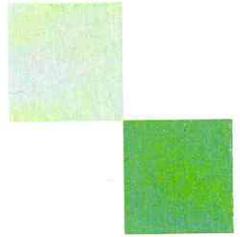




UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Dissertation 17/2005

**Multi-Spezies-Modellierung sanierungsrelevanter
Fragestellungen für einen heterogenen Feldstandort:
SAFIRA-Bitterfeld**

Danny Eisermann

ISSN 1860-0387

**Multi-Spezies-Modellierung sanierungsrelevanter
Fragestellungen für einen heterogenen Feldstandort:
SAFIRA-Bitterfeld**

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften

der Universität Leipzig

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des Akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Geophysiker Danny Eisermann

geboren am 06.12.1975 in Weißenfels

Gutachter: Prof. Dr. Helmut Geistlinger

Prof. Dr. Walter Gläßer

Prof. Dr. Ludwig Luckner

Tag der Verleihung: 21. November 2005

*„Denken kann erhehend sein, muss jedoch nicht elegant sein,
je mehr es ihm aber an Eleganz fehlt, desto mehr verliert es
seine Wirkung auf andere. Kraft ohne Geschick ist bloße Masse.“*

Fernando Pessoa

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse der Dissertation
Multi-Spezies-Modellierung sanierungsrelevanter Fragestellungen für einen
heterogenen Feldstandort: SAFIRA-Bitterfeld

der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig

eingereicht von

Diplom-Geophysiker Danny Eisermann

angefertigt am

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle/Department Hydrogeologie

03.2005

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurde für den gut erkundeten Sanierungsstandort SAFIRA (SAnierungsForschung In Regional kontaminierten AQuiferen)-Bitterfeld eine Multi-Spezies-Modellierung für den Leitschadstoff im quartären Grundwasserleiter Monochlorbenzen (MCB) durchgeführt. Dazu wurde erstmals ein vollständiges Reaktionsgleichungssystem (VRS) für den aeroben Abbau sowie die induzierten Folgereaktionen entwickelt.

Motivation

Die über einhundert Jahre andauernden Aktivitäten des Braunkohletagebaus und der chemischen Industrie haben die Umweltkompartimente Boden und Grundwasser im Raum Bitterfeld – Wolfen (ca. 25 km²) nachhaltig geschädigt und dadurch das natürliche ökologische Gleichgewicht der Region tief greifend verändert.

Um diese Belastung einschätzen zu können, wurde im Rahmen eines ökologischen Großprojektes über die letzten zehn Jahre hydrogeologische, hydraulische und hydrochemische Kenngrößen gemessen und in einer umfangreichen Datenbank gespeichert. Diese Kenngrößen sind oftmals über komplexe, nichtlineare Prozesse miteinander gekoppelt, z.B. bestimmen kleinskalige heterogene geologische Strukturen, die lokale Grundwasserströmung und damit die Verfügbarkeit von Reaktanten für biologische Abbauprozesse. Nur mit Hilfe der Strömungs- und Transportmodellierung können die Daten erfasst, wesentliche Prozesse verstanden und Prognosen erstellt werden. Erst auf der Basis

dieser Prognosen sind belastbare Entscheidungen über kostenintensive und aktive Sanierungsmaßnahmen möglich.

Aus der Literatur sind zwei große Modellgruppen bekannt, das sind a) die geochemischen Komplex-Programme, wie z. B. PHREEQC (PARKHUST & APPELO, 1999) und MIN3P (MAYER, 1999), und b) die gekoppelten Strömungs- und Transportprogramme, wie z. B. FEFLOW (Waterloo Hydrogeologic, 2002), MT3DMS (ZHENG & WANG, 1999) und RT3D (CLEMENT, 1997).

Bisher fehlt jedoch ein Reaktionsmodell, das in der Lage ist, die komplexen geochemischen Reaktionen auf einer heterogenen 3D Feldskala zu beschreiben. Das bedeutet, die vorhandenen Modellgruppen beschreiben entweder nur unvollständige Reaktionssysteme wie z. B. FEFLOW und MT3DMS, oder – wie MIN3P und PHREEQC – die vollständigen Reaktionssysteme beschränken sich aus Rechenzeitgründen vorrangig auf ein- und zweidimensionale Simulationen unter vorwiegend homogenen Bedingungen (STEFFEL & MACQUARRIE, 1996; CIRPKA, 1997).

Erst die Programmierung und Implementierung eigener FORTRAN-Programme in den Source-Code des verwendeten RT3D-Programms (Reactive Transport in 3D), sowie die erfolgreiche Kopplung mit dem Grundwasser-Modellierungs-System GMS (Groundwater Modeling System, Brigham Young University, 2002) ermöglichten es, standortspezifische Reaktionen auf einer realen Feldskala zu betrachten.

Gegenstand der vorgelegten Arbeit stellt daher die Berechnung der zeitlichen Änderung des geochemischen Milieus infolge des Eintrags von MCB für heterogene Strömungsfelder, für relevante Zeitskalen (3650 Tage) und für anwendungsrelevante Beispiele dar.

Modellierung

Die regionale Strömungsmodellierung basiert auf einem regionalen Strukturmodell. Dieses Strukturmodell beinhaltet die geologische Information von 755 Bohrungen, welche auf einer Fläche von ca. 10 km² zu zehn verschiedenen geologischen Ansprachen vernetzt wurde.

Das horizontale Modellraster des regionalen, geologischen Strukturmodells wurde in 66 Spalten und 60 Zeilen bei einer gleichmäßigen Diskretisierung von 50 m zugeordnet.

Die hydraulische Leitfähigkeit (k_f -Wert), eine der wichtigsten Materialeigenschaften des Grundwasserleiters, wurde über folgende Messmethoden bestimmt: Pumpversuch, den Slug & Bail Test, die Korngrößenanalyse und die Flowmetermessung zur Auflösung der vertikalen hydraulischen Leitfähigkeit.

Ein wichtiger Teil jeder Grundwassermodellierung ist der Kalibrierungsprozess. Das schwierigste Problem der Modellkalibrierung ist die Mehrdeutigkeit (KINZELBACH, RAUSCH 1995), d. h. verschiedene nach der Kalibrierung berechnete hydraulische Leitfähigkeiten können das gleiche Minimum Δh und somit eine willkürliche Wassermassenbilanz erzeugen. Im regionalen sowie im lokalen Strömungsmodell wurden deswegen Randbedingungen 2. Art (Vorgabe des Volumenstroms) stromaufwärts gesetzt.

Die Transportmodellierung stellt im Fall der reaktiven Multi-Spezies-Modellierung ein gekoppeltes System nichtlinearer partieller Differentialgleichungen dar. Im Gegensatz zur Strömungsmodellierung (eine lineare, partielle Differentialgleichung) muss daher ein umfangreicherer numerischer Aufwand (Rechenzeit) bewältigt werden. Die reaktive Transportmodellierung der standortspezifischen Reaktionen kann aufgrund dieses numerischen Aufwandes nur auf der lokalen Skala durchgeführt werden, d. h. auf Basis eines lokalen (900 m x 700 m), feindiskretisierten (10 m x 10 m) 1-Schicht-Modells, welches den heterogenen quartären Grundwasserleiter abbildet.

Notwendig zur Lösung der Differentialgleichungen sind räumliche Anfangsverteilungen der gemessenen Spezies, MCB, Chlorid und Wasserstoffionen. Die verwendeten Verteilungen basieren auf 27 Messungen (Stichtagsmessung 2002), die mittels Kriging auf die Fläche interpoliert wurden. Um möglichst viel experimentelle Information in das Modell zu integrieren, wurde davon ausgegangen, dass sich die Spezies entlang der stationären Strombahnen bewegen, die durch den jeweiligen Raum-Punkt (Pegel) laufen. Vor 2002 gemessene Konzentrationen befinden sich demnach stromabwärts und nach 2002 gemessene Konzentrationen stromaufwärts. Die Datenbasis für MCB umfasst damit 42 Messungen.

Für alle Transportberechnungen wurde die TVD-Methode (Total-Variation-Diminishing) verwendet, da diese Methode nahezu frei von numerischer Dispersion ist (im Gegensatz zur upstream-Methode) und massenkonservativ (im Gegensatz zu MOC-Methode (Method Of Characteristics)) arbeitet.

Ergebnisse

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit stellt die Erarbeitung eines Ablaufschemas bzw. einer Richtlinie dar, wie eine Strömungs- und Transportmodellierung für einen realen Feldstandort sukzessiv aufgebaut, kalibriert, getestet und angewendet werden kann.

Durch die Weiterentwicklung des bisher in RT3D implementierten, nur unvollständigen Reaktionsgleichungssystems zum vollständigen Reaktionsgleichungssystem für den aeroben Abbau von MCB, ist es erstmals möglich, die induzierten Folgereaktionen auf einer Feldskala (lokales 1-Schicht Modell) zu betrachten. Bei den betrachteten Folgereaktionen handelt es sich um die Auflösung einer immobilen Sauerstoff-Gasphase, die Fällungs- und Lösungsreaktion von Kalzit als pH-Puffer, das Karbonat-Kohlensäure Gleichgewicht und die Dissoziation von Wasser. Das bedeutet, RT3D ist jetzt in der Lage, sowohl den reaktiven Transport der Reaktanten als auch den reaktiven Transport der Reaktionsprodukte zu beschreiben.

Die Überprüfung der numerischen RT3D-Lösung mit der quasi-exakten Lösung des etablierten geochemischen Komplex-Programms MIN3P zeigt, dass der Standard-Lösungsalgorithmus von RT3D bei der Berechnung von vollständigen geochemischen Reaktionssystemen einen numerischen Fehler im Transportschritt begeht, wenn sich die Spezieskonzentrationen um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Aus diesem Sachverhalt heraus wurde ein neuer Lösungsalgorithmus entwickelt, der auf der kanonischen Transformation (LICHTNER, 1996) von Spezies- zu totalen Konzentrationen beruht.

Die neu initiierten und programmierten Reaktionen sind nichtlinear und sehr komplex. Dies hat eine Beschränkung der Anzahl reagierender Spezies zur Folge. Die Anzahl der Komponenten sollte in der Größenordnung von zehn liegen. Eine größere Anzahl führt zu Konvergenzproblemen und beim Stand der derzeitigen Technik zu sehr langen Rechenzeiten.

Die Ergebnisse des konservativen MCB-Transportes zeigen, dass die an 47 experimentellen k_f -Werten konditionierten stochastischen k_f -Felder in der Lage sind, kleinskalige Heterogenitäten in der hydraulischen Leitfähigkeit zu berücksichtigen. Damit berücksichtigen die stochastischen k_f -Felder ein höheres Maß an geologischer Information, verglichen mit dem deterministischen Feld, welches lediglich auf 3 kalibrierten k_f -Werten basiert.

Durch die vorliegende Arbeit ist es erstmals möglich, eine anwendungsrelevante Multi-Spezies-Modellierung für heterogene Strömungsfelder und relevante Zeitskalen für den quartären Leitschadstoff MCB durchzuführen. Es wurden folgende Beispiele betrachtet:

- Prognose-Modellierung einer in-situ Sanierung (Bioremediation, Enhanced Natural Attenuation): Large-Scale-Sauerstoffwand zur Stimulierung des aeroben mikrobiellen Abbaus von Monochlorbenzen,
- Natural Attenuation-Beispiel I: intrinsischer mikrobieller Abbau von Monochlorbenzen,
- Natural Attenuation-Beispiel II: Rückhalteprozesse von Monochlorbenzen am Braunkohleflöz.

Dabei wurde der Transport der Reaktanten und Reaktionsprodukte beschrieben und die zeitliche Entwicklung des pH-Wertes berechnet.

Die zusätzliche Implementierung einer Sorptions-/Desorptionskinetik in das vollständige Reaktionsgleichungssystem ermöglicht es erstmalig, die Wirkung des Bitterfelder Braunkohleflöz auf der Grundlage aller verfügbaren Daten im Rahmen eines Modells quantitativ zu diskutieren. Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgt eine intensive Auseinandersetzung mit der immer wieder kontrovers diskutierten Frage, ob das Bitterfelder Braunkohleflöz gegenwärtig als Schadstoffsенke oder Schadstoffquelle anzusehen ist. Es wurden Bereiche des lokalen 1-Schicht-Modells identifiziert, in dem die Kohle als Schadstoffquelle (Umgebung SafBit 28/98, SafBit 29/98 und SafBit 35/98) und als Schadstoffsенke (SafBit 33/98) wirkt.

