in den ersten 5 Jahren und nach ca. 18 Jahren erhebliche Unterschiede zwischen den Massen. Die starken Abweichungen treten immer dann auf, wenn in einer Zone der NAPL-Quelle eine Substanz vollständig abgereichert ist, oder wenn sich eine NAPL-Phase komplett auflöst. Diese Störungen der idealen Lösungstheorie reichen aus, um die tatsächliche Schadstoffmasse um mehrere Größenordnungen zu über- oder unterschätzen. Nur wenn die Schadstoffquelle mehr oder minder homogen ist, wie in der Simulation im Zeitraum zwischen 5 und 16 Jahren, liefert mit Methode akzeptable Ergebnisse. Andere Szenarien (hier nicht dargestellt) liefern ähnliche Ergebnisse.

In realen Schadensfällen ist grundsätzlich mit heterogenen und komplexen NAPL-Verteilungen zu rechnen, in denen es jederzeit vorkommen kann, dass sich eine NAPL-Phase vollständig auflöst. Die dadurch auftretenden Fehler bei der Berechnung der NAPL-Masse sind zu groß, als dass die Methode nach BROHOLM et al. (2005) sinnvoll anwendbar wäre. Eine Publikation mit einer detaillierteren Beschreibung der Methodik und der Ergebnisse ist in Vorbereitung.

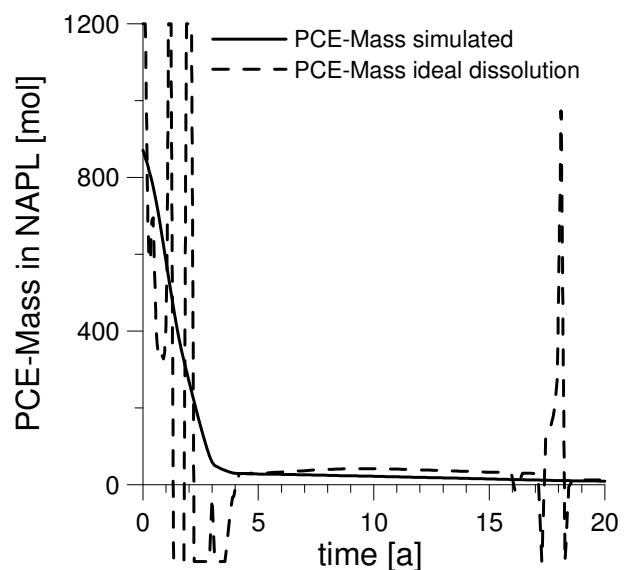


Abb. B1-65: Für das Szenario in Kap. 1.3 simulierte PCE-Masse im NAPL und mit Hilfe der idealen Lösungstheorie bestimmte PCE-Masse

B1.4.13 Erforderliche Anzahl von Beobachtungspegeln zur Erkundung einer Schadstofffahne

Zur Erkundung von Schadstofffahnen wurde untersucht, wie viele Beobachtungspegel erforderlich sind, um die von einer bekannten Schadstoffquelle ausgehende Fahne ausreichend genau charakterisieren zu können. Diese Charakterisierung ist im Allgemeinen der erste Schritt, um Massenflüsse und Abbauprozesse qualitativ und quantitativ zu erfassen und um schlussendlich zu einer Bewertung der natürlichen Abbauprozesse zu gelangen.

Entsprechend des Gedankens der „Virtuellen Aquifere“ wird ein hydraulisch heterogener Grundwasserleiter generiert, in dem eine Schadstoffquelle zur Ausbildung einer Fahne führt. Diese Schadstofffahne wird mit verschiedenen Anzahlen von Beprobungspegeln erkundet, die zufällig angeordnet sind. Damit das Gesamt-Ergebnis nicht von einer einzelnen Realisation der zufällig gewählten Pegelpositionen abhängt, werden zu jeder Anzahl von Pegeln 50 Pegelanordnungen generiert. Die in den Pegeln virtuell „gemessenen“ Konzentrationen werden linear interpoliert und das Interpolationsergebnis wird mit der ursprünglichen Konzentrationsverteilung verglichen.

Abb. B1-66 zeigt exemplarisch eine generierte Schadstoffverteilung und jeweils eine interpolierte Konzentrationsverteilung für 5, 20, 40, 60 und 80 eingesetzte Beobachtungspegel. Jede Darstellung stellt jeweils die Konfiguration der untersuchten 50 Pegelanordnungen dar, die die ursprüngliche Schadstoffverteilung am besten wieder gibt. Allein durch Betrachten der interpolierten Konzentrationen wird offensichtlich, dass eine größere Anzahl von Beobachtungspegeln die virtuelle Schadstoffverteilung detaillierter wieder gibt, was natürlich zu erwarten war. Um die Erkundungsqualität verschiedener Pegelanordnungen quantitativ zu erfassen, wurde die Summe der Beträge der Differenzen zwischen ursprünglichen und interpolierten Konzentrationen berechnet. **Abb. B1-67** zeigt den (normierten) Erkundungsfehler für verschiedene Anzahlen von Stützstellen bzw. Beobachtungspegeln. Die Punkte stellen den Fehler für eine der jeweils 50 generierten Pegelanordnungen dar. Bei

5 Stützstellen zeigt sich eine breite Streuung möglicher Erkundungsfehler, d.h. die Erkundungsqualität ist stark von den Positionen der gesetzten Pegel abhängig. Im Mittel, dargestellt durch die rote Linie, ist der Erkundungsfehler hoch. Mit zunehmender Anzahl von Stützstellen nimmt die Spannbreite der möglichen Erkundungsfehler ab, die einzelnen Punkte gruppieren sich in einem engeren Bereich um den Mittelwert. Gleichzeitig nimmt auch der mittlere Erkundungsfehler ab, wobei der Fehler bis ca. 50 Messstellen stärker abnimmt als für größere Messstellenanzahlen.

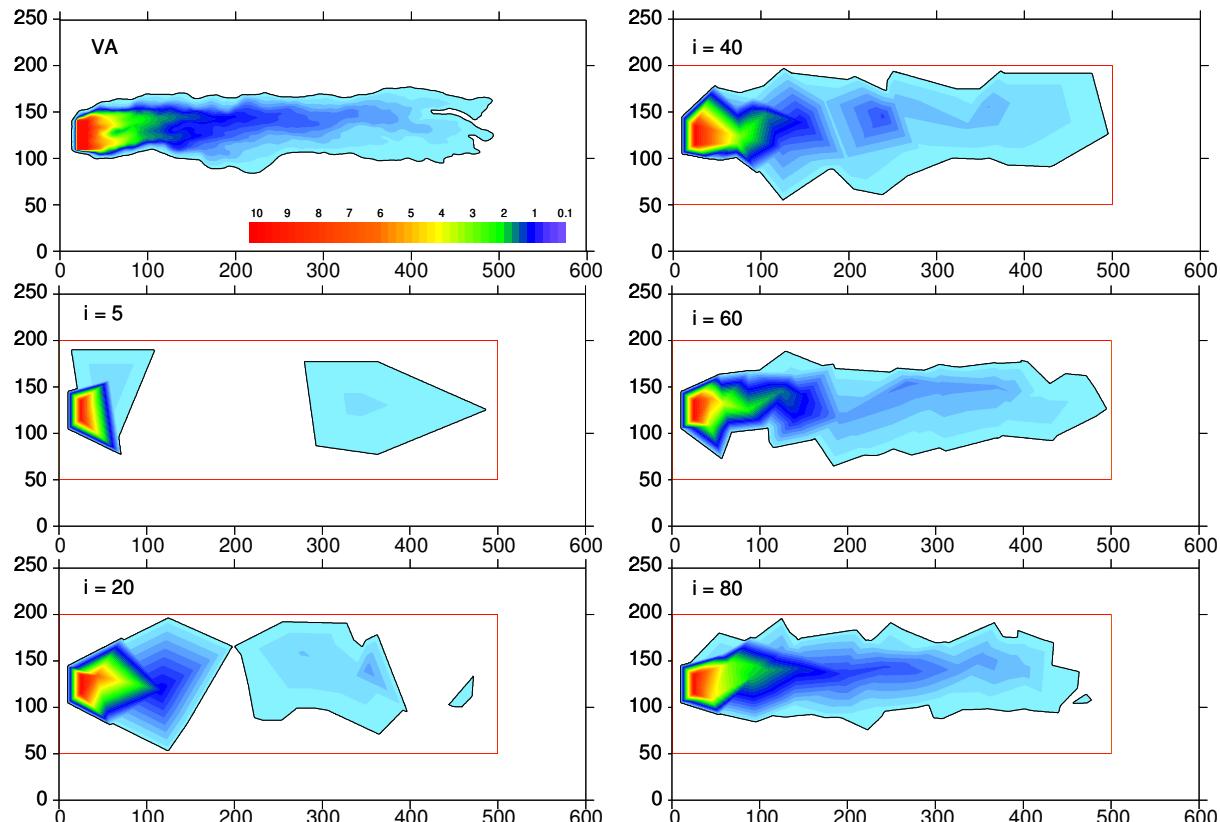


Abb. B1-66: Links oben: generierte Schadstoffverteilung; andere Abb.: Beispiele für interpolierte Konzentrationsverteilungen unter Annahme von $i=5-80$ Beobachtungspegeln

Übertragen auf reale Standorte bedeutet dies, dass 40 bis 50 Beobachtungsmessstellen erforderlich sind, um eine Schadstofffahne ausreichend genau zu erkunden und um das Erkundungsergebnis weitestgehend unabhängig von den verwendeten Pegelpositionen zu machen. Durch mehr Pegel lässt sich die Erkundungsqualität weiter erhöhen, doch wird der Qualitätsgewinn im Vergleich zur Pegelanzahl und damit zu den Kosten immer geringer.

Die ermittelte Anzahl erforderlicher Beobachtungsmessstellen stimmt in der Größenordnung von 40-50 Stück gut mit den wenigen internationalen Studien zu dieser Problematik überein (SUAREZ et al., 2004; Wu et al., 2005; Wu et al., 2006), aber auch mit eigenen Arbeiten (BAUER et al., 2005). Eine weitere Ausarbeitung der Fragestellung, sowie eine Publikation sind in Bearbeitung.

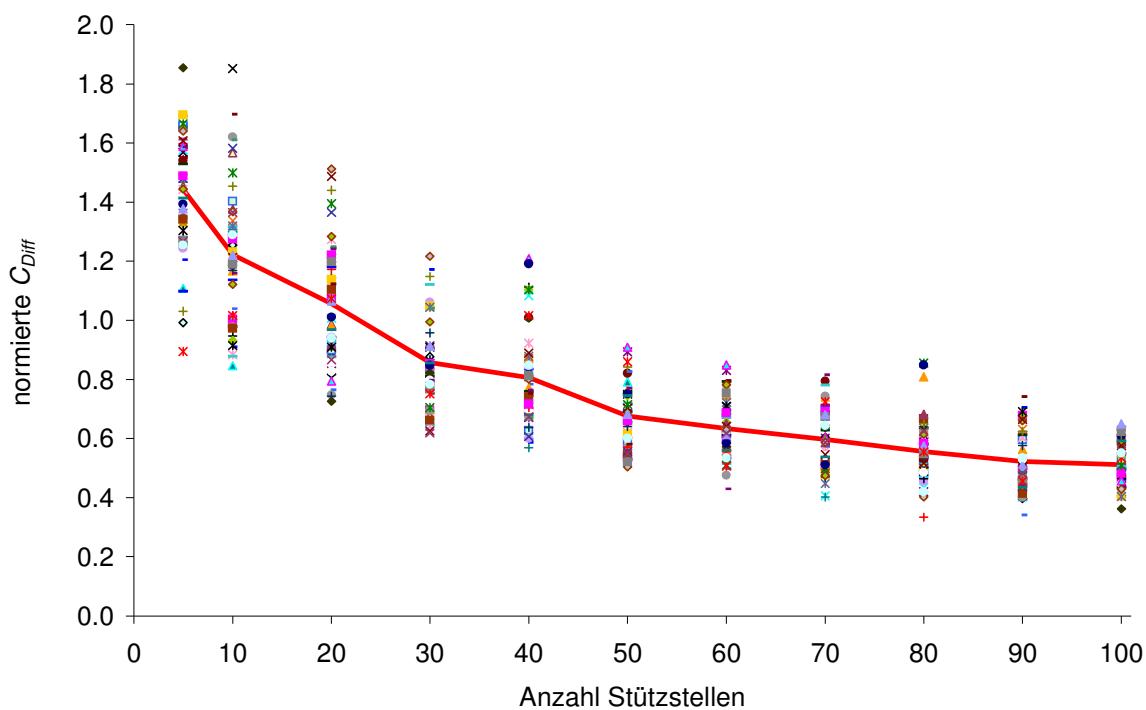


Abb. B1-67: Normierter Erkundungsfehler in Abhängigkeit von der verwendeten Anzahl von Stützstellen (Beobachtungspegeln). Punkte geben die Ergebnisse einzelner Pegelkonfigurationen wieder, die Linie den mittleren Erkundungsfehler

B1.5 Virtuelle Fahnenerkundung

B1.5.1 Idee und Ziel der Virtuellen Fahnenerkundung

Ziel der virtuellen Fahnenerkundung ist die Ermittlung von Strategien bei der Fahnenerkundung und die Überprüfung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse. Eine Erkundung der Schadstofffahne, die sich von einem Schadensherd ausgehend im Aquifer ausbreitet, ist Standardanforderung an jede Standortuntersuchung im Altlastenbereich. Darüber hinaus wird ein Abgrenzen bzw. eine Kartierung der Schadstofffahne gefordert, soll Natural Attenuation als Handlungsoption bewertet werden. Dazu ist eine genaue Bestimmung der Schadstofffahne zum gegenwärtigen Zeitpunkt erforderlich. Dies ist wichtig im Hinblick auf eine Bewertung des Ausmaßes der derzeitigen Kontamination – im Sinne von z.B. Fahnenlänge, Fahnenbreite, im Aquifer vorliegende Schadstoffmasse – als auch für die Prognose der Fahnenausbreitung und später eventuell zu ergreifende Maßnahmen, sollte NA sich als ungeeignete Handlungsoption erweisen. Die Erkundung der Fahne geschieht zumeist durch Abteufen einzelner Messstellen und anschließender Interpolation der an den Einzelmessstellen erhaltenen Piezometerhöhen und Schadstoffkonzentrationen. Dabei treten zwei Hauptprobleme auf. Zum einen ist durch die begrenzte Zahl von Messstellen die Anzahl der Datenpunkte zumeist gering, sodass die Gefahr besteht, einen Teil der Fahne nicht zu erfassen. Zum anderen entsteht Unsicherheit durch die Regionalisierung der Messwerte durch geostatistische Interpolationsmethoden wie z.B. Kriging. Um die mit der Fahnenerkundung durch Messstellen und anschließende Interpolation verbundene Unsicherheit näher zu untersuchen, ist das Konzept der Virtuellen Aquifere hervorragend geeignet. Die

Virtuellen Aquifere erlauben es, eine exakt bekannte virtuelle Realität anhand von Messstellen zu untersuchen, die gewonnenen Messwerte zu Interpolieren und anschließend das Interpolationsergebnis mit der wahren virtuellen Realität zu vergleichen. Dabei wurde zunächst keine Begrenzung der Anzahl der Messstellen als auch der Anzahl der Erkundungsschritte berücksichtigt, da es Aufgabe war, die Fahne möglichst gut zu kartieren. Um diesen Ansatz anschaulich zu demonstrieren und ihn einer möglichst großen Gruppe von Interessierten aus Wissenschaft, Behörden und Ingenieurbüros zugänglich zu machen, wurde die Virtuelle Fahnenerkundung als interaktives Programm implementiert, das durch die einzelnen Schritte sowie den Ergebnisvergleich anhand einer Benutzeroberfläche führt, die auch die erkundeten und wahren Fahnen darstellen kann. Dieses Programm wurde auf dem 1. KORA Statusseminar im September 2004 in Leipzig der Fachöffentlichkeit präsentiert und stieß dort auf rege Beteiligung und großes Interesse, das auch auf dem TV7-Treffen im November 2004 in Dresden bestätigt wurde.

B1.5.2 Aufbau, Implementierung und Programmentwicklung

Die virtuelle Fahnenerkundung muss die reale Situation bei einer Fahnenerkundung simulieren. Dabei werden, nachdem die virtuelle Fahne in die Benutzeroberfläche geladen wurde, die folgenden Schritte durchlaufen

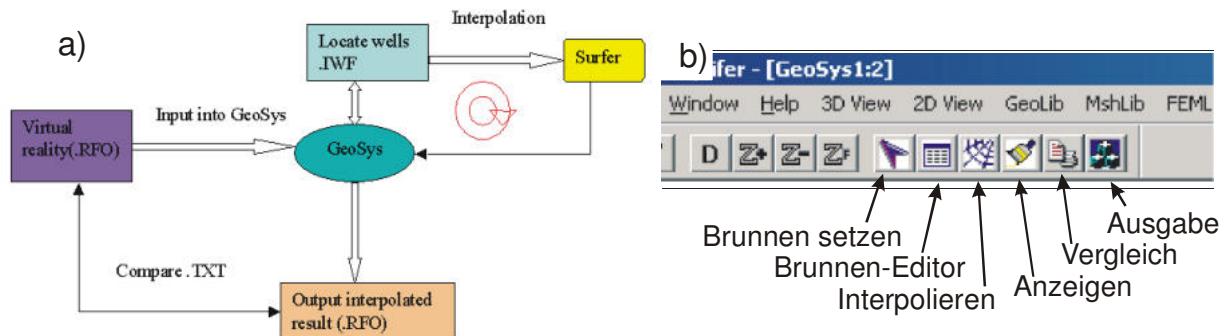
- 1) Setzen von Erkundungsmessstellen in den vermuteten Abstrom der Schadensquelle,
- 2) Messen von Piezometerhöhe und Schadstoffkonzentration an den Pegeln,
- 3) Interpolation der gemessenen Werte.

Die Schritte 1-3 werden so oft durchlaufen, bis der Benutzer mit der Erkundung der Fahne zufrieden ist, d.h. sie in seiner persönlichen Einschätzung als gut erkundet empfindet. Für den Vergleich mit der virtuellen Realität muss nun die graphische Benutzeroberfläche noch

- 4) zum Vergleich die reale Fahne darstellen können,
- 5) einen Differenzenplot anzeigen und
- 6) einen quantitativen Fahnenvergleich erstellen.

Die beteiligten Programme sind dabei die graphische Benutzeroberfläche (GeoSys), Surfer für die Punktdateninterpolation und erneut GeoSys, um die virtuelle Realität als Ausgangsbasis der Erkundung zu erstellen. Der Datenfluss und Arbeitsablauf für die Virtuelle Fahnenerkundung ist in **Abb. B1-68** dargestellt.

Das Spiel wird anhand einer Button-Leiste (**Abb. B1-68**) in der graphischen Benutzeroberfläche gesteuert, die die obigen Schritte automatisiert und so den Benutzer und virtuellen Erkunder durch die Erkundung leitet.



**Abb. B1-68:a) Datenfluss und Programmablauf der Virtuellen Fahnenerkundung,
 b) Button – Leiste zur Steuerung der Virtuellen Fahnenerkundung.**

B1.5.3 Durchführung der Virtuellen Fahnenerkundung und Ergebnisse

Die Durchführung der Virtuellen Fahnenerkundung startet mit dem Ausgangsszenario, in **Abb. B1-69 a** dargestellt. Es liegen Informationen über die generelle Fließrichtung des Grundwassers sowie die ungefähre Position des Schadensherdes vor. Im ersten Schritt werden in diesem Beispiel 10 Messstellen gesetzt und die Ergebnisse sowohl für die Piezometerhöhe als auch die Schadstoffkonzentrationen interpoliert (**Abb. B1-69 b**). **Abb. B1-69** zeigt die Ansichten, wie sie durch die eigens erstellte Benutzeroberfläche dem Benutzer angezeigt werden. Da keine Begrenzung der Anzahl der Messstellen als auch der Erkundungsschritte vorgegeben waren, hat der Benutzer weitere vier Messpegel platziert und erneut interpoliert (**Abb. B1-69 c**). Nach einem weiteren Erkundungsschritt, bei dem sechs neue Messstellen platziert wurden, empfand der Benutzer die resultierende Interpolation (**Abb. B1-69 d**) als ausreichend und bezeichnete die so interpolierte Fahne als ausreichend kartiert, obwohl weitere Erkundungsschritte möglich gewesen wären. Nach beenden der Fahnenerkundung wird zunächst die reale Fahne gezeigt (**Abb. B1-69 e**), sowie eine Differenzenabbildung, auf der die Stellen, an denen die Fahnenerkundung sehr von der wahren Fahne abweicht, deutlich zu erkennen sind (**Abb. B1-69 f**). Wie zu erkennen ist, wurde die Fahne an sich gut beschrieben, jedoch wesentlich glatter und runder als die wahre Fahne. Im quellnahen Bereich treten sehr hohe Unterschiede auf, da die Quelle durch die Fahnenerkundung nicht erfasst wurde, und die interpolierte Fahne so eine zu geringe Quellbreite zeigt. Während die wahre Fahne eine Fließrichtung von links nach rechts zeigt, mit starken lokalen Abweichungen aufgrund der hydraulischen Heterogenität, weicht die Fahnennachse der erkundeten Fahne um ca. 30° nach Norden ab.

Die Virtuelle Fahnenerkundung wurde auf dem 1. KORA-Statusseminar in Leipzig vorgestellt und dem Fachpublikum angeboten. Insgesamt nutzten 36 Teilnehmer diese Gelegenheit. Weiterhin wurde die virtuelle Fahnenerkundung im Rahmen des internationalen Masters-Kurs in Tübingen von insgesamt 30 Studenten der Abschlussklasse durchgeführt, sodass insgesamt 56 erkundete Fahnen vorliegen. Dabei wurden insgesamt 14 Fahnenszenarien erkundet, sodass für einige Fahnen Mehrfacherkundungen vorliegen.

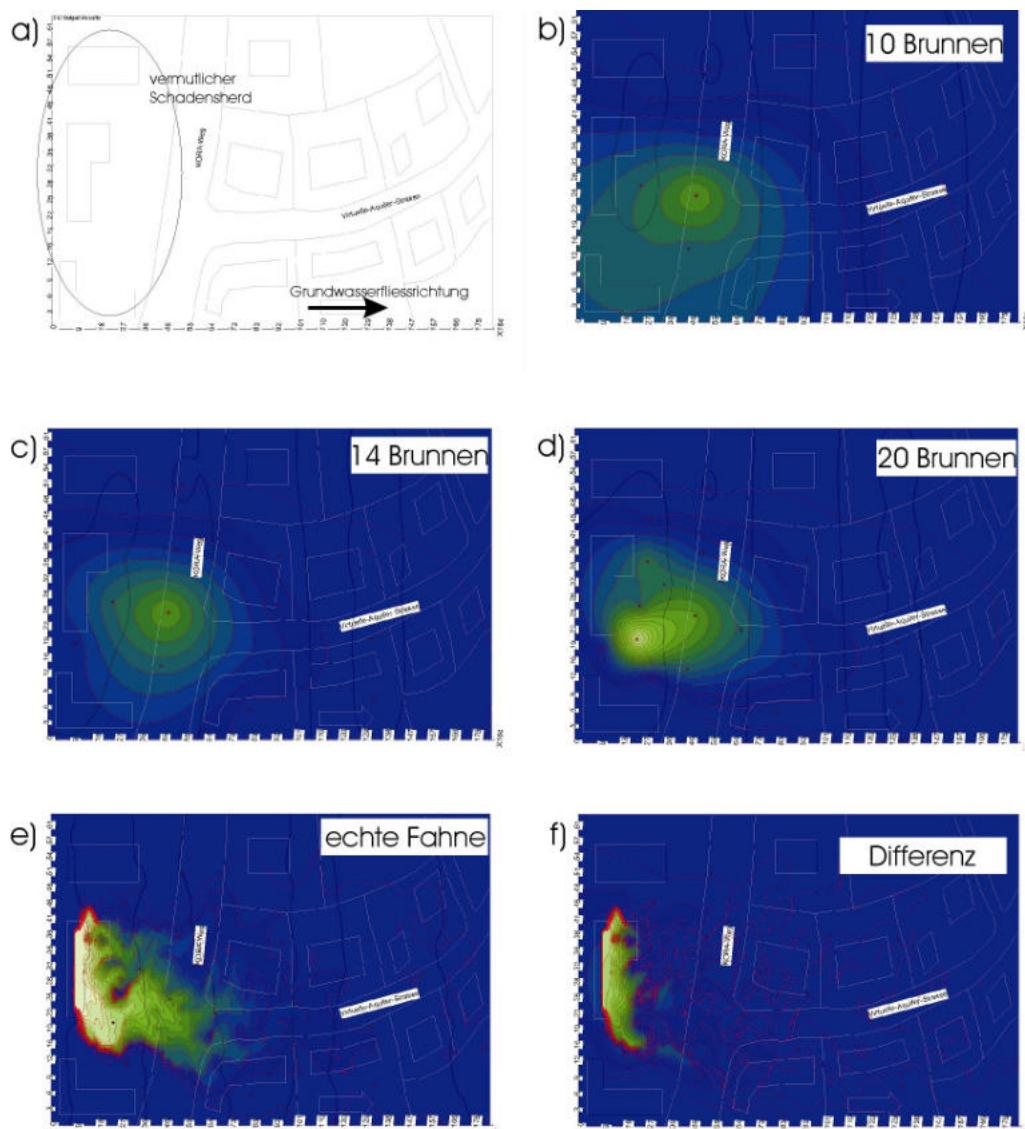


Abb. B1-69: a) Startszenario und drei Schritte der Fahnenerkundung mit b) 10 Messstellen, c) 14 Messstellen und d) 20 Messstellen. e) zeigt die wahre (virtuelle) Fahne und f) die Differenz zwischen erkundeter und wahrer Fahne. Die dunklen Linien bezeichnen die Piezometerhöhen, die Konzentrationen sind in einer Farbskala von blau (0.0) bis weiß (1.0) dargestellt, normiert auf die Quellkonzentration.

Eines der Probleme, das mit diesem Ansatz verbunden ist, ist der Fahnenvergleich. Dahinter verbirgt sich die Frage, wann zwei Fahnen, in diesem Fall die erkundete und die wahre Fahne, „gleich“ oder zumindest ähnlich sind. Für eine Auswertung der Fahnenerkundung braucht man quantitative Maße, die die Fahne beschreiben. Da in der nationalen wie internationalen Literatur keine schlüssigen Herangehensweise beschrieben ist, wurden zunächst Einzelparameter zum Vergleich herangezogen. Diese sind die Fahnenlänge und die Fahnenbreite, wobei die Fahne durch eine vorgegebene Grenzkonzentration als begrenzt betrachtet wird. Weiterhin wurden die Schadstoffmasse in der Fahne, der Fahnenschwerpunkt sowohl in Fließrichtung als auch quer dazu und die von der Grenzkonzentrationsisolinie eingeschlossene Fläche betrachtet.

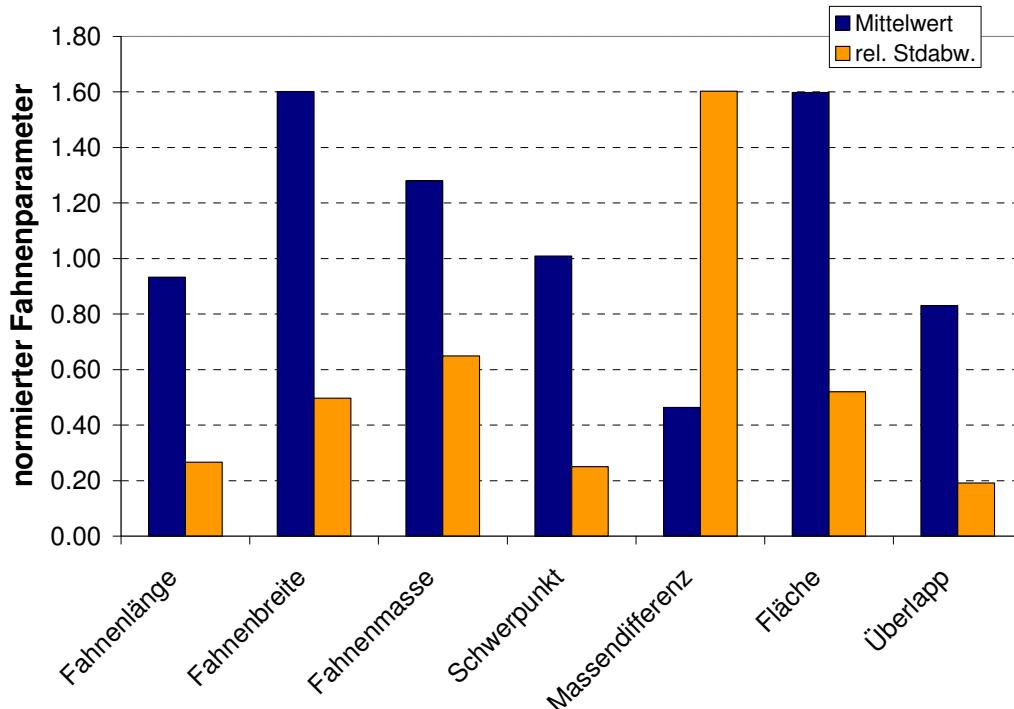


Abb. B1-70: Mittelwert und Standardabweichung der normalisierten Fahnenparameter.

Abb. B1-70 zeigt Mittelwerte und Standardabweichungen für der Fahnenparameter. Aufgetragen ist der normierter Fahnenparameter der erkundeten Fahne, d.h. bezogen auf den Wert der echten Fahne. Wie man erkennt, wird die Fahnenlänge im Mittel über alle erkundeten Fahnen zu 93% der wahren Fahnenlänge ermittelt, mit einer Standardabweichung von $\pm 27\%$. Damit ergibt diese Untersuchung, dass die Fahnenlänge ein Parameter ist, der recht gut bestimmt werden kann. Die maximale Fahnenbreite wird hingegen zu 160% abgeschätzt, mit einer Standardabweichung von $\pm 50\%$, während die Fahnenmasse zu 128% ($\pm 65\%$) abgeschätzt wird. Damit ist eine Bestimmung der Fahnenmasse mit sehr großen Unsicherheiten behaftet. Der Schwerpunkt lässt sich im Mittel genau und mit einer geringen Unsicherheit bestimmen. Als zusätzliche Maße zur Beschreibung der Fahnenübereinstimmung wurde die Differenz der Schadstoffmassen in der erkundeten und der wahren Fahne, normiert auf die Schadstoffmasse in der wahren Fahne, herangezogen. Man erkennt, dass im Mittel die Abweichung der Massen 50% der wahren Masse beträgt. Weiterhin dargestellt ist die Fläche der Fahnen, umschlossen von der vorgegebenen Grenzkonzentration, die anzeigt, dass im Mittel die Fahnenfläche überschätzt wird, was direkt auf die Überschätzung der Fahnenbreite zurückzuführen ist. Da jedoch die Fläche allein kein Maß für die Fahne ist, sondern da die Fahne auch räumlich richtig erfasst werden muss, zeigt der letzte Parameter den Flächenüberlapp zwischen erkundeter und wahrer Fahne. Im Mittel beträgt dieser 83%, d.h. ein Anteil von 83% der wahren Fahne wird in seiner räumlichen Lage richtig durch die Interpolation der erkundeten Fahne beschrieben.

Um ein gemeinsames Maß für die Qualität der interpolierten Fahne zu entwickeln wurden die oben dargestellten Einzelparameter in einem Summenparameter zusammengefasst. Hierbei wird die Summe aller Differenzen der relativen Parameter P_i zu eins gebildet und durch die Summe der Wichtungsfaktoren α_i geteilt. Dabei werden die Parameter Fahnenlänge, Fahnenmasse und Flächenüberlapp gegenüber den anderen Parametern fünffach ($\alpha_i=5$)

gewichtet, da diese am aussagekräftigsten sind. Je kleiner dieser Summenparameter ist, desto geringer ist die Abweichung der erkundeten von der wahren Fahne. Im Mittel ergibt sich eine Erkundungsqualität von 0.45, mit einer hohen Standardabweichung von 1.04. **Abb. B1-71** zeigt die Anzahl der verwendeten Interpolationsschritte und die Anzahl der verwendeten Messstellen gegen den Summenparameter Erkundungsqualität für alle erkundeten Fahnen. Man erkennt, dass ein Großteil der Fahnen mit einer Interpolationsqualität von kleiner 0.5 erkundet wurde, ca. 30% aller Fahnen jedoch mit einer deutlich schlechteren Erkundungsqualität belegt sind. Diese schlecht erkundeten Fahnen zeichnen sich durch eine relativ geringe Anzahl an Messstellen aus, es wurden nicht mehr als 25 Messstellen, teilweise jedoch bis zu 5 Interpolationsschritte verwendet. **Abb. B1-71** zeigt weiterhin, dass eine gute Erkundung nicht mit einer hohen Anzahl an Messstellen verbunden sein muss, sondern auch mit einer relativ geringen Anzahl von Messstellen erreichbar ist. Um sicher zu gehen, dass die erkundete Fahne gut mit der wahren Fahne übereinstimmt, müssen jedoch mehr als 50 Messstellen verwendet werden. Die Anzahl der Messstellen hat einen deutlichen Einfluss auf die Erkundungsqualität, dieser Einfluss ist bei der Anzahl der Interpolationsschritte nicht ausgeprägt.

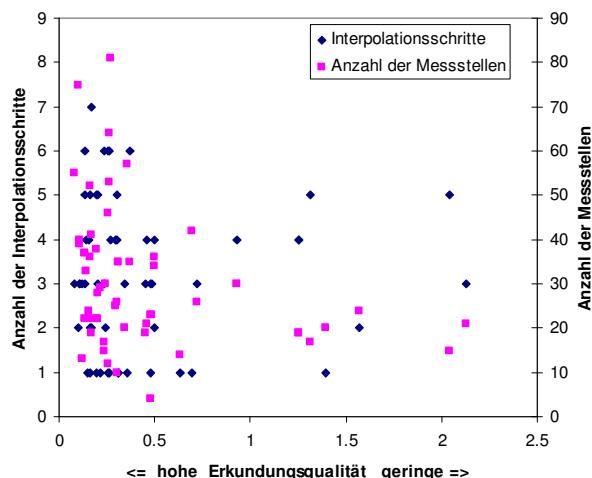


Abb. B1-71: Anzahl der Interpolationsschritte und Anzahl der für die Interpolation verwendeten Messstellen, aufgetragen über die ermittelte Erkundungsqualität.

Insgesamt zeigt sich, dass der methodische Ansatz des Virtuellen Aquifers, verbunden mit einem realistischen Szenario und einer leicht handhabbaren Benutzeroberfläche, ein geeignetes Mittel ist, um komplexere Fragestellungen im Zusammenhang mit der Erkundung von Schadensfällen im Grundwasser anzugehen. Durch den interaktiven Ansatz wird die Erkundungssituation für den Bearbeiter realistisch dargestellt, sodass Ergebnisse gewonnen werden können, die auf die Feldanwendungen übertragbar sind. Das hier untersuchte Szenario ergibt, dass Schlüsselparameter wie Fahnenlänge recht gut, Schadstoffmasse in der Fahne jedoch nur schlecht erkundet werden können. Hier gilt ein Richtwert von ca. 50 Messstellen für einen Schadensfall der im Szenario verwendeten Größenordnung, um mit hoher Wahrscheinlichkeit ein gutes Interpolationsergebnis zu erhalten.

B1.6 Literaturverweise - Teil B1

Alle Literaturverweise sind im Kap. **C3** zusammengefasst.

B2 Erkundungsstrategien zur Charakterisierung von NA-Prozessen bei zeitlich variablen Fliessbedingungen

Autoren: Peter Dietrich, Carsten Leven & Arno Rein

- Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Dept. Monitoring- und Erkundungstechnologien
- Dr. Peter Dietrich, Dr. Carsten Leven
- Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig
- peter.dietrich@ufz.de, carsten.leven@ufz.de

- Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Dept. Grundwassersanierung
- Dr. Arno Rein
- Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig
- arno.rein@ufz.de

B2.1 Einleitung

Die Nutzung von Natural Attenuation (NA) kann eine kostengünstige Alternative für die Sanierung kontaminiert Standorte bieten. Hierbei erfolgt die Quantifizierung der natürlichen Rückhalte- und Selbstreinigungsprozesse häufig über Punktmessungen entlang von Kontrollebenen. Zeitliche Schwankungen der Grundwasserfließbedingungen können gemessene Konzentrationen deutlich beeinflussen. So kann beispielsweise eine Änderung der Grundwasserfließrichtung zu einem Rückgang oder einer Zunahme von Schadstoffkonzentrationen an den einzelnen Probenahmepunkten führen und damit eine realistische Abschätzung der Schadstoffabbauprozesse erschweren. Dieser Aspekt ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. An verschiedenen Standorten wurden umfangreiche Datensätze zu hydraulischen und geologischen Bedingungen sowie zu Schadstoffverteilungen erhoben. Dies erfolgte zur Quantifizierung der zeitlichen Varianz der Fließbedingungen in hydrogeologisch unterschiedlich geprägten Testfeldern und diente unter anderem als Grundlage für die Beurteilung der Übertragbarkeit der erzielten Ergebnisse. Des Weiteren wurde die Entwicklung und Ausbreitung von Schadstofffahnen und zeitlich variabler Konzentrationsganglinien mithilfe numerischer Modellrechnungen untersucht. Es wurden sowohl homogene Bedingungen als auch heterogene Aquifer-Verhältnisse (räumlich variable hydraulische Leitfähigkeit) betrachtet.

B2.2 Zeitliche Varianz der Fließbedingungen - Untersuchungen in Testfeldern

Eine Zusammenstellung der Standorte, an denen Datenmaterial gesichtet wurde, zeigt **Tab. B2-1**. Die Beprobung erfolgte zumeist ein- bis zweimal pro Jahr, an wenigen Standorten fand innerhalb ausgewählter Jahre ein zeitlich höher aufgelöstes Monitoring statt. In **Abb. B2-1 bis Abb. B2-3** sind Daten von drei Standorten exemplarisch dargestellt (maximal halbjährliche Beprobung). Wie später noch dargelegt wird, ist es durch die fehlende zeitliche Auflösung schwierig, eindeutige Trends abzuleiten. Dies gilt für den Grundwasserstand

generell als auch für eine Korrelation zwischen Grundwasserstand und chemisch-physikalischen Parametern bzw. Schadstoffkonzentrationen.

Tab. B2-1: Zusammenstellung gesichteten Datenmaterials

Standort	Umweltrelevante Schadstoffe	Datengrundlage / Monitoring	Anmerkungen
Grundwassernetz der LfU Baden-Württemberg	LHKW, BTEX, Schwermetalle, Pestizide	Hier: 1995-2000, Grundwasserstände: wöchentlich, chemisch-physik. Parameter und Schadstoffkonzentrationen: in bis zu viertel- bzw. jährlichen Abständen	Nur an besonders ausgewählten Messstellen wird auf umweltrelevante Schadstoffe beprobt
Hannover Südstadt	LHKW	Monitoring seit mind. 1998 jährlich	Vierteljährliche Stichtagsmessungen
anonymisierter Datensatz aus Rheintal	LHKW, BTEX; MKW	Halbjährliches bis jährliches Monitoring seit 2002	Detailliertes Monitoringprogramm in Ausarbeitung
Hydrierwerk Zeitz	MKW, BTEX, PAK, Phenole, LHKW, Schwermetalle, u.a.	Monitoring seit 1997 jährlich	ÖGP ^{*)} , Daten hinsichtlich zeitlichen Monitorings in größerer Dichte für Bereiche des Standortes Zeitz
Monte Scherbellino	Deponiebürtige Schadstoffe	Seit ca. 1960 mind. halbjährlich	
Deponie Osterhofen	Deponiebürtige Schadstoffe in geringen Konz., Ammonium	Detaillierte Erkundungen in 1988 bis 1990, 2000 und 2002	
Testfeld Süd (Stuttgart)	PAK	Monitoring in monatlichen Intervallen seit 2003	An drei Einzelmessstellen
OLES - Öl-Epple Stuttgart	PAK, AKW, CKW	Monitoring 1998, 2001, 2002, 2003	
Niedergörsdorf		Unregelmäßiges Monitoring seit 1993, mit detaillierter Untersuchung seit 1998 bzw. 2002	
Gaswerk Heidenheim	PAK, LHKW, Phenole, Cyanide, u.a.	Regelmäßiges Monitoring seit 1993 in monatlichen bis vierteljährlichen Intervallen	
BASF Schwarzenheide	MKW, BTEX, Chlorphenole, Cobalt	Grundwasserstände: Periodisch seit 11/93, Belastung: jeweils Frühjahr / Herbst seit 1992	ÖGP ^{*)}
Bitterfeld / Wolfen	u.a. LHKW, MKW, Dioxine, Furane, Chlorphenole, BTEX, Phenole, Schwermetalle und viele andere	Seit 1995 jährlich	ÖGP ^{*)}
BUNA (Sachsen-Anhalt)	CKW, LHKW, MKW, BTEX, Quecksilber, PAK, PCB, u.a.	Seit 1992 großflächiges Monitoring, seit 1996 jährlich, in 2000 in Quartalen II, III, IV	ÖGP ^{*)}
Lauta	MKW, BTEX, PAK, Cyanide, Phenole, u.a.	Kein regelmäßiges Monitoring, umfangreiche Erkundung nur 1995, 1996, 2000, 2001	ÖGP ^{*)}
Leuna	MKW, BTEX, LHKW, PAK, Phenole, MTBE, u.a.	Seit 1993 regelmäßiges Monitoring, ab 1995 zweimal jährlich	ÖGP ^{*)}
Magdeburg - Rothensee	MKW, BTEX, PAK, Phenole, u.a.	Belastbares Monitoring nur 1997 / 1998, ab 2002: Beprobung im Frühjahr und Herbst	ÖGP ^{*)}
PCK Schwedt	MKW, BTEX, Benzol, Nitrat, u.a.	Monitoring verstärkt seit 1994, seit 1997: Frühjahr und Herbst	ÖGP ^{*)}
Industriestandort Frankenthal (Pfalz)	CKW	Seit 1996 jährliche Beprobung	
Wegberg - Wildenrath	BTEX	Seit 1994, jährlich bis halbjährlich	MARTUS 2003
Twin Cities Army Ammunition Plant	TCE, TCA	Jährliches Monitoring	WILSON et al. 2001
Hill Air Force Base Ogden	BTEX	Halbjährliches Monitoring	WIEDEMEIER et al. 1995

^{*)} ÖGP – Großprojekte „Ökologische Altlasten“

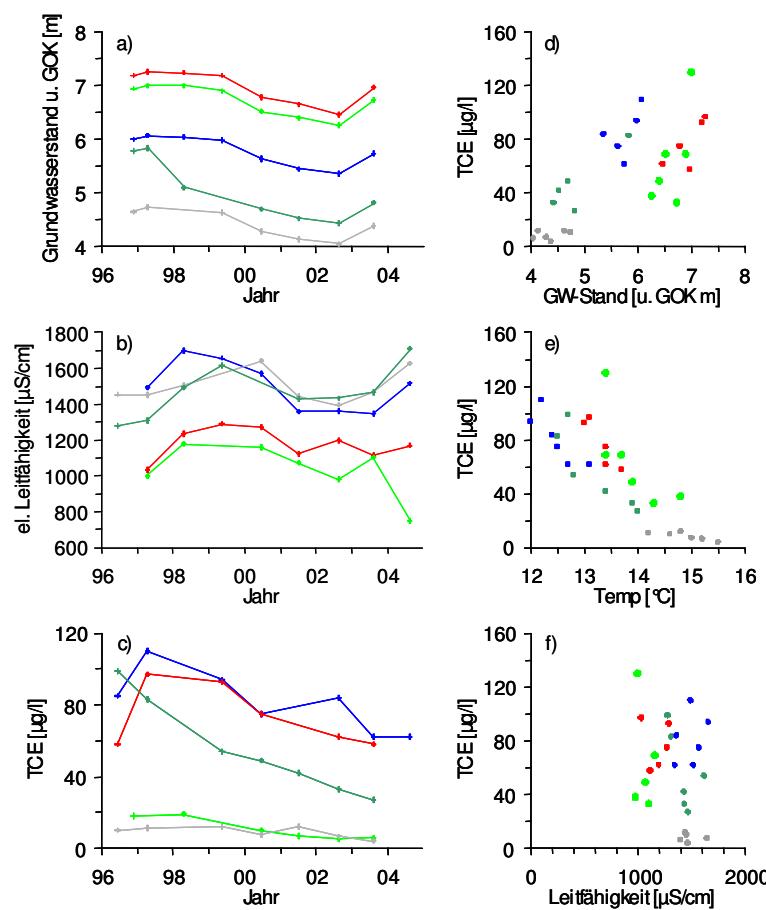


Abb. B2-1: Zeitliche Entwicklung des Grundwasserstandes (a), der elektrischen Leitfähigkeit (b) sowie der TCE-Konzentration (c) an fünf Grundwassermessstellen am Gaswerk Heidenheim. (d) – (f): Grundwasserstand, Temperatur und el. Leitfähigkeit in Relation zur TCE-Konzentration

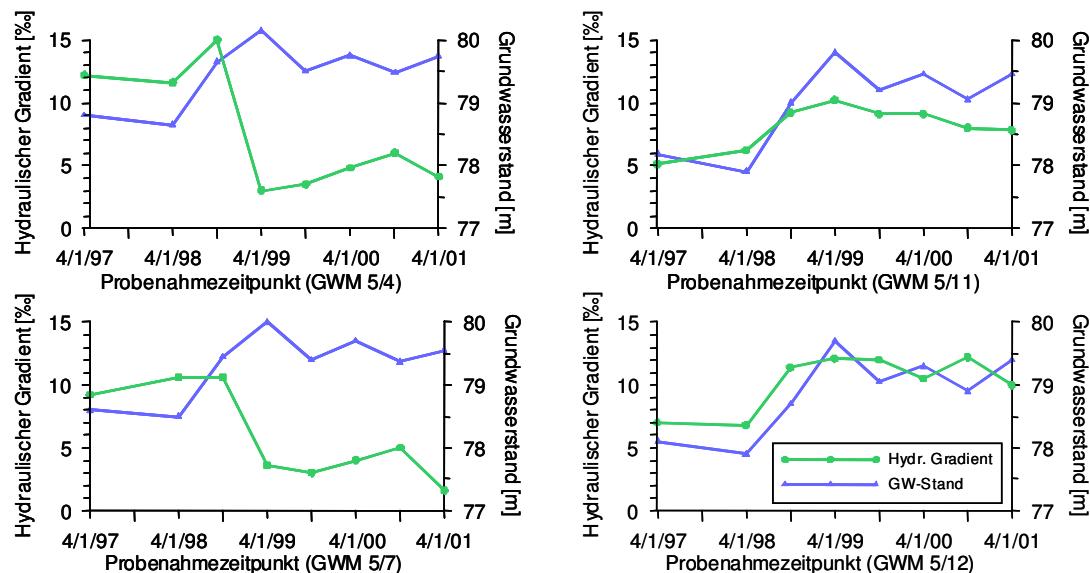


Abb. B2-2: Zeitliche Entwicklung des Grundwasserstandes und des hydraulischen Gradienten am Standort Wegberg – Wildenrath für vier Grundwassermessstellen (Daten aus Martus 2003)

Messstelle GP18-1

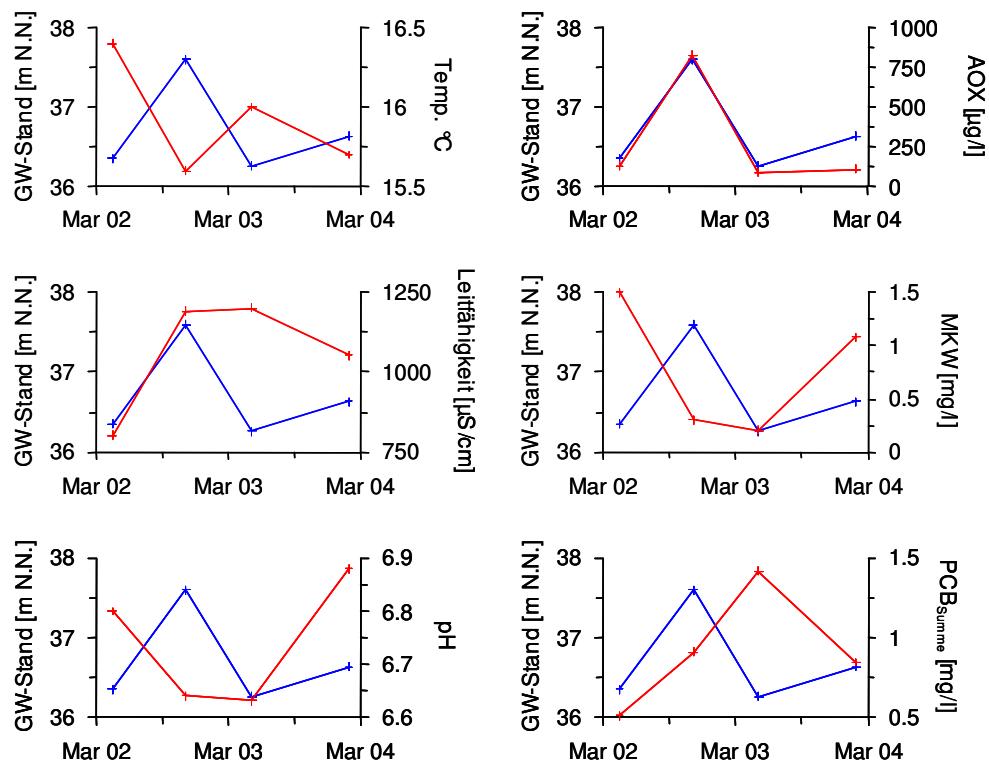


Abb. B2-3: Zeitliche Entwicklung des Grundwasserstandes im Vergleich zur GW-Temperatur
 (a), der elektrischen Leitfähigkeit (b), des pH-Wertes (c) sowie der AOX-, MKW- und
 PCB (gesamt) - Konzentrationen an einem anonymisierten Standort

Um die Signifikanz zeitlich variabler Grundwasserbedingungen zu zeigen, erfolgten Zeitreihenanalysen von Daten, die im Rahmen des Grundwasserüberwachungsprogramms der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) erhoben wurden. Es handelt sich hierbei um das „Grundwassermessnetz der LfU Baden-Württemberg“ (LfU 2001), das flächenhaft Daten zur Grundwasserbeschafftheit (Beschaffenheitsmessnetz) und zu Grundwasserstand und Quellschüttung (Mengenmessnetz) zusammenstellt (s. **Abb. B2-4a**). Im Mengenmessnetz finden i.d.R. wöchentliche Wasserstandsmessungen an rund 200 Messstellen statt (**Abb. B2-4b**). Das Beschaffenheitsmessnetz umfasst rund 3000 Messstellen, die mindestens jährlich beprobt werden (**Abb. B2-4c**). Ein Beispiel aus den Untersuchungen wird im Folgenden vorgestellt.