Ausblick

Jede Modellierung muss Aussagen über die Zuverlässigkeit treffen, bzw. wie sich die Fehler ihrer Aussagen minimieren lassen. Unter diesem Aspekt werden folgende weiterführende Arbeitsschritte empfohlen:

- Transiente Strömungsmodellierung – Vergleich mit Ergebnissen der stationären Modellierung
- Stochastische Modellierung zur Quantifizierung der Unsicherheit der Prognosemodellierung, d. h. Durchführung einer Risikoanalyse und somit die genauere bzw. sichere Abschätzung zukünftiger Gefährdungsbereiche für den Raum Bitterfeld.

- Bei Multi-Spezies-Modellierungen einer in-situ Sanierung mittels Gasinjektion sollten abiotische Sauerstoff-verbrauchende Reaktionen, wie die Pyritoxidation, berücksichtigt werden. Die Grundlagen für die Implementierung dieser Reaktionen in das vollständige Reaktionsgleichungssystem sind vorhanden und stehen somit für die Übertragung auf sanierungsrelevante Aufgabenstellungen zur Verfügung.
- Zusätzliche Messdaten sind notwendig, um ein kleinskalige Zonierung des Braunkohleflözes in Schadstoffsenke und Schadstoffquelle abzuleiten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Übertragung der Erfahrungen und Erkenntnisse dieser Arbeit und die Anwendung der programmierten Reaktionsmodule auf andere sanierungsrelevante Fragestellungen ein weites Aufgaben- und Anwendungsspektrum darstellt. Somit wurde eine wesentliche Grundlage für eine optimierte Realisierung von in-situ Sanierungsmaßnahmen im Feld geschaffen.

Literatur

CIRPKA, O. (1997): Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponenten im Grundwasser, Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart

CLEMENT, T. P. (1997): RT3D- A Modular Computer Code for Simulating Reactive Multispecies Transport in 3-Dimensional Groundwater Systems, Pacific Northwest National Laboratory Research Report, PNNL-SA-28967, Prepared for the U.S. Department of Energy

LICHTNER, P. C. (1996): Continuum Formulation of Multicomponent-Multiphase Reactive Transport, Ch. 1 in: Reactive Transport in Porous Media, Eds.: Lichtner, P. C.; Steefel, C. I., and Oelkers, E. H., Reviews in Mineralogy, Vol. 34, Mineralogical Society of America, Washington, DC.

KINZELBACH, W.; RAUSCH, R. (1995): Grundwassermodellierung eine Einführung mit Übungen, Gebrüder Bornträger, Berlin Stuttgart, 274 S.

MAYER, K.U.(1999): MIN3P V1.1, User Guide, Department of Earth Science, University Waterloo, Ontario

PARKHUST, 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. Water Resources Investigations. Report 99-4959 U.S. Geological Survey

STEFFEL, C.I; MACQUARRIE, K. T. B. (1996), Approaches to modeling reactive transport, in Reactive Transport in Porous Media, edited by P. C.Lichtner, C. I. Steefel, and E. H. Oelkers, Rev. Mineral., 34, 83-129.

ZHENG, C., WANG, P.P. (1999): MT3DMS: A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems; Documentation and User's Guide, Department of Geological Sciences University of Alabama Tuscaloosa, AL 35487

Danksagung

Ich möchte all jenen, die mich in den letzten Jahren durch ihre tatkräftige Hilfe und Diskussionsbereitschaft unterstützt haben, an dieser Stelle danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Geistlinger von dem Department Hydrogeologie des UFZ Leipzig-Halle für die Idee zur Arbeit, die Unterstützung und fachliche Betreuung, die maßgeblich zur Entstehung der Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. W. Gläßer danke ich für die fachliche Zusammenarbeit, für seinen persönlichen Einsatz, seine Anregungen und sein Interesse an meiner Arbeit.

Gleichermaßen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. L. Luckner für seine Tätigkeit als Gutachter.

Für seine schnelle und unkomplizierte Hilfe bei speziellen RT3D-Problemen möchte ich mich bei Mr. PhD. T. P. Clement bedanken.

Ohne die Zusammenarbeit mit Kolleginnen und Kollegen am UFZ Leipzig-Halle, der GFE Consult GmbH und der Gicon GmbH wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Mein Dank gilt insbesondere Herrn Prof. Dr. M. Schirmer, Herrn Dr. D. Lazik, Herrn Dr. G. Balcke, Herrn Dr. M. Rückert, Herrn R. Trabitzzsch, Herrn Dr. M. Borkert, Herrn O. Böhme, Herrn J. Drangmeister und Herrn S. Meenken.

Mit wissenschaftlichen Fragestellungen verhält es sich teilweise wie mit zwischenmenschlichen Beziehungen, sie erscheinen einen am klarsten, wenn sie mit Abstand betrachtet werden. Für diesen Abstand danke ich meinen Freundeskreis, all denen die mir gezeigt haben das Leben auch Abseits der Wissenschaft zu genießen, um letztlich daraus neue Kraft und neue Ideen zu schöpfen.

Für besonders wichtig halte ich das emotionale Gleichgewicht, den symbolischen Hafen, den Ruhepol, daher möchte ich mich zuletzt und ganz besonders bei meinen Eltern für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihre Hilfsbereitschaft bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VIII
Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Variablen.....	IX
1. Einleitung.....	1
1.1 Motivation der Arbeit.....	1
1.2 Ziel der Arbeit.....	5
1.3 Standortbeschreibung.....	6
1.3.1 Einleitung.....	6
1.3.2 Geologisch-hydrogeologischer Überblick.....	9
1.3.3 Hydrochemische Situation.....	12
2. Konzeptionelle Prozess-Modelle.....	15
2.1 Physiko – chemische Prozesse im Aquifer.....	16
2.1.1 Konvektion.....	16
2.1.2 Betrachtungen zur Dispersion auf der Porenskala bzw. Makroskala.....	16
2.1.3 Heterogene Prozesse: Adsorption und Retardation.....	19
2.2 Mikrobiologisch-katalysierte Reaktionen: aerober und anaerober Abbau.....	22
2.3 Durchmischungsprozesse von Stoffen im Untergrund.....	23
3. Modellgleichungen.....	30
3.1 Einleitung.....	30
3.2 Grundlagen.....	32
3.3 Problemstellung.....	35
3.3.1 Berechnung der Spezieskonzentrationen mittels Massenwirkungs- und Ratengesetzen.....	39
3.4 Mathematischer Formalismus für ein vollständiges Reaktionssystem im partiellen Gleichgewicht.....	41
3.4.1 Vergleichende Lösung des Testbeispiels zwischen MIN3P und RT3D.....	44
3.4.2 Kanonische Transformation - Totale Konzentrationen.....	51
3.4.3 Rücktransformation der totalen Konzentrationen.....	54

4. Bestehende Diskretisierungsansätze (Numerik).....	57
4.1 Differenzen-Verfahren zur numerischen Lösung der Transportgleichung.....	57
4.1.1 Operator-Splitting-Methode.....	62
4.1.2 Euler-Lagrange-Verfahren MOC.....	64
4.1.3 Third-Order TVD-Methode.....	70
4.2 Rand-/Anfangsbedingungen.....	72
4.3 Konvergenz, Stabilität und Zeitschrittwahl: Das COURANT – Kriterium.....	80
4.3.1 Explizite numerische Lösung der Transportgleichung.....	80
4.3.2 Implizite numerische Lösung der Transportgleichung.....	86
4.4 Ortsdiskretisierung versus numerische Dispersion: Das PECELET–Kriterium.....	87
4.4.1 Untersuchung des PECELET–Kriteriums am konkreten Beispiel.....	88
4.5 Massenbilanzen.....	91
5. Deterministische Modellierung für den SAFIRA-Standort Bitterfeld.....	95
5.1 Das regionale geologische Strukturmodell.....	95
5.1.1 Räumliche Diskretisierung.....	98
5.1.2 Die hydraulische Leitfähigkeit der geologischen Schichten am SAFIRA-Standort.....	99
5.1.3 Randbedingungen.....	101
5.2 Kalibrierung des regionalen Modells.....	103
5.3 Das lokale 1-Schicht-Modell.....	109
5.3.1 Das lokale 1-Schicht-Modell mit stochastischem Leitfähigkeitsfeld.....	114
6. Diskussion sanierungsrelevanter Szenarien.....	117
6.1 Konservativer Transport.....	117
6.1.1 Ankunftszeiten.....	128
6.2 Reaktiver Transport.....	129
6.2.1 Problemstellung.....	129
6.2.2 In-situ-Sanierungsmaßnahmen: Reaktive Large-Scale-Sauerstoffwand.....	130
6.2.3 Natural Attenuation I: intrinsischer mikrobieller Abbau von MCB.....	137
6.2.4 Natural Attenuation II: Rückhalteprozesse von MCB am Braunkohleflöz....	142
6.2.4.1 K_d -Konzept zur Risikoabschätzung der potentiellen MCB-Freisetzung aus dem Kohleflöz.....	143
6.2.4.2 Konzeptionelles Prozessmodell zur Sorption/Desorption.....	144

6.2.4.3 Kinetische Modellierung der Sorptions- und Desorptionsvorgänge am Kohleflöz.....	154
6.2.4.4 Ergebnisse.....	157
7 Zusammenfassung.....	161
8 Literaturverzeichnis.....	164
9 Internetquellenverzeichnis.....	177
10 Anhang.....	180
Lebenslauf	
Bibliografische Beschreibung	
Eidesstattliche Erklärung	

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 1.1: Hydraulische Prinzipskizze (Quelle: UFZ-Bericht 13/2004).....	7
Abb. 1.2: Lage des SAFIRA-Mikrostandortes, Schrägluftbild der Pilotanlage (roter Pfeil), Quelle: UFZ-Bericht 13/2004.....	8
Abb. 1.3: Geologisches Normalprofil im Raum Bitterfeld (bis zum Ruppelton) blau – Grundwasserleiter, schwarz – Grundwassergeringleiter (UFZ-Bericht 13/2004).....	9
Abb. 1.4: Schichtenfolge am SAFIRA – Modellstandort (Mikrostandort) Bitterfeld (WEIB et al. 2001).....	10
Abb. 1.5: Verteilung der Braunkohle im Raum Bitterfeld mit vermuteter Schadstoffquelle (rote Fläche) und Standortkennzeichnung (orange Fläche).....	11
Abb. 1.6: Skizze zur Vertikale Schadstoffverteilung im Grundwasser der Bohrungen SafBit 38/98 (links, Anstrom, aus UFZ-Bericht 13/2004, Angabe in $\mu\text{g/l}$) und SafBit 4/97 (Mikrostandort nach BÖHME, GFE-Consult, Angabe in mg/l), roter Pfeil kennzeichnet die Quartärbasis.....	12
Abb. 2.1: Das Prinzip der chromatographischen Durchmischung (CIRPKA, 1997).....	24
Abb. 2.2: Hydrodynamische Dispersion als Durchmischungsprozess (CIRPKA, 1997).....	25
Abb. 2.3: Kinetischer Stoffübergang als Durchmischungsprozess. Die Konzentrationen in der immobilen Phase sind durch Balken unter der x-Achse dargestellt (CIRPKA, 1997).....	25
Abb. 2.4: Querdurchmischung als Folge einer instationären Strömung (CIRPKA, 1997).....	26
Abb. 2.5: Unterscheidung zwischen lokaler Durchmischung und Makrodispersion (CIRPKA, 1997).....	27
Abb. 3.1: Klassifikation der wichtigsten Reaktionstypen im Aquifer (RUBIN, 1983).....	30
Abb. 3.2: Modell zur Definition der Verweilzeit im Repräsentativen Elementarvolumen (REV) bzw. im Reaktionsraum mit einer Kantenlänge von 10 m.....	31
Abb. 3.3: Schematischer Vergleich zwischen den Verweilzeiten t_R von Wässern in der Hydrosphäre (Ozean bis Niederschlag), der Lösung verschiedener Minerale ungesättigter Lösung bei pH-Wert 5 (Quarz bis Gips) und den Halbwertszeiten $t_{1/2}$ chemischer Prozesse (Rekristallisation bis Feststoff-Feststoff-Reaktionen) (Daten nach LANGMUIR 1997, DREVER 1997) Abbildung aus MERKEL, PLANER-FRIEDRICH (2002).....	31
Abb. 3.4: Piezometerhöhen und Stromlinien für ein anisotropes Modellproblem (CIRPKA, 1997).....	33
Abb. 3.5: 1D-Modell zur Überprüfung der RT3D-Ergebnisse mit MIN3P (Abbildung nach FRY et al, 1997).....	46
Abb. 3.6: Vergleich der Ergebnisse des aeroben Abbaus von MCB nach 0.1 d, berechnet mit MIN3P und RT3D.....	47
Abb. 3.7: Vergleich der Ergebnisse des aeroben Abbaus von MCB nach 1.0 d, berechnet mit MIN3P und RT3D.....	47
Abb. 3.8: Vergleich der Ergebnisse des Kalziums nach 1.0 d, berechnet mit MIN3P und RT3D.....	48
Abb. 3.9: X-Abhängigkeit des pH-Wertes nach 1.0 d berechnet mit MIN3P und RT3D.....	48
Abb. 3.10: Kalzitauflösung [mmol/l] berechnet mit MIN3P nach 1.0 d.....	49
Abb. 3.11: Ionenaktivitätsprodukt des Wassers K_{H_2O} für den aeroben MCB-Abbau (residuale Sauerstoff-Gasphase befindet sich zwischen 0.0 – 3.0 m).....	50
Abb. 3.12: Vergleich des pH-Wertes von zwei kommerziellen GMS-Solver mit MIN3P.....	50
Abb. 3.13: Verteilung des pH-Wertes entlang der x-Achse nach 1.0 d in MIN3P und RT3D.....	53
Abb. 4.1: Block-Zentriertes-Gitter mit rot markierter Schadstofffront zum Zeitpunkt $t+\Delta t$	58
Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Schritte im Charakteristikenverfahren (KINZELBACH, 1992).....	66
Abb. 4.3: Prinzipskizze der TVD-Methode für den 1D-Fall (SCHÄFER, 2001).....	71

Abb. 4.4: Gebiet im 2D-Raum mit Rand (nach HOLZBECHER, 1996).....	73
Abb. 4.5: Randbedingungen für den Transport (Bildquelle: Kursunterlagen: Stochastic Tools for Groundwater Modelling).....	80
Abb. 4.6: Grob- und feindiskretisiertes 2D-Gitter.....	83
Abb. 4.7: Vergleich der analytischen mit 3 numerischen Lösung (upstream, MOC, TVD) der Transportgleichung nach einer Simulationszeit von 3650 <i>d</i> und einer Dispersivität von 10.0 <i>m</i>	89
Abb. 4.8: Vergleich der analytischen mit 3 numerischen Lösung (upstream, MOC, TVD) der Transportgleichung nach einer Simulationszeit von 3650 <i>d</i> und einer Dispersivität von 1.0 <i>m</i>	89
Abb. 4.9: Vergleich der numerischen TVD-Lösung nach 3650 <i>d</i> bei verschiedene Dispersivitäten bei einer Ortsdiskretisierung von $\Delta x=10$ <i>m</i>	90
Abb. 4.10: Massenbilanz für den eindimensionalen Konzentrations-/Schadstofffluss (Bildquelle: Kursunterlagen: Stochastic Tools for Groundwater Modelling).....	91
Abb. 4.11: Massenbilanzfehler eines deterministischen k_f -Feldes der einzelnen numerischen Solver nach 10 Jahren, bezogen auf die vorhandene Schadstoffmasse im Kontrollvolumen.....	94
Abb. 5.1: Arbeitsschritte bei der Erstellung eines Prognose-Modells für den reaktiven Transport von MCB.....	95
Abb. 5.2: Regionales geologisches Strukturmodell des Modellierungsraumes Bitterfeld (3300 m x 3000 m, 10 Schichten, 50 m x 50 m) mit der Hochhalde „Bitterfelder Berg“, Ursprungskoordinaten (SW-Spitze, siehe Pfeil) in Gauss-Krüger Koordinaten: $x=4520672.5$, $y=5718980.0$	99
Abb. 5.3: gesetzte Randbedingungen im regionalen geologischen Strukturmodell.....	101
Abb. 5.4: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen hydraulischen Potentials (Δh).....	107
Abb. 5.5: Kalibriertes regionales Strömungsmodell des quartären Grundwasserleiters (4. Schicht).....	108
Abb. 5.6: Lokales 1-Schicht Modell (rote Begrenzung) im regionalen Modell sowie die im Modell liegenden Beprobungsmessstellen (blaue Punkte).....	109
Abb. 5.7a: Regionales Strömungsfeld im 10-Schichten-Modell.....	111
Abb. 5.7b: Lokales Strömungsfeld im 1-Schicht-Modell.....	111
Abb. 5.8: : Verteilung der Pilot-Points im lokalen 1-Schicht-Modell, entsprechend der geologischen Ansprache quartäre Rinne (blaue Punkte), Niederterrasse (braune Punkte).....	113
Abb. 5.9: Strömungsfelder des lokalen 1-Schicht-Modells nach der Kalibrierung mit der a) PEST-Methode und b) mit der Pilot-Point-Methode.....	114
Abb. 5.10: a) Datengrundlage des Kriging k_f -Feldes (schwarze Punkte „hard data“, rote Punkte „soft data“) mit dem dazugehörigen b) interpolierten geostatistischen k_f -Feld.....	115
Abb. 5.11: Strömungsfeld für das lokale 1-Schicht-Modell mit gleichen Randbedingungen wie in Abbildung 5.9. Das k_f -Feld wurde mittels Kriging erzeugt.....	115
Abb. 6.1: Lokales 1-Schicht-Modell des heterogenen, quartären Grundwasserleiters.....	117
Abb. 6.2: MCB-Verteilung [<i>mg/l</i>] im quartären Grundwasserleiter. Datenpunkte der Stichtagsmessung 2002 sind im Ausschnitt oben rechts als schwarze Punkte dargestellt. Transformierte Stichtagsmessungen entsprechend Gleichung 6.1 sind als rote Punkte dargestellt.....	119
Abb. 6.3: a) Mittels sequentieller Gauss'scher Simulation erzeugte k_f -Feld, b) Strömungsfeld der Gauss'schen Simulation für das lokale 1-Schicht Modell.....	120
Abb. 6.4: Vergleich des konservativen Transportsverhaltens im Abhängigkeit vom k_f -Feldtyp nach einer Simulationszeit von 3650.0 <i>d</i> : Deterministische Felder: a) PEST-Feld, b) Pilot-Point-Feld; Stochastische Felder: c) Kriging-Feld, d) Gauss-Feld (Konzentrationsbereich zwischen 0.0 <i>mg/l</i> (blau) – 22.5 <i>mg/l</i> (rot)).....	122
Abb. 6.5: Zeitliche Entwicklung der MCB-Masse [<i>g</i>] im betrachteten Modellgebiet.....	123
Abb. 6.6: Darstellung der Häufigkeit der logarithmischen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit im Heterogenitätsintervall (Begrenzungslinien).....	125

Abb. 6.7: Experimentelle k_f -Werte (Slug & Bail Tests) der 4. Schicht am SAFIRA-Standort in logarithmischer Darstellung.....	125
Abb. 6.8: Anfangsverteilung von MCB, dargestellt ist die 10 mg/ Isochrone.....	126
Abb. 6.9: Einfluss der Makrodispersion auf das Transportverhalten: Zeitliche Entwicklung der 10 mg/l-MCB-Isochrone nach a) 365.0 d, b) 1825.0 d, c) 3650.0 d, rote Linie: PEST-Feld, schwarze Linie: Gauss-Feld.....	127
Abb. 6.10: MCB-Strombahnen, die vom „hot spot“ SafBit 14/97 ausgehen und für vier verschiedene k_f -Felder berechnet wurden: gelb: PEST grün: Pilot Point, hellblau: Kriging, schwarz: Gauss.....	129
Abb. 6.11: Wirkung der reaktiven Large-Scale-Sauerstoffwand und zeitliche Änderung der MCB-Konzentration [mg/l] nach a) 0.0 d, b) 365.0 d, c) 1825.0 d, d) 3650.0 d.....	132
Abb. 6.12: Reaktive Sauerstoffwand: Gelöst-Sauerstoffkonzentration [mg/l] a) 0.0 d, b) 365.0 d, c) 1825.0 d, d) 3650.0 d.....	133
Abb. 6.13: Gelöst-Sauerstoffkonzentration [mg/l] innerhalb einer Zelle der reaktiven Sauerstoffwand.....	134
Abb. 6.14: Volumetrischer Wasserphasenanteil, zeitliche Aufsättigung des Porenraumes.....	134
Abb. 6.15: Reaktive Sauerstoffwand ohne pH-Puffer Kalzit: Geochemischer Impact einer Direkt-Sauerstoffgas-Injektion. Dargestellt ist der pH-Wert für verschiedene Zeiten (grün: pH = 7 (neutral), rot: pH = 3.4 (sauer), a) 0.0 d, b) 365.0 d, c) 1825.0 d, d) 3650.0 d.....	135
Abb. 6.16: Reaktive Sauerstoffwand mit pH-Puffer Kalzit: pH-Wert-Verteilung für verschiedene Zeiten: (gleiche Skala wie in Abb. 6.15: grün: pH = 7 (neutral), blau: pH = 9.7 (basisch), a) 0.0 d, b) 365.0 d, c) 1825.0 d, d) 3650.0 d.....	136
Abb. 6.17: Langzeit Monitoring für natürliche Abbauprozesse (WIEDEMEIER et al., 1995).....	137
Abb. 6.18: Anfangskonzentration von Kalzium [mg/l], a) Interpolierte Anfangskonzentration aus der Stichtagsmessung 2002, b) korrigierte Anfangskonzentration, entsprechend der Ladungsneutralität.....	140
Abb. 6.19: Vergleich der Konzentrationsverteilung von Monochlorbenzen [mg/l] nach 3650 Tagen, zwischen a) konservativer Transport (ohne Zuführung von gelöst Sauerstoff über Grundwasserneubildung) b) reaktiver Transport (Neubildung von Gelöst-Sauerstoff 1.0 mg/l/a).....	141
Abb. 6.20: Vergleich der Massenbilanzen [g] von Monochlorbenzen unter den Gesichtspunkt des aeroben Abbaus und dem Einfluss sukzessiv zugeführten Gelöst-Sauerstoff (Recharge).....	141
Abb. 6.21: Vergleich zwischen Freundlich-Isotherme und Henry-Isothermen am Beispiel von 1,2 Dichlorbenzen.....	143
Abb. 6.22: Schematische Aufteilung des Gesamtvolumens V_{gesamt} in das Volumen der Feststoffmatrix (Kohle) V_S und dem Volumen der wässrigen Phase V_W	145
Abb. 6.23: Kinetisches Bild zur Beschreibung der Desorptionsrate R_{des} und der Adsorptionsrate R_{ads}	146
Abb. 6.24: Physikalisches Bild zur Unterteilung der Desorption in zwei unabhängige Teilprozesse: eine lockere Bindung an der äußeren Oberfläche (E_{ads1}) und einer festen Bindung an der inneren Oberfläche (E_{ads2}).....	149
Abb. 6.25: Ausbreitung der Kohle im Tertiär und die Verteilung der gemessenen Schadstoffkonzentrationen in der Kohle im lokalen 1-Schicht-Modell, Kreis kennzeichnet den SAFIRA-Standort.....	151
Abb. 6.26: Best-case-Szenario ($K_d = 9$ l/kg), flächenhafte Darstellung des Adsorptionsbereiches.....	152
Abb. 6.27: Worst-case-Szenario ($K_d = 5$ l/kg), flächenhafte Darstellung des Adsorptionsbereiches.....	153
Abb. 6.28: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der MCB-Massen [g] für drei verschiedene Szenarien..	156
Abb. 6.29: Vergleich der verschiedenen Szenarien auf Basis der Konzentrationsverteilung von MCB [mg/l], a) $t = 0$ d (Ausgangssituation), b) $t = 3650$ d (konservativer Transport), c) $t = 3650$ d (best case), d) $t = 3650$ d (worst case).....	158
Abb. 6.30: Verteilung der Konzentration von MCB in der Festphase (mg/kg) bei einem Verhältnis von $C_{immobil}/C_{mobil} \leq 9$ (Schadstoffsenke, best case Szenario) a) 0.0 d, b) 3650.0 d.....	158