Nachteil der Aufteilung in ein Mengen- und ein Beschaffenheitsmessnetz ist, dass keine Beprobung beider Messnetze zeitgleich stattfindet bzw. stattfand. D.h. die Messung von Grundwasserständen und Grundwasserprobung erfolgt jeweils in unterschiedlichen Messkampagnen, was den allgemeinen Anforderungen einer Grundwasserüberwachung widerspricht (vgl. hierzu Arbeiten im Rahmen des KORA-Arbeitskreises "Qualitätssicherung bei Grundwasserprobenahme und -monitoring"). Für die hier beschriebenen Untersuchungen beschränkt sich die Betrachtung zunächst auf die Daten des Mengenmessnetzes, da Grundwasserstände nur an 56 der rund 3000 beprobten Messstellen im Beschaffenheitsnetz gemessen wurden (innerhalb von 8 Tagen vor bzw. nach der Grundwasserbeprobung). Unter Berücksichtigung der Messhäufigkeit im Beschaffenheits-

messnetz (vgl. **Abb. B2-4c**) ergeben sich für diese 56 Messstellen lediglich zwischen 3 und 13 Messungen je Messstellen verteilt über die Jahre 1995-2000.

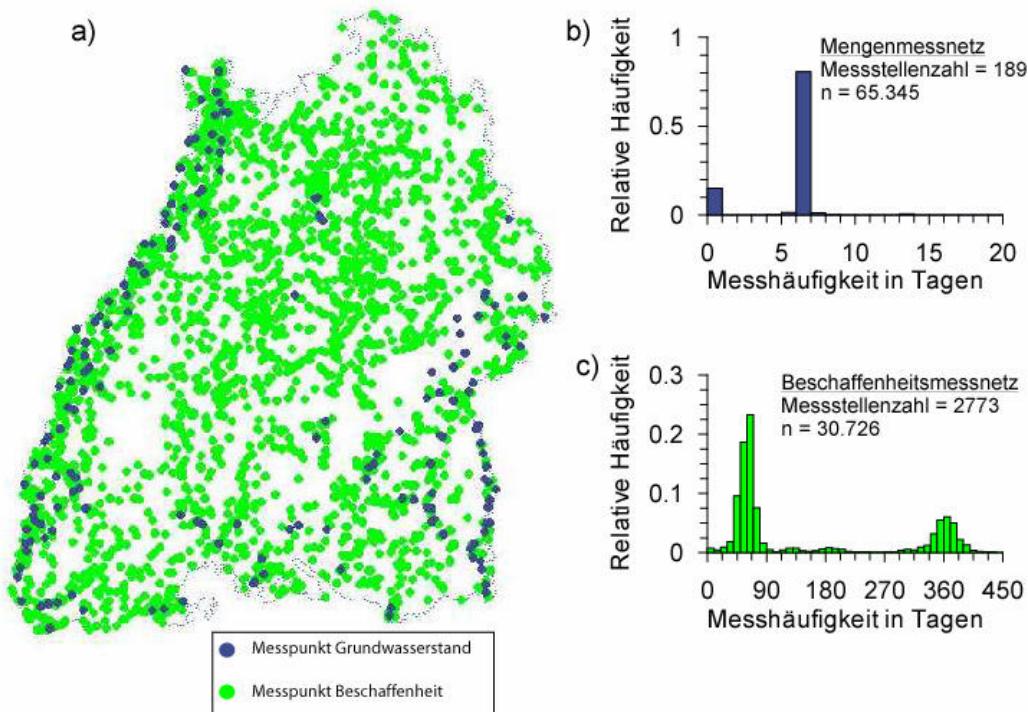


Abb. B2-4: a) Grundwassermessnetz in Baden-Württemberg (LFU, 2001). Messhäufigkeit zwischen 1995 und 2000 im b) Mengenmessnetz und c) Beschaffenheitsmessnetz.

Bezüglich der Grundwasserstandsdaten wurde eine Vielzahl statistischer Parameter bestimmt (Minimal-, Maximalwerte, Schwankungsbereich, durchschnittlicher Grundwasserstand, Standardabweichung, durchschnittliche Abweichung vom Mittel, Varianz, Schiefe, Exzess). Als Schlussfolgerung wurde aus statistischen Parametern abgeleitet, dass sich - in Abhängigkeit der Fragestellung - der Zeitpunkt einer Grundwasserprobe nach der Häufigkeitsverteilung der Grundwasserstände einer bestimmten Messstelle richten sollte. So sollte z.B. eine repräsentative Probenahme mit dem Ziel der Ermittlung einer mittleren Konzentration an einer Messstelle, bei der Median und arithmetisches Mittel über den Jahresverlauf eine große Differenz aufweisen, nur dann erfolgen, wenn der aktuelle Grundwasserstand nahe am Median liegt. Hierdurch lassen sich beispielsweise Effekte ausschließen, die zu einer nicht-repräsentativen Änderung der Belastungssituation führen. Beispiele hierfür sind:

- (kurzzeitiger) Grundwasserhochstand, bei dem residuale Phase mobilisiert wird und es zu zusätzlicher Kontamination bzw. einer Erhöhung der Schadstoffkonzentration kommt oder
- Verdünnungseffekte durch erhöhten Grundwasserstand, was die Schadstoffkonzentration an der Messstelle verringern würde.

Wie oben erwähnt wurden die Grundwasserstandsmessungen aus dem Mengenmessnetz einer detaillierteren Zeitreihenanalyse unterzogen. Exemplarisch wird im Folgenden die Zeitreihe der Messstelle 10-568-0 (GWM 133, Altheim, Messstelle in Quartären Kiesen und Sanden, **Abb. B2-5**) im Messstellennetz der LfU Baden-Württemberg betrachtet. Zu den Grundlagen der Zeitreihenanalyse wird hier auf die einschlägige Literatur verwiesen (z.B. LOMB 1975, SCARGLE 1982).

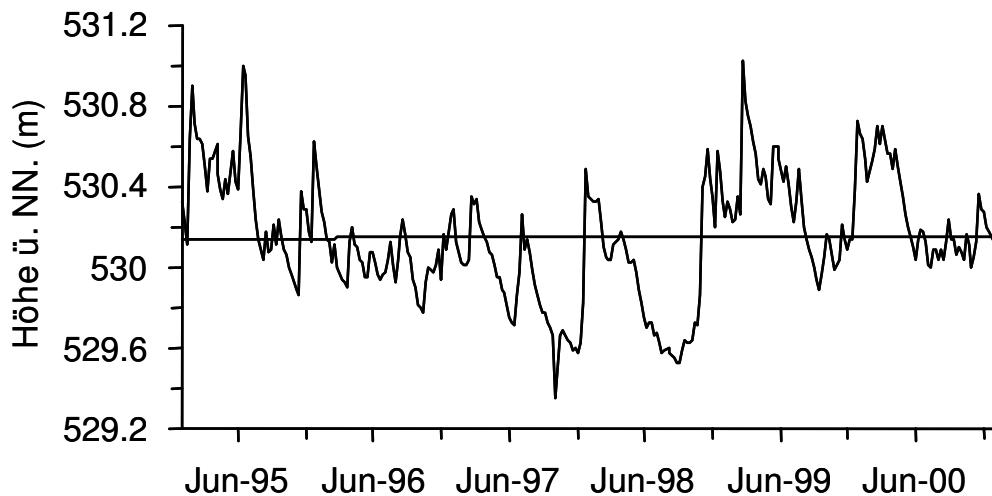


Abb. B2-5: Zeitliche Entwicklung des Grundwasserstandes an der Grundwassermessstelle 10-568-0 im Messstellennetz der LfU Baden-Württemberg

Abb. B2-6a zeigt das normalisierte Periodogramm für die Messstelle 10-568-0 ohne vorhergehende Filterung langfristiger Trends und tiefer Frequenzen. Es ist offensichtlich, dass ausschließlich tiefe Frequenzen dominieren, die Wellenlängen von größer einem Jahr entsprechen. Der größte Peak entspricht dabei einer Wellenlänge von einem Jahr, was den typischen jährlichen Grundwasserschwankungszyklus bestätigt. Alle Wellenlängen kleiner einem Jahr liegen allerdings unterhalb des Signifikanzniveaus von $P_0=0.5$.

Jedoch ergibt sich in der Zeitreihe durch die große Varianz, die durch die tiefen Frequenzen verursacht ist, eine große Unsicherheit bzgl. der Identifikation weniger stark ausgeprägter Fluktuationen. Aus diesem Grund wird auf die Zeitreihe ein Hochpassfilter (**Abb. B2-6c**) angewendet, mit dem alle Wellenlängen ≥ 1 Jahr herausgefiltert werden. Das hieraus resultierende Spektrum zeigt **Abb. B2-6b** bzw. **Abb. B2-7**. Es wird deutlich, dass nun Wellenlängen von ca. 105, 150 und 185 Tagen das Spektrum dominieren. Ein ähnliches Bild ergibt sich für alle anderen Grundwassermessstellen im Messnetz der LfU Baden-Württemberg (**Abb. B2-8**).

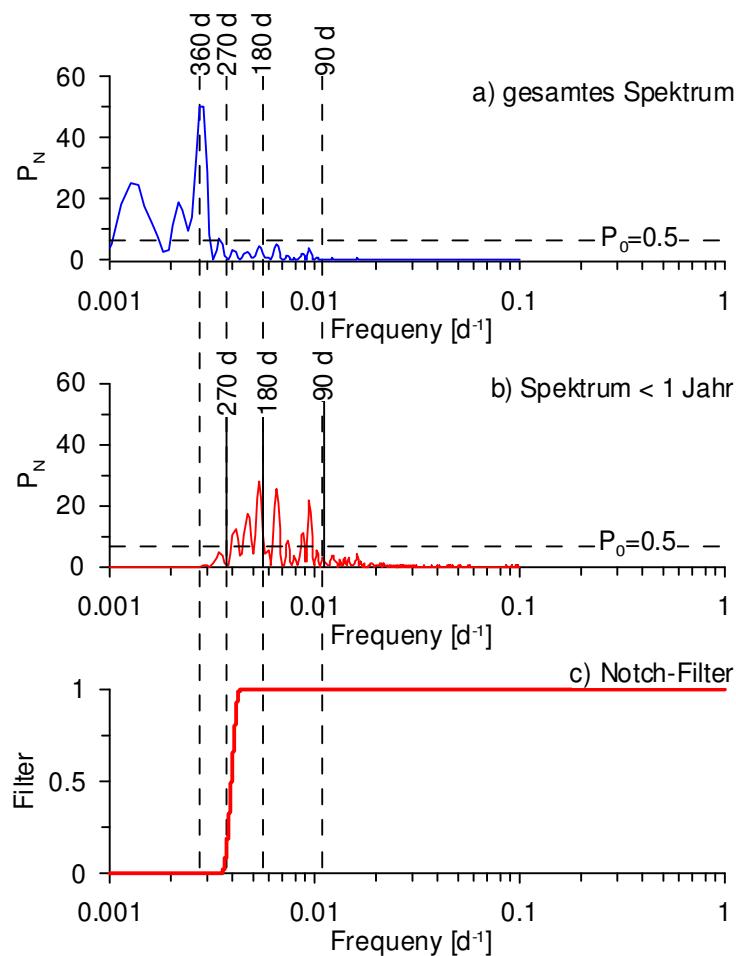


Abb. B2-6: Periodogramme für Messstelle 10-568-0

- a) Normalisiertes Periodogramm P_N für die Messstelle 10-568-0 (Signifikanzniveau $P_0=0.5$).
- b) Normalisiertes Periodogramm nach Herausfiltern tiefer Frequenzen bzw. langfristiger Trends.
- c) Für die Filterung tiefer Frequenzen bzw. langfristiger Trends verwendeter Hochpassfilter.

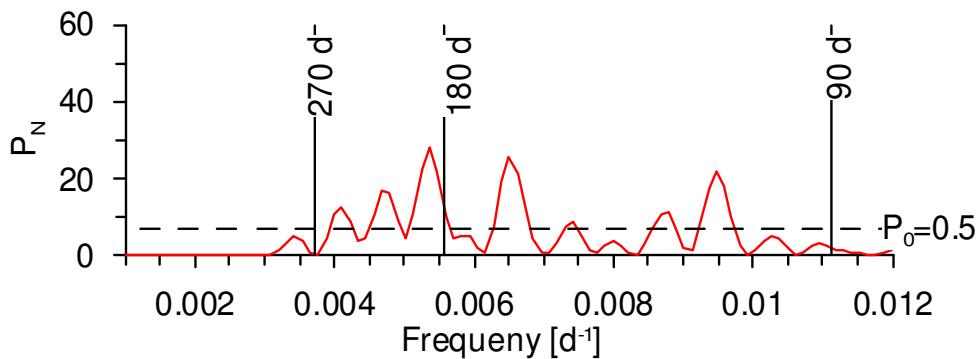


Abb. B2-7: Ausschnitt aus dem normalisierten Periodogramm P_N der Messstelle 10-568-0 (Signifikanzniveau $P_0=0.5$) nach Herausfiltern tiefer Frequenzen bzw. langfristiger Trends

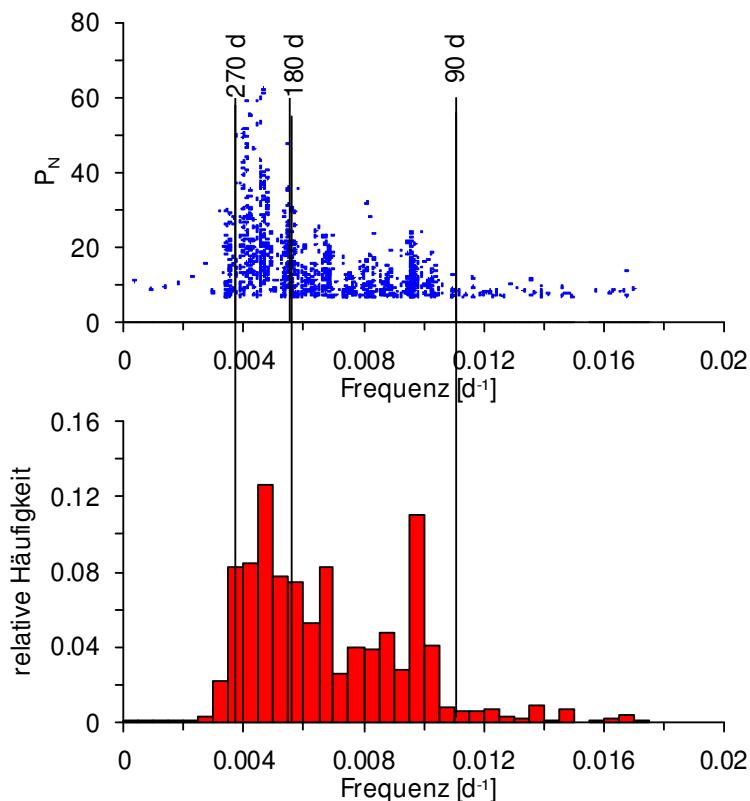


Abb. B2-8: Häufigkeitsverteilungen der normalisierten Periodogramme P_N (nach Filterung mit Notchfilter aus Abbildung 10c) aller Messstellen aus dem Messstellennetz der LfU Baden-Württemberg. Jeder Punkt im oberen Plot entspricht einer Messstelle bei der eine bestimmte Frequenz das Signifikanzniveau $P_0 = 0.5$ überschreitet. Der untere Plot zeigt die entsprechenden relativen Häufigkeiten

B2.3 Fahnensstrukturen unter zeitlich variablen Grundwasserfließbedingungen

Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Simulationen bzgl. der Auswirkung von zeitlich variablen Fließbedingungen auf die Ausbildung von Schadstofffahnen wurden mit dem Programm-Code GeoSys/RockFlow (KOLDITZ 2002, KOLDITZ et al. 2004) vorgenommen. Die Eingabeparameter sind in **Tab. B2-2** zusammengefasst. Variable Grundwasserfließrichtungen wurden durch eine periodische Änderung der hydraulischen Randbedingungen eingestellt.

Die betrachteten Szenarien gehen davon aus, dass sich die Grundwasserfließrichtung um einen vorgegeben Winkel α ändert. Die Winkel umfassen $\alpha = 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ$ und 30° . Neben einer jährlichen Fließrichtungsänderung wurde u.a. eine Periode $T = 2$ Jahre untersucht.

Bei den Untersuchungen wurden 3 Kontrollebenen simuliert. Ebene 1 befindet sich 50m im Abstrom des oberen Modellrandes ($x = 50$ m), Ebene 2 bei $x = 100$ m und Ebene 3 bei $x = 150$ m. Entlang dieser Ebenen wurden die berechneten Stoff-Konzentrationen für weitere Untersuchungen für ausgewählte Punkte extrahiert (Output an den entsprechenden Knoten des Modellgitters). Für die Simulation heterogener Grundwasserleiter wurden Felder der

hydraulischen Leitfähigkeit K_f nach einem Verfahren generiert, das K_f als Zufallsvariable in einer lognormalen Wahrscheinlichkeitsdichtevertteilung auffasst. Ein mittlerer Heterogenitätsgrad wurde zugrunde gelegt, der sich an Daten für einen fluviatilen Talaquifer orientiert (HERFORT 2000).

Die betrachteten Szenarien gehen davon aus, dass sich die Grundwasserfließrichtung um einen vorgegebenen Winkel α ändert. Die Winkel umfassen $\alpha = 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ$ und 30° . Neben einer jährlichen Fließrichtungsänderung wurde u.a. eine Periode $T = 2$ Jahre untersucht.

Tab. B2-2: Modellparameter für die Strömungs- und Transportsimulationen

Modellgebiet	B2.3.1.1
Länge x (homogen, heterogen)	184 m
Breite y: a) homogen, b) heterogen	a) 64 m, b) 100 m
Diskretisierung	1 x 1 m
Modellparameter	
Mittlere effektive hydraulische Leitfähigkeit K_f	$1.6 \cdot 10^{-3}$ m/s
Varianz σ^2_y	1.71
Korrelationslänge l_y	5 m
Speicherkoefizient, Quellen-/Senkenterm S, q	0
Mittlerer hydraulischer Gradient	0.13 %
Transportparameter	
Longitudinale, transversale Dispersivität σ_L, σ_T	a) 0.125 m, b) 0.25 m
a) homogen, b) heterogen	
Effektive Porosität n_e	0.13
Reaktionsparameter	
Abbauratenkonstante 1. Ordnung α	$5 \cdot 10^{-8}$ 1/s
Maximale Abbaugeschwindigkeit $k_{max}^{(1)}$	$5 \cdot 10^{-8}$ 1/s
Michaelis-Menten-Konstante $M_c^{(1)}$	0.3

⁽¹⁾ Michaelis-Menten-Parameter, normiert auf die Anfangskonzentration C_0 .

Bei den Untersuchungen wurden 3 Kontrollebenen simuliert. Ebene 1 befindet sich 50m im Abstrom des oberen Modellrandes ($x = 50$ m), Ebene 2 bei $x = 100$ m und Ebene 3 bei $x = 150$ m. Entlang dieser Ebenen wurden die berechneten Stoff-Konzentrationen für weitere Untersuchungen für ausgewählte Punkte extrahiert (Output an den entsprechenden Knoten des Modellgitters). Für die Simulation heterogener Grundwasserleiter wurden Felder der hydraulischen Leitfähigkeit K_f nach einem Verfahren generiert, das K_f als Zufallsvariable in einer lognormalen Wahrscheinlichkeitsdichtevertteilung auffasst. Ein mittlerer Heterogenitätsgrad wurde zugrunde gelegt, der sich an Daten für einen fluviatilen Talaquifer orientiert (HERFORT 2000).

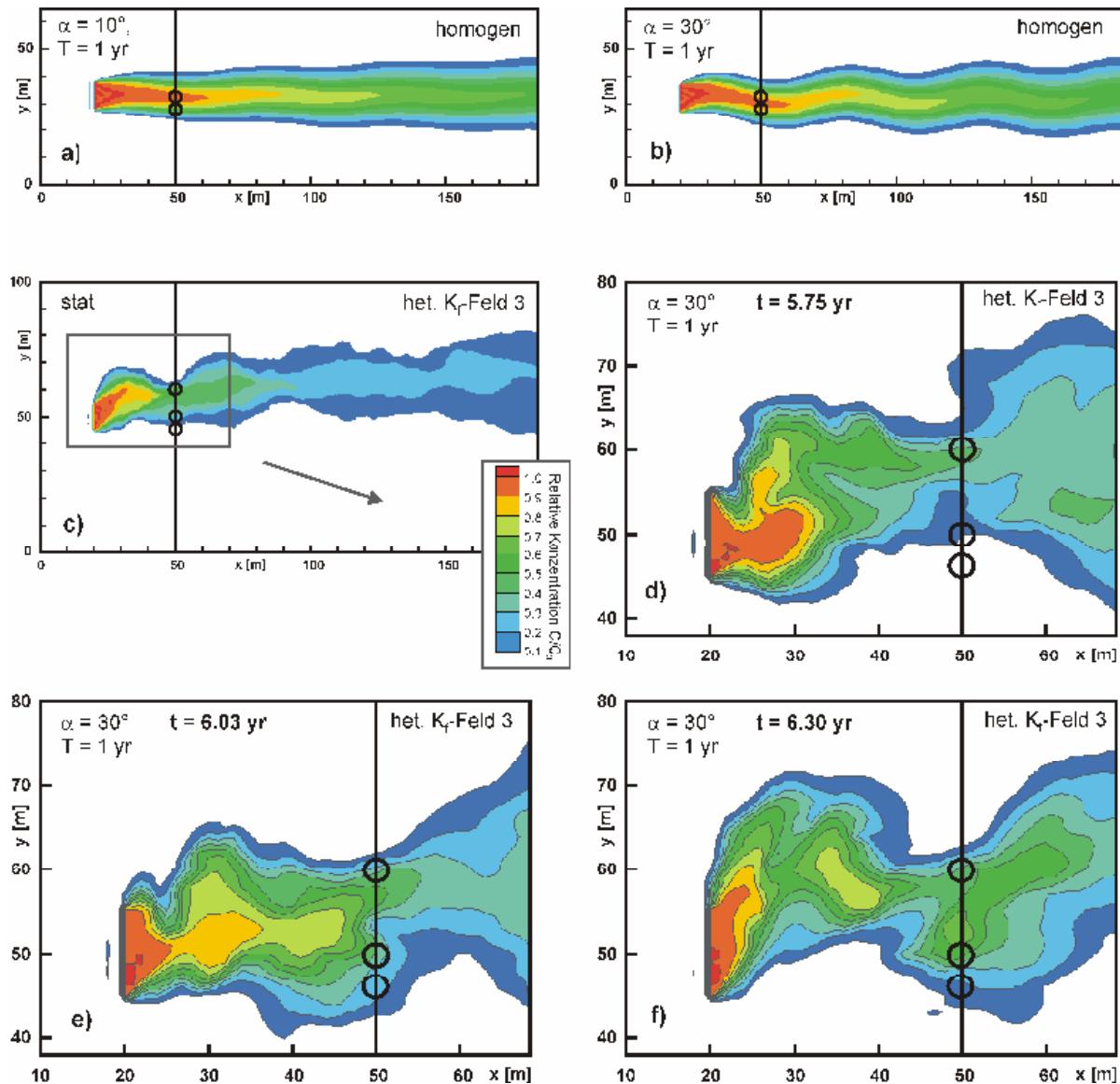


Abb. B2-9: Schadstofffahnen, a) homogene Verhältnisse (variable Grundwasserfließbedingungen), b) - f): heterogenes Leitfähigkeitsfeld (Realisierung 3), c): stationär, d), e), f): transient, Fahnenstrukturen zu 3 verschiedenen Zeitschritten.

Abb. B2-9 zeigt beispielhaft Schadstofffahnen unter homogenen Verhältnissen und für einen heterogenen Aquifer. Diese Fahnen haben sich unter zeitlich variablen Grundwasserfließrichtungen entwickelt (Winkel $\alpha = 10^\circ$ und 30° , Periode T = 1a).

Im homogenen Fall (**Abb. B2-9a und b**, zum Zeitpunkt t = 8 Jahre) ist das Mäandrieren der Fahne infolge der Fließrichtungsänderung offensichtlich. Unter heterogenen Verhältnissen ist das Grundmuster fluktuierenden Grundwasserflusses nicht mehr deutlich zu erkennen.

In **Abb. B2-9d-f** ist die zeitliche Entwicklung der Fahne dargestellt. Das Mäandrieren ist durch Bereiche mit niedrigem K_f eingeschränkt, die als hydraulische Barrieren wirken. Solche Barrieren können umflossen werden, wenn sich die Grundwasserfließrichtung ändert. Die

Heterogenität erzeugt fingerförmige und buchtähnliche Strukturen. Flächen gleicher Konzentration schwanken deutlich auch entlang der x-Achse (in Grundwasserfließrichtung). Abhängig von Ausprägung und räumlicher Positionierung der angeflossenen Fließpfade schreitet die Fahne entweder voran, oder sie bewegt sich in Teilen zurück.

B2.4 Schwankung der Konzentration in der Kontrollebene

Die zeitliche Entwicklung der Stoffkonzentration an verschiedenen Messpunkten in Kontrollebene 1 ist für homogene Verhältnisse in **Abb. B2-10a und b** beispielhaft dargestellt. Hierbei wurden Grundwasserfließrichtungen berücksichtigt, die unter einem Winkel α von 10° und 30° mit einer Periode $T = 1$ Jahr schwanken. Die Lage der Messpunkte in der Fahne ist in Abb. B2-9 als Kreise ausgewiesen (Punkte bei $y = 28$ und 32 m). Konzentrationsprofile in der Kontrollebene (Mittelwert, Mittelwert \pm Standardabweichung, Minimum und Maximum über die Zeit) sind Abb. B2-10c und d zu entnehmen. Die Profile beschreiben die quasi-stationäre Phase der Fahne. Die von den Kurven definierte Fläche ist ein Maß der Unsicherheit der Konzentrationsmessungen. Die Konzentrationsprofile sind symmetrisch ausgeprägt mit vergleichsweise geringen Schwankungsbereichen der Konzentration in der Fahnenmitte ($y = 32$ m) und einer hohen Unsicherheit in den Flanken.

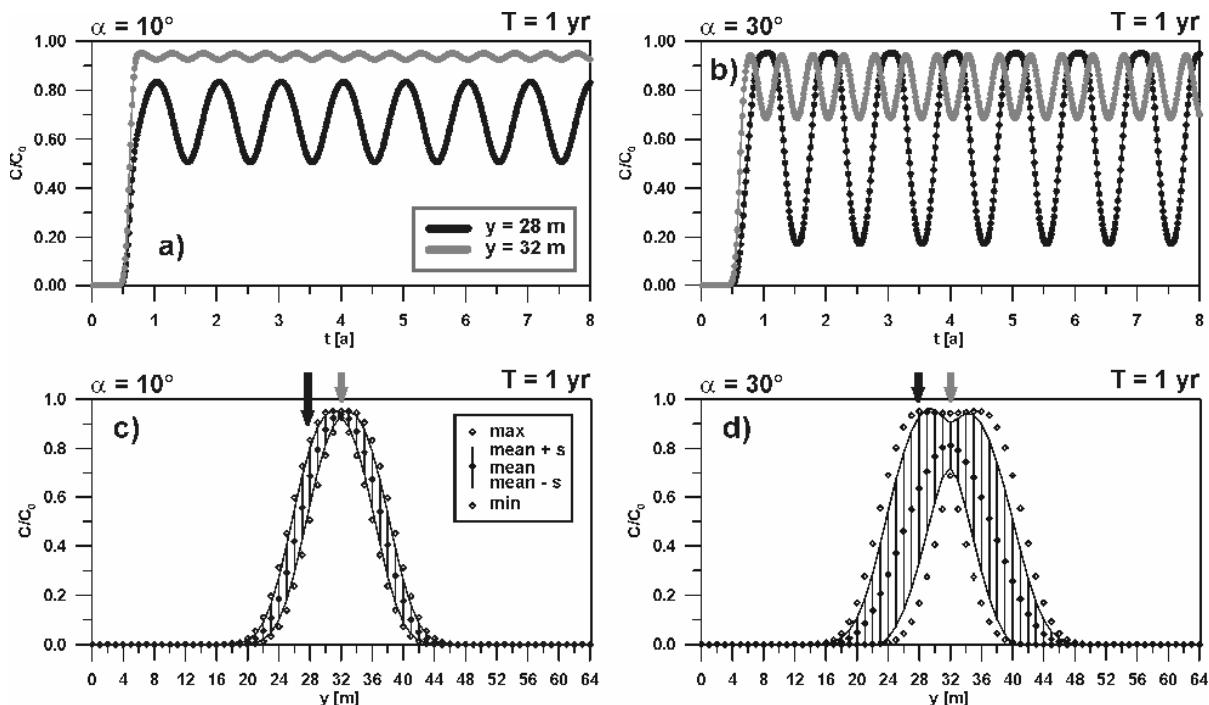


Abb. B2-10: Schwankung der Konzentration in Kontrollebene 1, homogene Verhältnisse. a) und b): Konzentration über die Zeit, c) und d): Konzentrationsprofil über die Kontrollebene mit Minimum, Maximum, Mittelwert und Mittelwert \pm Standardabweichung (s) über die Zeit t (für $t \geq 2$ Jahre, quasi-stationäre Phase der Fahne).

Bei der gezeigten heterogenen Realisierung (s. **Abb. B2-11**) ist das Fahnenzentrum gegenüber der Profilmittelpunkt verschoben, d.h. die Fahne bewegt sich beim Verlassen der Quelle leicht in linker Richtung (einer Rinnenstruktur folgend, s. **Abb. B2-9c**). Die Konzentrationsprofile entlang der Kontrollebene sind asymmetrisch (s. **Abb. B2-11c und d**). Bereiche geringer und hoher Unsicherheit sind auszumachen. Bei steilem Kurvenverlauf besteht eine geringe Bandbreite gemessener Konzentrationen da die Bewegungsmöglichkeit der Fahne in lateraler Richtung durch hydraulische Barrieren eingeschränkt ist (s. z.B. rechte Flanke der Kurven in **Abb. B2-11d**). Geringe Steigungen hingegen deuten auf einen Bereich höherer hydraulischer Leitfähigkeiten, in dem sich die Fahne relativ frei bewegen kann, so dass sich Änderungen der Fließbedingungen in einer höheren Messunsicherheit äußern können (s. linke Flanke, **Abb. B2-11d**).

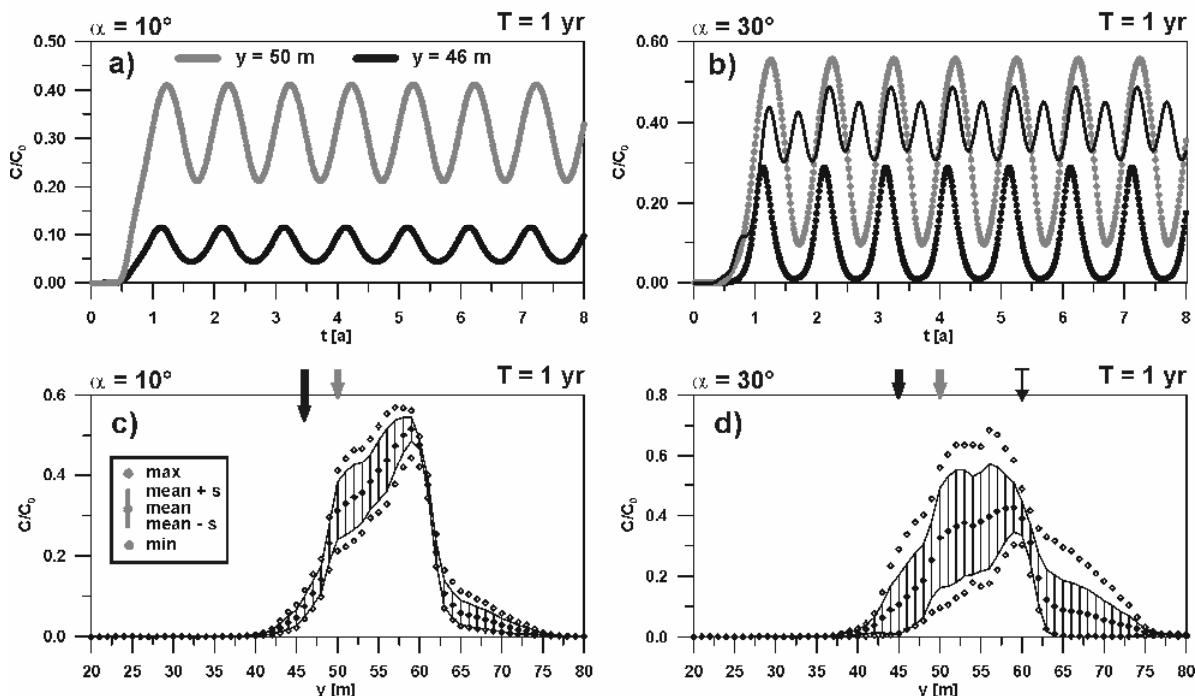


Abb. B2-11: Schwankung der Konzentration in Kontrollebene 1, heterogenes K_f -Feld (Realisierung 3).

Konzentrationsprofile für 15 untersuchte heterogene Leitfähigkeitsfelder sind in **Abb. B2-12** gegenübergestellt. Die Profile stellen sich sehr unterschiedlich dar. Je nach Realisierung kann das Fahnenzentrum (Betrachtung von Mittelwerten) um bis zu 11 m (d.h. mehr als eine Quellbreite) vom Profilmittelpunkt verschoben sein. Die Asymmetrie der Konzentrationsprofile (Mittelwerte und Bandbreite gemessener Konzentrationen) ist verschieden stark ausgeprägt. Sie kann relativ gering sein (z.B. **Abb. B2-12n**), aber auch sehr deutlich ausfallen. So sind in **Abb. B2-12k** Schwankungen, die in der rechten Flanke des Profils gemessen drei Mal höher als im linken Flügel.

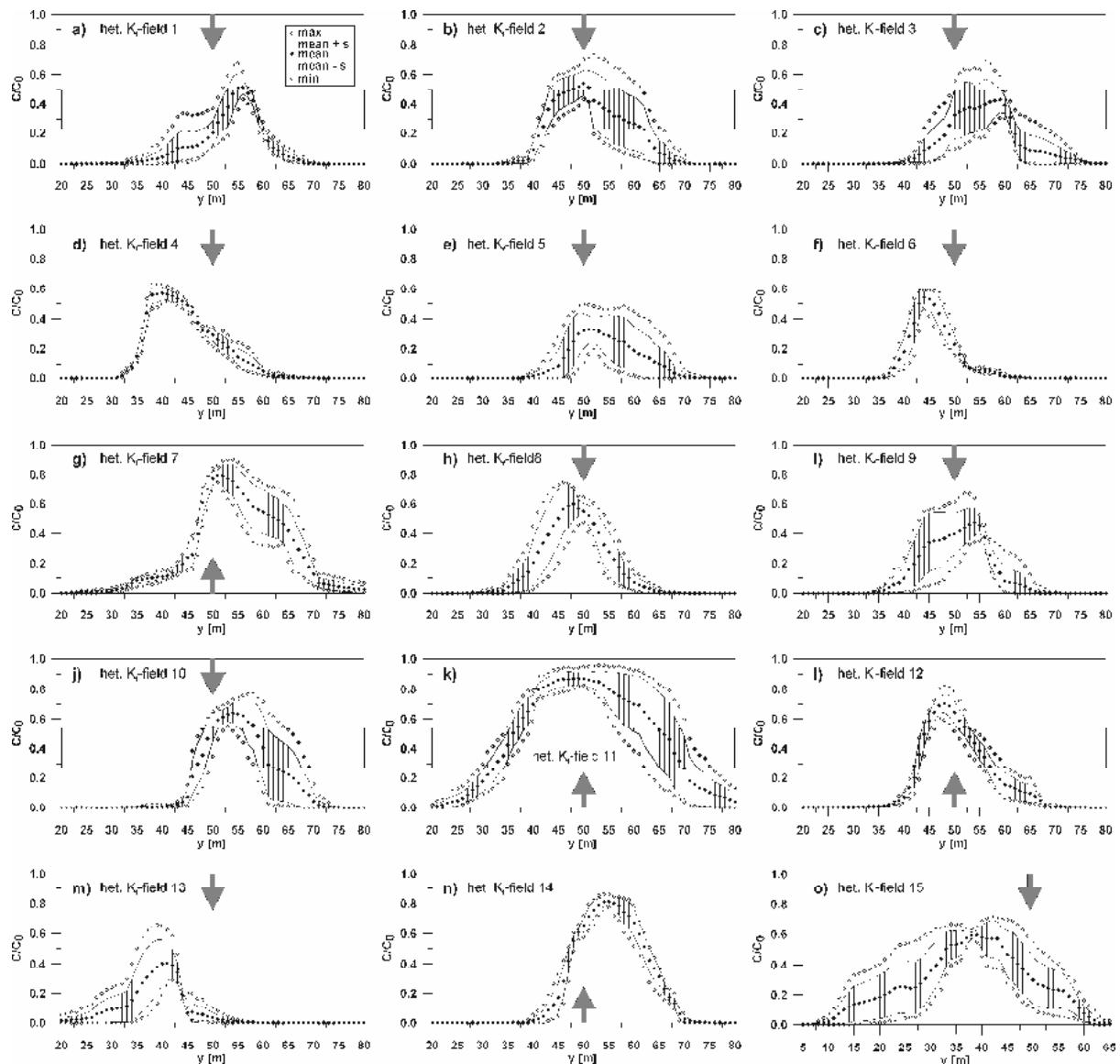


Abb. B2-12: Konzentrationsprofile an Kontrollebene 1 für 15 Realisierungen eines heterogenen Leitfähigkeitsfeldes, transiente Fliessbedingungen ($\alpha = 30^\circ$, $T = 1a$). Grauer Pfeil: Profil-Mitte

Der Einfluss fluktuierender Grundwasserfließrichtung insgesamt variiert deutlich zwischen den Realisierungen. Er ist hauptsächlich von der K_f -Verteilung in dem Bereich kontrolliert, den die Fahne durchflossen hat. Die resultierende Unsicherheit kann über das gesamte Profil gering sein (z.B. **Abb. B2-12d, f, n**), aber auch sehr große Ausmaße annehmen, die das Profil dominieren **Abb. B2-12e und o**.

Des Weiteren ist die Fahnenbreite an der Kontrollebene von Realisierung zu Realisierung sehr unterschiedlich, sie reicht von 14 m bis zu 48 m (mittlere Konzentration $C/C_0 \geq 0.1$, s. **Abb. B2-12f und k**). Dies ist ein wichtiger Aspekt, da die Fahnenbreite an der Kontrollebene Einfluss darauf hat, wie repräsentativ Punktmessungen sind. Z.B. kann für die Realisierung in **Abb. B2-12f und m** die Fahne zu ihrem Großteil verpasst werden, wenn der Abstand zwischen den Beobachtungspunkten 10 m oder höher ist.

B2.5 Betrachtung von Schadstofffrachten

Die Bestimmung von Schadstofffrachten, die von einer Quelle freigesetzt werden, stellt eine wichtige Aufgabe für die Überwachung kontaminiert Grundwasser-Standorte dar. **Abb. B2-13** zeigt Frachten als Funktion von α (bei $T = 1$ Jahr) und Messpunktabstand Δy .

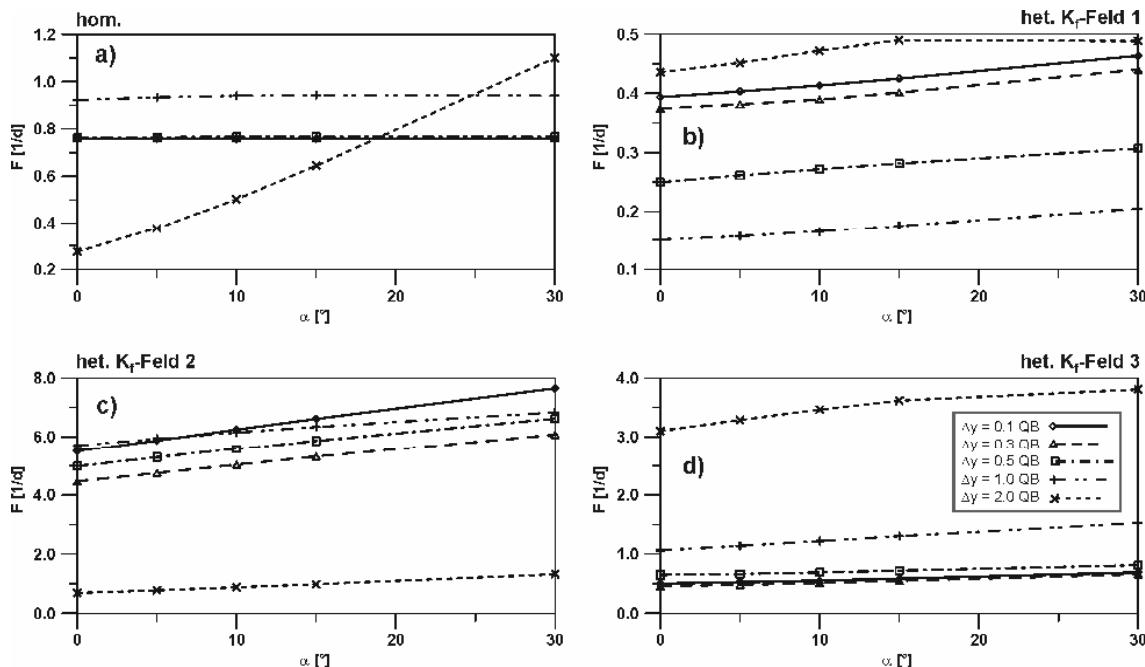


Abb. B2-13: Schadstofffracht in Abhängigkeit von α (Winkel der Grundwasserfließrichtungsänderung) bei $T = 1$ Jahr, für unterschiedliche Abstände Δy zwischen den Messpunkten. QB: Quellbreite

Es handelt sich hierbei um Maximalwerte über die Zeit, gemessen in Kontrollebene 1 (Szenario mit einer Quellbreite von 10 m). Im homogenen Fall ist lediglich bei einem Abstand von 2 Quellbreiten zwischen den Messpunkten ($\Delta y = 2QB$ oder 20m) ein deutlicher Einfluss der fluktuierenden Grundwasserfließrichtung zu erwarten. Hierbei wird die Fracht bei kleinen Winkeln unterschätzt (die Fahne fließt zu einem großen Teil zwischen den Beobachtungsbrunnen hindurch), bei $\alpha = 30^\circ$ hingegen überschätzt (Fehler bei der Integration über die Konzentration).

Bei heterogenen Betrachtungen nimmt die Änderung von α generell vergleichsweise geringen Einfluss. Die Frachtabschätzung ist über die Berechnung des Wasserflusses zu einem maßgeblichen Teil von der Heterogenität der hydraulischen Leitfähigkeit bestimmt. Die Variation des Punktabstandes wirkt sich zum Teil erheblich aus, je nachdem, wie gut die Heterogenität beprobt wird.

B2.6 Abschätzung des Schadstoffabbaus

B2.6.1 Abnahme der Konzentration entlang der Fahne

Abb. B2-14 stellt die Abnahme der Konzentration entlang der Fahne dar (Modellierung mit reaktiven Stoffen im homogenen Aquifer). Die Punkte entsprechen Maximalwerten der Konzentration, wie sie in den drei Kontrollebenen für unterschiedliche Messpunktabstände in Abhängigkeit von α ermittelt werden. Die Kurven sind Anpassungen mit ermittelten Abbauparametern. Bei **Abb. B2-14 a und c** handelt es sich um Abbau 1. Ordnung, bei Abb. 14b und d um Michaelis-Menten-Kinetik. Ratenkonstanten 1. Ordnung wurden mit Maximal-Konzentrationen in Ebene 1 und 3 ($c_{max,1}$ und $c_{max,3}$) abgeschätzt (analytische Lösung der 1D Transportgleichung mit Advektion, U.S. EPA 1998), Michaelis-Menten-Parameter mit der Anfangskonzentration und $c_{max,1}$ bzw. $c_{max,3}$ (analytische Lösung nach PARLANGE et al. 1984).

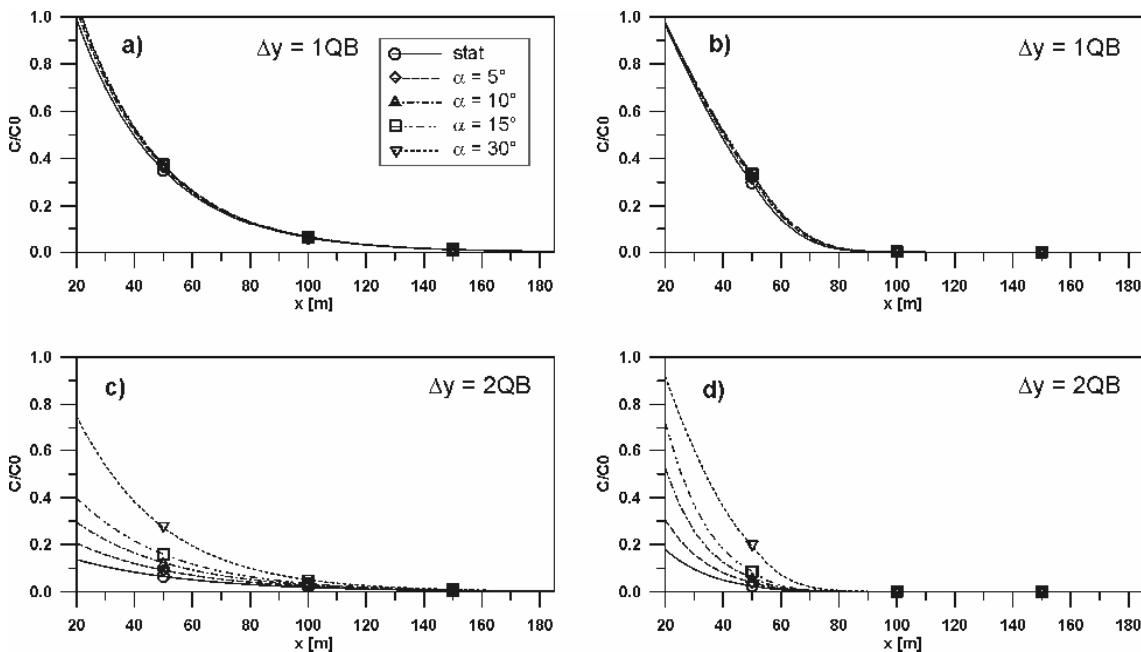


Abb. B2-14: Abnahme der Konzentration entlang der Fahne (Verwendung der maximalen Konzentration) als Funktion des Winkels α . Verlauf in Abhängigkeit des Messpunktabstandes innerhalb der Kontrollebene (homogene Verhältnisse, Quellebreite QB = 10m, Periode T = 1 Jahr).