Abb. 6.31: Zeitliche prozentuale Massenänderung von MCB in der Festphase bezogen auf das Wasservolumen.....	159
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1.1: Programm-Namen.....	2
Tabelle 3.1: Klassifikation der Reaktionen des VRS.....	40
Tabelle 3.2: Kanonische Matrix, Spezies und Komponenten für das VRS.....	42
Tabelle 4.1: Gegenüberstellung des von MT3D/RT3D Δt_{GMS} bestimmten und der nach Gleichung 4.54 berechneten Zeitschritte Δt_{max}	83
Tabelle 4.2: Gegenüberstellung des Zeitschrittes in Abhängigkeit von der Dispersivität.....	85
Tabelle 4.3: Übersicht Massenbilanzberechnung in RT3D über die Simulationszeit t	92
Tabelle 5.1: Zuordnung der Modellschichten und der geologischen Ansprachen im Strukturmodell.....	98
Tabelle 5.2: Verwendete k_f - Werte für die einzelnen geologischen Ansprachen, entsprechend der Farbkodierung von Abbildung 5.2.....	100
Tabelle 5.3: Δh [m] im regionalen Strömungsmodell vor der Kalibrierung.....	104
Tabelle 5.4: Δh im regionalem Strömungsmodell für eine Randbedingung 2. Art stromaufwärts und Randbedingung 1. Art stromabwärts.....	106
Tabelle 5.5: Zusammenfassung: k_f -Wert vor der Kalibrierung, Toleranzbereich während der Kalibrierung und k_f -Wert nach der PEST-Kalibrierung der einzelnen geologischen Schichten in horizontaler Richtung.....	106
Tabelle 5.6: Zusammenfassung: k_f -Wert vor der Kalibrierung, Toleranzbereich während der Kalibrierung und k_f -Wert nach der PEST-Kalibrierung der einzelnen geologischen Schichten in vertikaler Richtung.....	107
Tabelle 5.7: Endergebnis der Kalibrierung des stationären regionalen Strömungsmodells.....	108
Tabelle 5.8: Darstellung des Transformationsergebnisses vom regionalen Strömungsfeld (10-Schicht-Modell) zum lokalen Strömungsfeld (1-Schicht-Modell) anhand von Δh	111
Tabelle 5.9: k_f -Werte des kalibrierten, lokalen 1-Schicht-Strömungsmodells.....	112
Tabelle 5.10: Vergleich der Kalibrierungsergebnisse zwischen PEST und Pilot-Point anhand von Δh	113
Tabelle 5.11: Δh des Kriging k_f -Strömungsfeldes.....	116
Tabelle 6.1: Δh des Strömungsfeldes der Gauss'schen Simulation für das lokale 1-Schicht Modell.....	121
Tabelle 6.2: Charakteristika der in der Abbildung 6.10 dargestellten MCB-Strombahnen.....	129
Tabelle 6.3: Parameter für das Beispiel „Reaktive Sauerstoffwand“.....	131
Tabelle 6.4: MCB-Feststoff-Konzentrationen und Koeffizienten (K_d , K_{oc} , %OC) am SAFIRA-Standort aus DERMIETZEL/STRENGE, 1999.....	144
Tabelle 6.5: Diffusionslimitierte Desorptionsratenkonstanten in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße (DERMIETZEL 2000).....	155
Tabelle 6.6: diffusionslimitierte Desorptionsratenkonstanten für kugelförmig angenommene Partikel aus dem Kurvenanpassungen des Diffusionsmodells (GRATHWOHL et al. 2004).....	155
Tabelle 6.7: Sorption-/ Desorptionparameter, ⁽¹⁾ GRATHWOHL et al. (2004); ⁽²⁾ DERMIETZEL (2000)....	155

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Variablen

Abkürzungen:

DGL	Differentialgleichung
ENA	Enhanced Natural Attenuation
FD	Finite-Differenzen
GMS	Groundwater Modeling System
GWL	Grundwasserleiter
MCB	Monochlorbenzen
MOC	Method of Characteristics
MT3D	Modular-Transport in 3D
NA	Natural Attenuation
REV	Repräsentative Elementarvolumen
RT3D	Reactive-Transport in 3D
SAFIRA	Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen
TVD	Total-Variation-Diminishing
VRS	Vollständiges Reaktionsgleichungssystem

Ableitungen

<i>div</i>	Divergenz eines Vektors
<i>grad, ∇</i>	Gradient in lokalen Koordinaten

Dimensionen

<i>bar</i>	Druck
<i>K</i>	Temperatur
<i>l</i>	Volumen der wässrigen Phase
<i>m</i>	Länge
<i>m²</i>	Fläche
<i>m³</i>	Volumen der Festphase
<i>mg, kg</i>	Masse
<i>mol</i>	Molare Masse
<i>s, d</i>	Zeit

Griechische Variablen	Physikalische Bedeutung	Dimension
α	Dispersivität	[m]
α	Massentransferkoeffizient	[m/d]
α_i	Aktivität	[mol/l]
$\alpha_{L,T}$	Longitudinale und Transversale Dispersivität	[m]
γ_i	Aktivitätskoeffizient	[-]
φ	Porosität	[-]
φ_{eff}	Effektive Porosität	[-]
Γ	Gebietsrand	
λ	Ratenkonstante	[1/d]
μ, μ_{max}	Relative Wachstumsrate	[mol/l/d]
θ_w	Volumetrischer Wasserphasenanteil	[-]
ρ_b	Dichte der getrockneten Gesteinsmatrix/Gesamtdichte	[mg/l]
ρ_s	Dichte des Feststoffes	[kg/l]
σ	Standardabweichung des k_f -Wertes	[-]
Deutsche Variablen	Physikalische Bedeutung	Dimension
a	Kornradius	[m]
A	Fläche	[m ²]
A_i	Primary Species	[mg/l]
A_j	Secondary Species	[mg/l]
C	Konzentration der gelösten/wässrigen Phase	[mg/l]
C/C_0	normierte Konzentration	[-]
$\tilde{C}_{immobil}$	Konzentration der MCB-Festphase	[mg/kg]
\tilde{C}_{mobil}	Konzentration der wässrigen MCB-Phase	[mg/l]
c_0	COURANT-Zahl	[-]
\bar{D}_{disp}	Dispersionstensor	[m ² /d]
D_{ij}	Tensorkomponente der	
	hydrodynamischer Dispersion	[m ² /s]
D_m	molekulare Diffusion	[m ² /d]

$f(C)$	Adsorptionsisotherme	
f_{OC}	Massenanteil des organischen Kohlenstoffs im Boden	[-]
$gradC$	Konzentrationsgradient	[mg/l·m]
H	Henry-Koeffizient	[-]
H_{Riv}	Oberkante (Stage) des Flusses (River)	[m]
$h(x,y,z,t)$	Hydraulisches Potential	[m]
h_c	berechnetes Potential	[m]
h_g	gemessenes Potential	[m]
I_i	Elementarrate	[mg/l/d]
I_{ij}	Neubildungsrate	[m/d]
$\vec{j}(j_x, j_y, j_z)$	Vektor für die Massenflussdichte	[mg/(m ² ·d)]
\vec{K}	Durchlässigkeitstensor	[m/d]
K_A, K_D	Monod-spezifische-Parameter	[mol/l]
K_d	Verteilungskoeffizient	[l/kg]
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante	[-]
K_{H_2O}	Ionenaktivitätsprodukt des Wassers	[mol ² /l ²]
K_{OC}	Adsorptionskoeffizient	[l/kg]
K_S	Sättigungskonstante	[mol/l]
k, k_0	Geschwindigkeits-/Ratenkonstante	[1/d]
k_{ads}	Adsorptionsratenkonstante	[l/kg/s]
k_{des}	Desorptionsratenkonstante	[1/s]
k_f	Hydraulische Leitfähigkeit	[m/d]
\bar{k}_f	mittlere Wert der hydraulischen Leitfähigkeit	[m/d]
k_{Fr}	Freundlich – Sorptionskoeffizient	[l/kg]
\hat{L}	Operator des advektiven-dispersiven Transports	
$M_{immobil}$	Molare Masse der immobilen Spezies	[mg/mol]
M_w	Massenstrom	[mg/d]
m	Masse	[mg]
m_i	Molalität des Gases i	[mol/l]
m_{mol}	Molare Masse	[mg/mol]

N_{mobil}	Anzahl der mobilen Schadstoffmoleküle	[-]
$N_{immobil}$	Anzahl der immobilen Schadstoffmoleküle	[-]
\vec{n}	Vektor in Normalenrichtung	
$1/n$	Freundlich – Exponent	[-]
R	Gaskonstante	[J/mol/K]
R	Retardationsfaktor	[-]
R_{ads}	Adsorptionsrate	[mg/kg/d]
R_j	Reaktionsrate	[mg/l/d]
R_{Bot}	Höhe des Flussbettes/ Flusssohle	[m]
R_{des}	Desorptionsrate	[mg/kg/d]
r_c	Reaktionsterm	[mg/l/d]
P_e	PECLET-Zahl	[-]
p	Druck	[bar]
Q	Pumprate, Volumenstrom	[m ³ /d]
Q_{Riv}	Strömung zwischen Fluss (River) und Aquifer	[m ³ /d]
$\vec{q}(q_x, q_y, q_z)$	Vektor der Darcy-Flußdichte	[m/d]
$q_{R,i}$	Neubildungszuflussrate (Recharge)	[m ³ /d]
q_s	Quellen-/Senkenterm	[1/d]
S_0	Speicherkoeffizient	[1/m]
T	Temperatur	[K]
T	Transmissivität	[m ² /d]
t	Simulationszeit	[d]
$\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$	Vektor der mittlere Porenwassergeschwindigkeit	[m/d]
V	Volumen der Zelle	[l] od. [m ³]
V_P	Volumen des Porenraums	[m ³]
V_w	Molares Wasservolumen	[l/mol]
V_S	Molares Volumen der Feststoffphase	[m ³ /mol]
\vec{v}_a	Vektor der verzögerten Porenwassergeschwindigkeit	[m/d]

\tilde{v}_j	Stöchiometrischer Faktor	
$x_{i,j}$	Ortskoordinaten	[m]
Δh	Differenz zwischen gemessen und berechneten Potentialen (hydraulisches Potential)	[m]
Δt	Zeitschritt	[d]
Δx	Zellenlänge, Ortsdiskretisierung	[m]
%oc	Anteil an organischem Kohlenstoff in der Bodenprobe	[-]

1 Einleitung

1.1 Motivation der Arbeit

Eine besondere Herausforderung an die Multi-Spezies-Modellierung stellt die Modellanwendung auf reale geologische Strukturen und für relevante Zeitskalen dar. Aktuelle Beispiele für den mitteldeutschen Raum sind z.B. SAFIRA-Bitterfeld (SAnierungsForschung In Regional kontaminierten Aquiferen), RETZINA-Zeitz (REferenzTestfeld Zeitz zur Implementierung des „Natural-Attenuation“ Ansatzes) und das METLEN-Leuna Projekt (MEthyl-Tertiär-Butylether (MTBE) LEuNa als Referenzstandort zur Implementierung des Enhanced Natural Attenuation Ansatzes) als Teil des SAFIRA Forschungsverbundes. Erschwerend wirkt dabei, dass viele Anwendungen von Enhanced-NA-Technologien (= in situ Bioremediation), wie z.B. oxygen- and hydrogen releasing compounds (ORC's, HRC's), und Direkte Gasinjektion (DGI) starke Änderungen der hydraulischen und geochemischen Eigenschaften des Aquifers bewirken können. In den meisten interessierenden Fällen sind die initiierten Reaktionen nichtlinear und sehr komplex. Deswegen ist es notwendig mit Hilfe von Modellen ein Prozessverständnis zu entwickeln. Dazu zählt, für den jeweiligen Standort die relevanten abiotischen und biotischen Prozesse zu identifizieren sowie eine Massenbilanz innerhalb des Reaktionsraumes aufzustellen.

Prinzipiell kann die Konzentrationsabnahme von mikrobiell-abbaubaren Schadstoffen im Grundwasser durch Strömungsprozesse (Makrodispersion – Verdünnung) und reaktive Prozesse (heterogene und homogene Reaktionen) verursacht sein. Deshalb kann eine Massenbilanzierung nur mit gekoppelten Strömungs- und Transportmodellen durchgeführt werden, wobei die Reaktionen mit Multi-Spezies-Modellen beschrieben werden müssen:

“Der grosse Vorteil von Multi-Spezies-Modellen in Vergleich zu klassischen Single-Spezies-Modellen ist, dass man das gesamte Reaktionssystem in seiner Wechselwirkung und Dynamik beschreiben und damit die Unsicherheit der Modellergebnisse reduzieren kann (SCHÄFER, 2002).“

Die beiden großen Modellgruppen sind a) die geochemischen Komplex-Programme, wie z.B. PHREEQC (PARKHUST & APPELO, 1999) und MIN3P (MAYER, 2000), und b) die gekoppelten Strömungs- und Transportprogramme, wie MT3DMS (ZHENG & WANG, 1999) und RT3D (CLEMENT, 1997).

Zur Beschreibung von realen Problemen müssen Strömungsmodelle in der Lage sein die Heterogenität des Untergrundes zu berücksichtigen bzw. widerzuspiegeln (heterogene k_f -Felder verursachen die Makrodispersion). Das darauf aufbauende reaktive Transportmodell muss in der Lage sein, sowohl die zeitlich und räumliche Verteilung der interessierenden

chemischen Spezies als auch das geochemische Milieu zu beschreiben. Diese letzten beiden Anforderungen werden durch geochemische Komplex-Programme wie MIN3P oder PHREEQC erfüllt, d.h. es werden vollständige Reaktionssysteme in ihrer zeitlichen und räumlichen Entwicklung beschrieben, insbesondere das geochemische Milieu (pH-Wert, Redox-Potential, Alkanität). Das Dilemma ist jedoch, dass solche geochemischen Programme vorrangig aus Rechenzeitgründen nur für 1D- und 2D- Simulationen unter vorwiegend homogenen Bedingungen konzipiert sind (STEFFEL & MacQUARRIE, 1996; CIRPKA, 1997). Das verwendete RT3D-Programm (Reactive Transport in 3D) besitzt den Vorteil, durch die Kopplung mit dem Grundwasser-Modellierungs-System GMS (Groundwater Modeling System) den oben genannten Anforderungen an die Strömungs- und Transportmodellierung gerecht zu werden. Bezogen auf die Transportmodellierung ist damit gemeint, dass neben vordefinierten Reaktionsmodulen, in welchen die gängigen Abbaureaktionen implementiert sind, es mit RT3D möglich ist, standortspezifische Reaktionen zu programmieren. Damit ist RT3D in der Lage den reaktiven Transport vollständiger Reaktionssysteme zu beschreiben, d.h. sowohl den reaktiven Transport der Reaktanten als auch den reaktiven Transport der Reaktionsprodukte. Diese Weiterentwicklung von RT3D ist neu und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt. Die meisten Modelle in der Literatur – wie z.B. FEFLOW und MT3DMS – können nur unvollständige Reaktionssysteme beschreiben, d.h. es wird nur der reaktive Transport der Reaktanten betrachtet, z.B. beim mikrobiellen Abbau nur die Reaktion zwischen Elektronendonator und Elektronenakzeptor.

Zum besseren Verständnis werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Programm-Namen und ihre Bedeutung in Tabelle 1.1 aufgeführt.

Tabelle 1.1: Programm-Namen.

FEFLOW	<u>F</u> inite <u>E</u> lement Subsurface <u>F</u> LOW System (Waterloo Hydrogeologic, 2002)
GMS	<u>G</u> roundwater <u>M</u> odeling <u>S</u> ystem (Brigham Young University, 2002)
MIN3P	Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media (MAYER, 1999)
MODFLOW	<u>M</u> ODular three-dimensional finite-difference ground-water <u>F</u> LOW model (USGS Ground-Water Software, 2000)
MT3D	<u>M</u> odular- <u>T</u> ransport <u>3D</u> (CLEMENT, 1997)

PHAST	A Program for Simulating Ground-Water Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions	(PARKHUST et al., 2004)
PHREEQC	A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective Transport, and Inverse Geochemical Calculations	(PARKHUST & APPELO, 1999)
RT3D	Reactive-Transport 3D	(CLEMENT, 1997)

Die Beschreibung von reaktiven Prozessen in heterogenen Aquiferen ist immer mit einem bedeutenden Maß an Unsicherheit verbunden. Die internationale Forschung akzeptiert heute nur Prognosemodelle, die in der Lage sind diese Unsicherheit quantitativ zu erfassen. Prognose-Modelle zur Simulation von in-situ Sanierungsverfahren – insbesondere passive Verfahren und Verfahren, die eine Massenbilanzierung ausweisen – müssen in der Lage sein diese Unsicherheit zu quantifizieren. Bei der Anwendung von Transport-Modellen auf die Feld-Skala lassen sich die folgenden Quellen für Unsicherheiten angeben:

Unsicherheit in der Beschreibung der räumlich-variierenden Parameterfelder

Im Bereich der Hydraulik sind die maßgeblichen Prozesse bekannt und können mathematisch beschrieben werden. Unsicherheiten bestehen lediglich in der Erfassung der räumlichen Verteilung maßgeblicher Parameter wie der hydraulischen Leitfähigkeit. Kriging – als weit verbreitete Methode zur Datenregionalisierung – schätzt nur anhand von bekannten Messdaten den Verlauf des Mittelwertes bei minimaler Abweichung zum wahren Wert, d.h. es wird nur das Verhalten des „mittleren“ Aquifers beschrieben. Zur Beschreibung des reaktiven Transports sind Kriging-Felder nicht geeignet, da diese durch kleinskalige Fluktuationen, die so genannten Preferential-Flow-Bahnen, bestimmt sind (FEEHLEY et al., 2000; ZHENG & BENNET, 2002).

Unsicherheit in den konzeptionellen Modellen

Im Bereich der reaktiven Prozesse ergeben sich bereits Unsicherheiten in den zugrunde liegenden Modellkonzepten und verwendeten Datensätzen. Zum Teil ist nicht geklärt, ob die im Labor validierten Prozessmodelle und identifizierten Parameter unter Feldbedingungen gültig sind. Es hat sich gezeigt, dass eine Vielzahl von konzeptionellen Modellen auf der Feldskala versagt, obwohl diese auf der Laborskala getestet worden sind. Deswegen liegt ein

aktueller Förderschwerpunkt der EPA (US-Environmental Protection Agency) auf der Entwicklung belastbarer, d.h. auf die Feldskala übertragbarer konzeptioneller Modelle:

“Existing conceptual and predictive models have often proven ineffective for understanding and predicting contaminant movement, especially at sites that have thick vadose (unsaturated) zones or complex subsurface characteristics. Accurate conceptualizations are essential for understanding the long-term fate of contaminants in the subsurface and the selection and application of appropriate corrective actions. Basic research explicitly focused on fundamental approaches and assumptions underlying conceptual model development could produce a toolbox of methodologies that are applicable to contaminated sites both inside and outside the DOE complex. This research should focus on the following topics:

- New approaches for incorporating geological, hydrological, chemical, and biological subsurface heterogeneity into conceptual model formulations at scales that dominate flow and transport behaviour.
- Development of coupled-process models through experimental studies at variable scales and complexities that account for the interacting physical, chemical, and biological processes that govern contaminant fate and transport behaviour.
- Methods to integrate process knowledge from small-scale tests and observations into model formulations, including methods for incorporating qualitative geological information from surface and near-surface observations into conceptual model formulations. “

Parameterunsicherheit

Sowohl Strömungs- als auch die Transportmodelle hängen von einer Vielzahl von Parametern ab. Diese Parameter sind experimentell bestimmt und folglich Fehler behaftet oder Schätzwerte, die aus der Literatur entnommen werden.

Unsicherheit in den numerischen Algorithmen

Feldanwendungen von reaktiven Transport-Modellen sind bezüglich der Zeit- und Ortsdiskretisierung eingeschränkt, um interessierende Modellgebiete und Zeitskalen mit der zur Verfügung stehenden Rechentechnik simulieren zu können. Aus Rechenzeitgründen werden daher bei Programmen, wie z.B. RT3D und PHAST (Erklärung der Programm-Namen siehe Tabelle 1.1) nichtiterative und iterative 2-Step-Methoden (operator-splitting) trotz ihres inhärenten Massenfehlers bevorzugt gegenüber der massenkonservativen 1-Step-Methoden (global implizit), wie bei MIN3P, verwendet.

1.2 Ziel der Arbeit

Die Arbeit hat zum Ziel für einen gut erkundeten Sanierungsstandort (SAFIRA-Bitterfeld) eine Multi-Spezies-Modellierung für den Leitschadstoff im quartären Grundwasserleiter Monochlorbenzen (MCB) durchzuführen. Dabei wird das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Modellkonzept auf sanierungsrelevante Szenarien angewandt:

- i) zur Beschreibung einer in-situ-Sanierungsmaßnahme: Reaktive Sauerstoffgaswand
- ii) zur Beschreibung von intrinsischen natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen (Englisch: Natural Attenuation (NA)).

Als natürlicher Abbauprozess wird der aerobe MCB-Abbau betrachtet und als Rückhalteprozess die MCB-Adsorption an der Braunkohle. Insbesondere wird in der Arbeit erstmals versucht die Frage zu beantworten, ob die Kohle als Schadstoffsene oder -quelle wirkt. Dabei werden alle verfügbaren experimentellen Labordaten und Felddaten in dem reaktiven Transportmodell berücksichtigt.

Um die relevanten Prozesse auf der Feld-Skala auf das Modell übertragen bzw. studieren zu können, bietet die kommerzielle Software GMS-MODFLOW-RT3D umfangreiche Möglichkeiten. Dazu gehören neben den Werkzeugen für die allgemeine Datenbearbeitung auch die 2D- und 3D- Daten-Interpolation, die Erzeugung gitter-unabhängiger geologischer Strukturen sowie das Setzen von lokalen Fenstern für eine Transport-Modellierung, um nur einige zu nennen.

Für den quartären Leitschadstoff Monochlorbenzen wurden am Standort Bitterfeld konzeptionelle Prozessmodelle entwickelt und in entsprechende Reaktionsmodule mit der Programmiersprache FORTRAN transformiert. Diese wurden dann über eine Dynamik-Link-Library in RT3D verwendet. Als Testbeispiel wurde ein vollständiges Reaktionsgleichungssystem für den aeroben Abbau von MCB betrachtet.

Es zeigt sich, dass der spezies-basierte Algorithmus, den RT3D auch in den vorprogrammierten Reaktionsmodulen verwendet, bei der Berechnung von vollständigen Reaktionssystemen versagt, z.B. beträgt der Fehler der Protonenkonzentration bis zu 2 Größenordnungen. Ein Ziel der Arbeit bestand darin einen neuen Algorithmus zur Beschreibung vollständiger Reaktionssysteme zu entwickeln.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es, während des gesamten Modellierungsprozesses – vom geologischen Strukturmodell bis zum lokalen Transport-Modell – folgende vergleichende Untersuchungen durchzuführen:

- Eulersche Methoden versus Euler-Lagrange-Methoden
- 2-step-Programme (RT3D) versus 1-step-Programme (MIN3P)
- Deterministische versus stochastische Modellierung

sowie Unsicherheiten während des gesamten Modellierungsprozess ehrlich zu diskutieren und in einzelnen Fällen auch im Rahmen einer Monte-Carlo-Simulation zu quantifizieren.

1.3 Standortbeschreibung¹

1.3.1 Einleitung

Die historischen Wurzeln des Chemiestandortes Bitterfeld reichen bis auf das Jahr 1893 zurück. Ausschlaggebend für die damalige Standortwahl waren die Braunkohlelagerstätten bzw. der Beginn des industriellen Braunkohletagebaus im Bitterfelder Revier. Durch die kostengünstige Bereitstellung von Kohle und somit Energie siedelten sich in der Nachbarschaft zur Chemieanlage Anlagen zur Herstellung von Plasten, Arzneimitteln, Farbstoffen, Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Lösungs-, Desinfektions- und Bleichmitteln an.