Wie in **Abb. B2-14** zu erkennen, so lässt sich, für homogene Verhältnisse, bei einem Messpunktabstand von einer Quellbreite ($\Delta y = 1 \text{ QB}$ oder 10 m) für alle Grundwasserfließverhältnisse noch eine gute Abschätzung erzielen. Bei $\Delta y = 2 \text{ QB}$ hingegen wird die Fahne von den Messstellen zu geringen Teilen erfasst (bei großen Winkeln α fließt der Schwerpunkt der Fahne näher an den Messbereich heran).

B2.6.2 Abschätzung von Abbauparametern

Abb. B2-15 vergleicht Abbauratenkonstanten 1. Ordnung in Abhängigkeit von α , ermittelt aus der maximalen Konzentration in den Kontrollebenen für homogene und heterogene Verhältnisse. Im heterogenen Fall zeigt sich, dass der Abstand zwischen den Messpunkten eine halbe Quellbreite nicht überschreiten sollte, um eine hinreichend genaue Abschätzungen zu erhalten (bei Quellbreite QB = 10 m, s. **Abb. B2-15c**). Bei QB = 5 m sollte der Abstand ≥ 0.6 QB sein (s. Abb. B2-15d). Für die erhöhte Periode von T = 2 Jahre ergibt sich dennoch eine deutliche Überschätzung.

Bei einer Dosimetermessung (gemittelte Konzentration) ist zu erwarten, dass Abbauraten nur bei kleinen Winkeln der Grundwasserfließrichtungsschwankung gut abgeschätzt werden können (s. **Abb. B2-16**).

B2.7 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Die zeitliche Variabilität der Fließbedingungen kann signifikant die Ausbildung der Schadstofffahne bezüglich ihrer Form und Länge beeinflussen. An den meisten kontaminierten Standorten liegen bisher keine ausreichenden Daten zur Beurteilung der zeitlichen Variabilität der Fließbedingungen vor. Abhängig von der Position des Beobachtungspunktes kann die gemessene Bandbreite der Konzentration sehr unterschiedlich ausfallen, was deutlich von der heterogenen Leitfähigkeits-Verteilung beeinflusst wird. Der Einfluss zeitlich variabler Grundwasserfließrichtungen kann die Quantifizierung der natürlichen Abbauprozesse signifikant erschweren.

Für verlässliche Aussagen sind Beobachtungen über mehrere Schwankungsperioden erforderlich. Voraussetzung hierfür sind Messungen, die ausreichende Informationen über die zeitliche Variabilität der Fließbedingungen liefern.

Dosimetermessungen eignen sich zur Beurteilung der Stationarität, wobei zeitlich integrale Messungen über mehrere Perioden erforderlich sind. Zur Quantifizierung der natürlichen Abbauprozesse sind die Dosimetermessungen ohne zusätzliche Kenntnis der Variabilität nur eingeschränkt nutzbar.

Zur verlässlichen Beurteilung der natürlichen Selbstreinigungsprozesse empfiehlt sich der Kontrollebenenansatz. Hierbei hängt die Aussagequalität einer Kontrollebene von der Messstellendichte ab. Der Messstellenabstand sollte an die Quellbreite und die Aquifer-Heterogenität angepasst sein.

Bei einer verlässlichen Abdeckung der Kontrollebene mit Messstellen eignen sich die maximale Konzentration und die Fracht zur Beurteilung der NA-Prozesse.

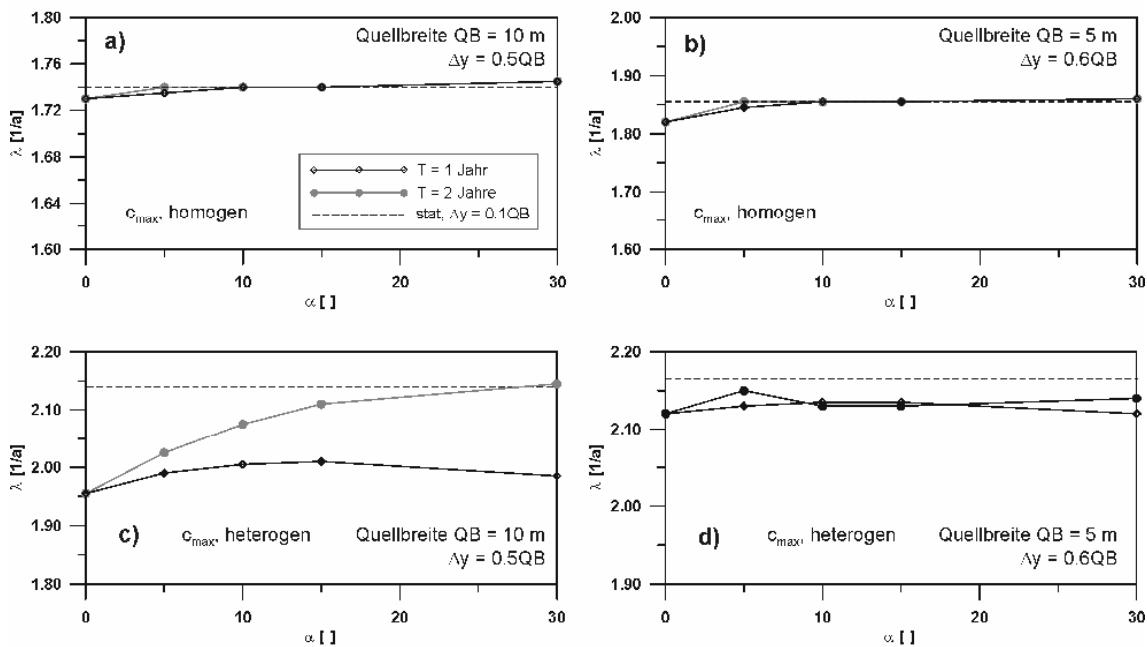


Abb. B2-15: Abschätzung der Abbauratenkonstante 1. Ordnung λ aus maximalen Konzentrationen in den Kontrollebenen in Abhängigkeit des Winkels α , a) und b): homogener Aquifer, c) und d): heterogene Verhältnisse. a) und c): Quellbreite QB = 10 m, b) und d): QB = 5 m.

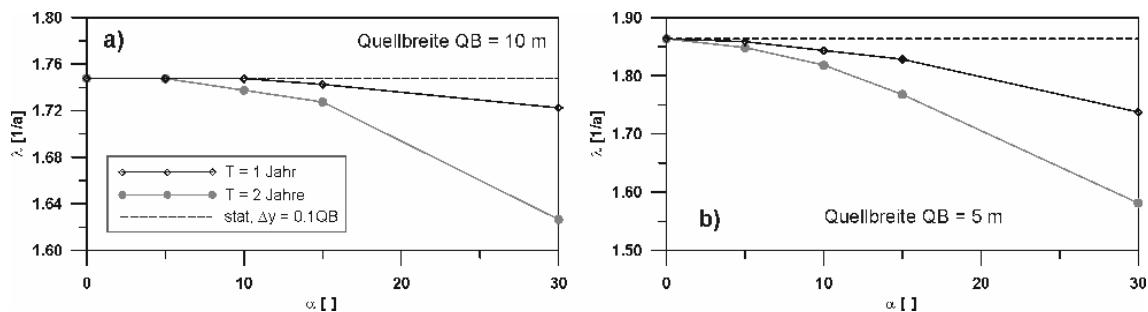


Abb. B2-16: Abschätzung der Abbauratenkonstante 1. Ordnung λ aus der Konzentration in der Mitte der Fahne, gemittelt über eine Periode (Simulation einer Dosimetermessung).

B2.8 Literaturverweise - Teil B2

Alle Literaturverweise sind im Kap. C3 zusammengefasst.

B3 Entwicklung, Zuverlässigkeit und Effizienz reaktiver Mehrkomponententransportmodelle

Autoren: Peter Knabner, Florian Frank, Joachim Hoffmann, Serge Kräutle,
Stephan Oßmann und Alexander Prechtel

- Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
- Department Mathematik
- Martensstr. 3, 91058 Erlangen,
- <http://www.am.uni-erlangen.de/am1>

B3.1 Kurzfassung und Einordnung der Ergebnisse

Die Beurteilung eines Altlastenstandortes hinsichtlich seines Potenzials zur natürlichen Selbstreinigung stellt hohe Anforderungen an begleitende Modellsimulationen, sowohl hinsichtlich des abgebildeten Prozessumfangs, als auch bezüglich der Qualität der zugrundeliegenden Berechnungsverfahren (PRECHTEL ET AL. 2006).

Während bei Problemstellungen, die nur den Transport eines Schadstoffs sowie dessen Rückhalt durch Sorption beinhalten, aus der inhärenten, unerwünschten numerischen Dispersion eines Rechenverfahrens lediglich breitere Fahren resultieren, stellt sich die Situation bei der Betrachtung von (Abbau-) Reaktionen grundlegend anders dar. Hier ist insbesondere der Zonenrand als Ort des Zusammentreffens der Reaktionspartner ausschlaggebend für das Ausmaß der Reaktion und numerische Dispersion überschätzt die Verfügbarkeit dieser Substanzen, was wiederum zu qualitativ völlig falscher Beurteilung des Abbaupotenzials führt (BAUSE & KNABNER 2004). Somit ist auch eine hohe zeitliche und räumliche Auflösung des betrachteten Problems nötig in Kombination mit akkurate Verfahren, was den Rechenaufwand exponentiell erhöht und für 2D/3D-Fragestellungen oft nicht mehr an einem Standard-Arbeitsplatzrechner zu leisten ist.

Gleichzeitig kann die Beurteilung nicht allein durch eine noch so vollständige und exakte Messung des Ist-Zustands erfolgen, sondern bedarf einer solche Daten verarbeitenden *prognosefähigen Modellierung*. Das mathematische Modell, eingebettet in ein Simulationswerkzeug, ermöglicht erst die *quantitative Integration* aller (relevanten) Verlagerungs- und Umwandlungsprozesse mit ihren sich verstärkenden oder abschwächenden Interaktionen, und kann im konkreten Schadensfall stets Denkwerkzeug sein (durch ein systematisches Studium *prognostischer Szenarien* - "Was wäre, wenn?"), oder bei idealer Datenlage Antwort liefern auf die Frage "Was wird sein?".

Gesamtziel ist es deshalb, ein umfassendes und flexibles Simulationswerkzeug bereitzustellen, das sich im Umfang der abgebildeten Teilprozesse, in der durch moderne mathematische Verfahren gesicherten Qualität und Effizienz der Berechnungen, sowie in der Handhabbarkeit auszeichnet.

Die Ergebnisse der Arbeitsschwerpunkte Modellierung, Numerische Verfahrensentwicklung und Softwareentwicklung, sowie Effizienzvergleiche und Benchmarks werden im Folgenden zusammengefasst.

B3.1.1 Modellierung

Zur Beurteilung der komplexen Interaktion verschiedenster hochgradig nichtlinearer Einzelprozesse mit Hilfe einer Modellsimulation müssen möglichst alle relevanten Teilprozesse der Verlagerung und der Umwandlung des Schadstoffes abbildbar sein. Zum Leistungsumfang der im Projekt erweiterten verschiedenen Entwicklungslinien der Software RICHY (AM I 2008) in 1D und 2D/3D zählen:

- **Grundwasser** mit variabler **ungesättigter Zone** (RICHARDS-Gleichung),
- **Präferenzielles Fließgeschehen** mit beliebiger Anzahl von Porenräumen,
- Wasser- und **Tensid**transport,
- **Stofftransport** mit Diffusion, Dispersion, Konvektion und Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtssorption (auch multiple Kinetik) und allgemeiner **Trägervermittlung**,
- Verallgemeinertes MONOD-Modell für **mikrobiell katalysierte Redox-(Abbau)reaktionen** mit beliebigen Reaktionspartnern und Inhibition, Abbauketten (0. und 1. Ordnung),
- **Temperaturabhängigkeit** des Abbaus mit Simulation des **Wärmetransports** im Boden,
- Allgemeine **stöchiometrische Mehrkomponentenreaktionen** (etwa auf der Basis des Massenwirkungsgesetzes) zur Modellierung der Dynamik und Rückkopplung des hydrologisch-geochemischen Milieus unter Berücksichtigung der **Ionenstärke** und **Aktivitätskoeffizienten**
- **Minerallösung und –fällung**,
- **Parameteridentifikation** (Inverse Modellierung).

Hervorgehoben werden sollen dabei insbesondere die Einbeziehung der ungesättigten Zone ins Fließ- und Transportgeschehen, wo sich oft die (Rest-) Schadstoffquelle befindet, einschließlich Beschreibungsmöglichkeiten präferenziellen Fließens und deren Auswirkungen auf den Stofftransport. Durch die Kombination mit dem umfangreichen Stofftransportmodell wird somit der Modellleistungsumfang gängiger kommerzieller oder frei verfügbarer Softwarewerkzeuge meist deutlich überschritten.

Die (Modell- bzw. Diskretisierungs-) Neuentwicklungen sind zunächst auf der Plattform RICHY-1D (AM I 2008) zueinander kompatibel implementiert und getestet, was eine gleichzeitige Simulation verschiedenster Probleme auf einem Gebiet ermöglicht. Die gesamte Simulation kann dann vom Benutzer ohne Programmierarbeit, unterstützt durch eine graphische Benutzeroberfläche, in einem modularen Baukastensystem zusammengesetzt werden. Für allgemeinere Situationen, wo etwa komplexe Fließ- oder Verlagerungsprozesse zu berücksichtigen sind, wird das Werkzeug RICHY-2D/3D weiterentwickelt.

B3.1.2 Numerische Verfahren

Aufgrund der Expertise der Arbeitsgruppe werden in der Art der verschiedenen numerischen Verfahren prinzipiell neue Wege beschritten. Zielrichtung ist hier nicht nur die Effizienz- und

Genauigkeitssteigerung, es hat sich in Vorarbeiten gezeigt (BAUSE & KNABNER 2004), dass manche dieser Verfahren entscheidend für die Zuverlässigkeit der qualitativen Beantwortung der Kernfrage nach dem NA-Potenzial eines Standortes sind.

Dies trifft um so mehr auf die stark nichtlinearen Fließprozesse zu mit evtl. steilen Fronten, aber auch auf die lokal stark variierenden Reaktionszonen des mikrobiellen Abbaus. Die qualitativen Eigenschaften der Diskretisierungstechnik sollen lokale Massenerhaltung sowie Unempfindlichkeit gegenüber komplexen Geometrien und stark variierenden Daten beinhalten. Für die linearen und nichtlinearen Lösungsverfahren stellt die Robustheit gegenüber realistischen Szenarien und Daten ebenso ein unverzichtbares Qualitätskriterium dar, wie auch die notwendige Effizienz, weshalb das Spektrum zu untersuchender numerischer Verfahren auch Adaptionstechniken und prozesserhaltende Entkopplungsstrategien umfasst, welche auf das weitverbreitete Operator Splitting verzichten.

So wurden lokal massenerhaltende, hybrid-gemischte Finite-Element-Diskretisierungen des Fließgeschehens kombiniert mit global impliziten, reaktiven Mehrkomponentenmodellen. Neu entwickelte Reduktionsverfahren für letztere beruhen auf der linearen Transformation der Gleichungssysteme und Variablen und führen zur Betrachtung von Erhaltungsgrößen, welche effizient gehandhabt werden können, da ein Teil der Transport-Reaktionsgleichungen somit entkoppelt. Eine mathematische Analyse zeigte die Äquivalenz mit der Lösung des Ausgangsproblems.

Ein simultan verfolgter Ansatz behandelt das originale nichtlineare Gleichungssystem mit den quadratisch konvergenten Newtonverfahren und erzielt Effizienzsteigerungen durch eine Vernachlässigung von Kopplungstermen in der dabei entstehenden Jacobimatrix. Dieser Algorithmus kann voll adaptiv angewendet werden, sowohl in 1D als auch 2D, bei direktem oder iterativem linearem Löser. Beide Ansätze sind kombinierbar mit adaptiven Techniken zur automatischen Wahl von Zeitschritten und räumlichen Gitterweiten.

B3.1.3 Verifikation, Benchmarks, Effizienzvergleiche

Die Verifikation der Modellsimulationen, also der mathematischen Modellierung und Implementierung, erfolgte durch kontinuierlichen Übergang zu komplexeren Modellen von der Konvergenzanalyse mit geschlossenen Lösungen bis hin zum Abgleich mit publizierten Simulationsbeispielen. Vergleichsstudien zeigen die kritischen, stark fehlerbehafteten Situationen auf, in denen numerische Diffusion (verstärkt durch Konvektionsdominanz), Splitting-Fehler (bei Missachten des simultanen Transport-Reaktionsprozesses) oder starke Heterogenitäten (Sprünge in Koeffizientenfunktionen) zu falschen Prognosen führen.

Die Effizienz der deshalb hier weiterentwickelten hochgenauen Verfahren konnte durch zahlreiche Benchmarks belegt werden. So zeigten künstliche Beispiele Beschleunigungen der Rechenzeit um Faktoren bis zu 100. Literaturbeispiele, die auch für andere hydrogeochemische Mehrkomponentenmodelle zur Verifikation herangezogen wurden, konnten ebenfalls mit mindestens einer Halbierung der Rechenzeit gelöst werden. Komplexeste Benchmarks mit anspruchvollen Reaktionsproblemen inkl. Mineralienlösung und –fällung konnten mit dem robusten, neu entwickelten Reduktionsverfahren bewältigt werden und zeigten ebenfalls Rechenzeitvorteile, sogar im Vergleich zu weniger genauen Verfahren anderer internationaler Gruppen.

B3.2 Modellierung und Implementierung in RICHY

Die im Folgenden vorgestellten Modellgleichungen sind in vektorieller Schreibweise dargestellt, obgleich Teile der Implementierung nur im eindimensionalen Fall (Säulenexperiment) realisiert sind. Alle beinhalteten Variablen sind als zeit- und ortsabhängig aufzufassen. Die Modellgleichungen wurden unter den folgenden Modellannahmen entwickelt: Das poröse Medium ist rigide, das Flusssystem laminar und alle Phasen inkompressibel.

B3.2.1 Fließgeschehen

Eine treibende Kraft für die Verlagerung von Schadstoffen im Untergrund ist das Fließgeschehen von Wasser. Dieses unterliegt dem Gesetz von Darcy und dem Massenerhaltungsgesetz, welche in der sowohl in gesättigten wie ungesättigten porösen Medien gültigen RICHARDS-Gleichung zusammengefasst sind:

$$\partial_t \theta + \nabla \cdot \underline{q} = 0, \quad \text{GI. B3-1}$$

$$\underline{q} = -\underline{\underline{K}}(\theta) \nabla(\psi + z). \quad \text{GI. B3-2}$$

Das *Druckpotential* ψ [L] stellt die Hauptunbekannte der RICHARDS-Gleichung dar. Die *Darcy-* oder *Filtergeschwindigkeit* \underline{q} [L/T] kann entweder direkt aus dem Druckpotential (konforme FE) oder simultan dazu berechnet werden (hybride FE). Die Modellgleichung hat die folgenden Koeffizientenfunktionen: Der vom Druckpotential ψ abhängige *volumetrische Wassergehalt* θ [-], auch *Wasserspannungskurve* genannt, der als Parameter den residualen und den gesättigten Wassergehalt θ_{res} bzw. θ_{sat} besitzt:

$$\theta(\psi) = (\theta(\psi) - \theta_{res}) / (\theta_{sat} - \theta_{res}). \quad \text{GI. B3-3}$$

mit der vom Druckpotential nichtlinear abhängigen *Wassersättigung* θ [L^3/L^3] und die *hydraulische Leitfähigkeit* $\underline{\underline{K}}$ [L/T], die wiederum eine Funktion von θ ist. Sie ist definiert als Produkt von *relativer hydraulischer Leitfähigkeit* $K_{rel}=K_{rel}(\theta)$ [-] und *gesättigter hydraulischer Leitfähigkeit* $\underline{\underline{K}}_{sat}$ [L/T]. Beide Koeffizientenfunktionen können mit Hilfe von Säulenexperimenten identifiziert und durch verschiedene Parametrisierungsansätze dargestellt werden. Die in RICHY-1D implementierten sind die Modelle von GARDNER, HAVERKAMP und VANGENUCHTEN-MUALEM (siehe RICHY-1D's Manual, AM I 2008).

Präferenzielles Fließen

Eine Erweiterung des obigen Modells ist nötig zur Beschreibung präferenziellen Fließens. In Aquiferen bilden sich oftmals Fließpfade heraus, in denen sich das Wasser und evtl. darin

gelöste Stoffe schneller ausbreiten als in der restlichen Bodenmatrix, diese werden als koeexistierende Porenräume (Anzahl N_P) mit zugehörigen Boden- und Fließparametern aufgefasst. Der Austausch zwischen den einzelnen Porenräumen wird durch *Austauschterme* $\Gamma_i[1/T]$ gegeben. Wendet man die RICHARDS-Gleichung auf jeden Porenraum an, erhält man

$$\partial_t \theta_i + \nabla \cdot \underline{q}_i + \Gamma_i = 0, \quad \text{GI. B3-4}$$

$$\underline{q}_i = -\underline{K}_i(\theta_i) \nabla (\Psi_i + z), \quad \text{GI. B3-5}$$

$$i = 1, \dots, N_P.$$

In RICHY wurden Austauschterme implementiert, die sich aus der Druckpotential- oder der Sättigungsdifferenz ergeben und durch Parameter angepasst werden können bzw. die Möglichkeit, keinen Austausch stattfinden zu lassen:

$$\Gamma_0^{(i)} = 0 \quad (\text{kein Austausch}) \quad \text{GI. B3-6}$$

$$\Gamma_{Pl}^{(i)} = \sum_{i \neq j=1}^{N_P} \alpha_{Pl}^{(ij)} (\Psi_i - \Psi_j) \quad (\text{lineare Druckdifferenz}) \quad \text{GI. B3-7}$$

$$\Gamma_{Pnl}^{(i)} = \sum_{i \neq j=1}^{N_P} \alpha_{Pnl}^{(ij)} \frac{K_i(\Psi_i) - K_j(\Psi_j)}{2} (\Psi_i - \Psi_j) \quad (\text{nichtlineare Druckdifferenz}) \quad \text{GI. B3-8}$$

$$\Gamma_s^{(i)} = \sum_{i \neq j=1}^{N_P} \alpha_s^{(ij)} (\theta_i(\Psi_i) - \theta_j(\Psi_j)) \quad (\text{Sättigungsdifferenz}) \quad \text{GI. B3-9}$$

Dabei bezeichnen α_{Pl}^{ij} [1/LT], α_{Pnl}^{ij} [1/L²], α_s^{ij} [1/T] *Massenaustauschkoeffizienten* hinsichtlich des Austausches von Phase i in Phase j (vgl. GERKE & VAN GENUCHTEN, 1993).

B3.2.2 Reaktiver Stofftransport

Die Transportgleichungen für den Stofffluss (in den Dimensionen [M/L³T]) beruhen ebenfalls auf dem Prinzip der Massenerhaltung und beschreiben den Transport von N_S chemischen Spezies durch Advektion (konvektiver Term), Diffusion und Dispersion. Optional kann Retardation durch Sorption an die Bodenmatrix mittels *Gleichgewichts-* und *kinetischen Isothermen* ϕ_i [-] bzw. φ_i [-] einbezogen werden, wobei r_i [1/T] einen *Ratenparameter*, ρ_b [M/L³] die *Lagerungsdichte*, f_{ϕ_i} [-] den *Massenanteil an Gleichgewichtssorptionsplätzen*, f_{φ_i} [-] den an *Sorptionsplätzen für Kinetiken* für die i -te Spezies bezeichnet. Der allgemeine Reaktionsterm R_j [M/L³T] bezeichnet hierbei die Rate der j -ten Reaktion, v_{ij} [-] den *stöchiometrischen Faktor* der i -ten Spezies A_i in der j -ten Reaktion. Die Modellgleichung lautet somit

$$\partial_t (\theta c_i) - \nabla \cdot (D \nabla c_i - \underline{q} c_i) + \rho_b \partial_t (f_{\phi_i} \Phi_i(c_i) + f_{\varphi_i} s_i(c_i)) = \theta \sum_{j=1}^{N_R} v_{ij} R_j, \quad \text{GI. B3-10}$$

$$\partial_t s_i = r_i (\varphi_i(c_i) - s_i), \quad i = 1, \dots, N_S$$

Wassergehalt θ und Fluss q können entweder explizit vorgegeben oder an ein Strömungsmodell (d.h. Lösen der RICHARDS-Gleichung) gekoppelt werden. Der Diffusions-/Dispersionstensor vereinfacht sich im Eindimensionalen zu

$$D = \alpha_l q + d\theta$$

GI. B3-11

mit *longitudinaler Dispersionslänge* α_l [L] und *molekularer Diffusion* d [L^2/T]. Für immobile Spezies, etwa mikrobielle, vereinfacht sich obige Gleichung nach Wegfallen der Transportterme auf

$$\partial_t c_i = \sum_{j=1}^{N_R} v_{ij} R_j$$

GI. B3-12

Immobile Spezies werden also nicht vom Wasserhaushalt beeinflusst sondern nur durch chemische Reaktionen transformiert. Optional können die in **Abschnitt B3.2.3** erläuterten Reaktionstypen gewählt werden.

Liegen keine schwach verdünnten Lösungen im Porenwasser vor, so müssen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Spezies berücksichtigt werden, dies geschieht durch den Übergang von Konzentrationen zu Aktivitäten. Die Korrektur erfolgt mittels eines Aktivitätskoeffizienten γ , welcher in funktionalem Zusammenhang zur Ionenstärke einer Lösung steht (STUMM & MORGAN, 1996)- In den Modellumfang von RICHY-1D wurden die Approximationen nach DEBYE-HÜCKEL, GÜNTHER und DAVIES aufgenommen, welche jeweils in verschiedenen Bereichen der Ionenstärke gültig sind (vgl. FRANK, 2008). Somit kann also in stark salinen Lösungen den chemisch wirksamen Konzentrationen Rechnung getragen werden. In den Reaktionsgleichungen wird somit c_i ersetzt durch $\gamma_i c_i$.

B3.2.3 Spezifische Reaktionsraten

Quellen / Senken nullter und erster Ordnung

Sie werden repräsentiert durch Terme

$$R_i = -k_i c_i - const_i,$$

GI. B3-13

wobei k_i [1/T] die *Ratenkonstante erster Ordnung*, $const_i$ [M/L³ T] die *nullter Ordnung* bezeichnet.

Stöchiometrische Kinetiken

Die allgemeine Reaktionsrate der j -ten stöchiometrischen kinetischen Reaktion der Form

$$\sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} A_i \longleftrightarrow 0$$

GI. B3-14

ist durch die Differenz der Raten der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion gegeben (siehe z.B. BETHKE, 1996):

$$R_j = k_j^f \prod_{\{i|v_{ij}>0\}} C_i^{v_{ij}} - k_j^b \prod_{\{i|v_{ij}<0\}} C_i^{-v_{ij}}.$$

GI. B3-15

Hierbei bezeichnen k_j^f , k_j^b die Ratenkonstanten der j -ten Hin- bzw. Rückreaktion. Sind Vorwärts- und Rückwärtsrate gleich (d.h. Gleichgewichtsreaktion), vereinfacht sich obige Gleichung zum bekannten Massenwirkungsgesetz:

$$K_j^{eq} = k_j^f / k_j^b = \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{-v_{ij}}.$$

GI. B3-16

Minerallösung und –fällung

Eine Abwandlung obiger stöchiometrischer Raten erlaubt die Betrachtung von Mineralen, wobei zu beachten ist, dass die Konzentration des Minerals selbst kein Bestandteil der Rate ist, allerdings die reaktive Mineraloberfläche s_m [L²mineral / L³bulk] eingeht:

$$R_j = s_m (k_j^f \prod_{\{i|v_{ij}>0\}} C_i^{v_{ij}} - k_j^b \prod_{\{i|v_{ij}<0\}} C_i^{-v_{ij}})$$

GI. B3-17

Eine alternative Formulierung ist mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes möglich. Um freie Randwertprobleme zu vermeiden, wurde bei Betrachtung der Mineralraten vorausgesetzt, dass die Konzentration des Minerals echt positiv ist (vgl. FRANK, 2008).

Biologische Abbaureaktionen

Die hier verwendeten Ratenterme basieren auf dem Modell von MONOD und der Verwendung von Inhibitionstermen (siehe auch WIDDOWSON ET AL., 1988) unter Einbezug beliebig vieler Spezies. Die am Abbauprozess teilnehmenden sowie eventuell hemmenden Spezies sind beliebig. Jede Abbaureaktion wird durch genau eine mikrobielle Spezies katalysiert, welche im Folgenden den Index X_l trägt. Die Indexmengen **M** (MONOD) und **I** (Inhibition) beziehen sich auf die, für die in der j -ten Reaktion notwendigen Spezies bzw. auf die für eine Hemmung verantwortlichen. Die Rate hat die Form

$$R_j = -\mu_{max_j} c_{\bar{X}_j} \prod_{i \in M_j \subset \{1, \dots, N_s\}} \left(\frac{c_i}{K_{M_i} + c_i} \right) \prod_{i \in I_j \subset \{1, \dots, N_s\}} \frac{K_{I_i}}{K_{I_i} + c_i}$$
GI. B3-18

wobei μ_{max_j} [1/T] die *maximale spezifische Substratausschöpfungsrate*, K_{M_i} [M/L³] die *MO-NOD-Konstante* bzw. *halbe Sättigungskonzentration* und K_{I_i} [M/L³] die *HALDANE Inhibitorkonzentration* bezeichnen.

Um Wachstumslimitierungen von Mikroorganismen aufgrund von Porenraumrestriktionen, Produktion von toxischen Stoffwechselprodukten oder Mangel an Nährstoffen in Betracht zu ziehen (vgl. SCHIRMER ET AL. 2000), wird zusätzlich ein Restriktionsterm eingeführt, welcher die Konzentrationen aller mikrobiellen Spezies limitiert:

$$R_j = \left(1 - \frac{\sum_i c_{X_i}}{c_{\bar{X}_{max}}} \right) \mu_{max_j} c_{\bar{X}_j} \prod_{i \in M_j \subset \{1, \dots, N_s\}} \left(\frac{c_i}{K_{M_i} + c_i} \right) \prod_{i \in I_j \subset \{1, \dots, N_s\}} \frac{K_{I_i}}{K_{I_i} + c_i}$$
GI. B3-19

Temperaturabhängige Raten

Es besteht die Möglichkeit, einen temperaturabhängigen Hemmterm an die Ratenterme für den Zerfall nullter und erster Ordnung sowie für den biologischen Abbau zu multiplizieren. Die Wärmedaten werden hierbei entweder manuell definiert oder an eine Simulation des Wärmetransports gekoppelt (siehe unten). Der Hemmungsterm hat die Form

$$I(\vartheta) = \exp(-\kappa(\vartheta - \vartheta_{opt})^2),$$
GI. B3-20

mit der *Temperatur* ϑ [Temp] und den Parametern ϑ_{opt} [Temp] und κ [1/Temp²]. Je mehr die Temperatur von der *optimalen Temperatur* ϑ_{opt} abweicht, desto stärker wird der Abbau bzw. Zerfall gehemmt. Die so entstandenen Raten sind folglich als zur Temperatur ϑ_{opt} optimale Raten aufzufassen.

B3.2.4 Tensidtransport

Der Unterschied zwischen dem Transport von Tensiden zu obigem Modell ist, dass nicht nur eine Koppelung des Schadstofftransports an den Wasserfluss erfolgt, sondern die Tensidkonzentration auch rückwirkend Einfluss auf die Oberflächenspannung bzw. den Kapillardruck und die hydraulische Leitfähigkeit ausübt. Ersterer Einfluss wird durch eine Druckskalierung, basierend auf SMITH & GILLHAM [1994] beschrieben:

$$\theta(\psi) \rightarrow \theta\left(\frac{\sigma_0}{\sigma(c_s)}\psi\right) = \tilde{\theta}(\psi, c_s), \text{ mit}$$
GI. B3-21

$$\frac{\sigma_0}{\sigma(c_s)} = \frac{1}{1 - b \ln(c_s / a + 1)} \quad \text{GI. B3-22}$$

Hierbei bezeichnen c_s [M/L³] die *Tensidkonzentration* (engl.: surfactant), σ_0 , $\sigma(c_s)$ die *Oberflächenspannung* von Wasser ohne bzw. mit Tensidpräsenz, a [L³/M] und b [-] tensidabhängige Parameter. Die mit der Sorption von Tensiden einhergehende Veränderung der Leitfähigkeit wird nach einem Modell von RENSHAW ET AL. [1997] realisiert, indem die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit durch eine effektive, von sorbierten Tensiden abhängige, ersetzt wird. Das Sorptionsverhalten wird durch eine Gleichgewichtssorptionsisotherme ϕ festgelegt. Da Tenside die Affinität besitzen, sich vorrangig an tonhaltige Bodenbestandteile anzulagern, verringert sich dadurch die Leitfähigkeit des Bodens (clogging) und der Massenanteil desselben wird erhöht:

$$K_{sat} \rightarrow K_{coarse,sat}^{1-f} K_{clay,sat}^f = \tilde{K}_{sat}(c_s), \quad \text{GI. B3-23}$$

$$f = f_{clay} + \frac{\rho_b}{\rho_s} \phi(c_s), \quad \text{GI. B3-24}$$

$$K(\theta) = K_{rel}(\theta) K_{sat} \rightarrow K_{rel}(\theta) \tilde{K}_{sat}(c_s) = \tilde{K}(\theta, c_s). \quad \text{GI. B3-25}$$

Es bezeichnen hierbei $K_{coarse,sat}$ [L/T], $K_{clay,sat}$ [L/T] die gesättigten hydraulischen Leitfähigkeiten des Grobmaterials (engl.: coarse) bzw. Tonanteils (engl.: clay), f_{clay} [-] den *Massenanteil an Lehm* und ρ_s [M/L³] die *Tensiddichte*. Das so resultierende Differentialgleichungssystem von Fluss- und Transportgleichung ist folglich vollgekoppelt (siehe auch KNABNER ET AL. 2003).

B3.2.5 Trägervermittelter Transport

Die Präsenz eines Trägers, beispielsweise gelöste organische Kohlenstoffe (DOC) oder Tenside, können den Transport von Schadstoffen wie z.B. hydrophober organischer Verbindungen (HOC) erheblich verlangsamen oder beschleunigen. Unter der Annahme, dass die Schadstoffkonzentration keinen Einfluss auf den Transport des Trägers ausübt, ergibt sich eine unidirektionale Koppelung zweier Transportmodelle: Als Modellgleichung für den Transport des Trägers (engl.: carrier; im Folgenden mit Index c gekennzeichnet) wird obige Transportgleichung verwendet, während für die des Schadstoffes die zusätzliche Sorption des trägergebundenen Schadstoffes in einer von der Trägerkonzentration abhängigen effektiven Isotherme der folgenden Form Rechnung getragen wird:

$$f_\phi \phi_{eff}(c, c_c) = f_\phi \phi_f \left(\frac{1}{1 + c_c K} c \right) + f_\phi \phi_c \left(\frac{c_c K}{1 + c_c K} c \right) \quad \text{GI. B3-26}$$

Dabei bezeichnen f_{ϕ} und f_{ϕ_c} [-] die *Massenanteile* der Bodenmatrix, die *Gleichgewichtssorptionsplätze* für den freien bzw. den an den Träger gebundenen Schadstoff beinhaltet, ϕ_f und ϕ_c [-] die *Gleichgewichtssorptionsisothermen* für den Schadstoff bzw. den Träger und K [L^3/M] den Verteilungskoeffizienten für die lineare Sorption vom Schadstoff an den Träger. Der erste Summand steht also für die Sorption des freien Schadstoffes, der zweite für die des trägergebundenen.

B3.2.6 Wärmetransport

Der durch Advektion und Diffusion induzierte Wärmetransport in porösen Medien wird durch eine erweiterte Wärmeleitungsgleichung beschrieben:

$$\partial_t(c_v(\theta)\vartheta) - \nabla \cdot (\lambda(\theta)\nabla\vartheta) + c_w\nabla \cdot (\vartheta q) = f \quad \text{GI. B3-27}$$

wobei ϑ [Temp] die *Temperatur*, c_v [$M/T^2L^2Temp^2$] die *volumetrische Speicherkapazität*, λ [ML/T^3Temp] die *Wärmeleitfähigkeit* und c_w [M/T^2LTemp] die *volumetrische Wärmekapazität* der Bodenmatrix bezeichnet. Die Parametrisierung der vom Wassergehalt θ abhängigen Funktionen erfolgt nach DE VRIES and AFGAN [1975] (siehe AM I, 2008). Für eine konstante Druckverteilung ψ (dh. $q = 0$, c_v , $\lambda \equiv \text{const}$) reduziert sich die Gleichung auf die klassische Wärmeleitungsgleichung

$$c_v\partial_t\vartheta - \lambda\Delta\vartheta = f \quad \text{GI. B3-28}$$

Wie beim Schadstofftransport kann bei diesem Modell Wassergehalt θ und -fluss q entweder explizit vorgegeben oder an ein Fließmodell (d.h. Lösen der RICHARDS-Gleichung) gekoppelt werden.

B3.2.7 Implementierung

Die Implementierung von RICHY1D erfolgt in C und umfasst gegenwärtig über 60 000 Zeilen Programmcode (gemessen an .c und .h Dateien). Um die Portabilität zu gewährleisten, basiert die grafische Benutzeroberfläche auf der Skriptsprache Tcl/Tk und verwendet OpenGL zur Plotvisualisierung. So kann RICHY1D auf verschiedenen Plattformen kompiliert werden, wie beispielsweise auf PCs mit Linux oder Windows Betriebssystemen oder auch auf Unix Großrechnern. Die Dateneingabe kann entweder direkt über die GUI mittels anpassbarem Menü oder durch Einlesen erweiterbarer Skripten erfolgen. Simulationsdaten können als ASCII Dateien gespeichert und als zeit- oder ortsabhängige dynamische Plots visualisiert werden (s. Abb. B3-1).

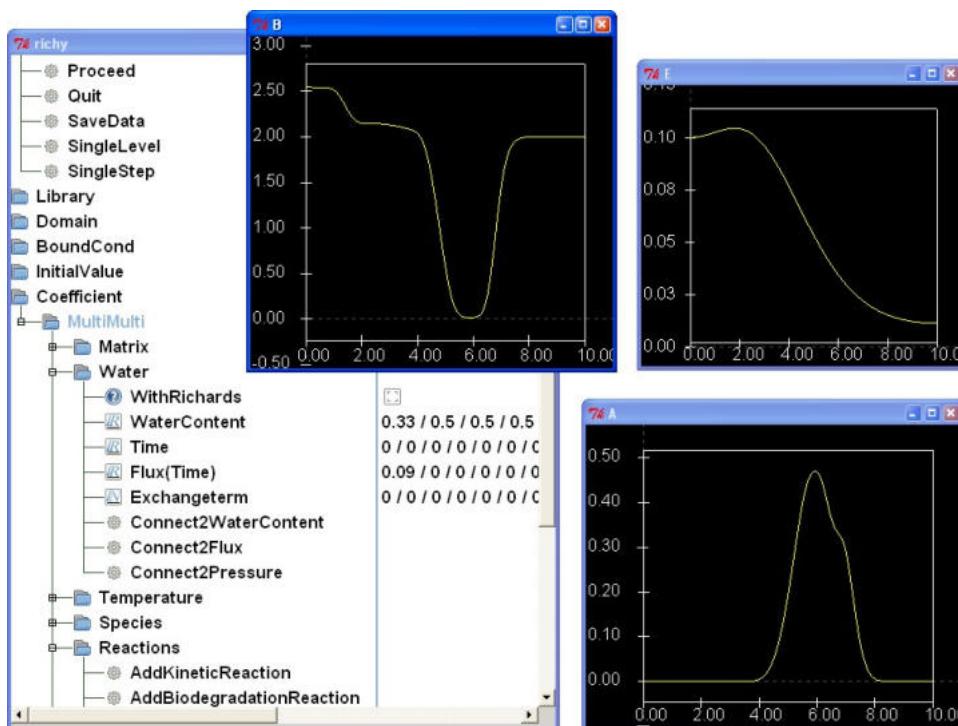


Abb. B3-1: Screenshot von RICHY-1D.

Das modulare Softwaredesign ermöglicht einfache Neuimplementierungen sowie die Kombination verschiedener Modelle. Mehrere Simulationen können so parallel ablaufen und interagieren. So kann z.B. die Simulation eines Wärmetransports auf die Simulationsdaten des Fließgeschehens zugreifen oder die Simulation eines trägervermittelten Transports auf die Transportdaten des Trägers.

Eine 120-seitige, kontinuierlich aktualisierte Dokumentation zur Benutzung von RICHY1D und Erläuterung der darin verwendeten Gleichungen und Algorithmen findet man unter

http://www.am.uni-erlangen.de/am1/software_richy/RICHY1D.pdf.

Ein Teil der Modellbausteine zum Fließgeschehen und reaktiven Transport sowie spezielle Aufwandsreduktionstechniken wurden mit Hilfe der Plattform M++ implementiert (zu M++ siehe WIENERS (2005)). M++ ist Objekt orientiert, in C++ geschrieben und stellt alle wesentlichen Funktionalitäten für das parallele Lösen von nichtlinearen Systemen von partiellen Differentialgleichungen bereit. Die Parallelisierung erfolgt mit MPI. M++ ist für Linux-Cluster geschrieben, kann aber auch auf Einzelrechnern mit Linux verwendet werden. Durch die Verwendung dieser Software-Plattform kann die Implementierung einfach erweitert werden, da dazu lediglich die Assemble-Klasse, die die zu lösenden Gleichungen beschreibt, geändert werden muss.

Die Implementierung erfolgte für 2D-Probleme. Alle Daten werden mit Hilfe eines Skriptfiles eingegeben, so dass Veränderungen von Parametern einfach möglich sind. Die Ausgabe der Simulationsdaten erfolgt in ASCII-Dateien. Dabei sind unterschiedliche Formate wählbar, die jeweils einfach mit gnuplot, OpenDX oder MATLAB visualisiert werden können.

Zur Berechnung des Flusses steht ein Löser für die Richardsgleichungen zur Verfügung. Dieser arbeitet mit hybriden gemischten Finiten Elementen, wobei die beiden Elementtypen Raviart-Thomas niedrigster Ordnung (RT_0) und Brezzi-Douglas-Marini niedrigster Ordnung (BDM_1) implementiert sind. Das reaktive Mehrkomponentenmodell umfasst neben dem allgemeinen, mikrobiell katalysierten Abbau auch beliebige Kinetiken und Gleichgewichtsreaktionen nach dem Massenwirkungsgesetz sowie Minerallösung und Fällung.

Zur Verringerung der Rechenzeiten sind mehrere Maßnahmen implementiert. So werden die zeitlich konstanten Anteile der Jacobi-Matrix nur einmal am Programmstart assembliert und gespeichert. In jedem Zeitschritt wird dann diese gespeicherte Matrix benutzt, um die Jacobi-Matrix aufzubauen. Weiterhin wird die Zeitschrittweite adaptiv gewählt in Abhängigkeit von der Anzahl der benötigten Newton-Schritte im letzten Zeitschritt. Wenn notwendig wird ein Zeitschritt mit einer kleineren Schrittweite wiederholt. Außerdem werden die Startwerte für einen Zeitschritt durch Extrapolation der letzten beiden Zeitpunkte berechnet.

Weitere Vergleichsrechnungen wurden durch die Implementierung von Modellkomponenten in der Umgebung MATLAB realisiert.

B3.3 Zuverlässigkeit numerischer Verfahren

B3.3.1 Unterschiede zwischen Grundwasser- und reaktiver Stofftransportmodellierung

Die Komplexität der reaktiven Stofftransportmodellierung wird nicht allein durch die gestiegene Anforderung an die Datenlage aufgrund der simultanen Betrachtung mehrerer Komponenten erhöht. Die Art der Reaktionsterme (Nichtlinearitäten), und die dadurch entstehende Kopplung von gewöhnlichen und partiellen, nichtlinearen Differenzialgleichungssystemen sowie algebraischen Gleichungen (Gleichgewichtsbeziehungen) stellen z.T. neue Anforderungen an die Numerik, um nach wie vor zuverlässige Antworten zu gewährleisten (siehe Kap. B3.3).

Während bei Problemstellungen, die nur den Transport eines Schadstoffs sowie dessen Rückhalt durch Sorption beinhalten, durch die unerwünschte numerische Diffusion eines Rechenverfahrens lediglich flachere, breitere Fahnen resultieren, stellt sich die Situation bei der Betrachtung von (Abbau-) Reaktionen grundlegend anders dar. Hier ist insbesondere der Zonenrand als Ort des Zusammentreffens der Reaktionspartner ausschlaggebend für das Ausmaß der Reaktion und numerische Diffusion überschätzt die Verfügbarkeit dieser Substanzen, was wiederum zu qualitativ völlig falscher Beurteilung des Abbaupotenzials führen kann (BAUSE & KNABNER 2004).

Gerade bei der Prüfung des (Enhanced) Natural Attenuation-Potenzials eines Standorts ist eine Betrachtung der ungesättigten Zone, welche oftmals die (Rest-) Schadstoffquelle birgt, von Nöten. Damit erhöht sich auch bei der Betrachtung des Fließgeschehens die Komplexi-

tät erheblich, durch nichtlineare Druck-Sättigungsbeziehungen oder Übergang der Gleichungen vom elliptischen zum parabolischen Typ (Degeneriertheit). Steile Infiltrationsfronten sind hier auch im homogenen Medium möglich und erfordern Stabilität und Effizienz der Numerik. In diesem Zusammenhang bieten sich etwa Adoptionsverfahren an, da selbst bei Verwendung geeigneter numerischer Verfahren die lokal stark veränderlichen Prozesse eine hohe Auflösung der zeitlichen und räumlichen Schrittweiten erfordern, um zu einer belastbaren, gesicherten Berechnung zu führen. Somit werden die zu lösenden (nichtlinearen) Gleichungssysteme sehr groß (bis zu mehreren Millionen Unbekannten), die in jedem Zeitschritt bestimmt werden müssen, was insbesondere bei Langzeitberechnungen die Rechenkapazität eines Arbeitsplatzrechners sprengt.

Ein effizienter numerischer Algorithmus beinhaltet deshalb sowohl räumliche als auch zeitliche Adaption. Erst mit diesen beiden Werkzeugen sind viele realistische Szenarien systematisch berechenbar und damit auch Risikoabschätzungen möglich.

Tab. B3-1 fasst einige der Anforderungen an numerische Diskretisierungsverfahren für partielle Differentialgleichungssysteme schematisch in einem Vergleich zusammen. Hierbei sind die in den Anfängen der Transportsimulationen gebräuchlichen Finite-Differenzenverfahren (FD) aufgeführt, welche im Wesentlichen auf Rechtecksgitter beschränkt sind. Des Weiteren die in der Gegenwart verbreiteten konformen Finite-Element-Verfahren, welche neben zahlreichen theoretischen Vorteilen einer weitreichenderen mathematischen Analysis auch unstrukturierte Gitter erlauben, sowie die knotenorientierten Finite-Volumen-Verfahren (FV), welche zum Teil auch massenerhaltend sind (Hintergrund s. etwa KNABNER & ANGERMANN 2000).

Tab. B3-1: Qualitativer Vergleich numerischer Diskretisierungsverfahren.

	FD	FE	FV	MFE
allgemeine Stratigraphie	nein	ja	ja	ja
lokale Verfeinerung	nein	ja	ja	ja
anisotroper Leitfähigkeitstensor mögl.	nein	ja	(ja)	ja
Unstetigkeit in Leitfähigkeit mögl.	(ja)	(ja)	(ja)	ja
explizite Flussapproximation	nein	(ja)	(ja)	ja
stetige Normalkomponente des Flusses über Materialgrenzen	nein	nein	nein	ja
lokale Massenerhaltung	nein	nein	ja	ja

In der Forschung bereits etabliert sind die gemischten Finite-Element-Verfahren (MFE), welche die gestellten Anforderungen am weitreichendsten erfüllen und insbesondere auch stetige Flüsse und lokale Massenerhaltung garantieren.

Anhand verschiedener Beispielszenarien werden die Unzulänglichkeiten mancher numerischer Verfahren in kritischen Situationen demonstriert.