Mit Beginn des industriellen Braunkohleabbaus im Bitterfelder Revier (Grube Auguste 1839) mussten auf Grund des relativ geringen Grundwasserflurabstandes sehr bald Wasserhaltungsmaßnahmen eingeleitet werden. Da sich der Abbaubetrieb der Braunkohle im Tagebaubetrieb als die wirtschaftlichste Variante abzeichnete, wurden großflächige Absenkmaßnahmen notwendig, die im Einflussbereich der Tagebaue und Gruben (im Zeitraum von 1839 bis 1996 waren insgesamt 62 Tagebaue und Gruben in Betrieb) und deren Folgenutzungen als Altablagerungen und Deponien eine nachhaltige Veränderung der hydraulischen Verhältnisse bis in die heutige Zeit bewirken. In diesem Zusammenhang ist der von 1908-1962 betriebene Tagebau „Leopold“ im Osten und Südosten des SAFIRA-Standortes von besonderem Interesse. Die Wasserhaltungsmaßnahmen für diesen und die umliegenden Tagebaue erforderten für den Braunkohlenabbau ein Absenkniveau bis unter ca. 50 mNN, dies erforderte eine zusätzliche Entspannung des Liegendgrundwasserleiters (GWL 500 – Bitterfelder Glimmersande). Das entspricht einem Wasserspiegel, der sich ca. 25 m unter dem derzeitigen Ruhewasserspiegel für diesen Raum befindet. Grundwassergleichenpläne aus der Vergangenheit belegen diese Situation. Das damit verbundene Grundwassergefälle im GWL 110 war mit 2-3 % nahezu um den Faktor 100 größer als heute. Dementsprechend hoch waren auch die

¹ Quellen: UFZ-Bericht 27/1997, 13/2004, WEIß et. al. (2001), DERMIETZEL (2000), BÖHME, FALKE (1999)

Grundwasserabstandsgeschwindigkeiten mit 6-10 m/d. Mit der weiter fortschreitenden Bergbautätigkeit wurde die Grundwasserfließrichtung und Grundwasserfließgeschwindigkeit mehrfach verändert, wobei sich die Grundwasserfließrichtung im Sektor West-Ost bis Nordwest-Südost bewegte.

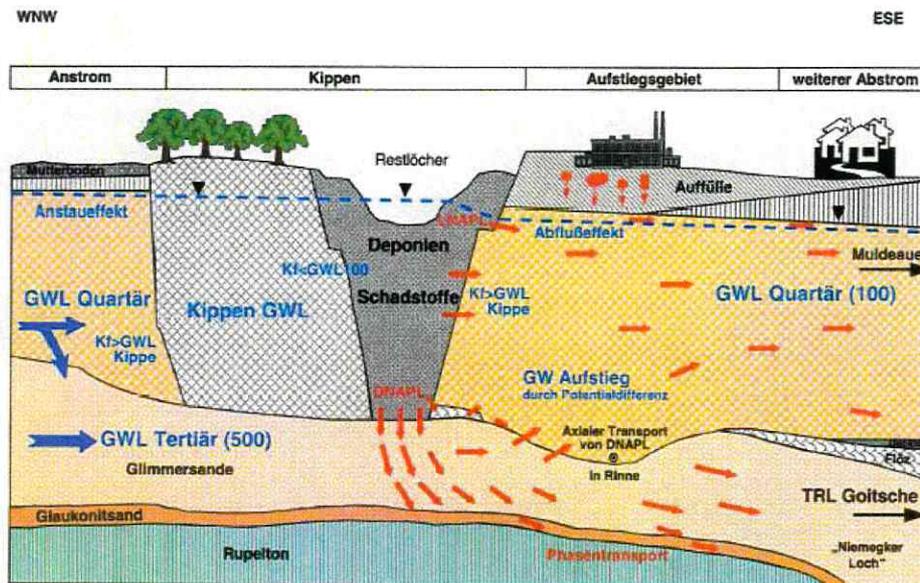


Abb. 1.1: Hydraulische Prinzipskizze (Quelle: UFZ-Bericht 13/2004)

Diese über einhundert Jahre andauernden Aktivitäten des Braunkohlenbergbaus und der chemischen Industrie haben die Umweltkompartimente Boden und Grundwasser im Raum Bitterfeld-Wolfen nachhaltig geschädigt und dadurch das natürliche ökologische Gleichgewicht der Region tief greifend verändert. Während relevante Bodenbelastungen sich im Wesentlichen auf industrielle Standorte (Betriebsflächen) und Deponien beschränken, ist durch die lang andauernden Schadstoffeinträge das Grundwasser in einem regionalen Ausmaß, d. h. auf einer Fläche von ca. 25 km² bei einem geschätzten Volumen von 200 Mio. m³ z. T. hochgradig kontaminiert und muss als eigenständiger Schadensherd betrachtet werden (PETER et al., 1995). In der Grundwasserbelastung im Raum Bitterfeld-Wolfen spiegelt sich die vielfältige Produktions- und Kontaminationsgeschichte wider. Die stoffliche Situation ist durch die flächenhafte Verbreitung von halogenierten Kohlenwasserstoffen gekennzeichnet, wobei neben chlorierten Aliphaten insbesondere chlorierte Aromate dominieren.

Mit Auslaufen des Tagebaus „Leopold“ bzw. „Holzweißig Ost“ 1962 und den damit verbundenen wegfallenden Wasserhaltungsmaßnahmen wurde zur Trockenhaltung der Tiefbunkeranlage im Kraftwerk Süd (Südteil der Chemie AG) eine Wasserhaltung notwendig, die bis ca. 1994 im Zusammenhang mit den Wasserhaltungsmaßnahmen für den Tagebau Goitsche den Grundwasser- und Schadstoffstrom im Anstrom an den SAFIRA-Standort steuerte. Bis zur hochwasserbedingten Flutung des Restlochkomplexes Goitsche im August 2002 war der dort aufrechterhaltene Gradient das hydraulisch bestimmende Element. Seit 1990 sind in einer Vielzahl von Studien die hydraulischen und hydrochemischen Gegebenheiten beschrieben und bewertet worden (u. a. PETER et al. 1995, SCHULTERFLOTH & WALKOW 1996, GROSSMANN & LÜHR 1994), so dass der Kenntnisstand im betrachteten Raum außergewöhnlich hoch ist.

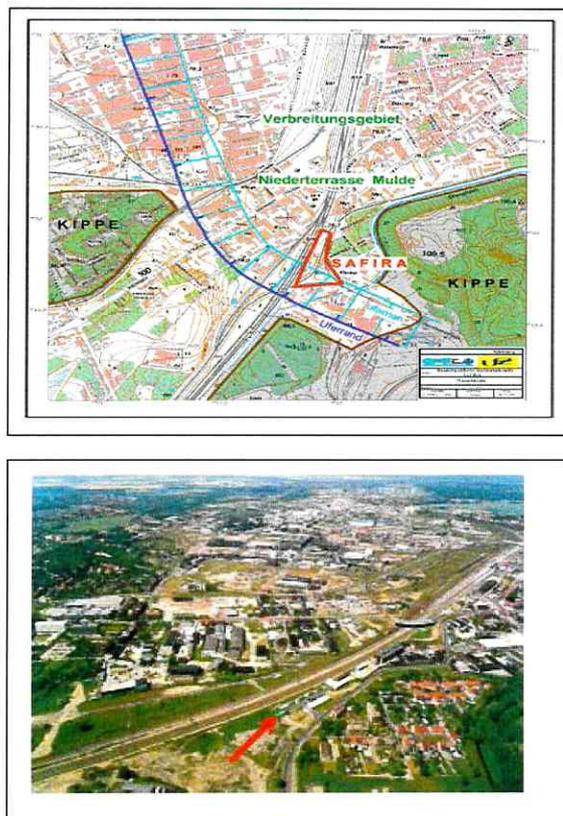


Abb.1.2: Lage des SAFIRA-Mikrostandortes, Schrägluftbild der Pilotanlage (roter Pfeil), Quelle: UFZ-Bericht 13/2004

Im Jahr 1901 entstand im Südteil der heutigen Chemie AG eine Anlage zur Herstellung von Chlorbenzen (Lösungsmittel, Ausgangspunkt für die Farbenherstellung). Diese Anlage wird nach Auffassung der GFE Consult GmbH als wesentliche Schadstoffquelle für die Chlorbenzenbelastung am SAFIRA-Standort (Mikrostandort) gesehen.

1.3.2 Geologisch-hydrogeologischer Überblick

Die folgende Abbildung gibt zunächst einen Überblick über die stratigrafische Schichtenfolge im Raum Bitterfeld nach RUSKE (2001).

Quartär	Holozän	Auffülle, allgemein Kippen, Braunkohlentagebau Industriedeponiegut Torfartige Bildungen Auelhm/-ton			
	Weichsel	Sandloss Geschiebedecksand Niederterrasse	Oberer Teil	Strengbachschotter Muldeterrasse Perglazialhorizont (= Stauer) Niederterrassen der Mulde Terrassensande der Fahne	Uferrand Fluviatile Rinnen
	Fem	Torfe, Tone und Mudden			
	Saale	Glazifluviatile Sande und Kiese (Nachschüttungsande) Grundmoräne Glazifluviatile Sande und Kiese (Vorschüttungsande) Hauptterrasse der Mulde/Elster			
	Holstein				
	Elster	Glazilimnische Schluffe, Tone und Sande Grundmoräne	Rinnen		
Tertiär	Miozän	Bitterfelder Deckton Bitterfelder Floze Glimmersand oberer Teil „Breitenfelder Horizont“ unterer Teil			
	Oligozän	Glimkonitsand Glaukonitschluff Rupelton			

Abb. 1.3: Geologisches Normalprofil im Raum Bitterfeld (bis zum Ruppelton) (UFZ-Bericht 13/2004)
blau – Grundwasserleiter, schwarz – Grundwasseringeleiter

Die geologische und hydrologische Situation im Raum Bitterfeld und am Modellstandort stellt sich nach WEIß et al. (2001) und BÖHME, FALKE (1999) wie folgt dar:

Der Standort SAFIRA liegt nahe dem Rand des letztwarmzeitlichen Muldetales im Süden von Bitterfeld. Oberflächennah wird das Gebiet von weichselzeitlichem Schottern der Mulde angefüllt, die eingebettet sind in miozäne Braunkohlen und den Bitterfelder Glimmersand. Zirka 200 bis 300 m südlich des Standortes verlief der Talrand. Westlich von ihm standen Braunkohlen und der so genannte Bitterfelder Deckton an, die vor mehr als 50 Jahren abgebaut und danach mit Abraummassen verkippt wurden. Östlich und südlich des Standortes schließen sich Kippen an, die darauf hinweisen, dass das unter den Flusskiesen lagernde Braunkohlenflöz abgebaut wurde und der Raum heute durch verkippten Abraum

eingenommen wird (Abb. 1.2) (RUSKE et al. 1998a, b). Circa 500 m nordwestlich vom SAFIRA-Standort beginnt die Fläche der ehemaligen Chemiebetriebe von Bitterfeld, die bereits erwähnte Quelle für die am Forschungsstandort vorhandenen Schadstoffe.

Im Untersuchungsgebiet sind drei Grundwasserleiter ausgebildet, die durch gering durchlässige Schichten getrennt werden. Dabei handelt es sich um den grobkörnigen, quartären Grundwasserleiter und den tertiären Grundwasserleiter. Das Grundwasser ist innerhalb der quartären Ablagerungen als auch im Glimmersand gespannt.

Gliederung	Charakteristische lithologische Merkmale	besondere Merkmale	Wasserführung
obere Terrassenschotter (lokaler Schwemmfächer) 3–4 m mächtig	schräg und diagonal geschichtete kiesige Fein- und Mittelsande (einzelne Kalkgerölle)	teilweise durch Auffüllungen ersetzt	wasserfrei
oberer Schluffhorizont 0,5–0,7 m	grüngrüner bis ockerbrauner fein- bis mittel-sandiger Schluff, kalkhaltig	unregelmäßige Feinsandlinsen und -lagen, ungleichmäßiger Kalkgehalt	Grundwassergeringleiter $k_f 4 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$
mittlere Terrassenschotter (Lokalfazies) 2–3 m	enge Schräg- und Diagonalschichtung von grauen, z. T. kiesigen Fein- und Mittelsanden (einzelne Kalkgerölle), mitteldicht bis dicht gelagert	teilweise sehr enge Wechsellagerung, vereinzelt dunkelgraue Beläge, stark wechselnde Kiesanteile	gespannter Grundwasserleiter $k_f 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
unterer Schluffhorizont 0,2–2 m	grüngrauer bis dunkelgrauer, tonig-sandiger Schluff, oben kalkig, an Unterkante kalkfrei	an Oberkante grüngrau und feinsandig, zum Liegenden tonig, dkl. grau, laminare Schichtung und Würgebodenstrukturen, z. T. stark mit Kiesen vermischt	Grundwassergeringleiter $k_f 4 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$
untere Terrassenschotter Mulde-Schotter 12–14 m	zyklische Wechsellagerungen von kiesigen Sanden und stark sandigen Kiesen im dm- bis m-Bereich, teilweise steinig, i. d. R. enggestuft, mitteldicht bis dicht gelagert, Lagerungsdichte nimmt tendenziell zum Liegenden hin ab	im oberen Bereich unregelmäßig eingelagerte 0,3 bis 0,8 m mächtige Mittel- und Grobkieslagen mit Steinen, im unteren Bereich kohlige Partikel und Kohlegerölle, deren Anteil nach unten stetig zunimmt (Dunkelfärbung); vereinzelt graue Tongerölle und Schwefelkiese	gespannter Grundwasserleiter $k_f 2 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$
Bitterfelder Braunkohlenflöz 5–9 m	feste, stückige Braunkohle, z. T. mulmig	in oberen Lagen gut ausgebildete Klüfte	Grundwassergeringleiter $k_f 5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$
Bitterfelder Glimmersande 20–24 m	zumeist homogene Abfolge schluffiger und z. T. mittel-sandiger, serizit-führender Feinsande, vereinzelt Bernstein	im oberen Teil ist eine Folge von geringmächtigen kohligen Schluffen und grobkörnigen Sanden mit guter Durchlässigkeit eingelagert	gespannter Grundwasserleiter $k_f 0,5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$

Abb. 1.4: Schichtenfolge am SAFIRA-Modellstandort (Mikrostandort) Bitterfeld (WEIß et al. 2001)

Die Schichtenfolge, welche am Standort angetroffen wird, ist durch einen vom Grundwasser durchströmten Bereich mit einer Mächtigkeit von ca. 16 bis 17 m gekennzeichnet (Abb. 1.3). Dieser quartäre Grundwasserleiter (Grundwasserleiter 110) stellt am Mikrostandort SAFIRA-Bitterfeld sowie darüber hinaus in den umliegenden Bereichen der Muldeniederung einen lithostratigraphischen Schichtkomplex dar, der vom Weichselglazial bis in Holozän periodisch aufgeschottert worden ist.

Der Schotterkörper zeigt im Bereich des SAFIRA-Standortes eine flache, Nordwest bis Südost gerichtete rinnenförmige Einmündung. Charakteristisch für die Ausbildung solcher fluviatilen Schotterkörper ist eine sehr wechselhafte interne Schräg- und Diagonalschichtung mit erheblichen Korngrößenabstufungen, periodischen Veränderungen im Geröllbestand

sowie unregelmäßigen Einlagerungen von Schluffbändern. Hinsichtlich der Lagerung ist hervorzuheben, dass die Niederterrassenkiessande zwischen + 70 mNN und + 72 mNN durch einen nahezu flächenhaften Schluffhorizont mit wechselnden Mächtigkeiten (wenige Dezimeter bis 1 m) von den jüngeren, grundwasserführenden Terrassenkiesen abgegrenzt sind. Dieser in dem Flussschottern durchgehend verbreitete Schluffhorizont ist bei der Bewertung der hydraulischen Verhältnisse von Bedeutung, da er am Mikrostandort und darüber hinaus als Zwischenstauer innerhalb des Quartärprofils wirkt.

Unter der quartären Schichtenfolge schließt sich das Bitterfelder Flöz an. Das Bitterfelder Flöz weist am SAFIRA-Standort Mächtigkeiten von durchschnittlich 6 m auf und fungiert als Grundwasserhemmer, der den quartären Grundwasserleiter vom tertiären Grundwasserleiter flächenhaft trennt. Die rinnenförmige Vertiefung der Braunkohle in der Nähe des SAFIRA-Standortes sowie deren Anstieg in Richtung des östlich gelegenen ehemaligen Tagebaus wirkt als Barriere und/oder Schadstoffsene und führt zu einer erhöhten Verweildauer und Adsorption der Aliphaten und chlorierten Aromaten am Standort (Abb.1.5).

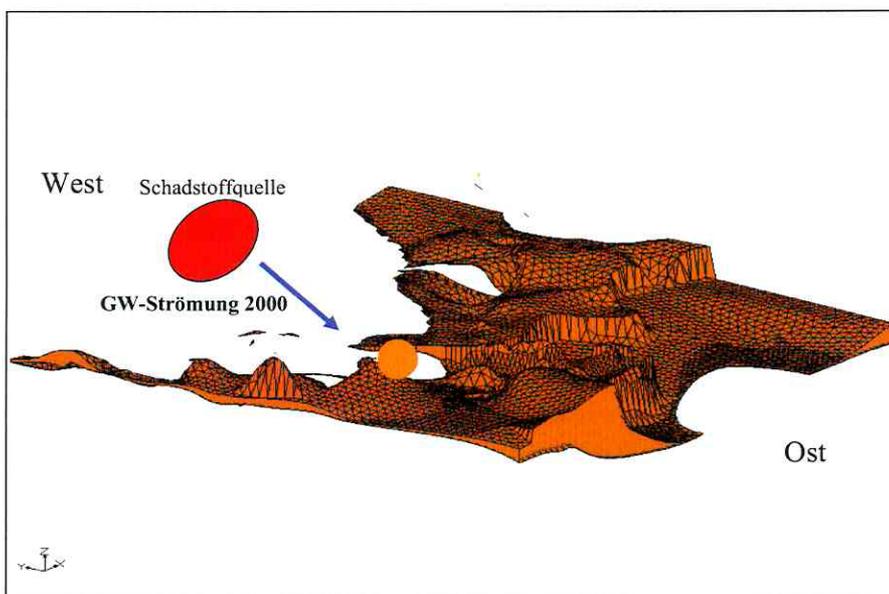


Abb.1.5: Verteilung der Braunkohle im Raum Bitterfeld mit vermuteter Schadstoffquelle (rote Fläche) und Standortkennzeichnung (orange Fläche)

An zahlreichen Stellen westlich der Stadt Bitterfeld fehlt der Bitterfelder Flözhorizont, so dass beide Grundwasserleitersysteme direkt übereinander lagern und miteinander kommunizieren. Die wichtigste grundwasserleitende Schicht des Tertiärs sind die Bitterfelder Glimmersande. Sie sind in einer Tiefe von 20-40 m relativ homogen gelagert und können

Bei den in der Abbildung 1.6 dargestellten Bohrungen handelt es sich um Multilevelbrunnen, also um vollständig verfilterte Pegel. Der quartäre Grundwasserleiter erstreckt sich dabei zwischen ca. +60 mNN und +70 mNN, dies ist gleichbedeutend mit ca. 10–20 m unter Geländeoberkante. Da die abgebildeten Bohrprofile unterschiedliche vertikale Skalierungen aufweisen, wurde die Quartärbasis mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. Entsprechend der hydraulischen Prinzipskizze (Abb. 1.1) kommt es auf komplexen Fliesswegen zum Absinken der DNAPLs (Dense Non Aquous Phase Liquid) innerhalb des Grundwasserleiters. Das zum DNAPL gehörende Monochlorbenzen akkumuliert sich an der Quartärbasis (Abb.1.6). Also an jener Stelle, an der sich die hydraulische Leitfähigkeit sprunghaft ändert. Ein ähnliches Bild einer starken Schichtung der organischen Schadstoffe zeigen die teufenorientierten Probenahmen der Pegel SafBit 10/97 bis 14/97 (jeweils nur 1 m Filterstrecke in unterschiedlichen Teufen), die sich ebenfalls am Mikrostandort befinden. Die Probe aus 7–8 m Teufe (SafBit 10/97) enthielt nur sehr geringe Mengen an organischen Schadstoffen. Im Gegensatz dazu wurden in den Proben aus den Teufen zwischen 14 und 20 m vor allem hohe Chlorbenzengehalte (8–51 mg/l), aber auch beträchtliche Konzentrationen der Dichlorbenzene (bis 1 mg/l) analysiert. Da die höchsten organischen Belastungen, insbesondere des Leitschadstoffes Monochlorbenzen, an der Quartärbasis auftraten wurden 20 Grundwassermessstellen in diesen Horizont ausgebaut, wobei die überwiegende Zahl am Mikrostandort errichtet wurde. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Grundwässer von 5–9,5 m Tiefe nahezu kontaminationsfrei sind, von 9–14 m dominieren etwa 2 mg/l MCB und zwischen 14 m und 22 m steigen die MCB-Konzentrationen bis auf 51 mg/l an. Beachtenswert ist auch die Probe aus dem Pegel SafBit 13/97, dessen Filterstrecke mit Teufen zwischen 23 m und 24 m in der Kohleschicht positioniert ist. In dieser Probe wurden auffällig hohe Gehalte der aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe gefunden. Feststoffproben aus Bohrkernen der SafBit 1/96 bis SafBit 6/97 und SafBit 13/97 zeigten ähnliche Ergebnisse. Die aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffe und Benzen treten vor allem in den Schichtungen von 19.5 m bis 24.5 m auf, während Chlorbenzen und die Dichlorbenzene in höheren Konzentrationen in den Schichten zwischen 12 m und 22.6 m zu finden sind. Eine deutliche Kontamination des Grundwassers von 1 mg/l Monochlorbenzen ist bis zum tiefsten Probenahmehorizont bei 48.5 m unter Gelände (unmittelbar über dem grundwasserstauenden Glaukonitschluff) nachweisbar. Historisch gesehen hat sich die Grundwasserrichtung und damit der Schadstoff- bzw. Chlorbenzentransport wie folgt entwickelt:

Während des Betriebs des südöstlich vom SAFIRA-Standort gelegenen Tagebaus Holzweißig wurde Chlorbenzen von der vermuteten Schadstoffquelle, die sich nordwestlich des Standortes befindet, in die südöstliche Richtung entlang der hochpermeablen Rinnenstruktur transportiert. Mit dem Auslaufen des Tagebaus „Leopold“ bzw. „Holzweißig Ost“ im Jahr 1962 und den damit verbundenen wegfallenden Wasserhaltungsmaßnahmen wurde zur Trockenhaltung der Tiefbunkeranlage im Kraftwerk Süd (Südteil der Chemie AG) eine Wasserhaltung notwendig, die bis ca. 1994 im Zusammenhang mit den weiter westlich gelegenen Wasserhaltungsmaßnahmen für den Tagebau Goitsche den Grundwasser- und Schadstoffstrom steuerte. Der hydraulische Gradient erhielt somit eine südliche Komponente (Trockenhaltung der Tiefbunkeranlage) und eine westliche Komponente (Tagebaurestloch Goitsche). Für den SAFIRA-Standort ergab sich daher bis 1994 eine südöstliche Strömungsrichtung. Dies erklärt die Verteilung der MCB-Konzentration aus dem durchgeführten Grundwassermonitoring der Jahre 1998-2004.

Die Konzentration von Monochlorbenzen im weiteren Umfeld der vermuteten Schadstoffquelle (Anlage zur Herstellung von Chlorbenzen) umfasst ein Spektrum von 20-50 *mg/l*. An den im Anstrom des Mikrostandortes gelegenen Pegeln wurden folgende MCB-Konzentrationen gemessen (Pegel sind in Richtung des Mikrostandortes aufgelistet): SafBit 20/97, SafBit 38/98, BVV 3041: 40 *mg/l*, SafBit 19/91: 30 *mg/l*, Mikrostandort: SafBit 7/97: 29 *mg/l*, SafBit 14/97: 27 *mg/l*. Hierbei hervorzuheben, dass seit Beginn der Grundwasseranalysen keine signifikanten Veränderungen der hydrochemischen Parameter und der Schadstoffkonzentrationen festzustellen sind (Weiß et al. 2001), obwohl die Anlage zur Herstellung von Chlorbenzen ihre Produktion seit 1990 eingestellt hat. Speziell die Pegel SafBit 14/97, SafBit 19/97 und SafBit 20/97 zeigten beim alljährlichen Probenahmezyklus die höchsten gemessenen MCB-Konzentration und können als „hot spots“ angesehen werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Ursachen für die weiterhin stetig hohe Kontamination des quartären Grundwassers diskutiert. Die Rolle der Kohle als mögliche Schadstoffquelle bzw. Schadstoffsenke darf bei dieser Diskussion nicht außer Acht gelassen werden.