B3.3.2 Numerische Diffusion

Die Auswirkungen numerischer Diffusion auf Abbauszenarien verdeutlichen einige Beispielrechnungen mit RT3D/MODFLOW. Simuliert wird ein konvektionsdominantes 3-Komponentenproblem (Schadstoff, Elektronenakzeptor und Biomasse) mit Abbau nach Monodkinetik (Details vgl. BAUSE & KNABNER 2004). Die Konvektionsdominanz sorgt zusätzlich für schärfere, schmalere Mischungszonen. Anfangs ist kein Donator vorhanden, der Akzeptor auf Hintergrundkonzentration im gesamten Gebiet. Nun erfolgt der Einfluss des Schadstoffs konstant im Zentrum des oberen Randes, Akzeptor wird außerhalb des Schadenseinstroms nachgeliefert. Es stellt sich schließlich ein stationäres Schadstoffprofil ein, welches in den **Abb. B3-2** und **Abb. B3-3** für verschiedene Berechnungsverfahren zu sehen ist. Hierbei werden jeweils die konventionellen linearen FE, das TVD-Verfahren (Total Variation Diminishing) und das Charakteristikenverfahren gegenübergestellt, die beiden letzteren gelten als speziell für konvektionsdominante Situationen geeignet.

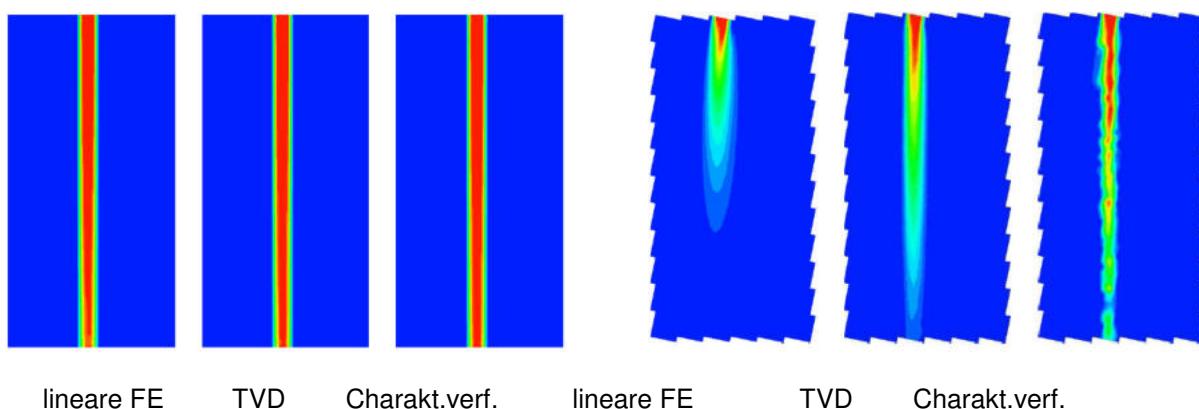


Abb. B3-2: Prognostiziertes, stationäres Schadstoffprofil (Daten nach BAUSE & KNABNER 2004); links: Rechtecksgitter orthogonal zur Fließrichtung (1860 Elemente); rechts: identische Rechnung auf Gitter um 11° gedreht. Rechnungen mit RT3D/MODFLOW.

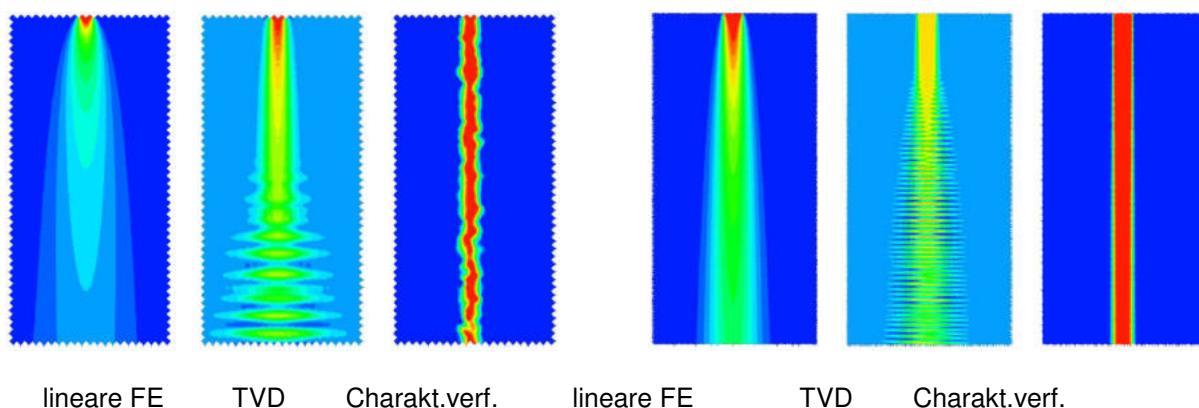


Abb. B3-3: Prognostiziertes, stationäres Schadstoffprofil (Daten nach Bause & Knabner 2004); links: Gitter 45° zur Fließrichtung gedreht (1860 Elemente);; rechts: Gitter 45°, Verfeinerung zu 15 000 Elementen. Rechnungen mit RT3D/MODFLOW.

Die Auswirkung numerischer Diffusion kann nun demonstriert werden, indem lediglich das Rechtecksgitter, das RT3D/MODFLOW nutzt, nicht mehr orthogonal zur Fließrichtung angeordnet ist, wie in **Abb. B3-3** (linke Hälfte), wo noch alle drei Verfahren korrekte Lösungen liefern. **Abb. B3-3** (rechts) zeigt bereits völlig unterschiedliche Ergebnisse des identischen Problems für ein um 11° gedrehtes Gitter, die numerische Diffusion sorgt hier für extremen Abbau, am stärksten für die linearen FE. Ein ähnlich schlechtes Bild ergibt sich bei um 45° gedrehtem Gitter (**Abb. B3-3** links), wobei sogar Oszillationen auftreten (TVD). Verzehnfacht man die Anzahl der Gitterelemente in diesem Fall, ergibt sich lediglich für das Charakteristikenverfahren eine zufrieden stellende Antwort (**Abb. B3-3** rechts). Derartige, nur auf das zugrunde liegende Gitter zurückzuführende Artefakte sind also unbedingt zu vermeiden, gerade bei Abschätzung von Fahnenlängen und Abbaupotenzial.

Eine Genauigkeitssteigerung bei gleichbleibender Komplexität ermöglichen Verfahren höherer Ordnung, d.h. die Unbekannte, z. B. die Konzentration, wird statt stückweise linear durch quadratische oder kubische Funktionen approximiert. Dies reduziert die numerische Diffusion wesentlich, und wurde im Rahmen des Projektes für 2D-Rechnungen umgesetzt.

B3.3.3 Heterogenitäten - Diskontinuitäten

Treten in der Problemstellung Heterogenitäten der Parameter, insbesondere etwa Sprünge der hydraulischen Leitfähigkeit auf, so können für herkömmliche Verfahren auch hier Zuverlässigkeitsprobleme auftreten. Gewöhnliche FD, FE und FV-Verfahren sind nicht lokal massenerhaltend und/oder besitzen keine stetige Approximation des Flusses über die Materialgrenzen (und Elementgrenzen) hinweg. Lediglich die gemischte FE-Methode kann dies gewährleisten, welche auch im Prognosewerkzeug RICHY (AM I 2008) genutzt wird.

Dies verdeutlichen die **Abb. B3-4** bis **Abb. B3-6** für ein Beispiel mit Sprung der Leitfähigkeit in der Mitte des Gebiets um 4 Größenordnungen (Fluss von links nach rechts). **Abb. B3-4** zeigt, dass im sich einstellenden, zugehörigen stationären Druckprofil kaum Unterschiede erkennbar sind. Dramatisch werden diese allerdings bei Betrachtung des zugehörigen Flusses, welcher bei der MFE simultan als eigene, stetige Unbekannte mit approximiert wird. (**Abb. B3-5**). Die MFE liefert den korrekten, konstanten Fluss, die konforme FE zeigt Oszillation um die Materialgrenze. Der Wasserfluss ist in der Regel auch die interessierende Größe, welche dann in einen daran gekoppelten Stofftransport eingeht. Auswirkungen darauf sind in **Abb. B3-6** für einen einfachen Transport mit Abbau 1. Ordnung dargestellt. Ein derartiges Konzentrationsprofil würde insbesondere bei der Prozessidentifikation zu falschen Schlüssen führen, etwa bei Interpretation der Schwankungen als Sorptionseffekte, welche tatsächlich gar nicht vorliegen.

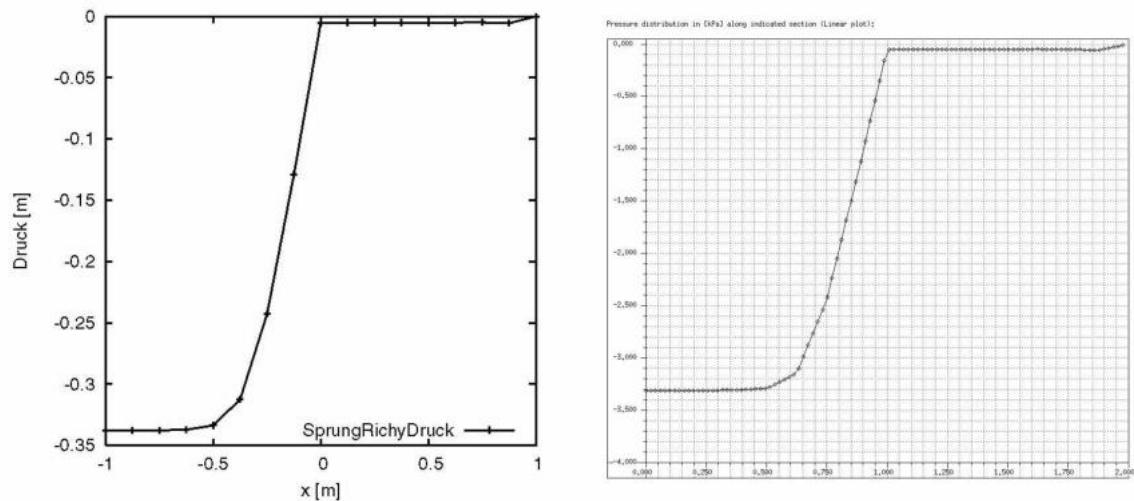


Abb. B3-4: Links: Sich einstellendes stationäres Druckprofil mit MFE (RICHY); rechts konforme FE (FEFLOW).

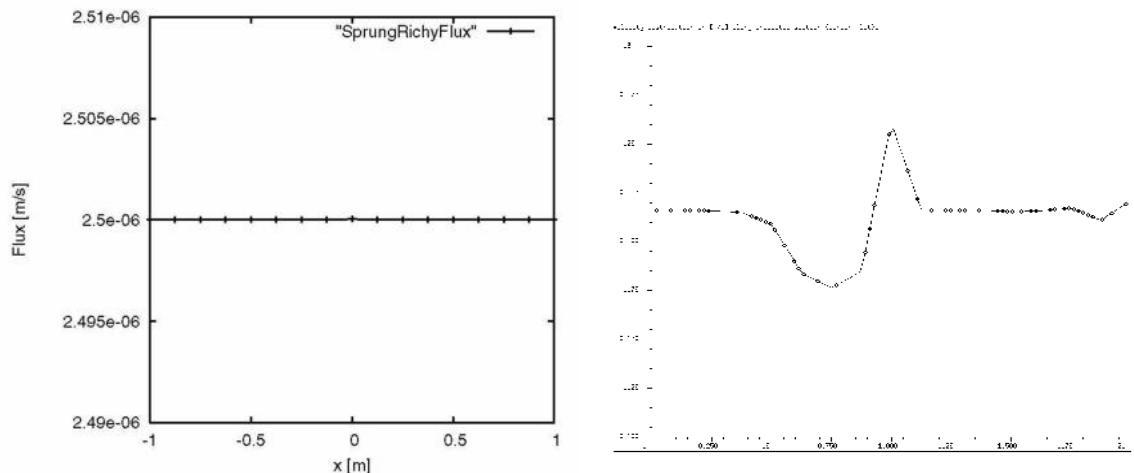


Abb. B3-5: Links: Stationäres Flussprofil mit MFE (RICHY); rechts: konforme FE (FEFLOW).

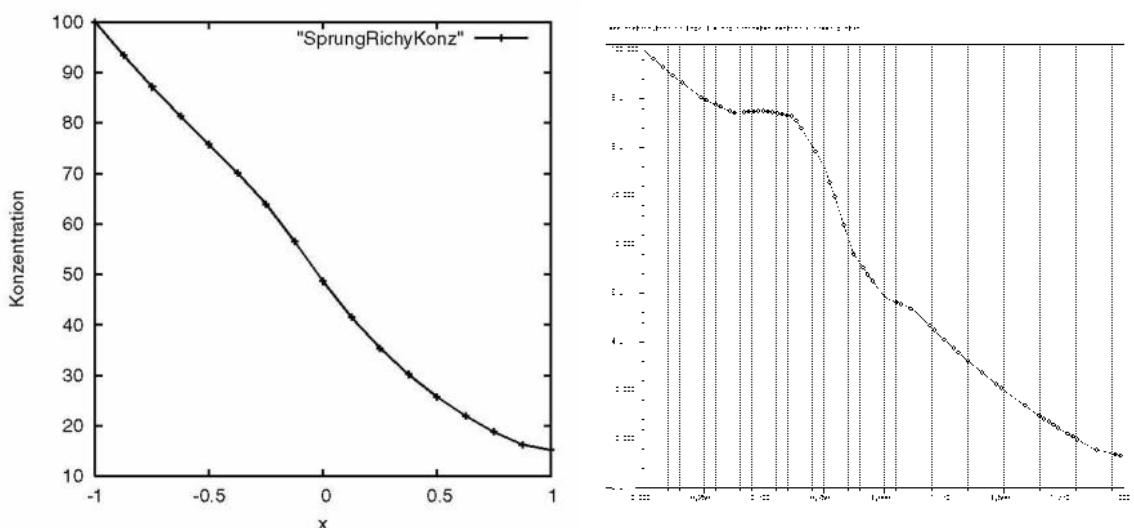


Abb. B3-6: Auf dem Fluss aus Abb. B3-5 aufbauendes Konzentrationsprofil mit RICHY (links) und FEFLOW (rechts).

B3.3.4 Transport - Reaktionskopplung

Der simultane Transport mit Reaktion mehrerer interagierender Spezies führt zu großen gekoppelten Gleichungssystemen mit stark variierenden Zeitskalen. Bei entkoppelter Problemlösung in getrennten Transport- und Reaktionsschritten wird ein zusätzlicher Verfahrens-(Konsistenz-)fehler eingeführt, auch Splittingfehler genannt. Dieser kann theoretisch nachgewiesen werden (s. etwa HUNDSDORFER & VERWER 2003) und ist Funktion der Zeitschrittweite dt (vgl. PRECHTEL 2005), für die hier vorliegenden Transport-Reaktionsprobleme. Dieser wird verstärkt bei nichtlinearen Reaktionen, schnellen Kinetiken, transientem Fließen und Heterogenitäten. Das Operator Splitting ist trotz dieser Unzulänglichkeiten populär, da so vorhandene Software für die Teilprobleme ohne großen Aufwand kombiniert werden kann, und jeweils spezifische Lösungsverfahren genutzt werden können.

Allerdings ist die mangelnde Kontrolle des Splittingfehlers besonders kritisch bei: nichtlinearen Reaktionen, schnellen Kinetiken oder Gleichgewichten und großen Zeitschritten. Abhilfe kann die Iteration mit korrigierten Teilproblemen schaffen, zu bevorzugen ist allerdings die voll gekoppelte Lösung der simultan ablaufenden Probleme, wobei evtl. aufgrund der großen Komplexität neue Methoden zur Aufwandsreduktion entwickelt werden müssen, wie dies in **Abschnitt B3.4** dargestellt wird.

Die Beispielsimulation einer reaktiven Wand verdeutlicht die Problematik der entkoppelten Betrachtung von Transport und Reaktion (**Abb. B3-7**). Ein gleichmäßig einströmender Schadstoff (von links) mit $c=1.0$ trifft im Intervall $[0.3, 0.5]$ auf eine reaktive Wand mit immobilen Katalysator welcher eine Abbaureaktion mit Monodkinetik ermöglicht (stationärer Fluss).

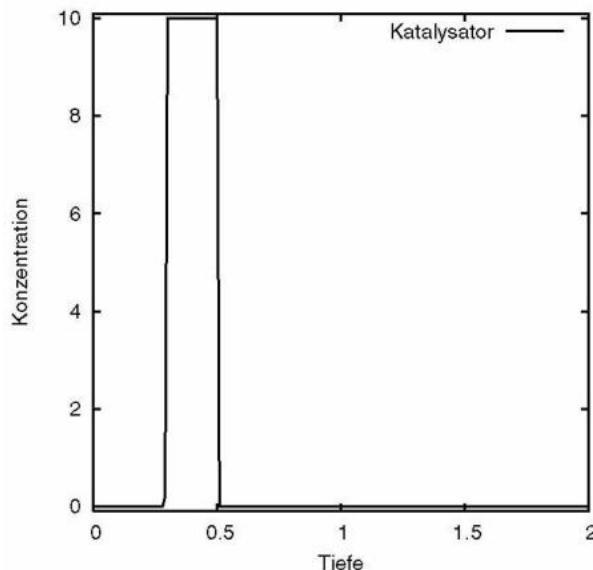


Abb. B3-7: Szenario der reaktiven Wand, Konzentration des immobilen Katalysators (Ort der Reaktion).

Dies führt zu dem in **Abb. B3-8** (links) dargestellten Konzentrationsprofil, welches mit global impliziter Lösungsmethode (also voll gekoppelt) erhalten wurde. Die Verfeinerung des Zeitschritts von $dt=0.05$ zu $dt=0.005$ zeigt keine Änderung des Ergebnisses, die Lösung ist in

dieser Hinsicht stabil. Werden jedoch Transport und Reaktion entkoppelt (**Abb. B3-8 rechts**), so führt dies bei vergleichbaren Zeitschritten zu deutlichen Verfahrensfehlern ab der reaktiven Wand. Auch nach der reaktiven Zone führt die Tatsache, dass ein Teil der Konzentration vom Transportschritt durch die reaktive Zone geschoben wird, ohne zu reagieren, zu einer bis zu dreifachen Überschätzung der Konzentration. Nichtiterative Verfahren können keine Konvergenz zur Lösung des gekoppelten Problems gewährleisten, selbst wenn die Teilschritte für sich numerisch stabil gelöst werden. Erst ab einer 100fach kleineren Zeitschrittweite, nähert sich die OS-Lösung der korrekten (GI) Lösung, womit sich ein vermeintlicher Zeitgewinn durch das Lösen kleinerer Teilprobleme ins Gegenteil kehrt. Eine Kontrolle des Zeitschritts bei Verwendung von OS ist also unbedingt erforderlich.

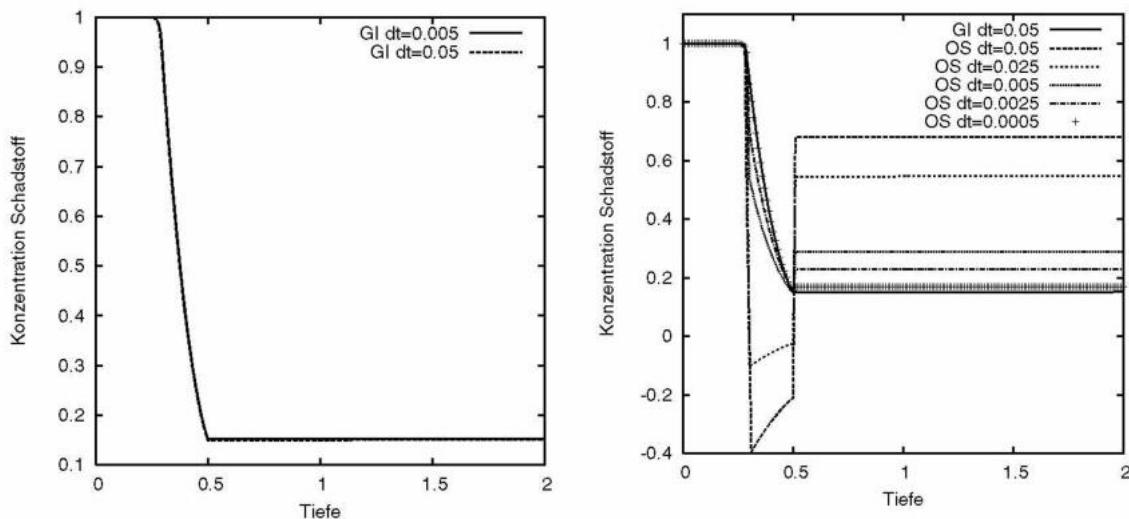


Abb. B3-8: Links: Korrekte, voll gekoppelte Lösung des Schadstoffprofils, Zeitschrittweiten $dt = 0.05$ und 0.005 . Rechts: Lösung aus Operator Splitting mit verschiedenen Zeitschrittweiten; OS erfordert hier 100-fach kleinere Zeitschritte!

B3.4 Entwicklung effizienter und hochgenauer Verfahren

Die oben betrachteten Unzulänglichkeiten und Problemsituationen für gängige Ansätze zeigen die Notwendigkeit der Weiterentwicklung von Prognosewerkzeugen. Die Lösung des (aufwändigeren) prozesserhaltenden, gekoppelten Transport-Reaktionssystems erfordert allerdings – insbesondere für 2D und 3D-Anwendungen – Methoden zur Effizienzsteigerung. Dies wurde einerseits durch Analyse von Adoptionsstrategien bearbeitet (siehe KNABNER ET AL. 2005), andererseits durch neue Ansätze zur Transformation des Gleichungssystems und der Variablen (**Abschnitt B3.4.1**), sowie eine selektive Entkopplung von Speziesgleichungen im modifizierten Newton-Verfahren bei Lösung des voll gekoppelten globalen Problems (**Abschnitt B3.4.2**).

B3.4.1 Reduktionsverfahren

Es wurde untersucht, welche Entkopplungsmöglichkeiten und damit Rechenzeitsparnis sich ergeben, wenn man das gegebene System von partiellen und gewöhnlichen Differenzialgleichungen umformuliert.

Unter Verwendung des Advektions-Dispersionsoperators $Lc_i = -\nabla \cdot (D\nabla c_i - qc_i)$, eines Vektors von Quelltermen R und der Matrix S von stöchiometrischen Koeffizienten lässt sich das Transport-Reaktionssystem in kompakterer Notation schreiben als

$$\partial_t c + Lc = S_1 R(c, \bar{c}), \quad \text{GI. B3-29}$$

$$\partial_t \bar{c} = S_2 R(c, \bar{c}). \quad \text{GI. B3-30}$$

Falls eine Betrachtung von Gleichgewichtsreaktionen sinnvoll erscheint, so kommt noch eine algebraische (vektorwertige) Beziehung hinzu,

$$E(c, \bar{c}) = 0, \quad \text{GI. B3-31}$$

die das Gleichgewicht, z.B. gemäß dem Massenwirkungsgesetz, beschreibt. Bei dem System (**GI. B3-29**)-(**GI. B3-31**) handelt es sich dann um ein Algebro-Differenzialsystem. Es umfasst also neben kinetischen auch Gleichgewichtsreaktionen, und beide Arten von Reaktionen können sowohl als homogene Reaktionen (d.h. innerhalb der mobilen oder der immobilen Phase), als auch als heterogene Reaktionen (d.h. zwischen der mobilen und der immobilen Phase, z.B. als Sorptionsreaktionen) vorkommen.

Die neu entwickelte Umformulierung des Systems, die in KRÄUTLE & KNABNER (2005), KRÄUTLE & KNABNER (2007), HOFFMANN (2005) und KRÄUTLE (2008) detailliert beschrieben ist, lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Zunächst werden nach einem festgelegten Schema so Linearkombinationen zwischen den Gleichungen aus (**GI. B3-29**) und (**GI. B3-30**) gebildet, dass einige der entstehenden Gleichungen keine Reaktionsterme mehr enthalten. Anschließend werden neue vektorielle Variablen $\eta, \bar{\eta}, \xi, \bar{\xi}$ eingeführt, die die alten Variablen c, \bar{c} ersetzen. Die beiden Schritte haben zur Folge, dass sich das System schreiben lässt als

$\left. \begin{array}{l} \partial_t \eta + L\eta = 0 \\ \partial_t \bar{\eta} = 0 \end{array} \right\}$	entkoppelt, linear	Gl. B3-32
$\partial_t \xi_{kin} + L\xi_{kin} = f_1(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi})$		Gl. B3-33
$\left. \begin{array}{l} \partial_t (\xi_{eqsorp} - \bar{\xi}_{eqsorp}) + L\xi_{eqsorp} = f_2(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi}) \\ E(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi}) = 0 \end{array} \right\}$	gekoppelt, nichtlinear lokale Gleichgewichtsbed.	Gl. B3-34 Gl. B3-35
$\partial_t \bar{\xi}_{kin} = f_3(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi})$	lokale Kinetiken	Gl. B3-36 Gl. B3-37

Diese neuen Variablen bestehen aus Linearkombinationen der alten: Die ξ_i und η_i werden aus den c_i gebildet, die $\bar{\xi}_i$ und $\bar{\eta}_i$ aus den \bar{c}_i . Umgekehrt lassen sich die c_i als Linearkombinationen der ξ_i und η_i , und die \bar{c}_i aus $\bar{\xi}_i$ und $\bar{\eta}_i$ darstellen. Hierbei enthalten f_1 , f_2 , f_3 die kinetischen Reaktionsterme, und die Vektoren ξ und $\bar{\xi}$ wurden aufgesplittet zu $\xi = (\xi_{eq\ hom}, \xi_{eqsorp}, \xi_{kin})$, $\bar{\xi} = (\bar{\xi}_{eqsorp}, \bar{\xi}_{kin})$.

Die Gleichungen (**Gl. B3-32**) und (**Gl. B3-33**) sind nun entkoppelt vom übrigen System; d.h. sie können in jedem Zeitschritt der Simulation vorab gelöst werden. Da diese Gleichungen zudem linear sind, braucht kein Newton-Verfahren angewendet zu werden. Die Gleichungen (**Gl. B3-36**) und (**Gl. B3-37**) dagegen sind lokale Gleichungen, d.h. in diesen Gleichungen erscheinen keine Kopplungen zwischen benachbarten Gitterpunkten oder Kontrollvolumina. Diese Gleichungen kann man, wie rigoros bewiesen in KRÄUTLE & KNABNER (2007), nach den Variablen $(\xi_{eq\ hom}, \bar{\xi}_{eqsorp}, \bar{\xi}_{kin})$ auflösen, und diese Auflösungsfunktionen können verwendet werden, um die betreffenden Variablen in den verbleibenden Gleichungen (**Gl. B3-34**) und (**Gl. B3-35**) zu eliminieren. Es werden also Techniken verwendet, die einem DSA (Direct Substitutional Approach) entsprechen. Es bleibt so lediglich das gekoppelte nichtlineare Problem bestehend aus den Gleichungen (**Gl. B3-34**) und (**Gl. B3-35**) übrig, das für die Variablen ξ_{eqsorp}, ξ_{kin} zu lösen ist. Dieses System ist, zum Einen wegen der Abkopplung der Gleichungen (**Gl. B3-32**) und (**Gl. B3-33**), zum Anderen wegen der DSA-Technik, i.A. erheblich kleiner als das gekoppelte System (**Gl. B3-29**) und (**Gl. B3-30**). Daher bringt dieses Reduktionsverfahren einen deutlichen Rechenzeitgewinn. Zudem hat es auch einen geringeren Speicherplatzbedarf als das direkte Lösen von (**Gl. B3-29**) und (**Gl. B3-30**).

Vergleicht man dieses Reduktionsverfahren mit etablierten Entkopplungsverfahren, so bleibt festzuhalten: Unser Verfahren erfordert nicht, dass Transport und Reaktion mittels Splitting-Techniken (wie dem Sequential Iterative Approach (SIA) oder dem Sequential Noniterative Approach (SNIA)) künstlich getrennt werden und somit simultan ablaufende Prozesse isoliert voneinander gelöst werden. Damit werden Nachteile (STEEFEL & MACQUARIE 1996) wie Splitting-Fehler bei SNIA oder mangelnde Stabilitäts-/Konvergenzeigenschaften bei SIA umgangen. Ferner ist das Verfahren sehr allgemein formuliert; ein Versagen der Entkopplung für spezielle stöchiometrische Koeffizienten kann ausgeschlossen werden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, dass die DSA-Technik nur Einfluss auf die Terme auf der rechten Seite von (**Gl. B3-34**) und (**Gl. B3-35**) sowie den Zeitableitungsterm hat, nicht aber auf den Transportterm L . Dies hat zur Folge, dass unter den räumlichen Ableitun-

gen von L keinerlei Kopplungsterme auftauchen, was zu einer besonders dünn besetzten Jacobi-Matrix führt und so, falls iterative lineare Löser Verwendung finden, einen weiteren positiven Einfluss auf die Rechenzeit hat.

Zur Effizienzuntersuchung wurde das beschriebene Entkopplungsverfahren auf verschiedene instationäre Anwendungsprobleme in zwei Raumdimensionen angewandt, so z.B. auf ein Problem zur Simulation zur Redoxzonierung (aerober/anaerober Bioabbau) am Rand einer Schadstofffahne, wobei die Abbauraten mittels des MONOD-Modells beschrieben wurden. Zum anderen wurde die Hydrolyse eines dreiwertigen Metalls sowie die Auswirkung eines sich verändernden pH-Wertes auf dessen Speziation simuliert. Schließlich wurde das EDTA-Beispiel aus (CHILAKAPATI ET AL. 1998) mit Reaktionen auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen (u.a. verschiedene langsame Bioabbaureaktionen sowie Gleichgewichtssorption) mit dem Entkopplungsverfahren nachgerechnet.

All diese Simulationen ergaben eine *Reduktion der Rechenzeiten um Faktoren zwischen 2 und 8*. Diese Faktoren waren bei feineren Diskretisierungen, also aufwändigeren Simulationen, größer als bei groben Diskretisierungen. Eine genauere Analyse zeigt, dass sowohl die Zeiten für das Lösen der linearen Gleichungssysteme als auch die Zeiten zur Matrix-Assemblierung durch das Reduktionsverfahren sinken; die Rechenzeitsparnis beim linearen Löser fällt dabei deutlich stärker aus als bei der Assemblierung.

Es wurden weiterhin belastbare Testrechnungen in verschiedenen Komplexitätsstufen angestrengt im Rahmen eines besonders anspruchsvollen Benchmarks für reaktive Mehrkomponenten-Transportprobleme, der von einer internationalen Expertengruppe unter Führung der Forschungsgruppe GdR MoMaS (J. CARRAYROU, Universität Straßburg) entwickelt wurde. Das gestellte Problem ist an reale hydro-geochemische Probleme angelehnt. Sowohl der Transport als auch die chemischen Reaktionen sind von hoher Komplexität. Die numerische Schwierigkeit entsteht durch Sprünge in der hydraulischen Leitfähigkeit, durch das Auftreten von sehr großen Gleichgewichtskonstanten und Konzentrationswerten von verschiedenen Größenordnungen, wobei die Gleichgewichtsbedingungen so gewählt sind, dass auch die kleinen Konzentrationswerte entscheidend dafür sind, welche chemischen Reaktionen ablaufen. Im Zuge dieser Benchmarkrechnungen wurde eine Variante des Reduktionsverfahrens entwickelt, die zwar das Lösen eines größeren gekoppelten Gleichungssystems verlangt, aber dafür wesentlich robuster ist. Hierzu wurden zusätzliche Variablen $\tilde{\xi}_{eqsorp}$ eingeführt. Damit erhält man das Gleichungssystem (HOFFMANN ET AL. 2008):

$\partial_t \eta + L\eta = 0$	}	entkoppelt, linear	Gl. B3-38
$\partial_t \bar{\eta} = 0$			Gl. B3-39
$\partial_t \xi_{kin} + L\xi_{kin} = f_1(\eta, \xi, \tilde{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\xi})$	}		Gl. B3-40
$\partial_t \xi_{eqsorp} + L\xi_{eqsorp} = f_2(\eta, \xi, \tilde{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\xi})$		gekoppelt, nichtlinear	Gl. B3-41
$\tilde{\xi}_{eqsorp} = \xi_{eqsorp} - \bar{\xi}_{eqsorp}$			Gl. B3-42
$E(\eta, \xi, \tilde{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\xi}) = 0$	lokale Gleichgewichtsbed.	Gl. B3-43	
$\partial_t \bar{\xi}_{kin} = f_3(\eta, \xi, \tilde{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\xi})$	lokale Kinetiken	Gl. B3-44	

Die verschiedenen Testbeispiele wurden von mehreren internationalen Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Lösungsstrategien und Softwareimplementierungen vergleichend gelöst. Die hier entwickelten Verfahren zeichneten sich durch Robustheit, Korrektheit der Lösungen sowie teilweise deutlich geringere Rechenzeiten aus; so z.B. im Testfall „Easy Advective 2D“ (siehe MRTPM 2008 und **Abb. B3-9**):

Tab. B3-2: Normalisierte Rechenzeiten verschiedener Gruppen

Software	Anzahl Knoten	Rechenzeit
HYTEC	7747	5706
MIN3P	5406	4684.4
Reduktionsverfahren	19281	10645.6

Die Rechenzeiten wurden in vergleichbaren, normalisierten Einheiten gemessen. Berücksichtigt man die weitaus geringere Anzahl an Freiheitsgraden der anderen Gruppen, zeigt sich die Effizienz des Reduktionsverfahrens.

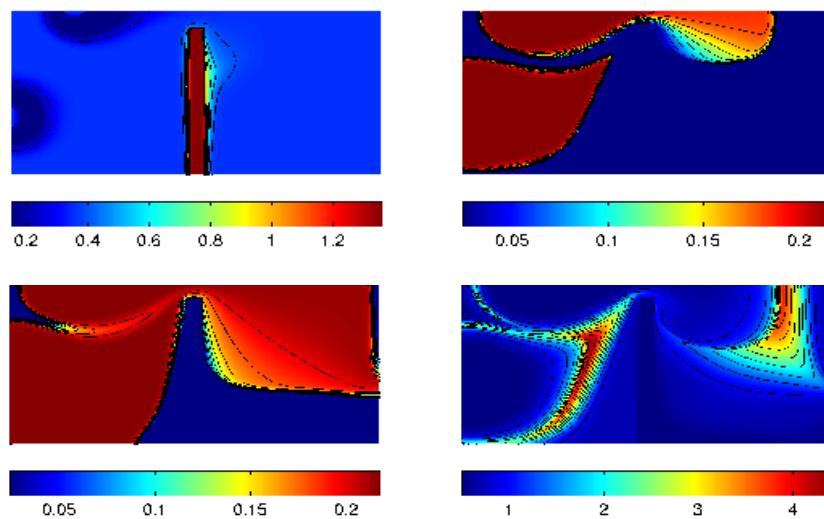


Abb. B3-9: Konzentrationsverteilungen der Spezies X2 im Testfall „Easy Advective 2D“ des MoMaS-Benchmarks zu den Zeitpunkten t=10,1000,2000,5050

Handhabung von Reaktionen mit Mineralien:

Beim oben beschriebenen Entkopplungsverfahren wird vorausgesetzt, dass sich die Gleichgewichtsbedingungen (**Gl. B3-31**) durch algebraische Gleichungen, z.B. durch das Massenwirkungsgesetz, beschreiben lassen. Gleichgewichtsreaktionen mit Mineralien jedoch werden, sofern eine vollständige Auflösung eines Minerals nicht ausgeschlossen werden kann, durch eine aus Gleichungen und Ungleichungen bestehende Bedingung beschrieben, z.B. für die Reaktion $A + 2B \leftrightarrow C$ ($C = \text{Mineral}$), durch

$$(c_A c_B^2 = K \text{ und } \bar{c}_c \geq 0) \text{ oder } (c_A c_B^2 \leq K \text{ und } \bar{c}_c = 0), \quad \text{GI. B3-45}$$

was dem gesättigten und dem untersättigten Fall entspricht. Wie können Systeme der Form (**GI. B3-32 - GI. B3-37**), an die Bedingungen vom Typ (**GI. B3-45**) gekoppelt sind, effizient gelöst werden? Dazu ist es erstrebenswert, (**GI. B3-45**) in eine reine algebraische Gleichung umzuformen. Dazu schreiben wir (**GI. B3-45**) zunächst äquivalent um in

$$(K - c_A c_B^2) \cdot \bar{c}_c = 0 \text{ und } K - c_A c_B^2 \geq 0 \text{ und } \bar{c}_c \geq 0, \quad \text{GI. B3-46}$$

allgemein als

$$E_{min,i}(c) \bar{c}_i = 0 \text{ und } E_{min,i}(c) \geq 0 \text{ und } \bar{c}_i \geq 0, \quad \text{GI. B3-47}$$

für jede Mineralienreaktion R_i . Eine solche Bedingung (**GI. B3-46**) wird auch *Komplementaritätsproblem* genannt und ist in dem Gebiet der mathematischen Optimierung wohlbekannt. Eine solche Komplementaritätsbedingung kann äquivalent ersetzt werden z.B. durch die Gleichung

$$\min\{E_{min,i}(c) \bar{c}_i\} = 0. \quad \text{GI. B3-48}$$

Die Mineraliengleichungen (**GI. B3-48**) werden nun in den Variablen $\xi, \eta, \bar{\xi}, \bar{\eta}$ ausgedrückt und bilden zusammen mit (**GI. B3-32 - GI. B3-37**) ein nichtlineares Gleichungssystem (Details siehe KRÄUTLE, 2008):

$\partial_t \eta + L\eta = 0$	}	GI. B3-49
$\partial_t \bar{\eta} = 0$		GI. B3-50
$\partial_t \xi_{kin} + L\xi_{kin} = f_1(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi})$	}	GI. B3-51
$\partial_t (\xi_{eqsorp} - \bar{\xi}_{eqsorp}) + L\xi_{eqsorp} = f_2(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi})$		GI. B3-52
$\partial_t (\xi_{min} - \bar{\xi}_{min}) + L\xi_{min} = f_3(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi})$	}	GI. B3-53
$E(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi}) = 0$		GI. B3-54
$\min\{E_{min,i}(\eta, \xi), \bar{\xi}_{min,i}\} = 0$	}	GI. B3-55
$\partial_t \bar{\xi}_{kin} = f_4(\eta, \xi, \bar{\eta}, \bar{\xi})$		GI. B3-56

Dieses System kann mit dem Newton-Verfahren gelöst werden. Da die linke Seite von (**Gl. B3-55**) nicht überall differenzierbar ist, spricht man in diesem Zusammenhang von einer *Semismooth Newton Method* (siehe KANZOW 2004). Wegen der Wahl der Min-Funktion als Gleichung, die äquivalent zur Komplementaritätsbedingung ist, ist diese Vorgehensweise äquivalent zu einer aktive-Mengen-Strategie. Analog zum Fall ohne Mineralien im Gleichgewicht wurde ebenfalls eine robustere Variante entwickelt. Mit dieser konnte der Testfall „Advection Hard 2D“ aus dem MoMaS-Benchmark, der derartige Gleichgewichte enthält, erfolgreich gerechnet werden (siehe HOFFMANN ET AL. 2008, **Abb. B3-10**).

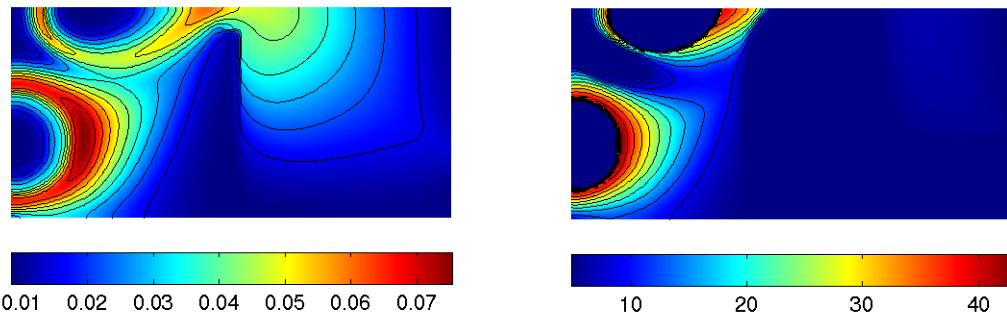


Abb. B3-10: Konzentrationsverteilungen der mobilen Spezies X5 (links) und des Gleichgewichtsminerals CP1 (rechts) zum Zeitpunkt t=5010

Wie bei Gleichgewichtsmineralien erwartet, bildet sich an der Stelle eine scharfe Front, an der sich das Mineral bildet.

Im Vergleich zu anderen Formulierungen der Gleichgewichtsbedingungen mit Mineralien bietet die Formulierung als Komplementaritätsproblem den Vorteil, ohne Fallunterscheidungen und ohne Ungleichungen auszukommen. Herkömmliche Handhabungsweisen, die z.B. auf einer Formulierung als freies Randwertproblem beruhen, teilen das Gebiet bezüglich jedes Minerals in ein gesättigtes und ein ungesättigtes Subgebiet und beschreiben die Bewegung des Interfaces zwischen den Subgebieten mit einer Rankine-Hugoniot-Bedingung (siehe Lichtner 1985). Wegen möglicher Änderungen der Topologie der Interfaces ist eine solche Beschreibung bei 2-D-Problemen jedoch nur schwer algorithmisch umsetzbar. Andere bekannte Lösungsstrategien beruhen darauf, zu Beginn der Newton-Iteration eine *Hypothese* über das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines jeden Minerals an jedem Punkt des Rechengebietes aufzustellen. Unter dieser Hypothese wird das nichtlineare Gleichungssystem aufgestellt und gelöst. Im Allgemeinen erhält man nun zunächst unphysikalische Lösungen (negative Mineralienkonzentrationen oder übersättigte Lösungen). Ist dies der Fall, so muss die Hypothese modifiziert werden, und das Gleichungssystem muss erneut gelöst werden (siehe BETHKE 1996). Während bei unserer Komplementaritäts-Formulierung eine Newton-Iteration ausreicht, ist bei diesem Standardverfahren eine ganze Folge von Newton-Iterationen (u.U. mit ungewisser Konvergenz) erforderlich. Eine Behandlung der Mineralienreaktionen als Komplementaritätsproblem erscheint, insbesondere in 2 bzw. 3 Raumdimensionen, algorithmisch einfacher als die klassische Betrachtungsweise im Sinne von freien Randwertproblemen (siehe LICHTNER 1985)

B3.4.2 Prozesserhaltende Entkopplungsstrategien im Lösungsverfahren

Eine alternative Möglichkeit zur Reduktion des Rechenaufwandes des Lösers ist die Vereinfachung der beim Newtonverfahren benötigten Jacobimatrix: Bei der Diskretisierung des reaktiven Mehrkomponentenmodells mit Finiten Elementen entsteht ein nichtlineares Gleichungssystem

$$F(x) = 0 \text{ mit } x \in R^n$$

Gl. B3-57

das mit dem Newton-Verfahren gelöst werden kann (vgl. z.B. KNABNER und ANGERMANN, 2000):

$$DF(x^{(k)})\delta^{(k)} = -F(x^{(k)}),$$

Gl. B3-58

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} + \delta^{(k)}.$$

Gl. B3-59

Dabei verursachen sowohl die Assemblierung der Jacobi-Matrix $J^{(k)} = DF(x^{(k)}) \in R^{n,n}$ als auch die Lösung des linearen Gleichungssystems (Gl. B3-58) einen hohen Rechenzeitaufwand. Die Besetzungsstruktur dieser Matrix, welche die partiellen Ableitungen der (diskreten) Problemgleichungen nach den einzelnen Spezieskonzentrationen enthält, ist bestimmt durch die Kopplung der Spezies miteinander über Reaktionsterme wie in Abschnitt B3.2.3 beschrieben. Ist eine Gruppe von Spezies unabhängig von den Reaktionen einer anderen, so lassen sich die zugehörigen Teilgleichungssysteme unabhängig voneinander mit deutlich geringerem Aufwand lösen als im voll gekoppelten System. Dabei ist zu beachten, dass lediglich auf der Ebene des linearen Lösers Teilprobleme entkoppelt werden, das Newtonverfahren selbst aber weiterhin die Approximation des gesamten (gekoppelten) Transport-Reaktionssystems sichert. Man erhält ein modifiziertes Newton-Verfahren, wo die exakte Jacobi-Matrix $J(k)$ durch eine modifizierte Matrix $M(k)$ ersetzt wird, die mit geringerem Aufwand assembliert werden kann und den Einsatz eines effizienteren linearen Lösers ermöglicht. Dieses prozesserhaltende Verfahren vermeidet somit auch die bereits erwähnten Unzulänglichkeiten des Operator Splitting, das Verfahren wurde erarbeitet in Prechtel (2005) und erweitert in Ossmann (2008).

Die Entkopplung kann auch durch die Vernachlässigung schwacher Terme zwischen einzelnen Spezies herbeigeführt werden, wobei gewährleistet sein muss, dass diese Vernachlässigung – welche einer Approximation der Jacobimatrix entspricht – nicht zu einer Verschlechterung der Konvergenzrate des Newton-Algorithmus führt. Zur Veranschaulichung sei ein Reaktionssystem mit 12 Spezies angenommen, was zu Matrixblöcken wie in Abb. B3-11 zu sehen führt. Folgt nun die zweite Reaktion einer langsamen Kinetik, so können deren Beiträge in der Jacobimatrix evtl. vernachlässigt werden, und das System kann entkoppelt in zwei Teilproblemen (A-F) und (G-L) gelöst werden.

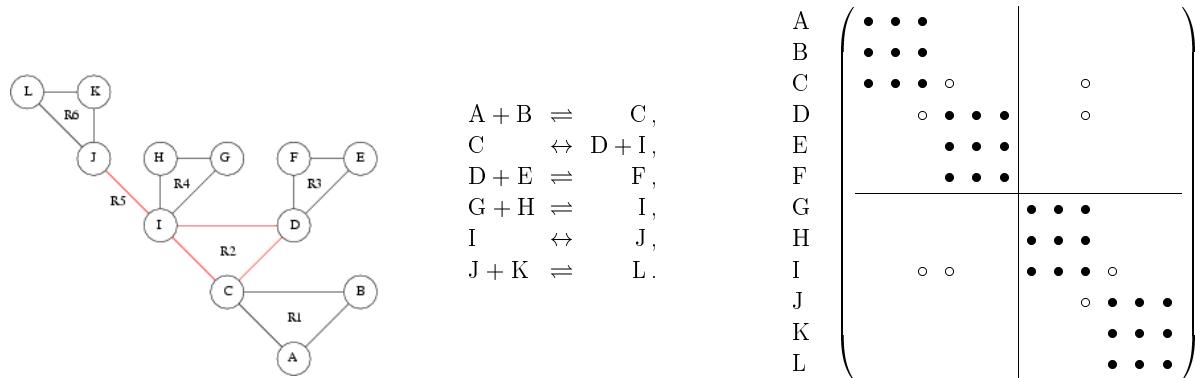


Abb. B3-11: Beispiel eines Reaktionsnetzwerks aus 12 Spezies und 6 Reaktionen mit Besetzungssstruktur eines zugehörigen Matrixblockes. Vernachlässigung der Kinetik der zweiten Reaktion im linearen Löser führt zur dortigen Entkopplung der Spezies A-F und G-L, weitere Entkopplung durch Reaktion 5 möglich.

Handelt es sich auch bei Reaktion 5 um Kinetik, so lassen sich sogar vier (3x3)-Blöcke betrachten. Dadurch kann beträchtlich Rechenzeit gespart werden. Der Löser muss dabei flexibel Block-Matrizen handhaben, um auch auf sich während der Simulation verändernde Verhältnisse eingehen zu können.

Tab. B3-3 zeigt für ein idealisiertes 16-Spezies-Beispiel, dass hier Rechenzeitgewinne von bis zu einem Faktor 91 für den Löser (25.6 s gegen 2331.8 s) sowie einem Faktor 9 für die Gesamtrechenzeit (283.1 s gegen 2591.8 s) im entkoppelten Fall erreicht werden. Die Zeit für das Aufstellen des Gleichungssystems (Assemblierung) bleibt jeweils konstant.

Bei diesem Vorgehen kann es allerdings durch die Modifikation der Jacobimatrix zu einer Verschlechterung der Konvergenz des Newtonverfahrens kommen, so dass mehr Newtonschritte ausgewertet werden müssen. Hier ist eine Abwägung zwischen verschlechterter Konvergenz des Newton-Verfahrens und dem Vorteil der Lösung kleinerer Systeme nötig.

Tab. B3-4 veranschaulicht dies mit Hilfe der Damköhler-Zahl, welche ein Maß für das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zu Transportzeiten ist (mit Reaktionsrate k , Länge des Gebiets L , Wasserfluss q):

$$Da = \frac{kL}{\|q\|},$$

GI. B3-60

bei $Da \gg 1$ spricht man von Gleichgewicht. Werden im 12-Spezies-Beispiel nur Kinetiken vernachlässigt ($Da=1$), ergibt sich eine deutliche Effizienzsteigerung, bei starken Kopplungen aber kann sogar Nicht-Konvergenz resultieren. **Abb. B3-12** fasst die Rechenzeitgewinne verschiedener Testbeispiele zusammen, Details finden sich in PRECHTEL (2005).

Tab. B3-3: CPU-Zeiten [s] für ein nichtlin. Modellproblem mit 16 Spezies, 200 Elemente, 1500 Zeitschritte, durchschnittl. Anzahl Newtonschritte pro Zeitschritt: 2,23. Konfiguration a x (b) bedeutet: Löser behandelt jeweils a Teilprobleme mit (b) gekoppelten Spezies.

Konfiguration	Matrixeinträge pro Ortsknoten	Assemblierung	Linearer Löser	Total
1 x (16)	256	256.1	2331.8	2591.8
2 x (8)	128	255.0	629.5	888.5
4 x (4)	64	256.5	184.7	445.1
8 x (2)	32	258.9	62.5	325.6
16 x (1)	16	253.4	25.6	283.1

Tab. B3-4: Performance des 12-Spezies-Beispiels für verschiedene Kopplungen und Damköhlerzahlen. Totale Anzahl der Newtonschritte (NS), Newtonschritte pro Zeitschritt (NS/ZS) und CPU-Zeiten [s] für Assemblierung, Löser und total.

Szenario (Damköhlerzahlen der Reaktionen)	Konfiguration	NS	NS / ZS	Assemblierung	Linearer Löser	Total
1000,1,1000,1000,1,1000	(ABC...L)	4051	1.3	155	702	860
1000,1,1000,1000,1,1000	(ABC)...(JKL)	4091	1.4	150	59	212
1000,1,1000,1000,1,1000	(A)(B)...(L)	not	conv.			
1,1,1,1,1,1	(ABC...L)	3000	1.0	143	554	700
1,1,1,1,1,1	(ABC)...(JKL)	3000	1.0	133	45	180
1,1,1,1,1,1	(A)(B)...(L)	4128	1.4	165	15	182

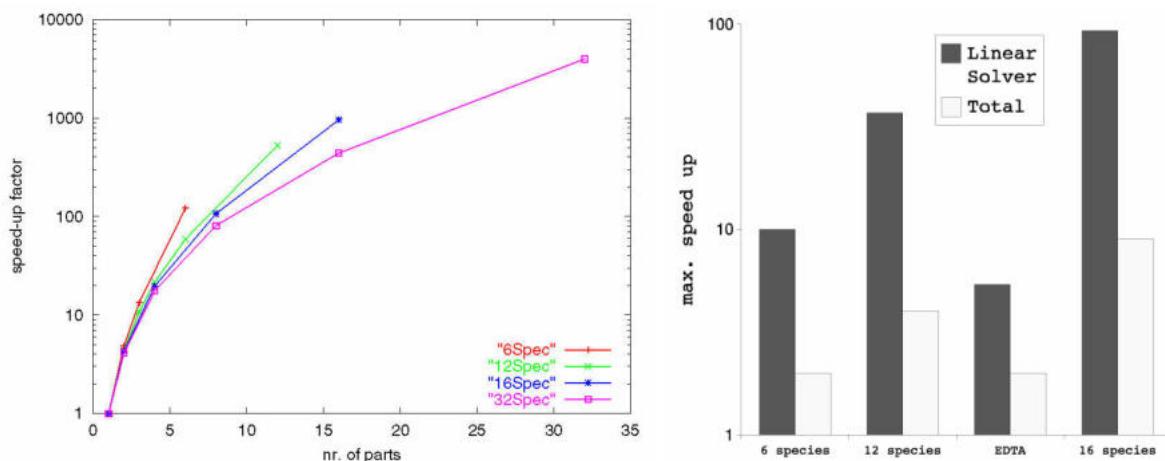


Abb. B3-12: Links: Optimale Beschleunigungsfaktoren im linearen Löser durch Behandlung in Teilproblemen: Beschleunigung gegen Anzahl der Teilprobleme bei 6, 12, 16 und 32 Speziesproblem; Rechts: Faktoren des Rechenzeitgewinns in verschiedenen Testbeispielen für den linearen Löser sowie die Gesamtrechenzeit (aus: Prechtel 2005).

Das Potenzial des selektiven Newtonverfahrens unter der Annahme, dass sich das Konvergenzverhalten der Newtoniterationen nicht verschlechtert, zeigt **Abb. B3-12** (links). So kann das lineare Lösen eines 16-Spezies-Problems etwa 100 Mal schneller erfolgen, wenn es in acht 2-Spezies-Teilproblemen behandelt wird. Auch in praktischen Anwendungsproblemen ergaben sich um bis zu einen Faktor von 93 verkürzte Laufzeiten des linearen Lösers, was einer Einsparung um Faktor 10 in der Gesamtrechenzeit entsprach (**Abb. B3-12** rechts).

Unter den Testbeispielen findet sich auch eine Studie zum EDTA-Abbau, welche in der Literatur auch zur Verifikation von reaktiven Mehrkomponentenmodellen genutzt wird und in CHILAKAPATHI ET AL. (1998) und FANG ET AL. (2003) dokumentiert ist. Es berücksichtigt 15 Spezies in 10 biogeochemischen Reaktionen einschließlich schnellen Ad- und Desorptionsprozessen, langsamer Oxidations- und Lösungskinetik sowie biologischem Abbau nach Monod. Die metallischen Komplexe, welche EDTA ausbilden kann, stellen Gefährdungen des Grundwassers etwa im Umgriff von Militärstützpunkten dar.

Der Konzentrationsverlauf ausgewählter Spezies in **Abb. B3-13** zeigt eine hohe Dynamik in den ersten 20 h der Simulation und danach Stationarität oder nur langsame Variation in weiten Bereichen. Dies legt eine Anpassung der Kopplungsstrategie nach ca. 20 h nahe. So wurden bis $t=20$ h alle Spezies gekoppelt behandelt, danach jedoch nur maximal 5 in der Jacobimatrix. Dies führte zu einer Beschleunigung um den Faktor 6 im linearen Löser und zu einer Halbierung der Gesamtrechenzeit. (vgl. PRECHTEL, 2005).

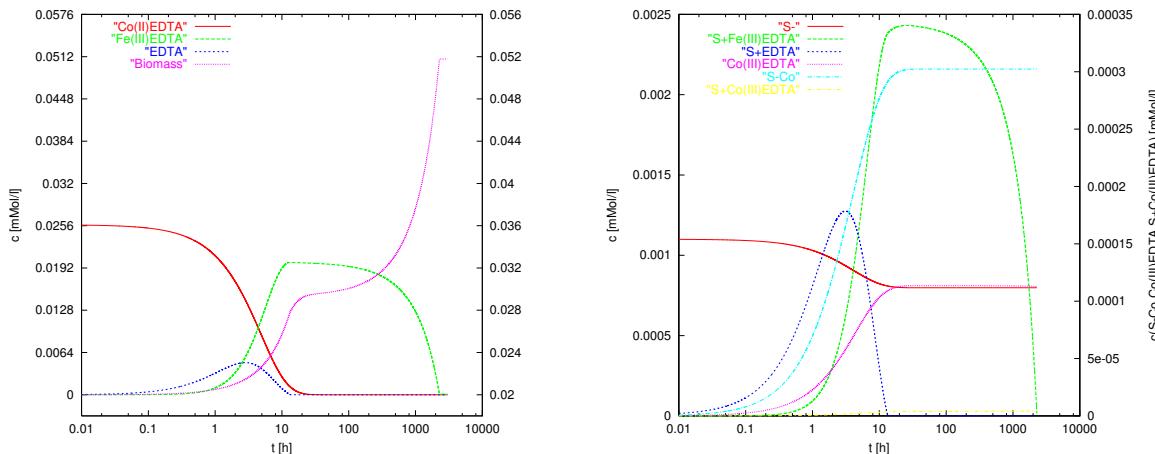


Abb. B3-13: Zeitlicher Konzentrationsverlauf ausgewählter Spezies des EDTA-Problems (nach: PRECHTEL 2005).

Das Verfahren im Mehrdimensionalen

Das modifizierte Newton-Verfahren wurde auf den zweidimensionalen Fall erweitert und in RICHY-2D integriert. Hierbei liegen einerseits andere Matrixstrukturen bzgl. der räumlichen Zusammenhangskomponenten vor, andererseits wird als linearer Gleichungslöser meist ein iteratives Verfahren eingesetzt.

$$J = \left(\begin{array}{c|ccccc|ccccc} & & \text{A} & & & & \text{B} & & \\ & K_1 & K_2 & K_3 & K_4 & K_5 & K_1 & K_2 & K_3 & K_4 & K_5 \\ \hline K_1 & TR & T & & T & T & R & & & & \\ K_2 & T & TR & T & & T & & R & & & \\ A & K_3 & T & TR & T & T & & & R & & \\ & K_4 & T & T & TR & T & & & & R & \\ & K_5 & T & T & T & TR & & & & & R \\ \hline K_1 & R & & & & & TR & T & T & T & T \\ K_2 & & R & & & & T & TR & T & T & T \\ B & K_3 & & R & & & & T & TR & T & T \\ & K_4 & & & R & & & T & T & TR & T \\ & K_5 & & & & R & & T & T & T & TR \end{array} \right)$$

Abb. B3-14: Struktur der Jacobi-Matrix für einen Ausschnitt aus einer Triangulierung mit vier Elementen (Dreiecken) und fünf Knoten K in speziesorientierter Darstellung. T bezeichnet Einträge aus Transporttermen, R aus Reaktionstermen.

Zur Veranschaulichung sei ein Ausschnitt aus der Triangulierung mit vier Elementen und fünf Knoten vorgegeben. **Abb. B3-14** zeigt die Struktur der Jacobi-Matrix für ein Modell mit zwei Spezies A und B. Falls zwischen den Spezies keine oder nur langsame Reaktionen stattfinden, können die Reaktionsterme *R* vernachlässigt werden und die Matrix zerfällt in zwei Teilmatrizen (links oben und rechts unten in der Abbildung).

Allgemein zerfalle das lineare Gleichungssystem (**Gl. B3-58**) in N_T unabhängige Teilsysteme

$$J_i \delta_i = -F_i \quad i \in \{1, \dots, N_T\} \quad \text{Gl. B3-61}$$

mit $J_i \in R^{n_i, n_i}$, $\delta_i, F_i \in R^{n_i}$ und

$$\sum_{i=1}^{N_T} n_i = n. \quad \text{Gl. B3-62}$$

Es resultiert zum Einen ein Assemblierungsgewinn, da die Reaktionsterme nicht mehr berechnet werden müssen und zum anderen ein Gewinn im linearen Löser durch die Betrachtung kleinerer linearer Gleichungssysteme.

Im linearen Löser entsteht sowohl beim direkten als auch beim iterativen Verfahren durch die Verringerung der Anzahl der Rechenoperationen ein Gewinn. So benötigt das iterative CG-Verfahren pro Iterationsschritt

$$Z_{CG} = (\gamma + 5)n \quad \text{Gl. B3-63}$$

Rechenoperationen, wobei γ die Anzahl der Nichtnullelemente der dünn besetzten Jacobi-Matrix bezeichnet. Beim Entkopplungsverfahren fallen die Kopplungsterme weg (siehe **Abb. B3-14** rechts oben und links unten) und es gilt

$$\sum_{i=1}^{N_T} \gamma_i < \gamma \text{ für } N_T \geq 2.$$

GI. B3-64

Es konnte des weiteren gezeigt werden, dass der iterative Löser zur Lösung der Teilsysteme im Allgemeinen gleich viele Iterationsschritte benötigt wie zur Lösung des Gesamtsystems. Hier entsteht also kein zusätzlicher Gewinn. Der Rechenaufwand des direkten Gauß-Verfahrens hängt bei dünn besetzten Matrizen von der Bandbreite m ab und ist von der Ordnung $O(m^2n)$, man nutzt also aus, dass

$$\sum_{i=1}^{N_T} m_i^2 < m^2 \text{ für } N_T \geq 2.$$

GI. B3-65

Die Kopplungsterme, welche die Teilsysteme miteinander verbinden, müssen nicht neu assembledt werden. Das führt zu einer Reduktion des Rechenaufwandes, der in allen durchgeföhrten Testsimulationen allerdings relativ klein war. Ein größeres Potenzial birgt die Tatsache, dass die Teilsysteme im Allgemeinen unterschiedlich viele Newtonschritte zur näherungsweisen Lösung benötigen. Diejenigen, die das Abbruchkriterium des Newton-Verfahrens bereits erfüllen, müssen nicht mehr assembledt werden. Ein Teil des Assemblierungsgewinns geht allerdings durch den höheren Aufwand des modifizierten Verfahrens verloren. So erfolgt die Assemblierung stets in die volle Jacobi-Matrix und rechte Seite. Anschließend werden J und F in die Teilstrukturen J_i und F_i kopiert. Für sehr große Gleichungssysteme hat diese Strategie Vorteile gegenüber dem Einsatz eines Listenlösers, der auf der vollen Matrix operiert. Bei kleineren Problemen kann der Aufwand für das Kopieren jedoch sogar größer sein als der oben beschriebene Assemblierungsgewinn.

Beispielsimulationen in 2D

Die Wirkungsweise des modifizierten Newton-Verfahrens soll mit Hilfe des oben vorgestellten Problems (vgl. PRECHTEL, 2005) mit zwölf mobilen Spezies und sechs Reaktionen demonstriert werden, wobei nach Annahme die Reaktionen R_2 und R_5 von langsamen Kinetiken geprägt waren (vgl. Abb. B3-11).

In den Tab. B3-5 und Tab. B3-6 ist die Performance für verschiedene Testsimulationen mit einer Zeitschrittweite von $\Delta t = 1,0\text{s}$ und 16.705 Knoten verzeichnet. Als linearer Löser wurden jeweils der direkte Löser SuperLU (LI ET AL. 2003) und der iterative Löser BiCGStab verwendet. Letzterer wurde mit einem symmetrischen Gauß-Seidel-Verfahren (ein Iterationsschritt) vorkonditioniert. Tab. B3-5 zeigt die Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,0,1000,1000,0,1000). Hier zerfällt das Gesamtsystem in vier Teilsysteme, ohne dass Einträge in J ignoriert werden müssen. Die Anzahl der Newtonschritte pro Zeitschritt bleibt folglich bei der Aufteilung konstant. Der lineare Löser kann beim direkten Verfahren um das 20-fache beschleunigt werden, beim iterativen um das 6-fache.

Die Gesamtzeit beschleunigt sich bei SuperLU um das 5,6-fache, bei BiCGStab um das 1,3-fache. Der geringe Gewinn beim iterativen Verfahren ist durch die Dominanz der Assemblier-

rungszeit zu erklären. Im nächsten Abschnitt wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem dieses Problem behoben werden kann.

Tab. B3-5: Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,0,1000,1000,0,1000) mit Anzahl der Newtonschritte pro Zeitschritt (NS/TS), Assemblierungszeit (Ass), Zeit für den linearen Löser (LS) und Gesamtzeit (Ges) in Minuten für verschiedene Konfigurationen und lineare Löser.

Löser	Konfiguration	NS/TS	Ass	LS	Ges
Super LU	(A...L)	3,0	157	1076	1235
Super LU	(ABCD)...(JKL)	3,0	164	53	220
BiCGStab	(A...L)	3,0	156	60	228
BiCGStab	(ABCD)...(JKL)	3,0	164	10	178

Bei den Simulationen in **Tab. B3-6** mit Damköhler-Zahlen (1000,1,1000,1000,1,1000) werden anders als im oberen Beispiel tatsächlich Einträge aus der Jacobi-Matrix vernachlässigt. Trotzdem steigt die Anzahl der Newtonschritte pro Zeitschritt nicht. Der Einfluss der langsamsten Reaktionen R_2 und R_5 ist dafür zu gering.

Tab. B3-6: Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,1,1000,1000,1,1000) mit den Bezeichnungen aus Tab. B3-5.

Löser	Konfiguration	NS/TS	Ass	LS	Ges
Super LU	(A...L)	3,0	304	2371	2679
Super LU	(ABCD)...(JKL)	3,0	327	200	531
BiCGStab	(A...L)	3,0	303	125	433
BiCGStab	(ABCD)...(JKL)	3,0	327	36	368

SuperLU wird um das 12-fache beschleunigt, BiCGStab um das 3,5-fache. Der Gewinn in der Gesamtzeit beträgt beim direkten linearen Löser 80%, beim iterativen aus den gleichen Gründen wie oben nur 15%.

Adaptive Entkopplung und Zeitschrittwahl

Die Wahl der Teilsysteme ist entscheidend für den Erfolg des modifizierten Newton-Verfahrens. Sie erfolgte bisher manuell durch Einbringen von entsprechendem a-priori-Wissen über die ablaufenden Reaktionen. Bei realistischen Simulationen ist jedoch nicht bekannt, zu welchen Zeitpunkten der Simulation bestimmte Reaktionen vernachlässigt werden können. Es wurde deshalb eine automatisierte Entkopplungsstrategie entwickelt.

Zur Analyse der Zusammenhangsstruktur der Spezies kann die Jacobi-Matrix $J^{(k)}$ als Adjazenzmatrix eines Graphen G interpretiert werden. **Abb. B3-15** zeigt den zu $J(k)$ gehörenden Gesamtgraphen bestehend aus räumlichem Netz M und Reaktionsgraphen R_K . Das Gesamtsystem kann in Teilsysteme aufgeteilt werden, wenn entsprechende Kanten in allen R_K vernachlässigt werden können.

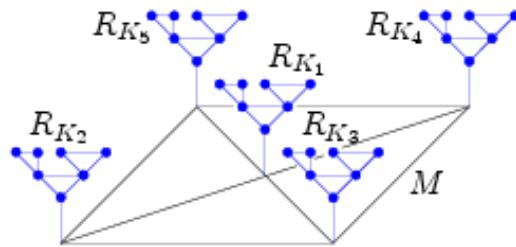


Abb. B3-15: Gesamtnetzwerk zur Adjazenzmatrix J bestehend aus räumlichem Netz M und Reaktionsnetzwerken R_K .

Es wäre nun zu aufwändig, alle R_K aufzuteilen und anschließend noch die möglichen Gesamtaufteilungen über alle Reaktionsgraphen zu bestimmen. Einfacher ist es, J auf eine repräsentierende Adjazenzmatrix $J^* \in R^{NS, NS}$ abzubilden:

$$J_{ij}^* := \begin{cases} \max_{\substack{\{k, l \in \{1, \dots, n\} \\ k \bmod N_s = i \\ l \bmod N_s = j}} \{ |J_{kl}|, |J_{lk}| \} & \text{für } i = 1, \dots, N_s, \quad j = i, \dots, N_s, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad \text{GI. B3-66}$$

Der zugehörige Graph mit N_s Knoten wird anschließend mit dem Algorithmus von STOER und WAGNER (TURAO 1996) durch Auftrennen von Kanten in Teilgraphen partitioniert. Dabei wird R^* solange aufgeteilt, bis die Summe der aufgetrennten Kanten eine vorgegebene Schranke ε_B überschreitet.

Zunächst erfolgt ein Test der automatischen Entkopplungsstrategie. Dazu werden die Damköhler-Zahlen der sechs Reaktionen gemäß **Tab. B3-7** variiert. Kanten in R^* werden nur aufgetrennt, wenn die zugehörigen Reaktion gerade nicht stattfindet ($\varepsilon_B := 0$).

Tab. B3-7: Variation der Damköhler-Zahlen für die Testsimulation im Intervall von 0 bis 15 Sekunden. Für $t > 15\text{s}$ wird die Tabelle periodisch fortgesetzt.

Zeitintervall [s]	$Da(R_1)$	$Da(R_2)$	$Da(R_3)$	$Da(R_4)$	$Da(R_5)$	$Da(R_6)$
0 - 1	0	0	0	0	0	0
1 - 2	1000	0	0	0	0	0
2 - 3	1000	0	0	1000	0	0
3 - 4	1000	1	0	1000	0	0
4 - 5	1000	1	0	1000	1	0
5 - 6	1000	1	1000	1000	1	0
6 - 10	1000	1	1000	1000	1	1000
10 - 11	0	1	1000	1000	1	1000
11 - 12	0	1	1000	0	1	1000
12 - 13	0	0	1000	0	1	1000
13 - 14	0	0	1000	0	0	1000
14 - 15	0	0	0	0	0	1000

Die Anzahl der Teilsysteme, die zur Lösung des linearen Gleichungssystems verwendet werden, ist aus **Abb. B3-16** zu entnehmen. In der ersten Sekunde der Simulation finden keine Reaktionen statt, so dass für jede Spezies ein eigenes Teilsystem gelöst werden kann ($N_T=12$). Im Folgenden werden immer mehr Reaktionen zugeschaltet (vergleiche **Tab. B3-7**) und die Anzahl der Teilsysteme sinkt ab $t=6\text{s}$ auf $N_T=1$. Es wird also das volle System gelöst. Ab $t=10\text{s}$ werden Reaktionen deaktiviert und die Anzahl der Teilsysteme steigt wieder auf $N_T=12$. Für $t>15\text{s}$ wiederholt sich dieses Verhalten. Die Kurve in **Abb. B3-16** ist symmetrisch zu $t=15\text{s}$.

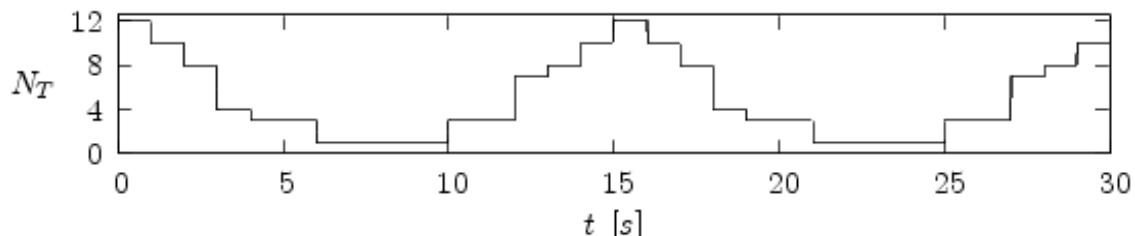


Abb. B3-16: Anzahl der Teilsysteme N_T für die Simulation mit Damköhler-Zahlen aus Tabelle B3-6.

Die Schranke ε_B kann dabei fest vorgegeben werden oder abermals adaptiv in Abhängigkeit von der Anzahl der Newtonschritte variieren. Das Potenzial des Entkopplungsverfahrens kann in Verbindung mit einer adaptiven Zeitschrittweitensteuerung noch deutlich erhöht werden. Ein einfaches Kriterium orientiert sich etwa an der Anzahl der Newtonschritte NS_i . Falls das (modifizierte) Newtonverfahren im i -ten Zeitschritt weniger als NS_{min} Newtonschritte benötigt ($NS_i < NS_{min}$), wird die Zeitschrittweite Δt mit einem Faktor $fact_1 > 1$ multipliziert. Sollten jedoch mehr als NS_{max} Newtonschritte benötigt werden, d.h. $NS_i > NS_{max}$, erfolgt eine Multiplikation von Δt mit $fact_2 < 1$. Um die Veränderung der Zeitschrittweite in sinnvollen Grenzen halten zu können, werden außerdem obere und untere Schranken für Δt eingeführt. Die

Schrittweite kann Δt_{min} nicht unter- und Δt_{max} nicht überschreiten. Die Parameter NS_{min} , NS_{max} , $fact_1$ und $fact_2$ können frei gewählt werden. Während für $fact_1$ und $fact_2$ Werte in den Bereichen

$$1,2 \leq fact_1 \leq 2$$

$$0,25 \leq fact_2 \leq 0,75$$

in der Regel gute Ergebnisse liefern, können sinnvolle Werte für NS_{min} und NS_{max} vom konkreten Beispiel abhängen.

Das zeitadaptive Verfahren wird mit den Beispielen aus **Tab. B3-5** und **Tab. B3-6** getestet. Bei beiden Testsimulationen wurden $NS_{max}:=10$, $fact_1:=2$ und $fact_2:=0,5$ gesetzt. NS_{min} wird in den beiden folgenden Tabellen **Tab. B3-8** und **Tab. B3-9** angegeben.

Tab. B3-8: Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,0,1000,1000,0,1000) mit der unteren Schranke für die Anzahl der Newtonschritte pro Zeitschritt NSmin und den Bezeichnungen aus Tab. B3-5.

Löser	Konfiguration	NS _{min}	TS	NS/TS	Ass	LS	Ges
Super LU	(A...L)	3	291	4,0	42	336	379
Super LU	(ABCD)...(JKL)	3	265	4,0	40	15	56
BiCGStab	(A...L)	3	291	4,0	42	21	66
BiCGStab	(ABCD)...(JKL)	3	265	4,0	40	3	44

In **Tab. B3-8** zerfällt das Gesamtsystem wieder aufgrund der gewählten Damköhler-Zahlen in vier Teilsysteme. NS_{min} wurde für alle vier Teilsimulationen auf $NS_{min}:=3$ gesetzt. Der Vergleich mit **Tab. B3-5** zeigt für alle Simulationen eine deutliche Beschleunigung der Rechenzeiten. Der Gewinn durch die Entkopplung mit BiCGStab ist außerdem größer als ohne Zeitadaption (33%).

Tab. B3-9: Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,1,1000,1000,1,1000) mit den Bezeichnungen aus Tab. B3-5

Löser	Konfiguration	NS _{min}	TS	NS/TS	Ass	LS	Ges
Super LU	(A...L)	3	273	4,0	40	313	353
Super LU	(ABCD)...(JKL)	4	44	4,8	9	6	15
BiCGStab	(A...L)	3	273	4,0	40	25	69
BiCGStab	(ABCD)...(JKL)	4	44	4,8	9	6	15

In **Tab. B3-9** wurden die Damköhler-Zahlen (1000,1,1000,1000,1,1000) gewählt. Diesmal ist NS_{min} beim entkoppelten Verfahren höher als beim vollständigen. Ohne diese Maßnahme

wäre die Gesamtzeit des modifizierten Verfahrens aufgrund der Erhöhung der Newtonschritte pro Zeitschritt deutlich größer als beim ursprünglichen.

Im Vergleich zu den Werten aus **Tab. B3-6** zeigt sich wieder ein deutlicher Rechenzeitgewinn. Die Beschleunigung der Simulation mit iterativem Löser beträgt diesmal fast 80%. **Abb. B3-17** zeigt den Verlauf der Zeitschrittweite Δt .

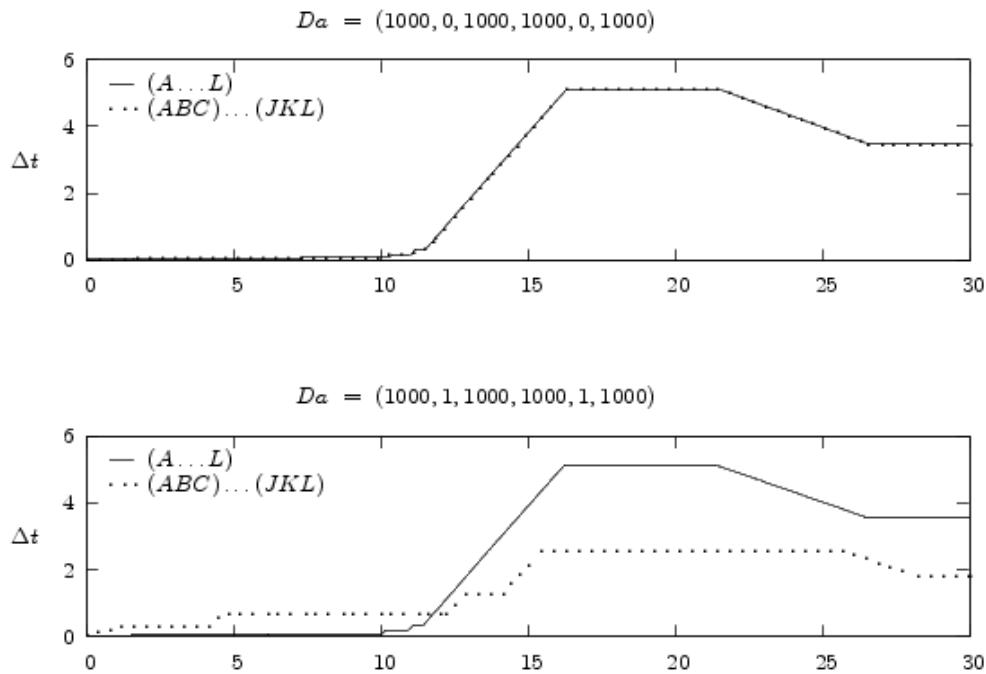


Abb. B3-17: Verlauf der Zeitschrittweite für die Simulationen aus den Tab. B3-8 und Tab. B3-9.

Im oberen Plot stimmen die Kurven für das volle und das modifizierte Verfahren überein, während sie im unteren Plot voneinander abweichen. Grund hierfür sind unterschiedliche Abbruchkriterien der Newton-Verfahren. Das volle Verfahren verwendet das absolute Kriterium

$$\|F(x^{(k)})\| < \varepsilon_{abs}, \quad \text{GI. B3-67}$$

das modifizierte

$$\|F_i(x_i^{(k)})\| < \varepsilon_{abs}, \quad \text{GI. B3-68}$$

für jedes Teilsystem. Die Zusammenführung der beiden Verfahren (Entkopplung und Zeitadaption) ist in OSSMANN (2008) dokumentiert und ermöglicht zusätzliche Rechenzeitgewinne.

ne. So ergaben sich z. B. in einem realen Beispiel nach MAYER (1999) mit komplexem Fließgeschehen und 21 Spezies in 10 Reaktionen auch Verwendung iterativer Löser mindestens Halbierungen der Rechenzeiten, vergleiche **Tab. B3-10**, Details siehe OSSMANN (2008).

Tab. B3-10: Performance für Entkopplung mit Zeitadaption für komplexes Beispiel nach MAYER (1999).

Δt	Entkopplung	Zeitschritte	Newtonsschritte pro Zeitschritt	Assemblierung	Linearer Löser	NT	Total
fest	nein	70	11.9	346	1116	1	1530
fest	ja	70	12.8	378	365	13	775
adaptiv	nein	39	13.4	213	842	1	1098
adaptiv	ja	39	13.7	223	290	13	533

B3.4.3 Gitteradaption im Raum

Bei den oben beschriebenen Modellen handelt es sich meist um nichtlineare konvektionsdominierte partielle Differentialgleichungen. Selbst bei Verwendung geeigneter numerischer Verfahren erfordern die komplexen lokal stark veränderlichen Prozesse wie eingangs beschrieben eine hohe Auflösung der zeitlichen und räumlichen Schrittweiten, um zu einer belastbaren, gesicherten Berechnung zu führen. Somit werden die zu lösenden (nichtlinearen) Gleichungssysteme sehr groß (bis zu mehreren Millionen Unbekannten), die in jedem Zeitschritt bestimmt werden müssen, was insbesondere bei Langzeitberechnungen die Rechenkapazität eines Arbeitsplatzrechners sprengt.

Ein effizienter numerischer Algorithmus beinhaltet deshalb sowohl räumliche als auch zeitliche Adaption. Erst mit diesen beiden Werkzeugen sind viele realistische Szenarien systematisch berechenbar und damit auch Risikoabschätzungen möglich.

Im Rahmen des Projekts wurden die adaptiven Verfahren für das reaktive Transportmodell mit mikrobiellem Abbau und das Modell des präferenziellen Fließens mit gekoppeltem Stofftransport für zweidimensionale Berechnungen in RICHY integriert. Wesentlicher Bestandteil der Algorithmen sind a posteriori Schätzer, die aus den vorhandenen Daten einen Näherungswert des Fehlers in einer bestimmten Norm liefern und Grundlage für die Verfeinerung bzw. Vergrößerung des Gitters und die Schrittweitensteuerung sind.

Zur Gitteradaption wurden ein von WOHLMUTH und HOPPE (1999) beschriebener residualer Fehlerschätzer und ein sog. L_1 -Schätzer von OHLBERGER (2001) implementiert. Der residuale Schätzer berechnet für jedes Dreieckselement T der Triangulierung eine Näherung von

$$(\varepsilon_{T,\text{res}}^n)^2 := \|c(x, t_n) - c_T^n\|_{0,T}^2 + \|\bar{p}(x, t_n) - \bar{p}_T^n\|_{\text{div},T}^2$$

GI. B3-69

$$\|\vec{u}\|_{0;T}^2 = \int_T |u|^2 dx \quad \text{GI. B3-70}$$

$$\|\vec{v}\|_{div,T}^2 = \|\vec{v}\|_{0;T}^2 + \|\nabla \cdot \vec{v}\|_{0;T}^2 \quad \text{GI. B3-71}$$

während in der L_1 -Norm

$$\epsilon_{T,1}^p := \|c(x, t_n) - c_T^p\|_{1;T} = \int_T |c(x, t_n) - c_T^p| dx \quad \text{GI. B3-72}$$

abgeschätzt wird. Dabei bezeichnen c die exakte Konzentration und p den exakten Stofffluss:

$$\vec{p}(x, t_n) = -D \nabla c(x, t_n) + \vec{q}_c(x, t_n) \quad \text{GI. B3-73}$$

Die beiden Fehlerschätzer berechnen aus bekannten Daten eine Approximation der unbekannten Größen c und p . Als Testbeispiel diente u.a. ein von CIRPKA ET AL. (1999) durchgeführter Versuch, bei dem ein Schadstoff in einen Boden infiltriert und durch ein homogenes Fließfeld verteilt wird. Im Grundwasser reagiert er mit dem Sauerstoff im Wasser und es entsteht ein ökologisch unbedenkliches Abbauprodukt. Wie in Abb. B3-18 zu erkennen, verteilt sich der Schadstoff durch das Fließfeld in Form einer langgezogenen Fahne im Grundwasser. Insbesondere an den Rändern dieser Fahne findet der Austausch der Reaktionspartner und somit der Abbau statt. Der adaptive Algorithmus sollte genau dort das Gitter verfeinern.

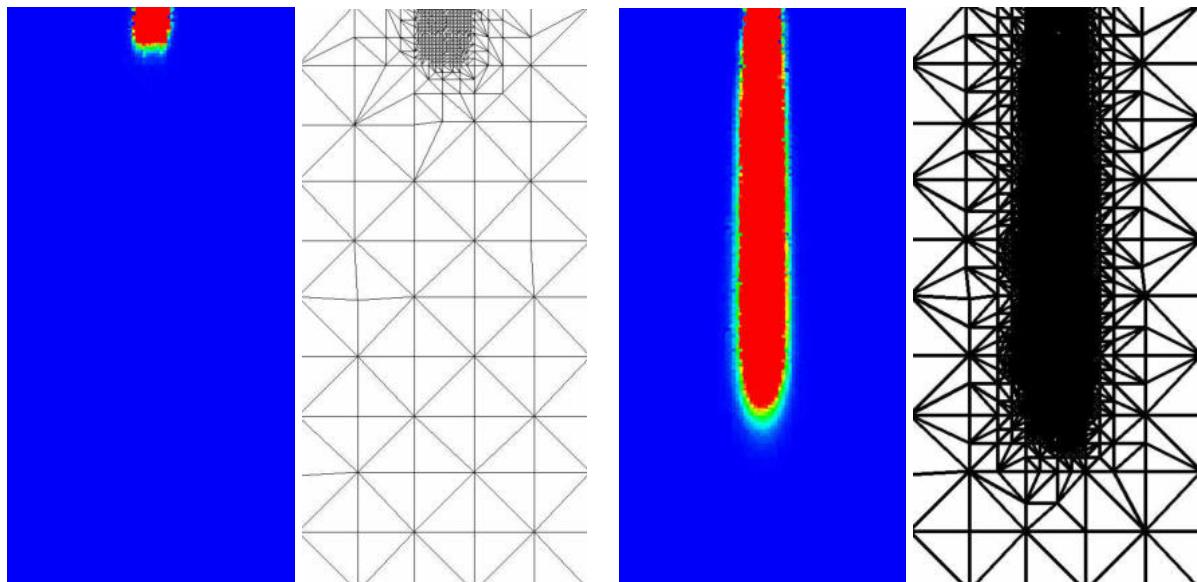


Abb. B3-18: Schadstoffverteilung und zugehörige adaptiv verfeinerte Triangulierung nach 0.1 d bzw. 1.3 d.

Die zu Grunde liegende Diskretisierung (hier mit gemischten Finiten Elementen) führt bei Verwendung eines zu groben Gitters zu einer erhöhten numerischen Dispersion, der Schadstoff wird dann in der Simulation zu schnell abgebaut, weil der Abbau nicht nur scharf am Rand stattfindet, sondern in einem Randstreifen, dessen Breite durch die Gitterweite bestimmt wird, was bereits von BAUSE und KNABNER (2004) gezeigt wurde. Im Vergleich mit dem realen Experiment führt das zu einer Verkürzung der Fahne, also einer Überschätzung des natürlichen Abbaus. Deshalb ist hier ein feines räumliches Gitter entscheidend für die Qualität einer Prognose.

Abb. B3-18 zeigt das zugehörige Gitter. Bei der Berechnung wurde eine mögliche Vergrößerung des Gitters im Inneren der Fahne noch nicht durchgeführt. Ohne Gitteradaption müsste das gesamte Gebiet mit dem sehr feinen Gitter mit ca. 5 Millionen Freiheitsgraden berechnet werden, wodurch sich der Rechenaufwand deutlich erhöhen würde. Selbst ohne Vergrößerung im Fahneninneren ist das Problem in wesentlich kürzerer Zeit zu lösen. Im rechten Gitter in **Abb. B3-18** werden ca. 1,3 Millionen Freiheitsgrade verwendet. Das vorliegende Beispiel kann auf einer Workstation oder einem PC erst durch den Einsatz der Adaption hinreichend genau gelöst werden.

B3.5 Literaturverweise - Teil B3

Alle Literaturverweise sind im Kap. **C3** zusammengefasst.

B4 Untersuchung der verfälschenden Wirkung vertikaler Konvektion in Grundwassermessstellen auf In-situ-Messungen oder entnommene Grundwasserproben

Autoren: *Susann Berthold und Frank Börner*

- *GFI Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden.*
- *Frau Dipl.-Geophys. S. Berthold und Herr Dr. F. Börner*
- *Meraner Straße 10, 01217 Dresden*
- *www.gfi-dresden.de, sberthold@gfi-dresden.de, fboerner@gfi-dresden.de*

B4.1 Einleitung

Das Monitoring von Natural Attenuation Prozessen (MNA) im Grundwasser erfordert eine hohe Sensitivität der Messungen gegenüber geochemischen Veränderungen und Trendindikatoren um Milieuänderungen rechtzeitig detektieren zu können. Demzufolge wird eine langzeitlich repräsentative, vom Messvorgang unbeeinflusste Beprobung und In-situ-Messung des Grundwassers benötigt.

Zur Verfügung stehen zum einen Sondermessstellen, wie z.B. Multilevel-Packersysteme (MLPS), Soil and Groundwater Monitoring Systeme (SGM-Systeme) und Multilevelfilter (LFU 1997). Diese sind jedoch mit hohen Kosten und Wartungsproblemen verbunden und erlauben zumeist nur die Beprobung eines eingeschränkten Teufenbereichs bei Entnahme nur geringer Probenmengen.

Konventionelle Grundwassermessstellen (GWM) unterliegen nicht den oben genannten Beschränkungen, in ihnen tritt jedoch vertikale Konvektion auf und sie sind deshalb nicht restriktionsfrei für MNA nutzbar, auch wenn sie regelgerecht ausgebaut sind.

Die daraus abgeleitete Zielstellung der Arbeit besteht in der Untersuchung und Quantifizierung der in GWM nachgewiesenermaßen auftretenden vertikalen Konvektionen bezüglich ihrer messwertverfälschenden Wirkungen bei der Probennahme und In-situ-Messungen.

Das zugrunde liegende FuE-Vorhaben wurde unter dem Förderkennzeichen 0330525 vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Es ist ein assoziiertes Projekt im Förderschwerpunkt KORA des BMBF. Der Inhalt des vorliegenden Beitrags beruht im Wesentlichen auf der Veröffentlichung BERTHOLD & BÖRNER (2008) und der Veröffentlichung in Vorbereitung BERTHOLD (2009).

B4.2 Grundlagen

Die für die hier behandelte Problematik relevanten Navier-Stokes-Gleichungen für die Strömung in einem freien Fluid:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = \vec{f}' - \frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{v} + \frac{\eta + \eta'}{\rho} \nabla(\nabla \cdot \vec{v})$$

Gl. B4-1

enthalten auch, wie das Darcy-Gesetz für die Strömung in einem porösen und isotropen Grundwasserleiter (BUSCH ET AL. 1993)

$$\vec{v} = -k \left(\frac{1}{\rho g} \nabla p + \nabla z \right),$$

Gl. B4-2

jeweils einen Term für die hydraulische Druckkraft und einen Term für hydrostatische Druckkräfte. Bei den NAVIER-STOKES-Gleichungen kommt zusätzlich ein Term für die innere Auftriebskraft und die Reibungskraft hinzu.

Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0,$$

Gl. B4-3

der Wärmeleitungsgleichung nach dem FOURIERSCHEN Gesetz

$$\vec{j}_T = -\lambda \nabla T,$$

Gl. B4-4

und der Diffusionsgleichung nach dem FICKSCHEN Gesetz

$$\vec{j}_C = -D \nabla C,$$

Gl. B4-5

bilden sie die grundlegenden Gleichungen zur Betrachtung freier Konvektion, also dichtegetriebener Strömungen, mit der Geschwindigkeit \vec{v} , der Zeit t , der Kraftdichte \vec{f}' , der Massendichte ρ , der dynamischen Viskosität η , einem zweiten temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten η' (2. Lamé-Viskositätskonstante), der Wärmestromdichte \vec{j}_T , der Teilchenstromdichte \vec{j}_C , der Wärmeleitfähigkeit λ , dem Diffusionskoeffizienten D , der Temperatur T und der Konzentration C , dem Durchlässigkeitskoeffizienten k , der Fallbeschleunigung g , dem Druck p und der Tiefe z . Dabei wurden die Differentialoperatoren Gradient (∇) und Divergenz ($\nabla \cdot$) mit dem Nabla-Operator ∇ dargestellt.

In Abhängigkeit von ihrer Ursache (Druckkraft oder Auftriebskraft) unterscheidet man zwischen erzwungener und freier vertikaler Konvektion. Natürliche Ursache der erzwungenen Konvektion sind vertikale hydraulische Gradienten (**Abb. B4-1**), die bevorzugt in Grundwasserbildungs- und -zehrungsgebieten auftreten. Sie werden in mehrfachverfilterten Messstellen oder in Messstellen mit langen Filterstrecken entweder innerhalb des Messstellenrohres, im Ringraum oder in der bohrtechnisch bedingten Auflockerungszone wirksam. Man bezeichnet eine vertikale Strömung als erzwungene Konvektion, wenn eine äußere Kraft, die hydraulische Druckkraft, die Strömung hervorruft. Sie kann mit einem konventionellen Flowmeter-Log oder mit höherer Genauigkeit mit Temperaturlogs nachgewiesen werden.

Die freie Konvektion wird dagegen durch innere Kräfte, wie den Auftrieb, hervorgerufen (MÜLLER & ERHARD 1999). Antrieb der freien Konvektion sind bereits geringe Dichteunterschiede innerhalb der Wassersäule (**Abb. B4-1**), die hauptsächlich auf vertikale Temperatur-

gradienten und deren zeitliche Änderung und/oder vertikale Konzentrationsgradienten und deren zeitliche Änderung zurückzuführen sind.

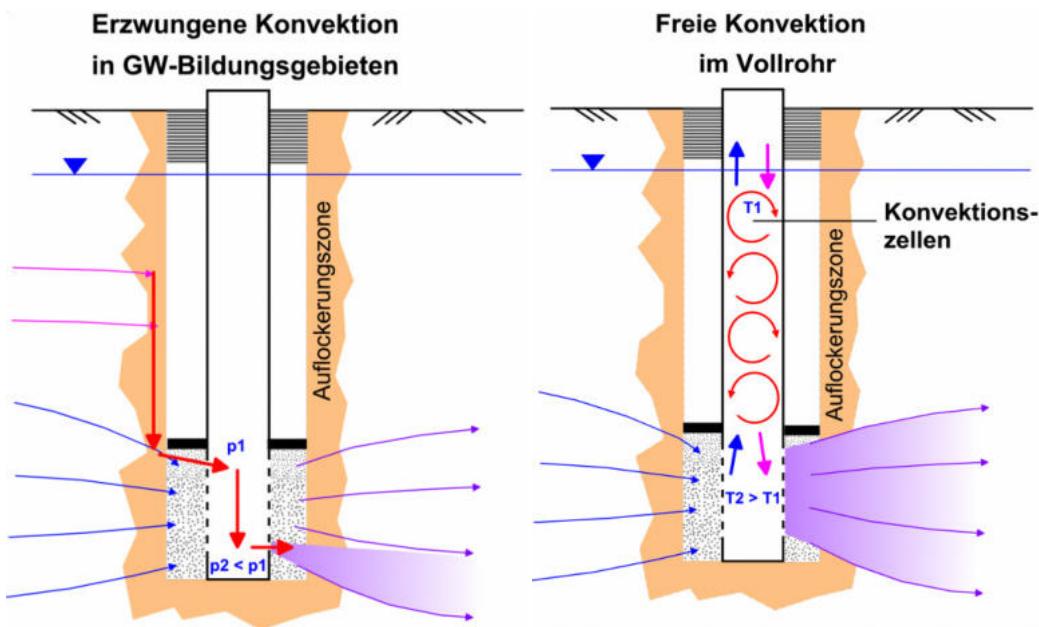


Abb. B4-1: Erzwungene Konvektion infolge von Druckgradienten (Δp_w) und freie Konvektion infolge von Temperaturgradienten (ΔT)

Bei der freien Konvektion stehen die durch Dichteunterschiede hervorgerufenen Auftriebskräfte den hemmenden Kräften von Viskosität und Wärmediffusion entgegen. Sind die treibenden Kräfte ausreichend größer als die hemmenden Kräfte, setzt bei kleinsten Störungen des indifferenten Gleichgewichts Konvektion ein. Die Konvektionszellen ermöglichen einen deutlich erhöhten Wärme- bzw. Stoffstrom gegenüber der normalen Temperaturleitung bzw. dem Temperatur- oder Konzentrationsausgleich über molekulare Diffusion.

Erzwungene Konvektion in GWM wurde eingehend im Zusammenhang mit ihrer Auswirkung auf die GW-Probenahme untersucht (u.a. BARCZEWSKI ET AL. 1993). Dieses Projekt beschäftigt sich vorrangig mit den dichtegetriebenen vertikalen Transportprozessen. Sie lassen sich anhand der Wirkung ihrer dichtebeeinflussenden Komponenten in der Wassersäule gemäß dem in **Abb. B4-2** gezeigten Schema einteilen.

Wirken alle dichtebeeinflussenden Komponenten destabilisierend auf die Wassersäule, bezeichnet man den resultierenden Transportprozess als umwälzende Konvektion (overturning convection). Der vertikale Dichtekontrast wird dabei ausgeglichen. Man unterteilt entsprechend der Ursache in thermische, solutale und thermosolutale Konvektion.

Nachfolgend wird unter thermosolutaler Konvektion im engeren Sinne nur jene Durchmischung verstanden, die bei entgegengesetztem Temperatur- und Salzgehaltsgradienten auftritt. Sind die Gradienten gleichgerichtet, wird das Phänomen als Doppeldiffusion bezeichnet.

Bei der Doppeldiffusion wirkt eine Komponente destabilisierend und die andere Komponente stabilisierend auf die Wassersäule. Der Dichtekontrast wird hier, im Gegensatz zur umwälzenden Konvektion, nicht ausgeglichen, sondern noch verstärkt. Zur Doppeldiffusion zählen die Salzfingerbildung und die Diffuse Konvektion (RUDDICK & GARGETT 2003).

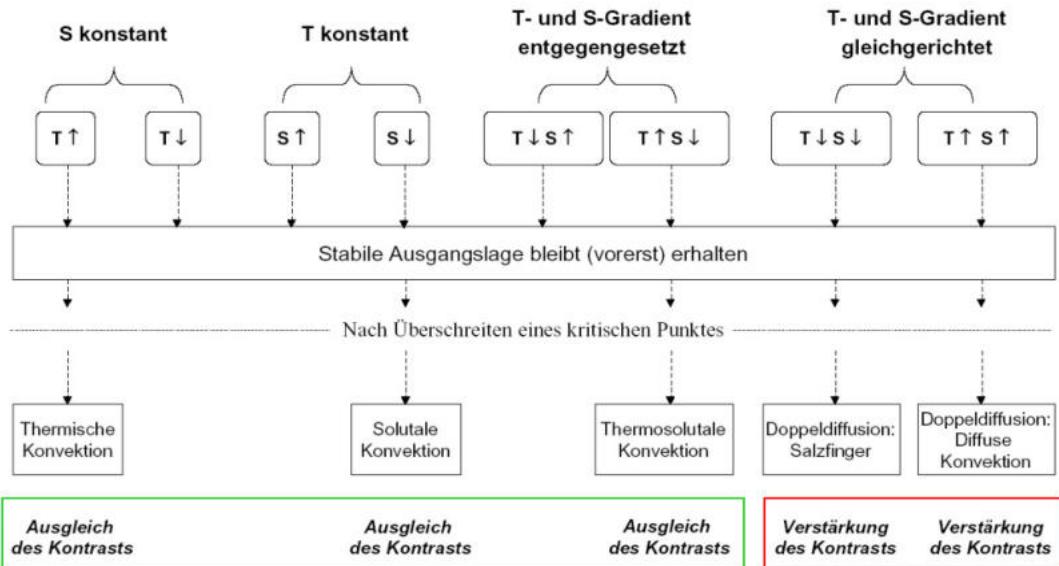


Abb. B4-2: Einteilung der dichtegetriebenen vertikalen Transportprozesse durch Unterschiede in Temperatur (T) und Salzgehalt (S) (\uparrow ... nimmt mit Teufe zu, \downarrow ... nimmt mit Teufe ab)

Instabilität allein reicht jedoch nicht aus, denn die Wassersäule kann ein bestimmtes Maß an Instabilität aufnehmen, ohne dass es zu einem Transportprozess kommt. Das heißt, es muss erst ein kritischer Schwellenwert überschritten werden (z.B. die kritische Rayleighzahl), wonach bei kleinsten Störungen Konvektion bzw. Doppeldiffusion einsetzt.

So beschreibt z.B. die thermische Rayleighzahl Ra_t

$$Ra_t = \frac{\alpha g l^4}{\nu D_T} \frac{\Delta T}{\Delta z} \quad \text{Gl. B4-6}$$

das Verhältnis von destabilisierenden Kräften, wie dem Auftrieb (repräsentiert durch den thermischen Expansionskoeffizienten α , die Erdbeschleunigung g und den Temperaturunterschied ΔT), zu den stabilisierenden Kräften von Viskosität ν und Wärmediffusivität D_T für den Fall einer temperaturbedingten Strömung. Die charakteristische Länge l ist in Abhängigkeit der Geometrie zu wählen. Für eine Wassersäule ist hier ihr Durchmesser anzusetzen.

B4.3 Numerische Modellrechnung

Die numerische Modellierung von physikalischen Prozessen bietet die Möglichkeit, Materialparameter, Randbedingungen und Geometrien zu verändern und deren Wirkung auf den Prozessablauf zu simulieren. Sie stellt damit eine wichtige Untersuchungsmethode neben den experimentellen Untersuchungen dar, die zumeist auf einige gut ausgewählte Konfigurationen/Messanordnungen begrenzt sind.

Die Simulation von freier Konvektion wird meistens mit komplexen, so genannten CFD (computational fluid dynamics) Programmen durchgeführt (z.B. CAWLEY und MCBRIDE 2004, RAFFENSPERGER und VLASSOPOULOS 1999 und SIMMONS ET AL. 2001). Modelle der freien Konvektion sind für viele Anwendungen von der Atmosphäre bis hin zum Erdinneren verfügbar. Das hier vorgestellte numerische Modell einer Wassersäule in einer Grundwassermessstelle oder einer Bohrung simuliert freie Konvektion auf der Basis der NAVIER-STOKES-Gleichungen und berücksichtigt weitere physikalische Prozesse, wie z.B. den Wärmeaustausch mit dem umgebenden Gestein.

B4.3.1 Modellierungssoftware und Aufbau des Modells

Die numerische Modellierung des Systems "Grundwassermessstelle-Aquifer" bzw. „Bohrung-Formation“ erfolgte mit dem Programm COMSOL Multiphysics. Die Simulationssoftware löst partielle Differentialgleichungen mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode. Besonders hervorzuheben ist die physikalisch korrekte Kopplung mehrerer physikalischer Prozesse in einem einzigen Multiphysik-Modell.

Es wurde ein einfaches 2D-Modell einer Wassersäule im umgebenden Gestein aufgebaut, welches zwei Differentialgleichungssysteme miteinander verbindet. Dabei wurden die Gleichungen für den „Nicht-isothermalen Fluss“ und für „Konvektion und Wärmeleitung“ im Bereich der Wassersäule direkt miteinander gekoppelt und die partiellen Differentialgleichungen gleichzeitig gelöst. So wurde das durch die Dichteunterschiede entstehende Strömungsfeld modelliert. Als treibende Kraft für die Konvektion wirkte im Modell ein vertikaler Temperaturgradient.

Die folgenden vereinfachenden Annahmen wurden bei der Modellierung zugrunde gelegt:

- aufgrund der begrenzten Rechenkapazität erfolgte die Modellierung im Zweidimensionalen statt im Dreidimensionalen,
- das Modellgebiet war ein bezüglich des Wärme- und Wasserhaushalts geschlossenes System,
- das Vollrohrmaterial und die Hinterfüllung wurden nicht berücksichtigt und
- Konvektion in der Umgebung der Messstelle wurde ausgeschlossen (kein mobiles Fluid im Gestein).

Besonders berücksichtigt wurden dabei die vollständige und physikalisch korrekte Kopplung von Wärme- und Strömungsgleichungen, d.h. eine Änderung der Temperatur sollte sich direkt auf die Dichte auswirken und dadurch Trieb- oder Hemmkraft für die dichtegetriebene Strömung sein, während die Strömung einen Temperaturgradienten auf- oder abbaut.

Das entwickelte thermo-hydraulische Modell repräsentiert eine 1 m hohe Wassersäule mit einem Durchmesser von 0,05 m in der umgebenden Gesteinsformation (**Abb. B4-3**).

Die thermischen Randbedingungen sind wie folgt implementiert (siehe **Tab. B4-1**): die Temperatur am unteren Rand ist um eine Temperaturdifferenz T_{diff} höher als die des oberen Randes. Die Temperatur an den seitlichen Rändern der Wassersäule wird durch die Temperatur in der umgebenden Gesteinsformation aufgeprägt und umgekehrt. Die äußeren seitlichen Ränder der Gesteinsformation wurden als thermisch isoliert angegeben, so dass nur die Temperatur am oberen und unteren Rand und die Temperatur der Wassersäule über den Temperaturverlauf im Gestein entscheiden. Der Abstand der Ränder wurde dabei so gewählt, dass sie sich außerhalb des thermischen Interaktionsbereichs von Wassersäule und umgebenden Gestein befinden.

Tab. B4-1: Parameter und Randbedingungen

PARAMETER	WERT
Modelgröße (2D)	0,85 m x 1,00 m
Gitterelemente	35802 (Dreiecke)
Temperatur am oberen Rand	283,15 K
Temperatur am unteren Rand	283,25 K
Wärmeleitfähigkeit des Gesteins	1,38 W/(Km)
Wärmeleitfähigkeit des Wassers	$0,0015 T_\theta + 0,1689$ [T_θ in K]
Dynamische Viskosität des Wassers	$1,78 \cdot 10^{-3} / (1 + 0,0337 T + 0,000221 T^2)$ [T in °C]
Wasserdichte	$1000 (0,9998395 + 6,7914 \cdot 10^{-5} T - 9,0894 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,0171 \cdot 10^{-7} T^3 - 1,2846 \cdot 10^{-9} T^4 + 1,1592 \cdot 10^{-11} T^5 - 5,0125 \cdot 10^{-14} T^6)$ [T in °C]
Gesteinsdichte	2600 kg/m ³
Spezifische Wärmekapazität des Wassers	4200 J/(kgK)
Spezifische Wärmekapazität des Gesteins	850 J/(kgK)
Thermische Randbedingungen	Oben: T konstant, Unten: T konstant, Seitenwände: Kontinuität zwischen Gestein und Wassersäule, Gestein außen thermisch isoliert
Hydraulische Randbedingungen	Oben: Slip/Symmetrie, sonst: No-slip

Als Randbedingung für die Strömungsgleichungen wurde an den Seitenrändern und am unteren Rand „No-slip“ gewählt, d.h. alle Komponenten des Geschwindigkeitsvektors werden an diesem Rand Null. Am oberen Rand der Wassersäule wurde die Randbedingung auf „Slip“ bzw. „Symmetrie“ gesetzt, d.h. nur die Normalkomponente der Geschwindigkeit war Null und der tangentiale Anteil der viskosen Kraft verschwand an der Grenze. Die Anfangswerte wurden im gesamten Modell auf eine Fließgeschwindigkeit von Null und einen vertikalen linearen Temperaturgradienten zwischen der Temperatur des oberen Randes und des unteren Randes eingestellt.

Da zu erwarten war, dass die resultierende konvektive Strömung einen zeitabhängigen oder höchstens quasi-stationären Charakter besitzt, wurde ein zeitabhängiger Gleichungslöser (UMFPACK) verwendet.

B4.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Unter Verwendung der oben beschriebenen Rand- und Anfangsbedingungen wurden Wasserströmung und Wärmetransport für verschiedene Temperaturgradienten modelliert. Die Modellierungsergebnisse für Temperatur (Isolinien) und Strömungsfeld (Stromlinien) sind exemplarisch für einen Temperaturgradienten von 0,1 K/m nach einer Zeit von 6600 s (110 Minuten) in **Abb. B4-3** dargestellt.

Die Konvektionszellen formten sich umso schneller, je höher der Temperaturgradient war. Für einen Temperaturgradienten von 0,1 K/m und die Modellierungsparameter, die in **Tab. B4-1** wiedergegeben sind, begannen sich Konvektionszellen innerhalb von etwa 30 Minuten zu bilden. Innerhalb der Wassersäule bildeten sich mehrere Konvektionszellen unterschiedlicher Größe und Amplitude. Position, Zahl und Form der Konvektionszellen änderten sich zeitlich. Eine Ursache für den zeitabhängigen Charakter der Strömung wird in der Interaktion des Temperaturfelds der Wassersäule mit dem der umgebenden Gesteinsformation gesehen. Die Änderung der Gesteinstemperatur durch die Strömung in der Wassersäule wirkte wiederum auf diese zurück und verursachte sekundäre Temperaturosillationen. Die Zone im umgebenden Gestein, die durch die Temperaturstörung in der Wassersäule beeinflusst wurde, war infolge des geringen Temperaturgradienten für dieses Beispiel klein (ungefähr 18 cm).

Für einen Temperaturgradienten von 0,1 K/m wurden innerhalb der Konvektionszellen Strömungsgeschwindigkeiten bis zu $6 \cdot 10^{-4}$ m/s errechnet, mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von $1,5 \cdot 10^{-4}$ m/s. Die Wärmestromdichte in den Konvektionszellen erreichte teilweise bis zu $7 \cdot 10^5$ W/m². Die diffusive Wärmestromdichte mit einem Maximalwert von 1,8 W/m² stellte weniger als 1/100.000 der Gesamtstromdichte dar und demonstriert damit die Wirksamkeit der Wärmekonvektion gegenüber der Wärmeleitung.

Ein Temperaturprofil, das entlang einem vertikalen Schnitt durch die Mitte der Modellwassersäule extrahiert wurde, zeigt kleine Temperaturosillationen, die den Konvektionszellen zugeschrieben werden (**Abb. B4-4**). Diese Oszillationen konnten separiert und hervorgehoben werden, indem von dem ursprünglichen Temperaturprofil ein Temperaturprofil subtrahiert wurde, das in einem Modell mit reiner Wärmeleitung entsteht (ein linearer Temperaturgradient). Vom resultierenden Profil kann auf das Vorhandensein oder das Fehlen von Konvektionszellen und auf deren Position geschlossen werden (**Abb. B4-4**).

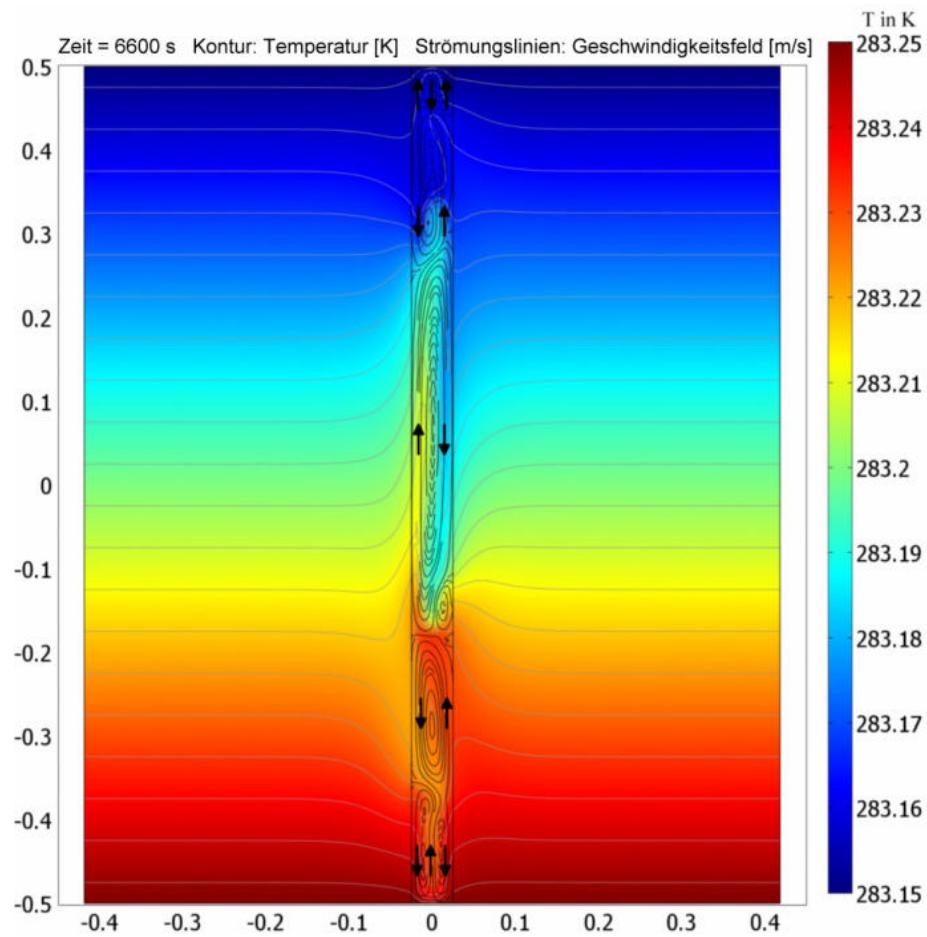


Abb. B4-3: 2D-Multiphysicsimulation von Konvektionszellen für einen Temperaturgradienten von 0,1 K/m in einer 2-Zoll GW-Messstelle (Pfeile zeigen die Strömungsrichtung an)

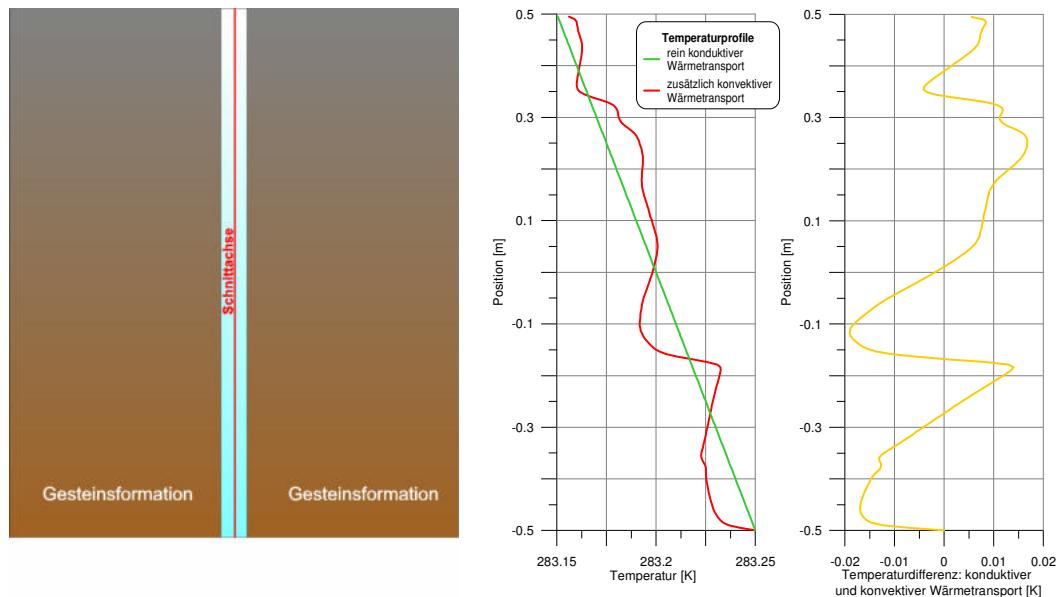


Abb. B4-4: Schnittachse entlang derer ein vertikales Temperaturprofil aus dem numerischen Modell extrahiert wurde (links). Extrahierte Temperaturprofile für konduktives und konvektives Regime, sowie Differenz beider Temperaturkurven (rechts).

Es wurde davon ausgegangen, dass solche Oszillationen auch in real gemessenen hochaufgelösten Temperaturprofilen nachgewiesen werden können. Dies implizierte die Möglichkeit, freie Konvektionsströme und die resultierenden Konvektionszellen mit Hilfe der Bohrlochgeophysik festzustellen. Die Untersuchungen und Ergebnisse hierzu werden in **Abschnitt B4-5** erläutert.

Es zeigte sich, dass sich die Amplituden der Oszillationen mit zunehmenden Temperaturgradienten erhöhen (**Abb. B4-5**). Zur besseren Illustration und für einen späteren Vergleich mit den Ergebnissen der Bohrlochmessungen wurden die Temperaturoszillationen in Dichteoszillationen umgerechnet. Der Bereich der geringen vertikalen Temperaturgradienten (< 0,068 K/m), in dem nach der analytischen Approximation (**Gl. B4-7**) in einer Wassersäule mit einem Durchmesser von 5 cm keine thermische Konvektion stattfindet und damit auch keine Oszillationen hervorgerufen werden, wurde in **Abb. B4-5** schattiert dargestellt.

Die modellierten Amplituden stimmen gut mit den in-situ detektierten Amplituden von Konvektionszellen überein.

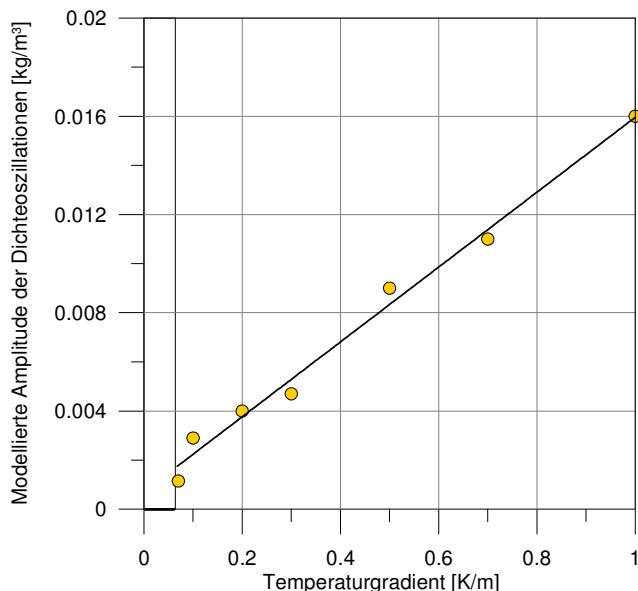


Abb. B4-5: Modellierte Amplitude der Dichteoszillationen in der Wassersäule in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten in der umgebenden Gesteinsformation - schattiert: Zone ohne thermische Konvektion (analytische Approximation)

B4.4 Experimentelle Untersuchungen im Technikumsmaßstab

Mit dem Ziel, in einer 2"-Modellgrundwassermessstelle Konvektionszellen zu erzeugen und ihre Wirkung auf den vertikalen Stofftransport experimentell zu untersuchen, wurde im Technikumsmaßstab die in **Abb. B4-6** schematisch gezeigte Versuchsanlage aufgebaut.

Die Anlage besteht aus zwei ineinanderstehenden 1 m langen Glaszyllindern mit einem Innendurchmesser von 5 und 8 cm. Der innere, mit Wasser gefüllte, Glaszylinder wird oben und unten von zwei Kupferkammern verschlossen (**Abb. B4-6**). Die Kupferkammern werden

von temperiertem Wasser durchströmt und leiten dessen Wärme an die Wassersäule und die Wandung des Glaszyinders weiter. Zwischen innerem und äußerem Zylinder liegt ein Vakuum an, welches gegen die Umgebungstemperatur isoliert. Je eine kleine Kanüle in der Mitte der Kupferkammern ermöglicht den Zugang zum Innenraum und damit die Beprobung oder Tracerzugabe.

Das Temperaturmonitoring erfolgt mit Platinensensoren (PT-100), welche an einen präzisen 4-Kanal Temperaturlogger ($0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ Genauigkeit und $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ Auflösung) angeschlossen sind. Sie sind im Innenraum, nahe der Wandung, über eine wasserdichte Zuführung eingebracht und lassen sich entlang der gesamten Höhe der Wassersäule beliebig verschieben.

Die Technikumsversuchsanlage ist von einer abgedunkelten, begehbarer Box (Blackbox) umgeben, um die Visualisierung der freien Konvektionsströmung mittels Laserlicht zu realisieren.

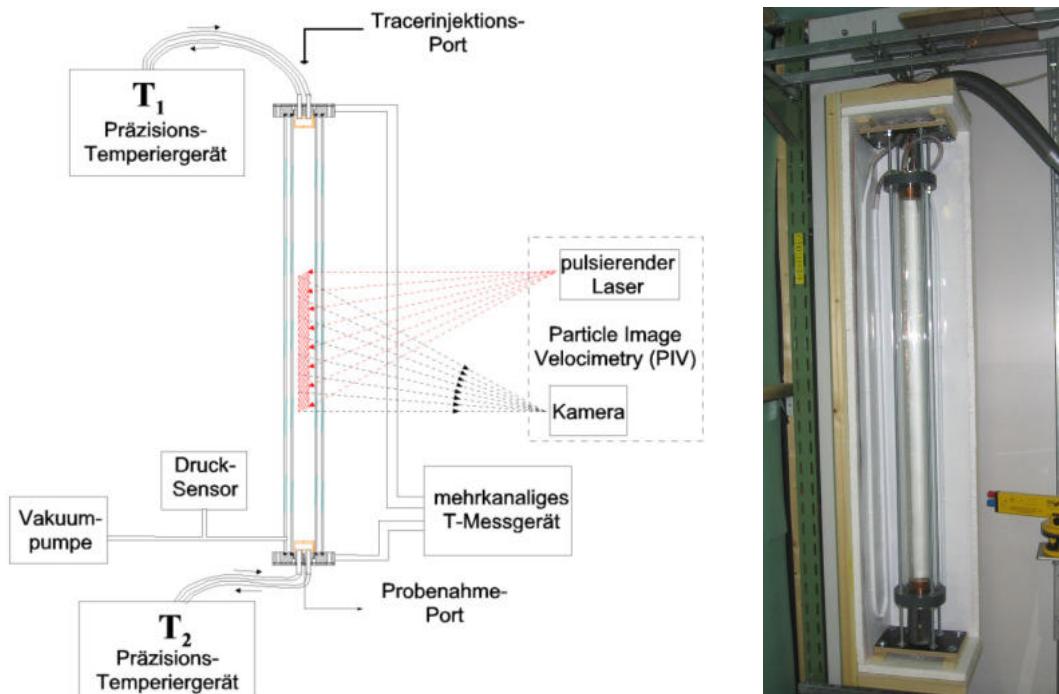


Abb. B4-6: Schematische Darstellung der Technikumsversuchsanlage (links) und Foto der Versuchssäule in der geöffneten Isolierbox (rechts)

Die Bewegung von Tracerteilchen wurde zuerst mit einem flachen Laserstrahlbündel sichtbar gemacht und über Langzeitbelichtung auf Fotos festgehalten. Später wurde eine PIV-Messung mit gepulstem Laser und einer Digitalkamera durchgeführt, um die Strömung zeit-abhängig zu erfassen.

Es gelang die Erzeugung und Visualisierung von verschiedenen Konvektionszellen und Strömungsformen, von denen in **Abb. B4-7** einige exemplarisch abgebildet sind.

Wie erwartet befinden sich bei einheitlicher Temperatur die gesamte Wassersäule und damit auch die Teilchen in Ruhe. Durch Anlegen verschiedener Temperaturgradienten bilden sich unterschiedliche Strömungsmuster in der Modellgrundwassermessstelle heraus. Es kommt z.B. zur Ausbildung von Konvektionszellen, die im zeitlichen Verlauf ihre Position in der Wassersäule und auch ihre Form verändern. Die Beobachtungen zeigen aber auch sehr chaotische Strömungszustände bei höheren Temperaturdifferenzen.

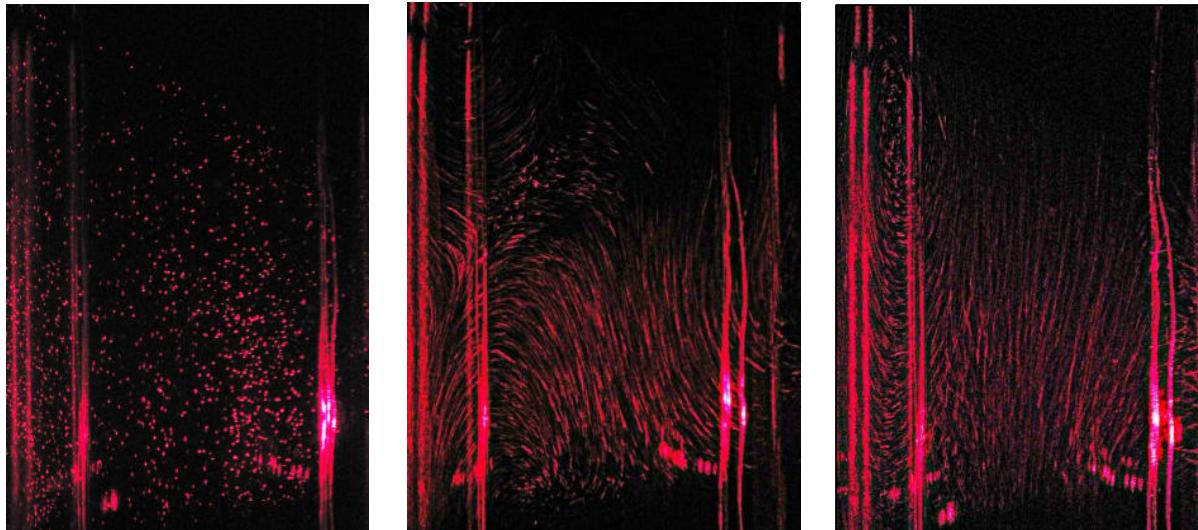


Abb. B4-7: Strömungsaufnahmen: Temperatur konstant (links), verschiedene Konvektionszellen über-/nebeneinander (Mitte), starke Strömung im Zentrum und Konvektionszelle am Rand (rechts)

Zur Quantifizierung der induzierten Wasserströmung wurden zusätzlich sogenannte PIV-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit mit dem Temperaturgradienten. Die Geschwindigkeiten reichen dabei von $8 \cdot 10^{-5}$ m/s für einen Temperaturgradienten von 0,1 K/m bis zu $1,1 \cdot 10^{-3}$ m/s für einen Temperaturgradienten von 1 K/m. Weiterhin zeigt sich der Übergang von einer quasi-stationären Strömung zu zeitabhängigen Strömungen bei Temperaturgradienten zwischen 1 und 2 K/m.

Um ein besseres Verständnis zum tatsächlichen Transport von gelösten Stoffen aufgrund vertikaler Konvektionsströmungen in Grundwassermessstellen zu erlangen, wurde die Versuchsanlage anschließend zur Detektion und Quantifizierung vertikaler Stoffströme am Beispiel von Sauerstoff umgebaut. Wie erwartet wurde durch die dichtegetriebene Strömung Sauerstoff entlang der Wassersäule transportiert. Es zeigte sich ein Anstieg der Stofftransportgeschwindigkeiten (mittlerer Anstieg des Sauerstoffgehalts pro Zeiteinheit) mit dem Temperaturgradienten.

B4.5 Nachweis freier Konvektion mit bohrlochgeophysikalischen Messungen

Analytische Abschätzungen, numerische Modellierungen und experimentelle Untersuchungen implizieren, dass viele Grundwassermessstellen und wassergefüllte Bohrungen von freier Konvektion beeinflusst sind.

Zur Detektion und Differentiation von vertikalen dichtegetriebenen Transportprozessen in flachen Messstellen bis zu einigen hundert Metern Teufe wurde ein als Synthetisches Konvektionslog (SYNCO) bezeichnetes Auswerteverfahren entwickelt. Dies besteht aus zwei Algorithmen: einer für ein synthetisches Log zur Identifizierung der Auswirkungen der Strömungen und einer zur Unterscheidung der verschiedenen dichtegetriebenen Transportprozesse basierend auf deren Ursachen.

Zum Auftreten von freier Konvektion und Doppeldiffusion müssen sowohl die notwendige als auch die hinreichende Bedingung erfüllt sein. Die notwendige Bedingung ist eine Inhomogenität in der Wasserdichte. Die Wasserdichte selbst wird selten direkt mit geophysikalischen Bohrlochverfahren gemessen. Jedoch kann ein instabiler Zustand bezüglich der Dichte einfach anhand der Parameter: Temperatur, Stoffkonzentration (Salinität) und Druck identifiziert werden, welche die Wasserdichte bestimmen.

Zugrundeliegende Annahmen sind, dass hauptsächlich Natriumchlorid für die Wasserleitfähigkeit verantwortlich ist und dass eventuell gelöste Gase die Dichte nicht beeinflussen. Falls in großen Mengen andere Ionen oder dichtebeeinflussende gelöste Stoffe (Gase) vorhanden sind, müssen zusätzliche Korrekturterme eingeführt werden.

Input für beide Algorithmen sind daher simultan gemessene Temperatur- und Wasserleitfähigkeitslogs mit hoher Auflösung bzgl. Teufe und Messwert, sowie der hydraulische Druck, welcher entweder direkt gemessen oder aus der Teufe errechnet wird.

Die Messung von Temperatur und Wasserleitfähigkeit im Rahmen geophysikalischer Messungen ist Stand der Technik. In Grundwassermessstellen und flachen Bohrungen werden Temperaturlogs hauptsächlich benutzt, um Strömungen zu detektieren, geochemische Prozesse zu überwachen und thermische Eigenschaften des umgebenden Gesteins abzuleiten. In diesem Fall kommt vielmals eine kombinierte Messsonde zur Ermittlung von Temperatur und Fluidleitfähigkeit zum Einsatz. Aufgrund der flachen Grundwassermessstellen- bzw. Bohrlochteufen können extrem hochaufgelöste Messungen, zumindest zu Forschungszwecken, durchgeführt werden (BERTHOLD und BÖRNER 2006).

Mit den zwei Algorithmen können sowohl Ursachen (treibende Kräfte), als auch Auswirkungen (Konvektionsströme) anhand von bohrlochgeophysikalischen Messungen bestimmt werden, was die Verlässlichkeit der Interpretation signifikant erhöht.

Es wurden im Laufe des Vorhabens über 60 Grundwassermessstellen und Bohrungen hinsichtlich des Auftretens von freien Konvektionen untersucht. Zur Untersuchung der Vertikalströmungen wurden die Messungen während der Abwärtsfahrt der Sonde durchgeführt. In jedem Fall ist es entscheidend, dass die Wassersäule ungestört ist und sich im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Gestein befindet.

Die hohe Aussagekraft und Signifikanz von sehr kleinen Anomalien in physikalischen Wasserbeschaffenheitslogs konnte am Beispiel von Temperaturlogs durch wiederholte Messun-

gen in einer Forschungsbohrung im Technikumstestfeld Dresden bewiesen werden. Vier Temperaturlogs, welche im Abstand von je einer Woche in der Bohrung LGB 2 gewonnen wurden, zeigten die gleiche kleine Anomalie mit geringfügig unterschiedlichem Absolutwert aber in konstanter Tiefe. Die Amplitude der klar detektierbaren Anomalie war nicht größer als 0,016 K – eine Größenordnung, die gewöhnlich als Rauschen abgetan und daher ignoriert wird.

Es zeigte sich, dass doppeldiffuse Strömungen zu ähnlichen Signaturen in Temperatur- und Wasserleitfähigkeitslogs führen, wie erzwungene Konvektion (BERTHOLD und BÖRNER 2008). Das heißt, eine technische Ausbaukontrolle, wie oft erforderlich, bedarf zusätzlich der Detektion der Ursachen der Stufen oder Sprünge in den Temperatur- und Leitfähigkeitslogs.

Hochauflöste bohrlochgeophysikalische Messungen mit einer Multiparametersonde belegen zudem, dass dichtegetriebene Konvektion tatsächlich zu einem signifikanten vertikalen Transport von Sauerstoff entlang der Wassersäule bis hin zum verfilterten Bereich der Messstelle führen kann. Die Messungen zeigten, dass die horizontale Durchströmung des Filters in einer solchen Messstelle folglich zu einem Eintrag des aus der Atmosphäre stammenden Sauerstoffs in den Aquifer führt.

Im Folgenden sollen die beiden Algorithmen näher beschrieben werden.

B4.5.1 Wirkungsorientierte Interpretation

Die wirkungsorientierte Interpretation basiert auf der Idee, dass Phänomene wie Konvektionszellen (durch thermische, solutale oder thermosolutale Konvektion) und thermohaline Schichtungen/Treppenstufen (durch Salzfinger oder diffuse Konvektion) direkt in den primären Messkurven, wie Temperatur und Wasserleitfähigkeit, nachzuweisen sein sollten.

Wie deutlich anhand der Ergebnisse der numerischen Modellierung gesehen werden kann, führen Konvektionszellen zu kleinen Temperaturschwankungen im ansonsten linearen Temperaturverlauf (**Abb. B4-4**). Es ist deshalb möglich, das Auftreten von Konvektion und anderen dichtegetriebenen Transportprozessen in hochauflösten Temperatur- und Fluidleitfähigkeitslogs zu beobachten.

Aufgrund der geringen Amplitude ist der Effekt der Konvektionszellen auf den vorherrschenden Gradienten der Temperatur- oder Wasserleitfähigkeit in den primären Parametern schwer zu identifizieren und wird andernfalls vielfach als Rauschen abgetan. Daher wurde ein Algorithmus entwickelt, mit dem die Schwankungen/Oszillation unabhängig vom globalen Trend oder Gradienten visualisiert werden können (**Abb. B4-8**).

Oszillationen können für Temperatur- und Fluidleitfähigkeit separat visualisiert werden. Da beide Wasserbeschaffenheitsparameter (Temperatur- und Wasserleitfähigkeit) die Dichte beeinflussen, erfordert die Entscheidung über Stabilität oder vertikale Strömung jedoch die Kenntnis des kombinierten Effekts, d.h. des Dichteprofils der Wassersäule. Folglich wird in dem wirkungsorientierten Algorithmus zunächst ein synthetisches Dichtelog aus Temperatur, Wasserleitfähigkeit und hydraulischem Druck über die Gleichung von CHEN und MILLERO (Equation of State for Freshwater: CHEN und MILLERO 1986) errechnet (**Abb. B4-8**).

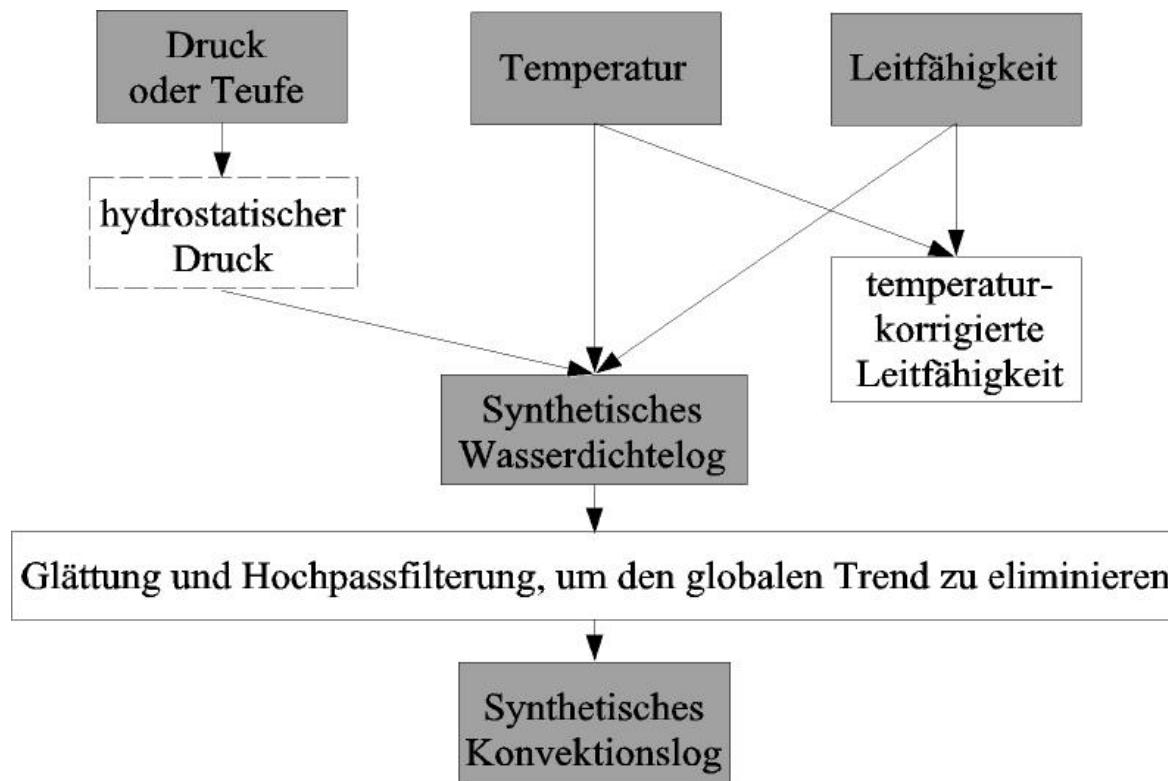


Abb. B4-8: Ablaufplan für den wirkungsorientierten Auswertealgorithmus: Ableitung des wirkungsorientierten Teils des synthetischen Konvektionslogs

Anschließend wird der wirkungsorientierte Teil des Synthetischen Konvektionslogs aus der Differenz einer geglätteten Primärkurve und einer gefilterten Kurve (gleitender Mittelwertsfilter) ermittelt (**Abb. B4-8**). Diese Vorgehensweise begründet sich auf der Idee, welche im Abschnitt der Numerischen Modellierung (**Abschnitt B4.3**) vorgestellt wurde.

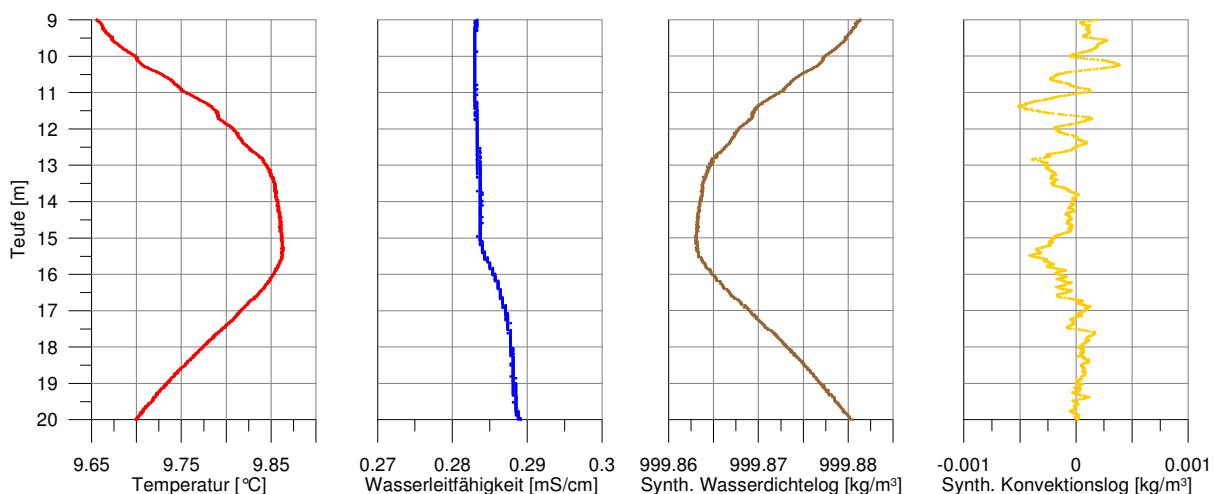


Abb. B4-9: Messbeispiel aus einer Grundwassermessstelle im Festgestein und Ergebnisse der wirkungsorientierten Auswertemethodik

Starke Oszillationen im synthetischen Log (**Abb. B4-9**) deuten, wie bereits für die numerischen Modellierungsergebnisse gezeigt (**Abb. B4-3**), auf Konvektionszellen hin. Die Wellenlänge einer Oszillation erlaubt zudem Aussagen zur Höhe der verursachenden Konvektionszelle. Schwache Oszillationen deuten auf das Fehlen von Konvektionszellen hin. Dadurch kann die Wassersäule in Bereiche mit und ohne eine detektierbare freie vertikale Konvektionsströmung unterteilt werden.

B4.5.2 Ursachenorientierte Interpretation

Die ursachenorientierte Interpretation stützt sich auf die Tatsache, dass die dichtegetriebenen vertikalen Transportprozesse: thermische Konvektion, solutale Konvektion, thermosolutale Konvektion, Salzfingerbildung und Diffuse Konvektion bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur- und Salinitätsgradient) auftreten und somit voneinander abgegrenzt werden können (**Abb. B4-10**).

Die notwendigen Bedingungen zum Auftreten eines dichtegetriebenen vertikalen Transportprozesses sind damit bekannt. Die Schwierigkeit liegt in der Festlegung der hinreichenden Bedingungen, d.h. der kritischen Schwellenwerte, bei deren Überschreitung der jeweilige Transportprozess einsetzt.

Bei der thermischen, solutalen und thermosolutalen Konvektion entspricht der kritische Schwellwert der entsprechenden kritischen Rayleighzahl. Für thermische Konvektion kann die kritische Rayleighzahl über die Gleichung von GERSHUNI und ZHUKHOVITSKII (1976) bestimmt werden, welche auf der Wärmeleitfähigkeit der Wassersäule und des umgebenden Gesteins basiert.

$$Ra_{t,krit \text{ Wassersäule}} = \frac{96}{5(1+7\tilde{\lambda})} \left[3(33 + 103\tilde{\lambda}) - \sqrt{3(2567 + 14794\tilde{\lambda} + 26927\tilde{\lambda}^2)} \right] \quad \text{GI. B4-7}$$

Sie geben an, dass die Abweichung zwischen der resultierenden kritischen Rayleighzahl und dem exakten Wert nur ein Bruchteil von einem Prozent beträgt.

Für eine schnelle Abschätzung für die Wassersäule in einer Grundwassermessstelle wurde eine gemittelte Wärmeleitfähigkeit von 2,1 W/(Km) für gesättigtes Gestein und die typische Wärmeleitfähigkeit von 0,6 W/(Km) für Wasser in die Gleichung eingesetzt. Man erhält damit eine mittlere kritische Rayleighzahl $Ra_{t,krit} = 147,5$.

Für solutale Konvektion beträgt die kritische Rayleighzahl für eine dünne Schicht $\pi^4 \approx 97,4$. GERSHUNI und ZHUKHOVITSKII (1976) gehen davon aus, dass diese Zahl auch für einen allgemeineren Fall gilt. Das Fehlen eines exakten kritischen Schwellenwertes ist wenig relevant für die Interpretation der Messungen, da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer rein solutalen Konvektion in einer Grundwassermessstelle (d.h. lediglich der Salzgehalt variiert mit der Tiefe, nicht jedoch die Temperatur) gering ist.

Die kritischen Schwellenwerte für dichtegetriebene Strömungen, welche gleichzeitig durch Temperatur- und Salinitätsgradienten hervorgerufen werden, basieren auf der sogenannten lokalen und globalen Stabilität. Die globale Stabilität (N^2) oder Brunt-Väisälä-Frequenz (N)

beschreibt die Frequenz, mit der ein ausgelenktes Partikel um seine Gleichgewichtslage oszilliert (u.a. TRITTON 1998).

$$N^2 = -\frac{\partial \vec{F}_A}{\partial z} = \frac{g}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} = g \left(-\alpha \frac{\partial T}{\partial z} + \beta \frac{\partial S}{\partial z} \right) \quad \text{Gl. B4-8}$$

Dabei ist z die Tiefe, welche im vorliegenden Fall als abwärts positiv definiert wird, α der thermische Expansionskoeffizient und β der haline Kontraktionskoeffizient.

Für thermosolutale Konvektion wird der kritische Schwellenwert $N^2 < 0$ als Kriterium genutzt.

Die lokale Stabilität (TURNER 1973) beschreibt das Verhältnis der stabilisierenden zur destabilisierenden Komponente (Temperatur oder Salinität).

$$R_p = \left(\frac{\alpha \partial T / \partial z}{\beta \partial S / \partial z} \right)^{\pm 1} \quad \text{Gl. B4-9}$$

Der Exponent +1 gilt für den Fall, dass die Temperatur mit der Tiefe abnimmt und daher stabilisierend wirkt. Im umgekehrten Fall gilt der Exponent -1.

Für die Salzfingerbildung wird der kritische Schwellenwert mit $1 < R_p < 2$ angesetzt (SAIKI ET AL. 2000). Die hinreichende Bedingung für das Auftreten von Diffuser Konvektion wird als $1 < R_p < 10$ angenommen (KELLEY ET AL. 2003).

Bei der ursachenorientierten Auswertung werden die benötigten Parameter aus den geophysikalischen Bohrlochmessungen einer Temperatur-Leitfähigkeits-(Druck-)Sonde berechnet und mit den kritischen Schwellenwerten verglichen. Mit Hilfe dieser Schwellenwerte kann jeder Abschnitt einer Wassersäule in einer Grundwassermessstelle bezüglich ihrer Stabilität oder Instabilität eingeschätzt werden (**Abb. B4-10**). Es ist nicht nur möglich, die Wassersäule in stabile und instabile Abschnitte zu unterteilen, auch kann die Art des dichtegetriebenen vertikalen Transportprozesses mit Hilfe des ursachenorientierten Auswertealgorithmus ermittelt werden (**Abb. B4-10**).

In vielen Grundwassermessstellen und Bohrlöchern wurden hinreichende Bedingungen für dichtegetriebene Strömungen und auch Hinweise auf Konvektionszellen in den Synthetischen Konvektionslogs unter normalen Bedingungen angetroffen (siehe **Abb. B4-11**). Der kritische Schwellenwert für das Einsetzen von freier Konvektion ist verhältnismäßig klein, wie durch analytische Abschätzungen, numerische Modellierungen und experimentelle Untersuchungen belegt wurde. In vielen Grundwassermessstellen und Bohrlöchern wurden mehrere Abschnitte mit konvektiven Strömungen festgestellt. Die Abschnitte einer Messstelle können gleichzeitig durch unterschiedliche Arten dichtegetriebener Strömungen charakterisiert sein.

Es konnte festgestellt werden, dass die Ergebnisse des ursachenorientierten Algorithmus gut mit den Ergebnissen des wirkungsorientierten Algorithmus überein stimmen (**Abb. B4-11**). Es wird erwartet, dass bei geringen Temperatur- bzw. Dichtegradienten der ursachenorientierte Algorithmus eine größere Verlässlichkeit bietet, besonders bei Daten mit einem vergleichsweise hohen Rauschlevel.

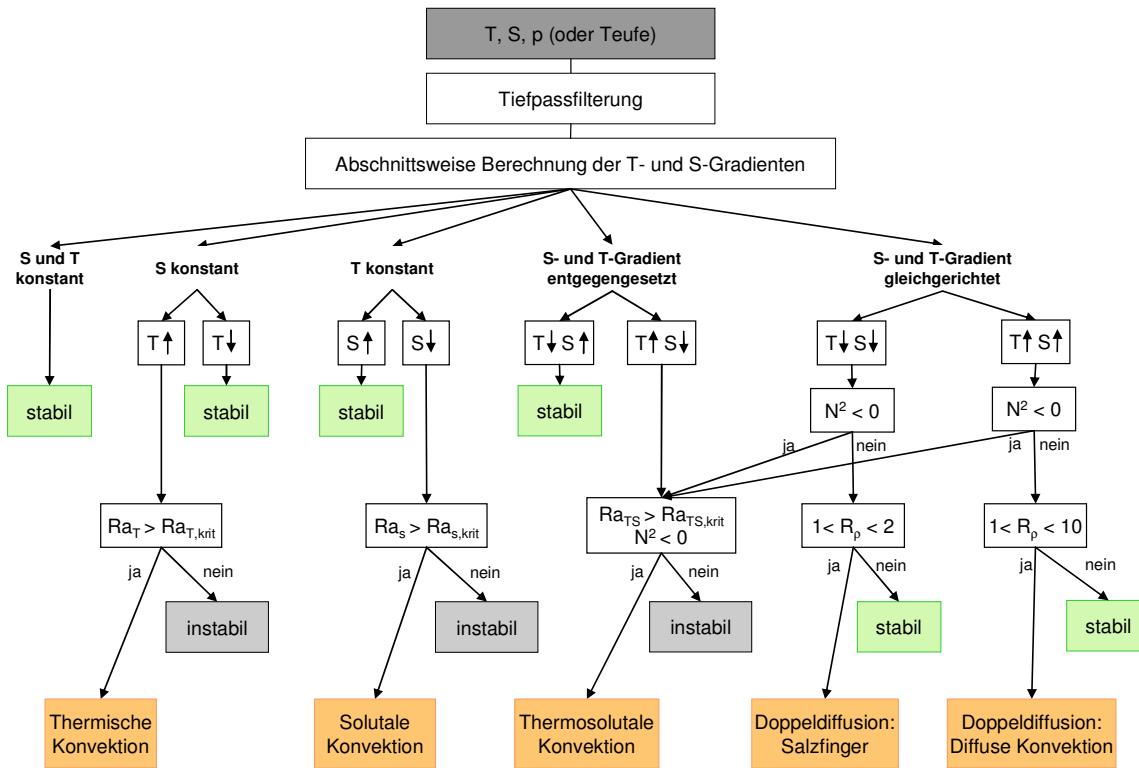


Abb. B4-10: Ablaufplan für den ursachenorientierten Auswertealgorithmus: Ableitung des ursachenorientierten Teils des Synthetischen Konvektionslogs und Klassifizierung hinsichtlich des dichtegetriebenen vertikalen Transportprozesses, welcher durch Temperatur- (T) und Salinitätsgradienten (S) hervorgerufen wurde (↑ mit der Tiefe zunehmend, ↓ mit der Tiefe abnehmend).

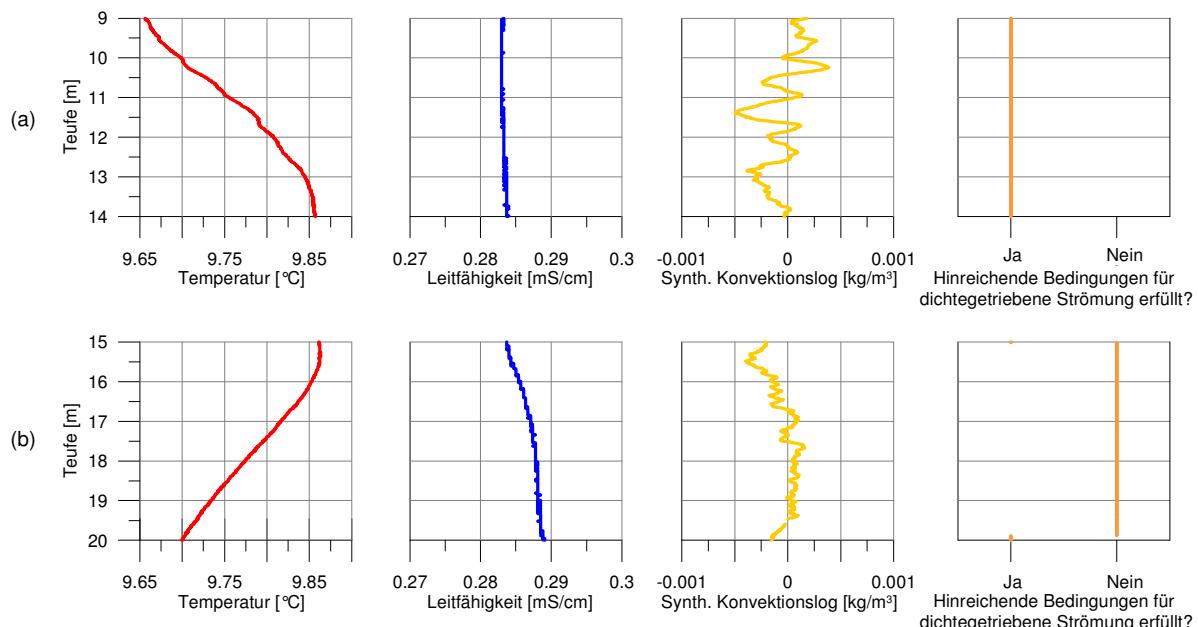


Abb. B4-11: Vergleich der Ergebnisse des wirkungs- und ursachenorientierten Auswerteverfahrens, sowie Temperatur- und Leitfähigkeitslogs von zwei Abschnitten einer Bohrung/Messstellen für dichtegetriebene vertikale Strömung (a) und keine dichtegetriebene Strömung (b)

B4.6 Verfälschungsfreies Grundwasserprobennahmesystem

Die vorgestellten Untersuchungen zur freien Konvektion führten zu einem wesentlich verbesserten Prozessverständnis dichtegetriebener Strömungen in Grundwassermessstellen und zeigten, dass ein Langzeitmonitoring von NA-Prozessen mit herkömmlichen Beprobungstechnologien nicht restriktionsfrei möglich ist. Das Ziel besteht jedoch in der Gewinnung nahezu ungestörter Grundwasserproben und der exakten Bestimmung von In-situ-Parametern, da eine hohe Sensitivität gegenüber Spurenstoffen (BARCZEWSKI ET AL. 1993) oder geringsten geochemischen Veränderungen und Trendindikatoren erforderlich ist (z.B. gelöster Sauerstoff und weitere gelöste Gase, NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Redoxpotential).

Im Falle des Monitorings von NA-Prozessen sind die insbesondere den Redox-Zustand betreffenden Verfälschungen (z.B. O_2 -Eintrag in anaeroben Grundwasserleiter, BARCZEWSKI UND NITSCHE 2002) voraussichtlich nicht tolerabel. Die im Rahmen einer langzeitlichen Beprobung auftretenden Verfälschungen der Wasserbeschaffenheit in einer Messstelle mit einer sich ausbildenden Aureole kann deshalb u.U. einen NA-Prozess vortäuschen. Für einen verhältnismäßigen Mitteleinsatz müssen neben aufwendig neuzubauenden Sondermessstellen vor allem vorhandene, regelgerecht erstellte Messstellen hinsichtlich einer Nutzung zur langzeitlich verfälschungsfreien Beprobung geprüft und ggf. ertüchtigt werden. Beprobungsverfahren, die nur das Grundwasser aus dem Nahbereich des Filters erfassen, können voraussichtlich auch nur eingeschränkt brauchbare Ergebnisse zum Nachweis von NA-Prozessen liefern, sofern der vertikale Stofftransport im Messstellenrohr nicht zusätzlich unterbunden ist.

Im Rahmen der anwendungsrelevanten Umsetzung der Forschungsergebnisse wurde der Vorschlag für ein verfälschungsfreies Probennahmesystem erarbeitet und bis hin zu einem Experimentalsystem (ca. 1 bar Wasserdruk und ca. 50 m Grundwasser-Messstellentiefe) umgesetzt. Das nach dem Permanentpacker-Shuttle-Prinzip funktionierende Gerät gewährleistet eine langzeitlich stabile GW-Beprobung insbesondere in NA-Lockergesteinsmessstellen, die entsprechend der bohrlochgeophysikalischen und ggf. hydraulischen Prüfung repräsentativ und in einem technisch einwandfreien Zustand sind. Die Idee einer Vorrichtung und das Verfahren zur verfälschungsfreien Entnahme von Grundwasserproben wurde am 20.08.2004 zum Patent angemeldet und vom Deutschen Patent- und Markenamt unter der Nr. DE 10 2004 041 334 nach erfolgter Prüfung erteilt.

Das Probennahmesystem besteht aus zwei Hauptkomponenten:

- einer Probennahmestation, welche in einem an die Filterlänge anzupassenden Permanentpacker im Filterbereich einer Messstelle fest aber austauschbar installiert ist und
- einem mobilen so genannten Probenentnahme-Shuttle, das wiederholt in Messstellen an der Probennahmestation andockt, eine Grundwasserprobe entnimmt und diese nach Übertage transportiert.

Die technische Lösung zeichnet sich durch folgende Vorteile aus:

- Der Luft-Wasser-Kontakt des im Messstellenrohr beprobten Wassers wird ausgeschlossen.
- Vertikale Konvektion wird verhindert, so dass am Ort der Probennahme unverfälschtes, d.h. aus der an dieser Stelle das Filterrohr schneidenden Strombahn entstammendes, Grundwasser ansteht.
- Veränderungen der Beschaffenheit und deren Vertikalverteilungen im GWL im Umfeld der Messstelle werden verhindert.
- Es wird eine in ihrer Beschaffenheit unverfälschte Grundwasserprobe mit Erhalt wesentlicher Zustandsparameter gewonnen und nach Über Tage transportiert.
- Es handelt sich um eine technisch einfache und durch wiederverwendbare Komponenten kostengünstige verfälschungsfreie und teufenbezogene Grundwasserbeprobung.
- Die Nachrüstung regelgerecht erstellter und geprüfter GW-Messstellen ist möglich.

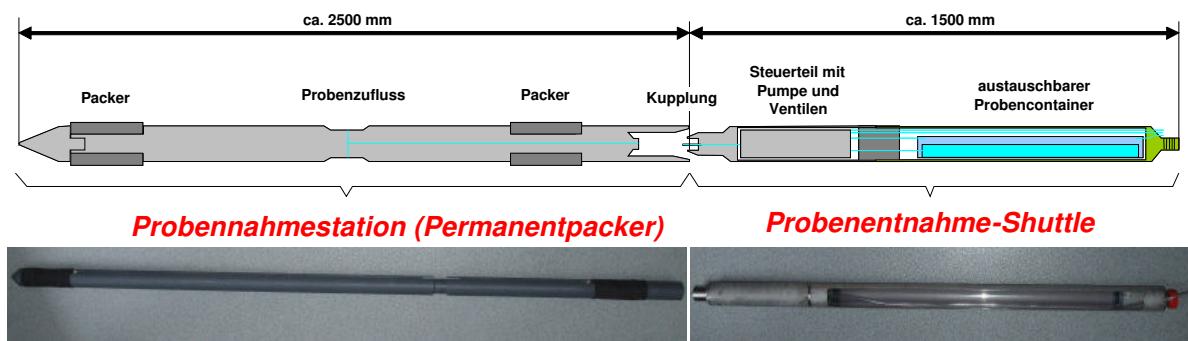


Abb. B4-12: Experimentalsystem des Grundwasserprobennahmesystems

Abb. B4-12 zeigt den schematischen Aufbau des Probennahmesystems und das für erste Feldtests aufgebaute Experimentalsystem. Das Shuttle enthält einen gasdichten, austauschbar eingebauten flexiblen Beutel („Blase“, Bladder) zur Aufnahme der Grundwasserprobe, der zum Zeitpunkt des Andockens vollständig entleert, ggf. auch evakuiert ist. Dieser Probenbeutel befindet sich in einem druckfesten Container, der im oberen Teil des Shuttle-Gehäuses untergebracht ist. Für die Abfüllung der Grundwasserprobe bestehen zwei Möglichkeiten:

- Das Einströmen der Grundwasserprobe in den Probenbeutel wird durch sanfte Verringerung des Gegendruckes in dem den Probenbeutel aufnehmenden Container über eine an den Container angeschlossene Druckleitung von Über Tage gesteuert. Damit wird eine isobare Probennahme gewährleistet. Der Anschluss einer zweiten Druckschlauchleitung ermöglicht im Bedarfsfall auch das Pumpen großer Wasserproben nach Über Tage.
- Der Raum zwischen Probenbeutel und Container wird nach dem Andocken des Shuttles zunächst bis zum Druckausgleich mit Grundwasser geflutet. Ein Ventil-Pumpen-

System ermöglicht in einer zweiten Phase das Abpumpen des Wassers aus dem Container, verbunden mit dem Einströmen der Grundwasserprobe in den Probenbeutel.



Abb. B4-13: Kopplung zwischen Probennahmestation und Shuttle beim Experimentalsystem: vor der Kopplung (links) und im gekoppelten Zustand (rechts)

Als Ventile wurden Magnet-Schlauchquetschventile eingesetzt. Die Verbindung zwischen Shuttle und Probennahmestation kann theoretisch über ein zweiteiliges mechanisches Ventilsystem oder über die im Experimentalsystem verwendete Nadel-Membran-Verbindung (**Abb. B4-13**) erfolgen. Langzeitstabilität und Verschmutzungsempfindlichkeit beider Systeme werden in einem Nachfolgeprojekt untersucht.

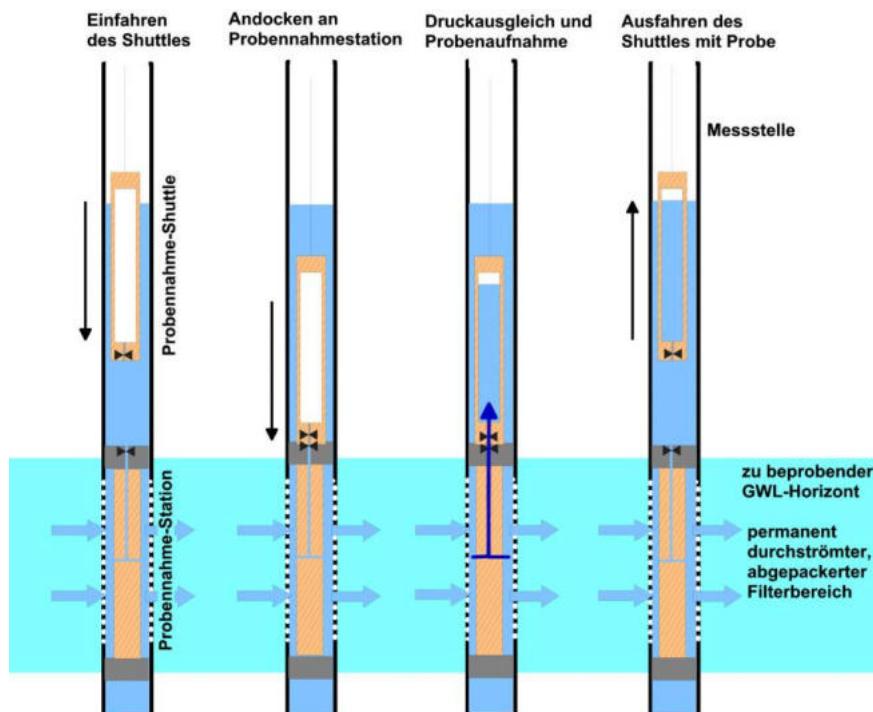


Abb. B4-14: Komponenten und Ablauf der Probennahme mit dem Shuttle-System

Das Shuttle wird ähnlich einer bohrlochgeophysikalischen Sonde von einer tragbaren Winde aus gesteuert, die eine präzise Teufenerkennung und ggf. die Gewinnung exakt teufenbezogener Kontrollparameter (L_f , T) ermöglicht. In **Abb. B4-14** sind schematisch das aus zwei Komponenten bestehende System und der vorgesehene Ablauf einer Probennahme dargestellt. Man sieht, dass keine Verbindung zwischen Probensammelraum und Atmosphäre

existiert und dass ein Abpumpen der Messstelle entfallen kann. Die dabei eingesparte Zeit wird für eine druckgradientminimierte Probenentnahme zur Verfügung gestellt. Sollte ein Abpumpen dennoch gewünscht werden, ist dies möglich.

Das Gerät bietet die konzeptionellen Voraussetzungen für eine weitere Automatisierung der Grundwasserbeprobung und -beobachtung und damit einerseits zu einer kosteneffizienteren Gewinnung ausgewählter Informationen zur Grundwasserbeschaffenheit und andererseits zur Gewinnung von bisher nicht verfügbaren Informationen zur Dynamik der Grundwasserbeschaffenheit z.B. durch annähernd beliebig wählbare, aber insbesondere sehr enge Zeitintervalle oder die Implementierung einer Frühwarnfunktion.

Abb. B4-15 zeigt das Shuttle bei der Einfahrt in die Forschungsbohrung LGB-1 des Grundwasser-Zentrums Dresden.



Abb. B4-15: Experimentalsystem beim Test in der Forschungsbohrung LGB-1 des Grundwasser-Zentrums Dresden

B4.7 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Ausgang und Ziel des Forschungsprojektes waren es, die in Grundwassermessstellen auftretenden vertikalen Konvektionen mit modell- und messtechnischen Tools zu untersuchen, ein Verfahren zu deren In-situ-Detektion (insbesondere der freien Konvektion) zu entwickeln und ihre messwertverfälschenden Wirkungen bei In-situ-Messungen und Grundwasser-Probennahmen zu quantifizieren.

In einem ersten Schritt wurden die vertikalen dichtegetriebenen Transportprozesse (ohne molekulare Diffusion) hinsichtlich ihrer notwendigen Existenzbedingungen charakterisiert und klassifiziert. Fünf dichtegetriebene Strömungsprozesse wurden identifiziert: thermische, solutale und thermosolutale (umwälzende) Konvektion, welche zu einem Ausgleich des verti-

kalen Dichtegradienten führen, sowie Salzfingerbildung und Diffuse Konvektion, welche zu einer Verstärkung des vertikalen Dichtekontrasts führen.

Im Weiteren stand die Frage nach der Übertragbarkeit des bisherigen Kenntnisstands auf Konvektionsströmungen in Grundwassermessstellen und Bohrungen.

Zunächst wurde anhand von numerischen Modellierungen das System „Grundwassermessstelle - umgebende Gesteinsformation“ am Beispiel der thermischen Konvektion untersucht. Modelliert wurden die durch freie Konvektion hervorgerufene Wasserströmung und die auftretenden Wärmeströme. Besonders berücksichtigt wurde dabei die vollständige und physikalisch korrekte Kopplung von Wärme- und Strömungsgleichungen. In dem thermisch-hydraulischen Modell wurden zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Bildung, Geometrie und Strömungsgeschwindigkeit in Konvektionszellen verschiedene Temperaturgradienten in der Wassersäule erzeugt.

Die Multiphysik-Simulation freier Konvektion in GW-Messstellen im umgebenden Gestein bestätigte, dass sich Konvektionszellen schon bei sehr geringen Temperaturgradienten ausbilden. Simulierte Konvektionszellen in einer 2-Zoll GW-Messstelle bei einem Temperaturgradienten von lediglich 0,1 K/m zeigten, dass der gegenüber der reinen Wärmeleitung wesentlich effektivere Wärmetransport (100.000-fach) der freien Konvektion über Konvektionszellen mit Geschwindigkeiten bis zu $6 \cdot 10^{-4}$ m/s erfolgt. Die Amplituden der Temperaturschwingungen erhöhten sich mit zunehmenden Temperaturgradienten. Ferner konnte gezeigt werden, dass die durch die Konvektionszellen veränderte Temperaturverteilung in der Wassersäule der Messstelle auf das umgebende Gestein zurückwirkt, was wiederum das Temperaturfeld in der Messstelle beeinflusst.

In einer Technikumversuchsanlage, welche eine 1 m hohe Wassersäule einer 2-Zoll GW-Messstelle abbildet, konnte die Entstehung und Temperaturabhängigkeit von Konvektionszellen visualisiert werden. Es zeigte sich eine Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit mit dem Temperaturgradienten. Die Geschwindigkeiten reichten dabei von $8 \cdot 10^{-5}$ m/s bis zu $1,1 \cdot 10^{-3}$ m/s. Dies korreliert gut mit den Resultaten der numerischen Modellierung. Bei Temperaturgradienten zwischen 1 und 2 K/m zeigte sich der Übergang von einer quasistationären Strömung zu zeitabhängigen Strömungen.

Die experimentellen Untersuchungen in einer Wassersäule mit hohem Seitenverhältnis (Höhe/Radius = 19) zeigten, dass ungeachtet des stabilisierenden Effektes der Reibungskräfte entlang der großen Wandungsfläche thermisch getriebene Konvektion in hohen, schlanken Zylindern bei sehr niedrigen vertikalen Temperaturgradienten von höchstens 0,1 K/m existieren kann.

Wie erwartet führte die dichtegetriebene Strömung zu einem signifikanten vertikalen Stoffstrom, wie am Beispiel von Sauerstoff gezeigt werden konnte. Es zeigte sich ein Anstieg der Stofftransportgeschwindigkeiten (mittlerer Anstieg des Sauerstoffgehalts pro Zeiteinheit) mit dem Temperaturgradienten.

Analytische Abschätzung, numerische Modellierung und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass in zahlreichen Grundwassermessstellen und wassergefüllten Bohrlöchern bei normalen Bedingungen freie Konvektionsströme zu erwarten sind, da die kritischen Werte für das Einsetzen von freier Konvektion hier vergleichsweise niedrig sind. Es konnte gezeigt werden, dass die bei freien Konvektionen auftretenden Stoffströme signifikant sind.

Basierend auf mittels Bohrlochgeophysik simultan hochauflösten Temperatur-, Wasserleitfähigkeits- und Druck- (oder Teufen-) Daten wurde ein als Synthetisches Konvektionslog (SYNCO) bezeichnetes Auswerteverfahren entwickelt. Zentrales Element sind zwei Algorithmen für die in-situ-Detektion und Identifizierung von freien Konvektions- und Doppeldiffusionsströmen in Grundwassermessstellen oder Bohrungen. Mit diesen Algorithmen ist es möglich, sowohl die Ursachen (treibende Kräfte) der Transportprozesse als auch die Wirkungen (konvektiver Stofftransport) zu identifizieren.

Das Auftreten von freier Konvektion oder Doppeldiffusion konnte mit dem Synthetischen Konvektionslog in zahlreichen der untersuchten Grundwassermessstellen und Bohrungen nachgewiesen werden. Die Logs zeigten, dass vielfach mehrere konvektionsbeeinflusste Abschnitte (auch mit verschiedenen Formen von dichtegetriebenen vertikalen Strömungen) in einer Grundwassermessstelle oder Bohrung zur selben Zeit existieren. Amplitude und Dimension der in-situ detektierten Effekte stimmen gut mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen und der numerischen Modellierungen überein.

Durch hochauflöste bohrlochgeophysikalische Messungen konnte belegt werden, dass dichtegetriebene Konvektion tatsächlich zu einem signifikanten vertikalen Transport von Sauerstoff entlang der Wassersäule führen kann und es aufgrund der horizontalen Durchströmung des Filters zu einem Eintrag des aus der Atmosphäre stammenden Sauerstoffs in den Aquifer kommen kann.

Es zeigte sich zudem, dass eine technische Ausbaukontrolle der zusätzlichen Detektion der Ursachen von charakteristischen Stufen oder Sprünge in den Temperatur- und Leitfähigkeitslogs erfordert, da doppeldiffuse Strömungen zu ähnlichen Signaturen führen, wie erzwungene Konvektion.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes haben erhebliche praktische Konsequenzen:

- Nicht alle Stufen und Sprünge in Temperatur- oder Wasserleitfähigkeitslogs können als Indikator für hydraulische Kurzschlussströme oder beschädigte Verrohrungen gesehen werden.
- Da freie vertikale (umwälzende) Konvektion und Doppeldiffusion zu einem Wärme- und Stofftransport entlang der Wassersäule führen, beeinträchtigen sie viele Interpretationen, welche sich auf Bohrlochmessungen stützen, wie unten näher erläutert.
- Insbesondere die oberflächennahen Bereiche von Grundwassermessstellen und Bohrungen werden signifikant durch die hohen Temperaturgradienten im oberflächennahen Untergrund beeinflusst. Die saisonalen Temperaturänderungen können dazu führen, dass vorher stabile Bereiche der Wassersäule im nächsten Monat instabil sind.
- Tiefe Bohrungen oder Grundwassermessstellen sind vielfach ebenfalls betroffen, da der kritische Schwellenwert zum Einsetzen freier Konvektion und Doppeldiffusion relativ niedrig ist.

Die Wirkungen der freien Konvektions- und Doppeldiffusionsströmung spielen eine wichtige Rolle bei der Interpretation von Bohrlochmessungen mit den folgenden Zielstellungen:

- Wasserprobennahmen, insbesondere wenn Natural Attenuation (NA) Prozesse untersucht werden sollen, da hier sehr geringe Konzentrationen oder sehr geringe Änderungen in den Konzentrationen von Interesse sind,

- hydrogeologische Untersuchungen, z.B. die Bestimmung von Zu- und Abflüssen von Grundwasser in Grundwassermessstellen,
- geothermische Untersuchungen, z.B. die Bestimmung von verlässlichen Wärmeflussdichten und thermischen Gesteinseigenschaften basierend auf Temperaturlogs, sowie
- technischen Ausbaukontrollen, z.B. dem Auffinden von Leckagen in Verrohrungen.

In allen diesen Fällen sollte die Wassersäule bezüglich dem Auftreten von vertikalen Transportprozessen untersucht werden.

B4.8 Literaturverweise - Teil B4

Alle Literaturverweise sind im Kap. **C3** zusammengefasst.

Patent

DE 10 2004 041 334: Vorrichtung zur verfälschungsfreien teufenbezogenen isobaren Entnahme von Grundwasserproben, BÖRNER F & LUCKNER L, 2006, Deutsches Patent- und Markenamt, 20.08.2004.

Teil C: Verzeichnisse

C1 Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb. A1- 1: Schematische Darstellung eines Bodenfunktions- und Grundwasserschadens, dessen raum-zeitliche Entwicklung es für bestimmte Merkmale modelltechnisch zu prognostizieren gilt	2
Abb. A1- 2: Verknüpfung der Arbeitsschritte zur Modellierung und Einordnung der Arbeitsschritte in die Bearbeitungsstufen I-IV zum stufenweisen Vorgehen gem. KORA- Handlungsempfehlungen (vgl. KORA- Handlungsempfehlungen, Kap. 4 und 7)	6
Abb. A2- 1: Schematische Darstellung für die räumliche Abgrenzung von Bilanzmodell- und Aussageraum	9
Abb. A2- 2: Beispiel eines bildhaften Modells für ein zu untersuchendes Untergrund-kompartiment als Mehrphasensystem	11
Abb. A2- 3: Approximierte Zustandsfunktion eines versauerten Grundwassers im Kontakt mit seiner Feststoffmatrix (2-Phasensystem) im thermodynamischen Gleichgewicht unter isothermen ($T = \text{const.}$) und isobaren ($p = \text{const.}$) Bedingungen	12
Abb. A2- 4: Dreiecksrelation des Modells	14
Abb. A2- 5: Schematische Darstellung eines zu untersuchenden dynamischen Systems	15
Abb. A2- 6: Unterteilung mathematischer Modelle dynamischer Systeme	15
Abb. A5- 1: Ablaufschema zur Erstellung eines hydrogeologisch-geochemischen Strukturmodells	22
Abb. A5- 2: Beziehung zwischen geologischem Strukturmodell, hydrogeologischem Strukturmodell und finitisiertem Modell der numerischen Grundwasserströmungsmodellierung (aus: ANDERSON & WOESSNER, 1991)	23
Abb. A5- 3: Normalprofil des Tertiärs in der Niederlausitz gem. NOWEL et al. 1995	26
Abb. A5- 4: Geologische Karte als Grundlage zum Aufbau des Geologischen Strukturmodells (mit Schnittlinie gemäß Abb. A5 6; nördlicher Buntsandsteinausstrich des Thüringer Beckens, BMBF-Projekt „Flusseinzugsgebietsmanagement Unstrut“)	28
Abb. A5- 5: Darstellung verschiedener Schritte der Datenaufbereitung mit GMS (Groundwater Modelling System)	30
Abb. A5- 6: Geologischer Profilschnitt längs der in Abb. A5 4 ausgewiesenen Schnittspur	31
Abb. A5- 7: Geologisches Profilschnittkreuz (nördlicher Buntsandsteinausstrich des Thüringer Beckens, BMBF-Projekt „Flusseinzugsgebietsmanagement Unstrut“)	32
Abb. A5- 8: Hydrogeologisches Schnittmodell des Tagebaurestlochs Großkayna und seines Umfeldes (vgl. KORA- Standortkompendium 2005, Abb. 19-3)	33
Abb. A5- 9: Finitisierung des geologischen Modells	37
Abb. A6- 1: Ausschnitt zum Ablaufschema zur iterativen Bearbeitung von Aufgaben zur Modellierung und Prognose der Wirkungen von NA-Prozessen	40
Abb. A6- 2: Strömungsbereiche, für die sich das Parametermodell für k unterscheidet	44
Abb. A6- 3: Typische Randbedingungen der räumlichen Grundwasserströmung	47
Abb. A7- 1: Ursachen der hydrodynamischen Dispersion im lokalen Untersuchungsmaßstab	54
Abb. A7- 2: Übersicht über die zu betrachtenden Typen der Transferteilsysteme I und II zur Widerspiegelung des Quell/Senkenterms reaktiver Stofftransportmodelle	55
Abb. A7- 3: Übersicht über maßgebende Reaktionen im Untergrund	57
Abb. A9- 1: Ableitung singulärer und integraler Zustands-, Schadens- und Gefährdungsmerkmale aus berechneten oder gemessenen	

Schadstoffkonzentrationen	78
Abb. A9- 2: Schematische Darstellung der zeitlichen Merkmalsentwicklung einer Gefahren- oder Schadenssituation als modellgestütztes Epignose- und Prognoseergebnis mit der Angabe der behördlich festgelegten oder akzeptierten Sollwerteentwicklung für die Zukunft und der gleichfalls festgelegten oder akzeptierten zulässigen Sollwerteabweichungen	79
Abb. A9- 3: Beispiel für eine Entscheidungsmatrix für zu ergreifende Rückfallmaßnahmen bei unzulässiger Abweichung gemessener Merkmale von den prognostizierten Merkmalswerten zu einer bestimmten Zeit	80
Abb. B1- 1: Portal mit VA-Logo und Logos der Projektpartner, des Förderschwerpunktes und des Projektträgers	86
Abb. B1- 2: Listenfelder Sites, Parameters, Properties zur Abfragespezifizierung	89
Abb. B1- 3: Ausgabe der Abfrageergebnisse in separaten Fenstern	90
Abb. B1- 4: Einteilung der deutschen Aquifere nach geochemischen Gesichtspunkten (KUNKEL et al., 2004), mit freundlicher Unterstützung von Herrn Wendland	92
Abb. B1- 5: Download eines virtuellen Typaquifermodells	93
Abb. B1- 6: Entwicklung der Schadstofffahne für den Typ-Aquifer nach 990 Tagen	93
Abb. B1- 7: Technischer Aufbau des Informationssystems	94
Abb. B1- 8: Navigationsmenü in Baumstruktur und Hauptframe mit Inhalt	95
Abb. B1- 9: Anzeige der Trefferliste der Suchmaschine für den Begriff „Oxygen“	96
Abb. B1- 10: Ablauf eines Zeitschritts im bisher implementierten Zwei-Schritt-Verfahren	98
Abb. B1- 11: Prozess-Analogie	98
Abb. B1- 12: Das Prozess-Objekt	99
Abb. B1- 13: Setup des Verifikationsbeispiels	100
Abb. B1- 14: Vergleich der Ergebnisse mit GeoSys (gepunktet) und mit 1D PHREEQC (durchgezogen). Gezeigt sind die Konzentrationen am Säulenende als Durchbruchskurve. Ebenfalls eingezeichnet ist die analytische Lösung für Cl.	100
Abb. B1- 15: Concentration profiles from inflow (left) to outflow (right) simulated with TBC and GeoSys	110
Abb. B1- 16: Concentrations after 1800 d (5 years) of simulation, upper figures are simulated with TBC, lower figures with GeoSys, respectively.....	111
Abb. B1- 17: Concentrations after 9000 d (25 years) of simulation, upper figures are simulated with TBC, lower figures with GeoSys, respectively.....	112
Abb. B1- 18: Reaction pathways for TCE reduction by Fe0. Simplified from (ARNOLD & ROBERTS, 2000).....	113
Abb. B1- 20: Prinzip des Datenimports durch COM Automation	114
Abb. B1- 21: GUI-Dialog zum Import Materialdaten	114
Abb. B1- 22: Schnittstelle GIS und GeoSys.....	115
Abb. B1- 23: Importieren von SHP-Daten anhand eines Dialogfensters in der GeoSys-GUI Benutzeroberfläche	116
Abb. B1- 24: Beispiel eines 3D- Strukturmödells	116
Abb. B1- 25: Rekonstruiertes Flussnetzwerk des Gallego-Einzugsgebietes.....	117
Abb. B1- 26 Erkundung mit der Centre-Line Strategie (a) und tatsächliche Schadstoff- und Piezometerhöhenverteilung der virtuellen Fahne (b). Zur Abschätzung der Abbauratenkonstante und der Fahnenlänge stehen nur die in (a) erhobenen Daten zur Verfügung.....	118
Abb. B1- 27: Geschätzte Abbauratenkonstanten als Überschätzungsfaktor der wahren Ratenkonstante in Abhängigkeit von der Heterogenität des Aquifers $\square^2[\ln(K_f)]$. Die wahre Konstante ist als horizontale Line bei einem Wert von 1 eingetragen.....	119
Abb. B1- 28: Auf Grundlage der geschätzten Abbauratenkonstanten berechnete Fahnenlängen als Überschätzungsfaktor in Abhängigkeit von der Heterogenität des Aquifers $\square^2[\ln(K_f)]$	121
Abb. B1- 29 Mit der Regressionsmethode geschätzte Parameter der Michaelis-Menten-Kinetik	

(a, b) sowie die daraus berechneten Fahnenlängen (c) als Überschätzungs faktoren in Abhängigkeit von der Heterogenität des Aquifers $\square^2[\ln(K_f)]$	122
Abb. B1- 30: Wahrscheinlichkeit der Bestimmung der Fahnenlänge innerhalb eines gewünschten Fehlerbereichs für Methoden 1-4 sowie das Regressionsverfahren zur Schätzung der Parameter der Michaelis-Menten-Kinetik.	123
Abb. B1- 31: Bild von Pegeln, erkundeter Fahne und tatsächlicher Verteilung.....	125
Abb. B1- 32: Geschätzte Abbauratenkonstanten als Überschätzungs faktoren, (Einzelwerte und Mittelwert über 85 Realisationen) für Erkundungsstrategie (A) (Methoden 1-4, links), Erkundungsstrategie (B), (Methoden 1-4, mitte) und Erkundungsstrategie (C), (Methode 5, rechts).....	127
Abb. B1- 33: Prinzip der integralen Erkundung durch Immissionspumpversuche.....	128
Abb. B1- 34: Schematische Darstellung der virtuellen integralen Erkundung a) Modellgebiet, b) durch Beobachtungsbrunnen und Interpolation erkundete Fahne, c) Position des Pumpbrunnens in der erkundeten Fahne und geplanter Einzugs- radius, d) Immissionspumpversuch in der „realen“ Fahne.....	128
Abb. B1- 35: a) „Gemessene“ Piezometerhöhe im Pumpbrunnen (links) und Absenkungsdaten für die Auswertung des Pumpversuchs mit der Methode von Cooper-Jacob, b) Gemessene Konzentrations-Zeitreihe (links) und invertierte Konzentration im Aquifer entlang der Kontrollebene.	129
Abb. B1- 36: Ergebnis der virtuellen Immissionspumpversuche. Die Ergebnisse sind normalisiert aufgetragen, d.h. der erkundete Wert wurde auf den wahren Wert bezogen. Die grauen Symbole zeigen Ergebnisse einzelner Realisierungen, die schwarzen Mittelwert und Standardabweichung.....	130
Abb. B1- 37: Längenprofile der Konzentration, des Darcy-Fluss und des Massenfluss entlang der Kontrollebene. Die „realen“ Werte sind links gezeigt, das Erkundungsergebnis rechts.	131
Abb. B1- 38: Normalisierte Abbauratenkonstante, aufgetragen gegen den maximalen Messfehler bei der Bestimmung der Piezometerhöhe für a) Methode 1, b) Methode 2, c) Methode 3 und d) Methode 4. Dargestellt sind die Einzelergebnisse (kleine Symbole), die Mittelwerte (durch Linie verbundene Punkte) und die zugehörige Standardabweichung (Fehlerbalken).	133
Abb. B1- 39: Normalisierte Abbauratenkonstante, aufgetragen gegen den maximalen Messfehlerfaktor bei der Bestimmung der Konzentration für a) Methode 1, b) Methode 2, c) Methode 3 und d) Methode 4. Dargestellt sind die Einzelergebnisse (kleine Symbole), die Mittelwerte (durch Linie verbundene Punkte) und die zugehörige Standardabweichung (Fehlerbalken).	135
Abb. B1- 40: Durchlässigkeitsverteilung und virtuelle Schadstofffahne nach 1800 Tagen	137
Abb. B1- 41: Simulierte Beprobung in Beobachtungsbrunnen I, Verfilterungen 0,5 - 1,5 m, 2,5 - 3,5 m, sowie voll verfiltert, jeweils mit Pumpraten von 2 bzw. 10 l•min-1 „Hoher kf v“ = erhöhte vertikale Durchlässigkeit im Brunnen	138
Abb. B1- 42: Generierte Schadstoffkonzentrationsverteilung im zweiten Layer nach 1000 Tagen Simulationszeit und interpolierte Schadstofffahnen.....	139
Abb. B1- 43: Darstellung der „realen“ Schadstoffkonzentrationsverteilung nach 1000 Tagen Simulationszeit und der interpolierten Konzentrationsverteilung nach dem Kriging-Verfahren (Anisotropie = 3.5) unter der Annahme von 24, 35 und 55 Multilevel- bzw. vollverfilterten Beobachtungsbrunnen.	142
Abb. B1- 44: Beispiel für einen virtuellen Aquifer mit statistischer Durchlässigkeitsverteilung, berechneter virtueller Schadstofffahne, virtuellem Beprobungsergebnis (von links nach rechts) (SCHLENZ et al., 2005)	146
Abb. B1- 45: Interpolationsfehler im Vergleich zur Schadstoffverteilung im Virtuellen Aquifer unter Annahme verschiedener Messfehler	147
Abb. B1- 46: Mit unterschiedlichen numerischen Ansätzen berechnete Konzentrationsgleichen des Xylols nach 8 Jahren Simulationszeit, sowie Differenzenplots (SCHÄFER et al., 2006)	149
Abb. B1- 47: Mit unterschiedlichen numerischen Ansätzen berechnete Konzentrationsgleichen des Xylols nach 50 Jahren Simulationszeit, sowie Differenzenplots (SCHÄFER et	

al., 2006)	150
Abb. B1- 48: Entwicklung der für die Konzentrationsgleichen von 1 mg I-1 bestimmten Fahnenlängen des Xylols über die Zeit (SCHÄFER et al., 2006).....	151
Abb. B1- 49: Modellszenario zur Untersuchung des Einflusses einer hydraulischen Dichtwand auf die zur Fahnensanierung notwendige Pumprate.....	152
Abb. B1- 50: Schematischer Ablauf der Kopplung zwischen dem Optimierungsalgorithmus und GeoSys mit den zwischengeschalteten Schritten der automatischen Szenarienvariation	153
Abb. B1- 51: Fünf Varianten der lateralen Positionen der hydraulischen Barriere mit einer Breite von 20 m	154
Abb. B1- 52: Konzentrationsisolinien des Schadstoffs im Modellaquifer bei optimaler Pumprate Q [m ³ /s] und einer hydraulischen Barriere von 20 m Breite.....	155
Abb. B1- 53: Optimierte Pumpraten Q _{opt} [m ³ /s] in Abhängigkeit der Breite der hydraulischen Barriere L [m] und des longitudinalen Abstands zur Quelle XB [m].....	156
Abb. B1- 54: Optimierte Pumpraten Q _{opt} [m ³ /s] in Abhängigkeit der Breite der hydraulischen Barriere L [m] und des longitudinalen Abstands des Pumpbrunnens zur Barriere Xw [m]	157
Abb. B1- 55: Optimierte Pumpraten Q _{opt} [m ³ /s] in Abhängigkeit der Breite der hydraulischen Barriere L [m] und des gemeinsamen longitudinalen Abstands der Barriere und des Pumpbrunnens zur Barriere Xw [m].....	157
Abb. B1- 56: Optimierte Pumpraten Q _{opt} [m ³ /s] der drei Szenarien e1 – e3 für optimal positioniertes BPT im Vergleich zu konventionellem PT ohne hydraulische Barriere.	158
Abb. B1- 57: Beispiel einer homogenen transienten Fahne mit dem typischen wellenförmigen Verlauf zur Untersuchung instationärer Fahnen unter Mischungslimitierten NA-Bedingungen	160
Abb. B1- 58: Räumlich korrelierte Zufallsverteilung der hydraulischen Leitfähigkeit.....	163
Abb. B1- 59: Heterogene Xylofahne nach 13.2 a Simulation [m s ⁻¹].....	163
Abb. B1- 60: Verteilung der aeroben Mikroorganismen nach 13.2 a Simulation.....	164
Abb. B1- 61: Theoretische Schadstoffemission einer NAPL Mischung, bestehend aus 10 % (Vol.) TCM, 40% TCE und 50% PCE (BROHOLM et al., 2005).....	165
Abb. B1- 62: Mit GeoSys simulierte CKW-Konzentrationen im Abstrom einer NAPL Mischung, bestehend aus 10 % (Volumen) TCM, 40% TCE und 50% PCE	166
Abb. B1- 63: Szenario mit angenommener initialer CKW-Verteilung	167
Abb. B1- 64: Emittierte Konzentrationen, gemittelt über die Aquifermächtigkeit.....	167
Abb. B1- 65: Für das Szenario in Kap. 1.3 simulierte PCE-Masse im NAPL und mit Hilfe der idealen Lösungstheorie bestimmte PCE-Masse.....	169
Abb. B1- 66: Links oben: generierte Schadstoffverteilung; andere Abb.: Beispiele für interpolierte Konzentrationsverteilungen unter Annahme von i=5-80 Beobachtungspegeln.....	170
Abb. B1- 67: Normierter Erkundungsfehler in Abhängigkeit von der verwendeten Anzahl von Stützstellen (Beobachtungspegeln). Punkte geben die Ergebnisse einzelner Pegelkonfigurationen wieder, die Linie den mittleren Erkundungsfehler.....	171
Abb. B1- 68: a) Datenfluss und Programmablauf der Virtuellen Fahnenerkundung, b) Button – Leiste zur Steuerung der Virtuellen Fahnenerkundung.	173
Abb. B1- 69: a) Startszenario und drei Schritte der Fahnenerkundung mit b) 10 Messstellen, c) 14 Messstellen und d) 20 Messstellen. e) zeigt die wahre (virtuelle) Fahne und f) die Differenz zwischen erkundeter und wahrer Fahne. Die dunklen Linien bezeichnen die Piezometerhöhen, die Konzentrationen sind in einer Farbskala von blau (0.0) bis weiß (1.0) dargestellt, normiert auf die Quellkonzentration.	174
Abb. B1- 70: Mittelwert und Standardabweichung der normalisierten Fahnenparameter.....	175
Abb. B1- 71: Anzahl der Interpolationsschritte und Anzahl der für die Interpolation verwendeten Messstellen, aufgetragen über die ermittelte Erkundungsqualität.....	176
Abb. B2- 1: Zeitliche Entwicklung des Grundwasserstandes (a), der elektrischen Leitfähigkeit (b) sowie der TCE-Konzentration (c) an fünf Grundwassermessstellen am Gaswerk Heidenheim. (d) – (f): Grundwasserstand, Temperatur und el. Leitfähigkeit in	

Relation zur TCE-Konzentration	181
Abb. B2- 2: Zeitliche Entwicklung des Grundwasserstandes und des hydraulischen Gradienten am Standort Wegberg – Wildenrath für vier Grundwassermessstellen (Daten aus Martus 2003)	181
Abb. B2- 3: Zeitliche Entwicklung des Grundwasserstandes im Vergleich zur GW-Temperatur (a), der elektrischen Leitfähigkeit (b), des pH-Wertes (c) sowie der AOX-, MKW- und PCB (gesamt) - Konzentrationen an einem anonymisierten Standort.....	182
Abb. B2- 4: a) Grundwassermessnetz in Baden-Württemberg (LfU, 2001). Messhäufigkeit zwischen 1995 und 2000 im b) Mengenmessnetz und c) Beschaffenheitsmessnetz.	183
Abb. B2- 5: Zeitliche Entwicklung des Grundwasserstandes an der Grundwassermessstelle 10- 568-0 im Messstellennetz der LfU Baden-Württemberg.....	184
Abb. B2- 6: Periodogramme für Messstelle 10-568-0.....	185
Abb. B2- 7: Ausschnitt aus dem normalisierte Periodogramm PN der Messstelle 10-568-0 (Signifikanzniveau P0=0.5) nach Herausfiltern tiefer Frequenzen bzw. langfristiger Trends	185
Abb. B2- 8: Häufigkeitsverteilungen der normalisierten Periodogramme PN (nach Filterung mit Notchfilter aus Abbildung 10c) aller Messstellen aus dem Messstellennetz der LfU Baden-Württemberg. Jeder Punkt im oberen Plot entspricht einer Messstelle bei der eine bestimmte Frequenz das Signifikanzniveau P0 = 0.5 überschreitet. Der untere Plot zeigt die entsprechenden relativen Häufigkeiten	186
Abb. B2- 9: Schadstofffahnen, a) homogene Verhältnisse (variable Grundwasserfließbedingungen), b) - f): heterogenes Leitfähigkeitsfeld (Realisierung 3), c): stationär, d), e), f): transient, Fahnenstrukturen zu 3 verschiedenen Zeitschritten	188
Abb. B2- 10: Schwankung der Konzentration in Kontrollebene 1, homogene Verhältnisse. a) und b): Konzentration über die Zeit, c) und d): Konzentrationsprofil über die Kontrollebene mit Minimum, Maximum, Mittelwert und Standardabweichung (s) über die Zeit t (für t > 2 Jahre, quasi-stationäre Phase der Fahne).....	189
Abb. B2- 11: Schwankung der Konzentration in Kontrollebene 1, heterogenes Kf-Feld (Realisierung 3).....	190
Abb. B2- 12: Konzentrationsprofile an Kontrollebene 1 für 15 Realisierungen eines heterogenen Leitfähigkeitsfeldes, transiente Fließbedingungen ($\square = 30^\circ$, T = 1a). Grauer Pfeil: Profil-Mitte	191
Abb. B2- 13: Schadstofffracht in Abhängigkeit von \square (Winkel der Grundwasserfließrichtungs-Änderung) bei T = 1 Jahr, für unterschiedliche Abstände \square y zwischen den Messpunkten. QB: Quellbreite	192
Abb. B2- 14: Abnahme der Konzentration entlang der Fahne (Verwendung der maximalen Konzentration) als Funktion des Winkels \square . Verlauf in Abhängigkeit des Messpunktabstandes innerhalb der Kontrollebene (homogene Verhältnisse, Quellbreite QB = 10m, Periode T = 1 Jahr).	193
Abb. B2- 15: Abschätzung der Abbauratenkonstante 1.Ordnung \square aus maximalen Konzentrationen in den Kontrollebenen in Abhängigkeit des Winkels \square , a) und b): homogener Aquifer, c) und): heterogene Verhältnisse. a) und c): Quellbreite QB = 10 m, b) und d): QB = 5 m.	195
Abb. B2- 16: Abschätzung der Abbauratenkonstante 1.Ordnung λ aus der Konzentration in der Mitte der Fahne, gemittelt über eine Periode (Simulation einer Dosimetermessung).	195
Abb. B3-1: Screenshot von RICHY-1D.	207
Abb. B3- 2: Prognostiziertes, stationäres Schadstoffprofil (Daten nach BAUSE & KNABNER 2004); links: Rechtecksgitter orthogonal zur Fließrichtung (1860 Elemente); rechts: identische Rechnung auf Gitter um 11° gedreht. Rechnungen mit RT3D/MODFLOW	210
Abb. B3- 3: Prognostiziertes, stationäres Schadstoffprofil (Daten nach Bause & Knabner 2004); links: Gitter 45° zur Fließrichtung gedreht (1860 Elemente);; rechts: Gitter 45° , Verfeinerung zu 15 000 Elementen. Rechnungen mit RT3D/MODFLOW.	210

Abb. B3- 4: Links: Sich einstellendes stationäres Druckprofil mit MFE (RICHY); rechts konforme FE (FEFLOW)	212
Abb. B3- 5: Links: Stationäres Flussprofil mit MFE (RICHY); rechts: konforme FE (FEFLOW).....	212
Abb. B3- 6: Auf dem Fluss aus Abb. B3 5 aufbauendes Konzentrationsprofil mit RICHY (links) und FEFLOW (rechts).....	212
Abb. B3- 7: Szenario der reaktiven Wand, Konzentration des immobilen Katalysators (Ort der Reaktion).....	213
Abb. B3- 8: Links: Korrekte, voll gekoppelte Lösung des Schadstoffprofils, Zeitschrittweiten dt = 0.05 und 0.005. Rechts: Lösung aus Operator Splitting mit verschiedenen Zeitschrittweiten; OS erfordert hier 100-fach kleinere Zeitschritte!.....	214
Abb. B3- 9: Konzentrationsverteilungen der Spezies X2 im Testfall „Easy Advective 2D“ des MoMaS-Benchmarks zu den Zeitpunkten t=10,1000,2000,5050	218
Abb. B3- 10: Konzentrationsverteilungen der mobilen Spezies X5 (links) und des Gleichgewichtsminerals CP1 (rechts) zum Zeitpunkt t=5010	220
Abb. B3- 11: Beispiel eines Reaktionsnetzwerks aus 12 Spezies und 6 Reaktionen mit Besetzungsstruktur eines zugehörigen Matrixblockes. Vernachlässigung der Kinetik der zweiten Reaktion im linearen Löser führt zur dortigen Entkopplung der Spezies A-F und G-L, weitere Entkopplung durch Reaktion 5 möglich.....	222
Abb. B3-12: Links: Optimale Beschleunigungsfaktoren im linearen Löser durch Behandlung in Teilproblemen: Beschleunigung gegen Anzahl der Teilprobleme bei 6, 12, 16 und 32 Speziesproblem; Rechts: Faktoren des Rechenzeitgewinns in verschiedenen Testbeispielen für den linearen Löser sowie die Gesamtrechenzeit (aus: Prechtel 2005).	223
Abb. B3- 13: Zeitlicher Konzentrationsverlauf ausgewählter Spezies des EDTA-Problems (nach: PRECHTEL 2005).....	224
Abb. B3- 14: Struktur der Jacobi-Matrix für einen Ausschnitt aus einer Triangulierung mit vier Elementen (Dreiecken) und fünf Knoten K in speziesorientierter Darstellung. T bezeichnet Einträge aus Transporttermen, R aus Reaktionstermen.....	225
Abb. B3- 15: Gesamtnetzwerk zur Adjazenzmatrix J bestehend aus räumlichem Netz M und Reaktionsnetzwerken RK.....	228
Abb. B3- 16: Anzahl der Teilsysteme NT für die Simulation mit Damköhler-Zahlen aus Tabelle B3-6.....	229
Abb. B3- 17: Verlauf der Zeitschrittweite für die Simulationen aus den Tab. B3 8 und Tab. B3 9.....	231
Abb. B3- 18: Schadstoffverteilung und zugehörige adaptiv verfeinerte Triangulierung nach 0.1 d bzw. 1.3 d.....	233
Abb. B4- 1: Erzwungene Konvektion infolge von Druckgradienten (\square_{pw}) und freie Konvektion infolge von Temperaturgradienten (\square_T).....	237
Abb. B4- 2: Einteilung der dichtegetriebenen vertikalen Transportprozesse durch Unterschiede in Temperatur (T) und Salzgehalt (S) (\square ... nimmt mit Teufe zu, \square ... nimmt mit Teufe ab)	238
Abb. B4- 3: 2D-Multiphysiksimulation von Konvektionszellen für einen Temperaturgradienten von 0,1 K/m in einer 2-Zoll GW-Messstelle (Pfeile zeigen die Strömungsrichtung an)	242
Abb. B4- 4: Schnittachse entlang derer ein vertikales Temperaturprofil aus dem numerischen Modell extrahiert wurde (links). Extrahierte Temperaturprofile für konduktives und konvektives Regime, sowie Differenz beider Temperaturkurven (rechts).....	242
Abb. B4- 5: Modellierte Amplitude der Dichteoszillationen in der Wassersäule in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten in der umgebenden Gesteinsformation - schattiert: Zone ohne thermische Konvektion (analytische Approximation).....	243
Abb. B4- 6: Schematische Darstellung der Technikumsversuchsanlage (links) und Foto der Versuchssäule in der geöffneten Isolierbox (rechts).....	244
Abb. B4- 7: Strömungsaufnahmen: Temperatur konstant (links), verschiedene Konvektionszellen über-/nebeneinander (Mitte), starke Strömung im Zentrum und Konvektionszelle am Rand (rechts)	245

Abb. B4- 8: Ablaufplan für den wirkungsorientierten Auswertealgorithmus: Ableitung des wirkungsorientierten Teils des synthetischen Konvektionslogs	248
Abb. B4- 9: Messbeispiel aus einer Grundwassermessstelle im Festgestein und Ergebnisse der wirkungsorientierten Auswertemethodik.....	248
Abb. B4- 10: Ablaufplan für den ursachenorientierten Auswertealgorithmus: Ableitung des ursachenorientierten Teils des Synthetischen Konvektionslogs und Klassifizierung hinsichtlich des dichtegetriebenen vertikalen Transportprozesses, welcher durch Temperatur- (T) und Salinitätsgradienten (S) hervorgerufen wurde (↑ mit der Teufe zunehmend, ↓ mit der Teufe abnehmend).....	251
Abb. B4- 11: Vergleich der Ergebnisse des wirkungs- und ursachenorientierten Auswerteverfahrens, sowie Temperatur- und Leitfähigkeitslogs von zwei Abschnitten einer Bohrung/Messstellen für dichtegetriebene vertikale Strömung (a) und keine dichtegetriebene Strömung (b).....	251
Abb. B4- 12: Experimentalsystem des Grundwasserprobennahmesystems.....	253
Abb. B4- 13: Kopplung zwischen Probenentnahmestation und Shuttle beim Experimentalsystem: vor der Kopplung (links) und im gekoppelten Zustand (rechts)	254
Abb. B4- 14: Komponenten und Ablauf der Probennahme mit dem Shuttle-System	254
Abb. B4- 15: Experimentalsystem beim Test in der Forschungsbohrung LGB-1 des Grundwasser-Zentrums Dresden.....	255

C2 Tabellenverzeichnis

	Seite
Tab. B1- 1: Parameters for simulation of microbial degradation	109
Tab. B1- 2: Schadstoffmasse in Schicht 2: aus Interpolationsergebnissen berechnete Masse verglichen mit „real“ vorhandener Masse	140
Tab. B1- 3: Schadstoffmasse in Schicht 2: mit unterschiedlicher Brunnenanzahl interpolierte Masse verglichen mit „real“ vorhandener Masse (entspricht 100%)	143
Tab. B1- 4: Kinetische Wachstums-Parameter für aerobe Mikroorganismen, Sulfat- und Eisenreduzierer nach SCHÄFER (2001)	161
Tab. B1- 5: Gesamt-Xylo- und Mikroorganismenmassen im Aquifer nach 6.2 a Simlation für den Referenzfall unter stationärer Strömung, zeitlich variierender Strömungsrichtung □□ und Höhe des hydraulischen Gradienten □I	162
Tab. B1- 6: Gesamt-Xylomassen im Aquifer nach 13.2 a Simulation für zeitlich variierende Strömungsrichtungen □□ unter homogenen und heterogenen Bedingungen (Mittelwerte aus 10 Realisationen).....	164
Tab. B2- 1: Zusammenstellung gesichteten Datenmaterials.....	180
Tab. B2- 2: Modellparameter für die Strömungs- und Transportsimulationen	187
Tab. B3- 1: Qualitativer Vergleich numerischer Diskretisierungsverfahren.....	209
Tab. B3- 2: Normalisierte Rechenzeiten verschiedener Gruppen	218
Tab. B3- 3: CPU-Zeiten [s] für ein nichtlin. Modellproblem mit 16 Spezies, 200 Elemente, 1500 Zeitschritte, durchschnittl. Anzahl Newtonschritte pro Zeitschritt: 2,23. Konfiguration a x (b) bedeutet: Löser behandelt jeweils a Teilprobleme mit (b) gekoppelten Spezies.....	223
Tab. B3- 4: Performance des 12-Spezies-Beispiels für verschiedene Kopplungen und Damköhlerzahlen. Totale Anzahl der Newtonschritte (NS), Newtonschritte pro Zeitschritt (NS/ZS) und CPU-Zeiten [s] für Assemblierung, Löser und total.....	223
Tab. B3- 5: Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,0,1000,1000,0,1000) mit Anzahl der Newtonschritte pro Zeitschritt (NS/TS), Assemblierungszeit (Ass), Zeit für den linearen Löser (LS) und Gesamtzeit (Ges) in Minuten für verschiedene Konfigurationen und lineare Löser.	227
Tab. B3- 6: Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,1,1000,1000,1,1000) mit den Bezeichnungen aus Tab. B3 5.....	227
Tab. B3- 7: Variation der Damköhler-Zahlen für die Testsimulation im Intervall von 0 bis 15 Sekunden. Für t>15s wird die Tabelle periodisch fortgesetzt.....	229
Tab. B3- 8: Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,0,1000,1000,0,1000) mit der unteren Schranke für die Anzahl der Newtonschritte pro Zeitschritt NSmin und den Bezeichnungen aus Tab. B3 5.....	230
Tab. B3- 9: Performance für die Damköhler-Zahlen (1000,1,1000,1000,1,1000) mit den Bezeichnungen aus Tab. B3 5.....	230
Tab. B3-10: Performance für Entkopplung mit Zeitadaption für komplexes Beispiel nach MAYER (1999).....	232
Tab. B4- 1: Parameter und Randbedingungen.....	240

C3 Literaturverzeichnis

- ALLEN-KING, R.M., P. GRATHWOHL & W.P. BALL (2002): New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources*, 25: 985-1016.
- AM I ANGEWANDTE MATHEMATIK I (2008): RICHY's Manual.- Universität Erlangen-Nürnberg. http://www.am.uni-erlangen.de/am1/software_richy/RICHY1D.pdf
- ANDERSON, M.P. & WOESSNER, W.W. (1991): Applied Groundwater Modeling. Simulation of Flow and Advection Transport. Academic Press 1991, ISBN: 0-12-059485-4, 381 p.
- ARNOLD, W.A. & A.L. ROBERTS (2000): Inter- and Intraspecies Competitive Effects in Reactions of Chlorinated Ethylenes with Zero-Valent Iron in Column Reactors. *Environmental Engineering Science*, 17(5): 291-302.
- BALKE, K.-D.; BEIMS, U.; HEERS, F. W.; HÖLTING, B.; HOMRIGHAUSEN, R.; MATTHESS, G. (2000): Lehrbuch der Hydrogeologie Band 4. Grundwassererschließung. Gebrüder Borntraeger Berlin/Stuttgart, ISBN 3-443-01014-8, 740 S.
- BARCZEWSKI B, NITSCHE C (2002): Monitoring und Analysentechnik: Neue Ansätze im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA. In: Beiträge aus 1. Fachgespräch KORA, Berlin/Dresden.
- BARCZWESKI B, GRIMM-STRELE J, BISCH G (1993): Überprüfung der Eignung von Grundwasserbeobachtungsstellen. *Wasserwirtschaft*, 83, 72-78.
- BARRY, D.A. & K. BAJRACHATYA (1995): Muskingum-Cunge solution method for solute transport with equilibrium Freundlich reactions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 18: 221-238.
- BAUER, S., BEYER, C., CHEN, C., DAHMKE, A., GRONEWOLD, J., SCHÄFER, D., STENDER, T., AND KOLDITZ, O., 2005. Die "Virtuelle Fahnenkundung" - eine Methode zur Ermittlung der Unsicherheit bei der Schadstofffahnenkundung. Dechema, Frankfurt.
- BAUER, S., BEYER, C., KOLDITZ, O. (2004). Assessing measurements of first order degradation rates by using the Virtual Aquifer approach. IAHS Publication 297, 274-281.
- BAUER, S., BEYER, C., KOLDITZ, O. (2006): Assessing measurement uncertainty of first-order degradation rates in heterogeneous aquifers. *Water Resour. Res.*, 42, W01420.
- BAUER, S., BEYER, C., KOLDITZ, O. (2007): Ermittlung der Parameterunsicherheit bei der Bestimmung von Abbauraten Erster Ordnung. *Grundwasser* 12(1), 3-14.
- BAUER, S., KOLDITZ, O. (2006): Uncertainty assessment of integral pumping tests in heterogeneous aquifers. IAHS Publication 304, 123-129.
- BAUSE M. & KNABNER P. (2004): Numerical simulation of contaminant biodegradation by higher order methods and adaptive time stepping. - Computing and Visualization in Science, 39, 61-78.
- BAYER, P., FINKEL, M. & G. TEUTSCH (2004): Combining Pump-and-Treat and Physical Barriers for Contaminant Plume Control. - *Ground Water*, Vol. 42, No. 6, 856-867.
- BEAR J. AND VERRUIJT (1992): Modeling Groundwater Flow and Pollution, Reidel Pub. Comp. Dordrecht/Boston/Lancaster/Tokyo, ISBN 3-443-01004-0, 414 p.
- BERTHOLD S (2009): Geophysikalischer Nachweis dichtegetriebener Konvektion in Grundwassermessstellen und Bohrungen. Dissertation in Vorbereitung.
- BERTHOLD S, BÖRNER F (2006): Untersuchung der verfälschenden Wirkung vertikaler Konvektion in Grundwassermessstellen auf in-situ-Messungen oder entnommene Grundwasserproben. Gemeinsame Mitteilungen des DGFZ e.V. und seiner Partner, 3, 175-191, ISSN: 1611-5627.
- BERTHOLD S, BÖRNER F (2008): Detection of free vertical convection and double-diffusion in groundwater monitoring wells with geophysical borehole measurements. *Environmental Geology*, 54(7), 1547-1566.
- BETHKE C.M. (1996): Geochemical Reaction Modeling. Oxford University Press, New York
- BEYER, C., BAUER, S., KOLDITZ, O. (2006): Uncertainty assessment of contaminant plume

- length estimates in heterogeneous aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 87 (1-2) 73-95.
- BEYER, C., CHEN, C., GRONEWOLD, J., KOLDITZ, O., BAUER, S. (2007): Determination of first order degradation rate constants from monitoring networks. *Ground Water*, 45 (6), 774-785.
- BEYER, C., KHAN, F., REIN, A., DIETRICH, P., KOLDITZ, O., BAUER, S. (2008): Assessing contaminant attenuation under temporally variable groundwater flow conditions. (accepted for publication in IAHS Redbook Groundwater Quality 2007)
- BORDEN, R.C. & P.B. BIDENT (1986): Transport of Dissolved Hydrocarbons Influenced by Oxygen-Limited Biodegradation, 1. Theoretical Development. *Water Resources Research*, 22(13): 1973-1982.
- BOSMA, T.N.P., J.L. SCHNOOR, G. SCHRAA & A.J.B. ZEHNDER (1988): Simulation model for bio-transformation of xenobiotics and chemotaxis in soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2: 225-236.
- BRADFORD, S. A. AND ABRIOLA, L. M., (2001): Dissolution of residual tetrachloroethylene in fractional wettability porous media: Incorporation of interfacial area estimates. *Water Resources Research* 37, 1183.
- BROHOLM, K., FEENSTRA, S., AND CHERRY, J. A., (2005): Solvent Release into a Sandy Aquifer. 2. Estimation of DNAPL Mass Based on a Multiple-Component Dissolution Model. *Environmental Science & Technology* 39, 317-324
- BUSCH K.-F., LUCKNER L. UND TIEMER K. (1993): Lehrbuch der Hydrogeologie Band 3, Geohydraulik, 3. Aufl., Gebrüder Borntraeger Berlin/Stuttgart, ISBN 3-443-01004-0, 417 S.
- BUSCH K-F, LUCKNER L, TIEMER K (1993): Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 3 Geohydraulik. Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- BUSCHECK, T.E., AND C.M. ALCANTAR. (1995): Regression techniques and analytical solutions to demonstrate intrinsic bioremediation. In *Intrinsic Bioremediation*, ed. R.E. Hinchee, T.J. Wilson, and D. Downey, 09-116. Columbus, Ohio: Battelle Press.
- CAWLEY M, MCBRIDE P (2004): Flow visualization of free convection in a vertical cylinder of water in the vicinity of the density maximum, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 47, 1175-1186.
- CHEN C, MILLERO FJ (1986): Precise thermodynamic properties for natural waters covering only the limnological range, *Limnol. Oceanogr.*, 31, 657-662.
- CHILAKAPATI A., GINN T. & SZECSDÓDY J. (1998): An analysis of complex reaction networks in groundwater modeling. - *Water Resources Research*, 34, 1767-1780
- CIRPKA O. (2002): Choice of dispersion coefficients in reactive transport calculations on smoothed fields. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58: 261-282.
- CIRPKA, O. A.; E. O. FRIND, R. HELMIG (1999): Numerical solution of biodegradation controlled by transverse mixing. *Journal of Contaminant Hydrology* 40, 159-182.
- CLEMENT, T.P. (1997): RT3D - A modular computer code for simulating reactive multispecies transport in 3-dimensional groundwater aquifers. Rep.Nr. PNNL-SA-28967, Battelle Pacific Northwest National Laboratory Research Report, 211 pp.
- CORAPCIOGLU, M.Y. & A. HARIDAS (1984): Transport and fate of microorganisms in porous media: A theoretical investigation. *Journal of Hydrology* 72: 149-169.
- DAHMKE UND SCHÄFER, 2006: Zwischenbericht des Verbundprojekts Virtueller Aquifer (VA), Teilprojekt 1b im TV7, BMBF-Förderschwerpunkt KORA.
- DAHMKE, A. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände" pH-Redox-reaktive Wände. Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe, 72 pp.
- DAVID I. (1998): Grundwasserhydraulik - Strömungs- und Transportvorgänge, Verlag Vieweg Braunschweig/Wiesbaden 204 S.
- DE VRIES, D.A.; N. H. AFGAN (1975): Heat and Mass Transfer in the Biosphere. Wiley, New York.
- DGFZ (Herausgeber), 2008: " Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse ", Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner

- Partner, Heft 05/2008, www.dgfz.de/publikationen, ISSN 1611-5627
- DGFZ (Hrsg.) (2008): KORA- Leitfaden "Umgang mit abfallablagerungsverursachten Gewässerschäden und Gefahrensituationen unter Berücksichtigung der Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau- Prozesse" (KORA-TV4 "Deponien, Altablagerungen"), Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 04/2008, www.dgfz.de/publikationen, ISSN 1611-5627. (KORA- TV4- Leitfaden)
- DGFZ (Hrsg.) (2008): KORA- Synopse "Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse" (KORA-TV7 "Modellierung, Prognose"), Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 05/2008, www.dgfz.de/publikationen, ISSN 1611-5627. (KORA- TV7- Synopse)
- DGFZ / Luckner L., Luckner Th., Schinke R. (06/2007): Forschungsbericht zum KORA-Projekt 4.2: "Stimulation der natürlichen Selbstreinigungsprozesse in der Aerations- und Grundwasserzone unter der stillgelegten Deponie Weiden-West zur Unterbindung der Gefährdung der Schutzgüter im Grundwasserabstrom der Deponie", DGFZ e.V., FKZ 0330502
- DIETRICH et al., 2007: Abschlussbericht des Verbundprojekts ZEVA; Teilprojekt 2 im TV 7, BMBF-Förderschwerpunkt KORA.
- Dietrich, P., Leven, C. and Rein, A., (2006): Erkundungsstrategien zur Charakterisierung von NA-Prozessen bei zeitlich variablen Fließbedingungen, Gemeinsame Mitteilungen des DGFZ e.V. und seiner Partner, Heft 3, , www.dgfz.de, ISSN 1611-5627, Seite 141
- DWK (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben: DK 556.32.001.5 Grundwasseruntersuchung, DK 543.3.053 Probennahme. Rep.Nr. 128, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Hamburg, Berlin, 36 pp.
- DWK (1997): Tiefenorientierte Probennahme aus Grundwassermessstellen. Rep.Nr. 245, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Bonn, 35 pp.
- EGLV (2005): Leitfaden zur Erstellung von Grundwasserströmungsmodellen, Enschergenossenschaft/ Lippeverband, Abt. 23-WW10 (GW-Bewirtschaftung), Essen, www.eglv.de
- Ergebnisbericht des BMBF-Fördervorhabens (2004): Auswirkungen der August-Hochwasser-Ereignisse 2002 auf die Tal-Grundwasser-Körper im Raum Dresden (HW-GW-DD) - Lösungsansätze und Handlungsempfehlungen - , Dresden
- FANG Y., YEH G., T. & BURGOS W. (2003): A general paradigm to model reaction-based biogeochemical processes.- Water Resources Research, 39 (4), 1083, doi:10.1029/2002WR001694
- FETTER, C. W. (1999): Contaminant Hydrology, Prentice Hall, Upper Saddle River
- FH-DGG (2002): Das Hydrogeologische Modell als Basis für die Bewertung von Monitored Natural Attenuation bei der Altlastenbearbeitung - ein Leitfaden für Auftraggeber, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Heft 23, ISBN 3-932537-24-6,
- FH-DGG (2002): Hydrogeologische Modelle - Ein Leitfaden mit Fallbeispielen, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Heft 24, ISBN 3-932537-25-4,
- FH-DGG (2002a): Das Hydrogeologische Modell als Basis für die Bewertung von Monitored Natural Attenuation bei der Altlastenbearbeitung - ein Leitfaden für Auftraggeber, Ingenieurbüros und Fachbehörden, Schriftenreihe der Deutschen Geol. Gesellschaft, H 23, ISBN 3-932537-24-6
- FH-DGG (2002b): Hydrogeologische Modelle - Ein Leitfaden mit Fallbeispielen, Schriftenreihe der Deutschen Geol. Gesellschaft, H 24, ISBN 3-932537-25-4
- FRANK F. (2008): Hydrogeochemical Multi-Component Transport - Mineral Dissolution and Precipitation with Consideration of Porosity Changes in Variably-Saturated Porous Media. - Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- FURE, A.D., J.W. JAWITZ & M.D. ANNABLE (2006): DNAPL source depletion: Linking architecture and flux response. Journal of Contaminant Hydrology, 85: 118-140.

- GERKE, H. H.; M. T. VAN GENUCHTEN (1993): A Dual-Porosity Model for Simulating the Preferential Movement of Water and Solutes in Structured Porous Media, *Water Resources Research*, Vol. 29, No. 2 305-319.
- GERSHUNI G, ZHUKHOVITSKII E (1976): Convective stability of incompressible fluids, Keter Publishing House Jerusalem Ltd.
- Grandel, S., Dahmke, A. (2008): Leitfaden -- Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 3: Chemische Industrie, Metallverarbeitung. Institut für Geowissenschaften, CAU Kiel. ISBN 978-3-00-026094-0 (KORA-TV3-Leitfaden)
- HÄFNER F., SAMES D. UND VOIGT H.-D. (1992): Wärme- und Stofftransport - Mathematische Methoden, Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York, ISBN 3-540-54665-0, 626 S.
- HAM, P., SCHOTTING, R., PROMMER, H. AND DAVIS, G.B. (2004): Effects of hydrodynamic dispersion on plume lengths for instantaneous biomolecular reactions. *Adv. Water Resour.* 27, 803-813.
- HELMIG R. (1997): Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, ISBN 3-540-62703-0, 367 p.
- HERFORT M. (2000): Reactive transport of organic compounds within a heterogeneous porous aquifer. *Tübinger Geowiss. Arbeiten*, Univ. of Tübingen, Tübingen.
- HOFFMANN J. (2005): Ein Entkopplungsverfahren für Systeme von Transportreaktionsgleichungen in porösen Medien: 2D-Implementierung und numerische Testrechnungen.- Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg.
- HOFFMANN J., KRÄUTLE S., KNABNER P.: A Parallel Global-Implicit 2-D Solver for Reactive Transport Problems in Porous Media based on a Reduction Scheme and its Application to the MoMaS Benchmark Problem. *Computational Geosciences*. Submitted
- HÖLTING, B. & CALDEWEY, W. G. (2005): Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, 6. überarb. u. erw. Aufl. 2005. Spektrum Akademischer Verlag. ISBN: 3827415268
- HORNBRUCH, G., B. SCHLENZ, D. SCHÄFER & A. DAHMKE (2003): Virtuelle Aquifere - ein Konzept zur Untersuchung von Erkundungs- und Monitoring-Ansätzen in Grundwasserleitern. *Meyniana*, 55: 29-48.
- Hoth, N., Rammlmair, D., Gerth, J. & Häfner, F. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse an großräumigen Bergbaukippen/-halden und Flussauensedimenten. Empfehlungen zur Untersuchung und Bewertung der natürlichen Quelltermminimierung. KORA Themenverbund 6: Bergbau und Sedimente. Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, TU Bergakademie Freiberg. ISBN-13 978-3-89746-098-X. (KORA-TV6-Leitfaden)
- HUNDSDORFER, W., VERWER, J. (2003): Numerical Solution of Time-Dependent Advection-Diffusion-Reaction Equations.- Springer, Berlin
- International Workshop on Modelling Reactive Transport in Porous Media, Strasbourg (MRTPM) (Frankreich), 21.1.-24.1.2008. <http://www-imfs.u-strasbg.fr/colloques/mrtpm2008/>
- ITVA (2003): ITVA-Handlungsempfehlung Nachsorge und Überwachung von sanierten Altlasten, ITVA-Arbeitshilfen H1-1-01/03
- ITVA (2004): Monitored Natural Attenuation. ITVA-Arbeitshilfen H1-12/04
- IWR Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (2001): UG home page, Universität Heidelberg. <http://sit.iwr.uni-heidelberg.de/~ug>
- Joos, A., Knackmuss, H. J. & Spyra, W. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen. BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Themenverbund 5 Rüstungsaltlasten. IABG mbH (Hrsg.), Berlin, ISBN 978-3-00-025181-8. (KORA-TV5-Leitfaden)
- KANZOW C. (2004): Inexact semismooth Newton methods for large-scale complementarity problems.- Optimization Methods and Software 19, 309-325
- KARICKHOFF, S.W., D.S. BROWN & T.A. SCOTT (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13: 241-248.

- KELLEY DE, FERNANDO H, GARGETT A, TANNY J, ÖZSOY E (2003): The diffusive regime of double-diffusive convection, *Progr. Ocean.*, 56, 461-481.
- KINDRED, J.S. & M.A. CELIA (1989): Contaminant Transport and Biodegradation 2. Conceptual Model and Test Simulations. *Water Resources Research*, 25(6): 1149-1159.
- KLENK I.D., GRATHWOHL P. (2002): Transverse vertical dispersion in groundwater and the capillary fringe. *Journal of Contaminant Hydrology* 58: 11-128.
- KNABNER P. & ANGERMANN L. (2000): Numerik partieller Differentialgleichungen.- Springer, Berlin
- KNABNER P., BITTERLICH S., IZA TERAN R., PRECHTEL A. & SCHNEID E. (2003): Influence of Surfactants on Spreading of Contaminants and Soil Remediation. In: W. Jäger and H. J. Krebs (eds.): Mathematics - Key Technology for the Future, Springer, Berlin, 152-161.
- KNABNER P., KRÄUTLE S., OSSMANN S. & PRECHTEL A. (2005): Projekt 7.3: Modellierung des reaktiven Transports von Schadstoffen in der (un-)gesättigten Bodenzone zur Prognose der natürlichen Selbstreinigung - Komplexe Probleme berechenbar machen. In: Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierten Grundwassers und Böden.- Statusseminar 2005. DECHEMA, Frankfurt am Main, 417-428
- KOLDITZ O. & BAUER S. (2004): A process-oriented approach to computing multi-field problems in porous media. *J. Hydroinf.* 6(3), 225-244.
- KOLDITZ O. (2002): Computational Methods in Environmental Fluid Dynamics. Springer, New York, pp. 378.
- KOLDITZ, O. (2002): Computational Methods in Environmental Fluid Mechanics. Graduate Textbook. Springer Verlag, 406 pp.
- KOLDITZ, O., BAUER, S. (2004). A process-oriented approach to compute multi-field problems in porous media. *Journal of Hydroinformatics* 6(3), 225-244.
- KRÄUTLE S. & KNABNER P. (2005): A new numerical reduction scheme for fully coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media. *Water Resources Research* 41, W09414, doi:10.1029/2004WR003624
- KRÄUTLE S. & KNABNER P. (2007): A reduction scheme for coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media: Generalization to problems with heterogeneous equilibrium reactions. *Water Resources Research* 43, W03429, doi:10.1029/
- KRÄUTLE S. (2008): General Multi-Species Reactive Transport Problems in Porous Media: Efficient Numerical Approaches and Existence of Global Solutions,- Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg
- KUNKEL, R., WENDLAND F., VOIGT H-J., HANNAPPEL S. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit Deutschlands, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt 47, 204 S.
- LABO (2005): Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung. LABO - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, 27 pp.
- LABO (2006): "LABO-Positionspapier: Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung", altlasten spektrum, Heft 01/2006, S. 45 ff.
- LENSING, H.J. (1995): Numerische Modellierung mikrobieller Abbauprozesse im Grundwasser. Mitteilungen des Institutes für Hydrologie und Wasserwirtschaft, 51, 185 pp.
- LFU (2001): Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Jahresdatenkatalog Grundwasser 1995 - 2000, erschienen auf CD-ROM.
- LFU LANDESANSTALT FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG (1997): Stand des Wissens bezüglich der Beprobung von Grundwasser bei Altlasten. Literaturstudie, ausgeführt durch VEGAS. Köstler et. al, Universität Stuttgart.
- LfUG / Beims, U. und Gutt, B., (1994): Simulation von Strömungs- und Transportprozessen im Rahmen der Altlastenbearbeitung, Materialien der Altlastenbearbeitung, Band 8,
- LI, X.S.; J.W. DEMMEL (2003): SuperLU_DIST: A Scalable Distributed-Memory Sparse Direct Solver for Unsymmetric Linear Systems, *ACM Trans. Mathematical Software* Vol

- 29, No 2, 110-140.
- LICHTNER P. (1985): Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 779-800
- LOMB N.R. (1975) Least-squares frequency analysis of unequally spaced data. *Astrophysics and Space Science* 39, 447-462.
- LUCKNER L. (2001): Wirkung von Gasen auf den reaktiven Stofftransport im Mehrphasensystem Untergrund, *Zeitschr. Grundwasser*, H4, S 155 - 162
- LUCKNER L. UND SCHESTAKOW W.M. (1991): *Migration Processes in the Soil and Groundwater Zone*, Lewis Publishers, Inc. Florida, 480 p.
- Luckner Th. (2008/11): "Modellierung, Prognose" in Michels J., Stuhrmann M., Frey C., Koschitzky H.-P. (Hrsg.) (2008): Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, DECHEMA e.V. Frankfurt, www.natural-attenuation.de, ISBN-13 978-3-89746-092-0.
- MARTUS P. (2003): "Erstellung und Anwendung eines Untersuchungs- und Auswertungsprogramms zum Nachweis von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser" - Dissertation Frankfurt/M
- MAYER K. U. (1999): A numerical model for multicomponent reactive transport in variably saturated porous media. Ph.D. thesis, Department of Earth Sciences, University of Waterloo.
- MAYER, K.U., E.O. FRIND & D.W. BLOWES (2002): Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research*, 38(9): 1174, 1-21.
- MCNAB JR., W.W. & T.N. NARASIMHAN (1994): Modeling reactive transport of organic compounds in groundwater using a partial redox disequilibrium approach. *Water Resources Research*, 30(9): 2619-2635.
- MEIER-LÖHR, M. & G. BATTERMANN (2000): Pumping, Bioremediation and Natural Attenuation. A tiered Strategy for cost-effective Remediation of a large scale BTEX-Contamination, *Consoil 2000, Proceedings of the 7th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil*, Leipzig.
- Michels J., Stuhrmann M., Frey C., Koschitzky H.-P. (Hrsg.) (2008): Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, DECHEMA e.V. Frankfurt, www.natural-attenuation.de, ISBN-13 978-3-89746-092-0. (KORA-Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung)
- MÜLLER U, ERHARD P (1999): *Freie Konvektion und Wärmeübertragung*. CF Müller-Verlag, Heidelberg.
- NEUB M. & DÖRHÖFER G. (2000): Hinweise zur Anwendung numerischer Modelle bei der Beurteilung hydrogeologischer Sachverhalte und Prognosen. *GeoFakten 8, Hydrogeologie*, NLfB, Hannover, 13.11.2000, (http://www.nlfb.de/boden/downloads/geofakten_08.pdf)
- NIELSEN, P.H. & T.H. CHRISTENSEN (1994): Variability of biological degradation of aromatic hydrocarbons in an aerobic aquifer determined by laboratory batch experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 15(4): 305-320.
- Nitsche, C. (BGD GmbH) & Dietrich P. (11/2008): "Umsetzung von MNA" in Michels J., Stuhrmann M., Frey C., Koschitzky H.-P. (Hrsg.) (2008): Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, DECHEMA e.V. Frankfurt, www.natural-attenuation.de, ISBN-13 978-3-89746-092-0.
- NOWEL W., BÖNISCH R., SCHNEIDER W. UND SCHULZE H. (1995): *Geologie des Lausitzer Braunkohlenreviers - Gewidmet dem 500. Geburtstag von Georgius Agricola*, LBV-Presse- und Öffentlichkeitsarbeit, Brieske, 2. Aufl. 104 S.
- OHLBERGER, M. (2001): A posteriori error estimates and adaptive methods for convection dominated transport processes. Dissertation, Universität Freiburg.
- OSSMANN S. (2008): Ein modifiziertes Newtonverfahren mit selektiver Kopplung zur Lösung von hydrogeochemischen Mehrkomponentenproblemen. Dissertation, Universität

Erlangen-Nürnberg

- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations U.S. Geological Survey, Denver, pp. 312.
- PARLANGE J.Y., STARR J.L., BARRY D.A., BRADDOCK R.D. (1984): Some approximate solutions of the transport equation with irreversible reactions. *Soil Science*, 137, 434-442.
- PRECHTEL A. (2005): Modelling and Efficient Numerical Solution of Hydrogeochemical Multicomponent Transport Problems by Process-Preserving Decoupling Techniques.- Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Shaker Verlag, Aachen.
- PRECHTEL A., BITTERLICH S., RADU F. & KNABNER P. (2006): Natural Attenuation: hohe Anforderungen an die Modellsimulation.- *Grundwasser*, 11 (3), 217-225.
- PRESS, W.H., S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING & B.P. FLANNERY (1994): Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing - 2nd edition. University Press, Cambridge, 994 pp.
- Proceedings of the IUTAM Symposium on Developments in Geophysical Turbulence, Bolder, USA, 1998.
- RAFFENSBERGER J., VLASSOPOULOS D (1999): The potential for free and mixed convection in sedimentary basins, *Hydrogeology Journal*, 7, 505-520.
- REHFELD, K.R., J.M. BOGGS & L.W. GELHAR (1992): Field Study of Dispersion in a Heterogeneous Aquifer. *Water Resources Research*, 28(12): 3309-3324.
- REINHARD, M., S. SHANG, P.K. KITANIDIS, E. ORWIN, G.D. HOPKINS & C.A. LEBRON (1997): In situ BTEX biotransformation under enhanced nitrate- and sulfate-reducing conditions. *Environmental Science & Technology*, 31(1): 28-36.
- RENSHAW, C. E.; G. D. ZYNDA und J. C. FOUNTAIN (1997): Permeability reductions induced by sorption of surfactant. *Water Resources Research*, 33(3):371-378.
- RODEN, E.E. & J.M. ZACHARA (1996): Microbial Reduction of Crystalline Iron(III) Oxides: Influence of Oxide Surface Area and Potential for Cell Growth. *Environmental Science & Technology*, 30(5): 1618-1628.
- RUDDICK B, GARGETT AE (2003): Oceanic double-diffusion: introduction. *Progr. Oceanogr.* 56 (3-4), 381-393
- SAIKI E, KERR R, LARGE W (2000): Three-dimensional initiation of thermohaline fingering.
- SCARGLE J.D. (1982) Studies in astronomical time series analysis II. Statistical aspects of spectral analysis of unevenly spaced data. *The Astronomical Journal* 263, 835-853
- SCHÄFER D., HORNBURCH G., SCHLENZ B., DAHMKE A. (2007): Schadstoffausbreitung unter Annahme verschiedener kinetischer Ansätze zur Modellierung mikrobiellen Abbaus. *Grundwasser* 12(1): 15-25.
- SCHÄFER, D., A. DAHMKE, O. KOLDITZ & G. TEUTSCH (2002): The "Virtual Aquifers" - Concept as a Tool for Evaluation of Exploration, Remediation and Monitoring Strategies. In: H.D. Schulz & G. Teutsch (Editors) DFG Geochemical Processes, Conceptual Models for Reactive Transport in Soil and Groundwater. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 154-172.
- SCHÄFER, D., A. MANCONI, S. GRANDEL & A. DAHMKE (2005): Consequences of Different Kinetic Approaches for Simulation of Microbial Degradation on Contaminant Plume Development. In: G. Nützmann, P. Viotti & P. Aagaard (Editors) Reactive Transport In Soil And Groundwater: Processes And Models. Springer Verlag, pp. 127-140.
- SCHÄFER, D., B. SCHLENZ & A. DAHMKE (2004): Evaluation of exploration and monitoring methods for verification of natural attenuation using the virtual aquifer approach. *Biodegradation Journal*, 15: 453-465.
- SCHÄFER, D., R. KÖBER & A. DAHMKE (2003b): Competing TCE- and cis-DCE-degradation kinetics by zero-valent iron - experimental results and numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 65(3-4): 183-202.
- SCHÄFER, D., S. GRANDEL, G. HORNBURCH, B. SCHLENZ, T. STENDER & A. DAHMKE (2003a): Chancen und Risiken bei der Kombination aktiver und passiver Sanierungsmaßnahmen - Eine Szenarienstudie, DECHEMA 2003, Frankfurt.

- SCHÄFER, D., W. SCHÄFER & W. KINZELBACH (1998): Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers: 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31: 167-186.
- SCHÄFER, W. (2001): Predicting natural attenuation of xylene in groundwater using a numerical model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 52: 57-83.
- SCHIEDEK, T., P. GRATWOHL & G. TEUTSCH (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- SCHIRMER, M.; J. W. MOLSON, E. O. FRIND und J. F. BARKER (2000): Biodegradation modelling of a dissolved gasoline plume applying independent laboratory and field parameters. *Journal of Contaminant Hydrology*, 46:339-374.
- SCHLENZ, B., D. SCHÄFER, S. GRANDEL & A. DAHMKE (2005): Der quantitative Einfluß von Be-probungsfehlern auf die Erkundungsqualität - Eine "Virtueller Aquifer" Studie. *altlasten spektrum*, 4/2005: 203-209.
- SCHWARZENBACH, R.P. & J. WESTALL (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface to groundwater. *Environmental Science & Technology*, 15(11): 1360-1367.
- SHE (1991): Système Hydrologique European (European Hydrological System) - Groundwater Modelling, Manual, Danish Hydraulic Institute
- SIMMONS C, FENSTEMAKER T, SHARP J (2001): Variable-density groundwater flow and solute transport in heterogeneous porous media: approaches, resolutions and future challenges, *J. Contam. Hydrol.*, 52, 245-275.
- SIMONI, S.F., A. SCHÄFER, H. HARMS & A.J.B. Zehnder (2001): Factors affecting mass transfer limited biodegradation in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 50: 99-120.
- SMITH J. E. und R. W. GILLHAM (1994): The effect of concentration-dependent surface tension on the flow of water and transport of dissolved organic compounds: A pressure head-based formulation and numerical model. *Water Resources Research*, 30(2):343-354.
- SMUL / Beims, U., (1996): Simulation von Grundwasserströmungs- und Schadstofftransportprozessen in Lockergesteinsgrundwasserleitern im Rahmen der Altlastensanierung, Materialien zur Altlastenbehandlung (6/1997),
- SMUL / Kaden, S., Diersch, H.-J. and Kolditz, O., (1996): Simulation von Grundwasserströmungs- und Schadstofftransportprozessen in Festgesteingrundwasserleitern im Rahmen der Altlastenbehandlung, Materialien zur Altlastenbehandlung (7/1997),
- SMUL / Kemmesies,O. and Luckner, L., (1995): Simulation des Schadstofftransports in der ungesättigten Zone im Rahmen der Altlastenbehandlung, Materialien zur Altlastenbehandlung (5/1997)
- STEEFEL C.I., MACQUARRIE K.T.B. (1996): Approaches to modeling of reactive transport in porous media. In: *Reactive Transport in Porous Media, Reviews in Mineralogy*.- Vol. 34, P.C. Lichtner, C.I. Steefel, E.H. Oelkers, (Editoren), Mineralogical Society of America, 83-129
- STUMM W. & MORGAN J.J. (1996): *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York.
- SUAREZ, M. P., RIFAI, H. S., RITTALER, T. J., AND HAUSMAN, S. (2004): Natural attenuation of chlorinated solvent plumes at Texas dry cleaners. *Remediation Journal* 14, 7-33.
- SUDICKY, E.A. (1986): A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process. *Water Resources Research*, 22(13): 2069-2082.
- THOMAS A., GIESE R. UND SCHMIDT J. (2005): Umgang mit den betriebsbedingten Boden- und Grundwasserschäden der Schwelerei Profen, Proc. des DGFZ e.V., Heft 27, ISSN 1430-0176, S. 143 - 159
- TRITTON DJ (1998): *Physical fluid dynamics*, 2nd edn. Clarendon Press, Oxford, ISBN: 0198544936.
- TURAO V. (1996): *Algorithmische Graphentheorie*, Addison-Wesley, Bonn.
- TURNER JS (1973): *Buoyancy Effects in Fluids*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

- U.S. EPA (1998): Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water, by Wiedmeier, T.H., Swanson, M.A., Moutoux, D.E., Gordon, E.K., Wilson, J.T., Wilson, B.H., Campbell, D.H., Hass, P.E., Miller, R.N., Hansen, J.E., and Chapelle, F.H., Office of Research and Development, EPA/600/R-98/128
- U.S. EPA (2004): Performance Monitoring of MNA remedies for VOCs in ground water. Rep.Nr. EPA/600/R-04/027, U.S. EPA, Cincinnati, OH.
- VAN BREUKELEN, B.M., C.A.J. APPELO & T.N. OLSTHOORN (1998): Hydrogeochemical transport modelling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam water supply. *Journal of Hydrology*, 209: 281-296.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. AND ALVES, W.J. (1982): Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. *Tech. Bull 1661*, U.S. Department of Agriculture, Washington DC, 151 pp.
- VAN LOOSDRECHT, M.C.M., J. LYKLEMA, W. NORDE & A.J.B. ZEHNDER (1989): Bacterial adhesion: A physicochemical approach. *Microb. Ecol.*, 17: 1-15.
- Wabbel, D., Teutsch G. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 1: Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl, MTBE. ZAG Universität Tübingen, ISBN-13 978-3-89746-093-9. (KORA-TV1- Leitfaden)
- WACHTER T., DETHLEFSEN F., GÖDEKE S., DAHMKE A. (2004): Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort RETZINA / Zeitz. *Grundwasser* 9: 21-32.
- WACHTER T., SCHÄFER D., GRANDEL S., DAHMKE A. (2005): Räumliche und zeitliche Variabilität hydrochemischer Parameter am BTEX-kontaminierten Standort in Zeitz/Sachsen-Anhalt. *Grundwasser* 4: 237-253.
- WEISS, H., M. SCHIRMER, G. TEUTSCH & P. MERKEL (2002): Sanierungsorschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - 2. Projektüberblick und Pilotanlage. *Grundwasser*, 3: 135-139.
- WENDLAND F., HANNAPPEL S., KUNKEL R., SCHENK R., VOIGT H-J., WOLTER R (2005): A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. *Water Science & Technology* 51: 249-257.
- Werner, P., Börke, P., Hüser, N. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölatlasten, im BMBF-Förderschwerpunkt KORA. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 58 ISBN 978-3-934253-50-6. (KORA-TV2- Leitfaden)
- WIDDOWSON, M. A., F. J. MOLZ und L. D. BENEFIELD (1988): A numerical Transport model for oxygen- and nitrate-based respiration linked to substrate and nutrient availability in porous media. *Water Resources Research*, 24(9):1553-1565.
- WIEDEMEIER T.H., WILSON J.T., KAMPBELL D.H., MILLER R.N., HANSEN J.E. (1995) Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater. 2 Bde. - San Antonio, Texas (Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE), Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base).
- WIEDEMEIER, T.H., H.S. RIFAI, C.J. NEWELL & J.T. WILSON (1999): Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York, 617 pp.
- WIEDEMEIER, T.H., M.A. SWANSON, J.T. WILSON, D.H. KAMPBELL, R.N. MILLER, AND J.E. HANSEN (1996): Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in ground water. *Ground Water Monitoring & Remediation* 16, no. 3: 186-194.
- WIENERS, C. (2005): Distributed point objects, a new concept for parallel finite elements. In: Domain decomposition methods in science and engineering, Lecture notes in computational science and engineering 40, 175-183. Kornhuber, R.; Hoppe, R.; Priaux, J.; Pironneau, O.; Widlund, O.; Xu, J. (editors), Springer.
- WILSON J.T., KAMPBELL D.H., FERREY M., ESTUESTA P. (2001) Evaluation of the Protocol for Natural Attenuation of Chlorinated Solvents: Case Study at the Twin Cities Army Ammunition Plant. EPA/600/R-01/025

- WOHLMUTH, B. und R. HOPPE (1999): A comparison of a posteriori error estimators for mixed finite element discretizations by Raviart-Thomas elements. *Mathematics of Computation* 68 (228), 1347-1378.
- WOODBURY, A.D. & E.A. SUDICKY (1991): The geostatistical characteristics of the Borden aquifer. *Water Resources Research*, 27(4): 533-546.
- WU, J., ZHENG, C., AND CHIEN, C. C. (2005): Cost-effective sampling network design for contaminant plume monitoring under general hydrogeological conditions. *Journal of Contaminant Hydrology* 77, 41-65.
- WU, J., ZHENG, C., CHIEN, C. C., AND ZHENG, L. (2006): A comparative study of Monte Carlo simple genetic algorithm and noisy genetic algorithm for cost-effective sampling network design under uncertainty. *Advances in Water Resources* 29, 899-911.
- ZEPP, R.G. & N.L. WOLFE (1987): Abiotic Transformation of Organic Chemicals at the Particle-Water Interface. In: W. Stumm (Editor) *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. Wiley, New York, pp. 423-455.
- ZHANG, Y.-K., AND R.C. HEATHCOTE (2003): An improved method for estimation of biodegradation rate with field data. *Ground Water Monitoring & Remediation* 23, no. 3: 112-116.

C4 Übersicht KORA- Leitfäden und -Handlungsempfehlungen

- DGFZ (Hrsg.) (2008): KORA- Leitfaden "Umgang mit abfallablagerungsverursachten Gewässerschäden und Gefahrensituationen unter Berücksichtigung der Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau- Prozesse" (KORA-TV4 "Deponien, Altablagerungen"), Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 04/2008, www.dgfz.de/publikationen, ISSN 1611-5627. (**KORA- TV4- Leitfaden**)
- DGFZ (Hrsg.) (2008): KORA- Synopse "Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse" (KORA-TV7 "Modellierung, Prognose"), Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 05/2008, www.dgfz.de/publikationen, ISSN 1611-5627. (**KORA- TV7- Synopse**)
- Grandel, S., Dahmke, A. (2008): Leitfaden -- Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 3: Chemische Industrie, Metallverarbeitung. Institut für Geowissenschaften, CAU Kiel. ISBN 978-3-00-026094-0 (**KORA- TV3- Leitfaden**)
- Hoth, N., Rammlmair, D., Gerth, J. & Häfner, F. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse an großräumigen Bergbaukippen/-halden und Flussauensedimenten. Empfehlungen zur Untersuchung und Bewertung der natürlichen Quelltermminimierung. KORA Themenverbund 6: Bergbau und Sedimente. Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, TU Bergakademie Freiberg. ISBN-13 978-3-89746-098-X. (**KORA- TV6- Leitfaden**)
- Joos, A., Knackmuss, H. J. & Spyra, W. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen. BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Themenverbund 5 Rüstungsaltlasten. IABG mbH (Hrsg.), Berlin, ISBN 978-3-00-025181-8. (**KORA- TV5- Leitfaden**)
- Michels J., Stuhrmann M., Frey C., Koschitzky H.-P. (Hrsg.) (2008): Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, DECHEMA e.V. Frankfurt, www.natural-attenuation.de, ISBN-13 978-3-89746-092-0. (**KORA- Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung**)
- Wabbels, D., Teutsch G. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 1: Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl, MTBE. ZAG Universität Tübingen, ISBN-13 978-3-89746-093-9. (**KORA- TV1- Leitfaden**)
- Werner, P., Börke, P., Hüser, N. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölatlasten, im BMBF-Förderschwerpunkt KORA. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 58 ISBN 978-3-934253-50-6. (**KORA- TV2- Leitfaden**)