2. Konzeptionelle Prozess-Modelle

Dieses Kapitel erklärt die grundlegenden konzeptionellen Modelle zur Beschreibung von physiko-chemischen und biologischen Prozessen – wie Konvektion, Adsorption, Retardation und biologischer Abbau – im Grundwasserleiter. Diese Modelle sind im Allgemeinen in der Literatur akzeptiert und sind das Ergebnis eines oftmals kontroversen Meinungsbildungsprozesses. Dabei hat die Beantwortung folgender Fragen eine wichtige Rolle gespielt:

- Auf welcher Längenskala – Porenskala oder Feldskala – müssen chemische Reaktionen beschrieben werden?
- Welche Rolle spielt dabei die Durchmischung der Reaktanden in Folge von Makrodispersion?
- Ist eine Übertragung von im Labor bestimmten mikrobiologischen Abbauparametern auf die Feldskala möglich?

Grundlegende Arbeiten zu diesem Thema findet man in: LUCKNER & SCHESTAKOW, „Migration Processes in the Soil and Groundwater Zone“ (1991); KINZELBACH, „Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser“ (1992), LICHTNER & STEFFEL, „Reactive Transport in Porous Media“ (1996); DAGAN; „Subsurface Flow and Transport: A Stochastic Approach“ (1997); DYKAAR & KITANIDIS; „Macrotransport of a biologically reacting solute through porous media“ (1997); CIRPKA, „Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser“ (1997); CLEMENT et al., „Modeling Multispecies Reactive Transport in Groundwater“ (1998); PROMMER, „Modelling Reactive Multicomponent Transport in Contaminated Aquifers“ (1999); CHAPELLE, „Groundwater Microbiology and Geochemistry“ (2001); ZHENG & BENNET, „Applied Contaminant Transport Modelling“ (2002).

Eine klare und anschauliche Definition der einzelnen Prozesse wird durch CIRPKA (1997) gegeben. Die vorliegende Arbeit übernimmt im Wesentlichen diese Prozessdefinitionen. Mathematische Definitionen orientieren sich an LUCKNER & SCHESTAKOW (1991); z.B. werden anstelle der Begriffe – Abstandsgeschwindigkeit und Filtergeschwindigkeit – die physikalischen Begriffe – mittlere Porenwassergeschwindigkeit und Flussdichte – verwendet.

2.1 Physiko – chemische Prozesse im Aquifer

2.1.1 Konvektion

Die Konvektion beschreibt den Transport eines gelösten Stoffes entlang der Strombahnen, d.h. Durchmischungseffekte werden vernachlässigt. Die einzelnen Teilchen werden mit der mittleren Porenwassergeschwindigkeit transportiert. Zur Berechnung wird das Darcy-Gesetz verwendet:

$$\vec{q} = k_f \cdot \text{grad } h, \quad (2.1)$$

$$\vec{u} = \frac{\vec{q}}{\varphi_{\text{eff}}} \quad (2.2)$$

$\vec{q}(q_x, q_y, q_z)$	Vektor der Darcy-Flussdichte	[m/d]
$h(x, y, z, t)$	hydraulisches Potential, Piezometerhöhe	[m]
k_f	hydraulische Leitfähigkeit	[m/d]
$\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$	Vektor der mittlere Porenwassergeschwindigkeit	[m/d]
φ_{eff}	effektive Porosität	[-].

Damit ergibt sich für den konvektiven Transport der Vektor für die Massenflussdichte

$$\vec{j}_{\text{con}}(j_x, j_y, j_z):$$

$$\vec{j}_{\text{con}} = \vec{u} \cdot \varphi_{\text{eff}} \cdot C \quad (2.3)$$

C	Konzentration	[mg/l].
-----	---------------	---------

2.1.2 Betrachtungen zur Dispersion auf der Porenskala bzw. Makroskala

Porenskala

Natürliche Grundwasserleiter zeichnen sich durch eine hohe räumliche Variabilität sowohl ihrer hydraulischen als auch chemischen Eigenschaften aus. Dies ist auf die petrographische Ungleichförmigkeit der Gesteine hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung und ihrer mineralischen Zusammensetzung zurückzuführen (KOLTERMANN, GORELICK, 1996).

Die Strömung in den einzelnen Poren kann bei grundwassertypischen Fließgeschwindigkeiten mit dem NAVIER-STOKES-Gesetz beschrieben werden. Allerdings weisen die einzelnen Poren sehr unregelmäßige Querschnitte auf und sind ungleichmäßig miteinander verknüpft, so dass eine korrekte Beschreibung der Strömung auf der Porenskala kaum möglich ist. Dies ist für die meisten Fragestellungen auch nicht notwendig. Für gewöhnlich wird eine Mittelung über

mindestens mehrere hundert Poren vorgenommen. Dieses *repräsentative Elementarvolumen* (REV) stellt das Mittelungsvolumen dar, anhand dessen die Bilanzgleichungen und konstitutiven Beziehungen aufgestellt werden (BEAR, 1972). So gilt das Darcy-Gesetz nur für über das REV gemittelte Werte. Aussagen für kleinere Raumskalen können mit diesem Gesetz nicht getroffen werden. Die Annahme eines REV ist durchaus kritisch zu beurteilen, da bei einem Maßstab von wenigen Zentimetern die meisten natürlichen Grundwasserleiter über keine homogene Kornzusammensetzung verfügen. Die für die Grundwassernutzung besonders wichtigen Porengrundwasserleiter bestehen zumeist aus sedimentären Ablagerungen, die in diesem Maßstab gradierte Schichtungen aufweisen. Das Problem kann durch die Wahl eines größeren REV grundsätzlich nicht umgangen werden, da in praktisch allen Skalen Ungleichförmigkeiten wie Rippelmarken, Kreuzlagerungen, Dünen, Schuttfächer, Mäander usw. auftreten (TUCKER, 1985). Neben den genannten sedimentationsbedingten Strukturen entstehen Heterogenitäten auch aufgrund diagenetischer und tektonischer Einflüsse. Sie sind keineswegs auf Sedimentgesteine oder Porengrundwasserleiter beschränkt.

Beschränkt man sich zunächst auf die Porenskala und betrachtet hintereinander liegende, verbundene Poren mit unregelmäßiger Porenraumgeometrie als Kapillare mit variierendem Radius, so werden Teilchen auf zentrumsnahen Bahnen schneller transportiert als Teilchen in Wandnähe. Dieses „Auseinanderlaufen“ von punktförmigen Konzentrationen bzw. scharfen Konzentrationsfronten wird als hydrodynamische Dispersion bezeichnet. Geht man von einem Fick'schen Ansatz aus, so ist die dispersive Massenflussdichte wie folgt definiert:

$$\vec{j}_{disp} = -\vec{D}_{disp} \cdot gradC \quad (2.4)$$

\vec{j}_{disp}	Vektor der dispersiven Massenflussdichte	$[mg/(m^2 \cdot d)]$
\vec{D}_{disp}	Dispersionstensor	$[m^2/d]$
$gradC$	Konzentrationsgradient	$[mg/l \cdot m]$.

Dabei wird angenommen, dass der Dispersionstensor proportional zur mittleren Porenwassergeschwindigkeit \bar{u} ist. Im 1D-Fall wird der Proportionalitätsfaktor als Dispersivität α bezeichnet. Im Allgemeinen ist dabei die longitudinale Dispersivität 5 – 20 Mal größer als die transversale Dispersivität. Für die vertikale Dispersivität wird in der Literatur ein Zehntel der horizontalen Dispersivität angenommen.

Makroskala

Es hat sich gezeigt, dass die auf der Porenskala bestimmten Dispersivitäten, z.B. durch Tracertests in Säulenexperimenten, nicht in der Lage sind Dispersionseffekte, z.B. das „Auseinanderlaufen“ von Schadstofffahnen, zu erklären. Im Allgemeinen sind dazu Makrodispersivitäten erforderlich, die um 1-2 Größenordnungen über den Porenskala-Dispersivitäten liegen.

Die Berücksichtigung der räumlichen Variabilität von Grundwasserleitern auf der Makroskala bei der quantitativen Beschreibung von Strömungs- und Transportprozessen stellt ein aktives Feld der gegenwärtigen Geohydrologie dar (DAGAN, 1989). Hierbei werden entweder heterogene Strukturen in der Modellformulierung explizit berücksichtigt, oder es wird versucht für ein größeres Mittelungsvolumen skalenbedingte *effektive* Gesetzmäßigkeiten zu ermitteln. Die Herleitung der effektiven Parameter aus der kleinräumigen Verteilung der Aquifereigenschaften wird als *upscaling* bezeichnet. Kleinräumige Heterogenitäten wirken sich jedoch nur schwach auf das hydraulische Potential aus. Dies ist auf den elliptischen bzw. parabolischen Typ der maßgeblichen Differentialgleichung zurückzuführen, der einen Ausgleich von Diskontinuitäten bewirkt. Umso stärker werden die lokalen Fließgeschwindigkeiten durch die kleinräumigen Heterogenitäten beeinflusst.

Der Transport gelöster Stoffe hängt direkt von den Fließgeschwindigkeiten ab und wird somit von kleinräumigen Veränderungen der hydraulischen Leitfähigkeit stark beeinflusst. Die hohe Variabilität der lokalen Fließgeschwindigkeit führt zum Ausfransen einer Schadstofffahne, da die Schadstofffront in Bereichen höherer Durchlässigkeit vorseilt und in Bereichen niedrigerer Durchlässigkeit „nachhinkt“. Da die höher durchlässigen Bereiche die Strömung fokussieren, findet auch ein im Vergleich zur Längsrichtung der Strömung abgeschwächtes Ausfransen der Schadstofffront in Querrichtung statt. Eine Voraussage über die genaue Gestalt einer Schadstofffahne ist nur möglich, wenn das Strömungsfeld genau bekannt ist, d.h. wenn die kleinräumige Variabilität der hydraulischen Leitfähigkeit hinreichend genau erfasst wurde.

Im der vorliegenden Arbeit wird nur das FICK'sche Makrodispersionsmodell verwendet. Dieses beruht auf der Hypothese, dass die Ungleichförmigkeit einer Schadstofffahne aufgrund der Heterogenität des Grundwasserleiters mit demselben Gesetz beschrieben werden kann wie die porenraumbedingte Dispersion (BEAR, 1972; FREEZE & CHERRY, 1979), d.h. durch einen zur Abstandsgeschwindigkeit proportionalen Diffusionskoeffizienten, der in Strömungsrichtung einen höheren Betrag annimmt als senkrecht dazu (SCHEIDEGGER, 1961). Die Annahme einer FICK'schen Gesetzmäßigkeit erscheint zunächst sinnvoll, da die

Makrodispersion im Grunde durch denselben Effekt erzeugt wird wie die porenraumbedingte Dispersion, nämlich durch die räumliche Variabilität der Geschwindigkeit.

In zahlreichen Feldstudien wurde jedoch eine anwachsende Dispersivität beobachtet (siehe z.B. die kritische Übersicht über Feldexperimente in GELHARDT, WELTY & REHFELD, 1992). Erst bei ausreichend langem Fließweg wird schließlich eine konstante Dispersivität erreicht (*ergodischer* Bereich).

Mit Hilfe der stochastischen Analyse lassen sich die fließwegabhängige Dispersivität und der asymptotische Endwert zumindest für bestimmte Fälle aus der geostatischen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit ableiten (DAGAN, 1988; DAGAN, 1990). Dies ist aber nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2.1.3 Heterogene Prozesse: Adsorption und Retardation

Nur ein idealer Tracer geht keine Wechselwirkung mit der festen Matrix ein. Schon elektrostatische Wechselwirkungen zwischen negativ-geladenen Tonmineralien und positiven Kationen und negativen Anionen führen zur „chromatografischen Auftrennung“: Anionen erfahren die höhere zentrumsnahe Geschwindigkeit und sind folglich schneller als der ideale Tracer, der mit der mittleren Porenwassergeschwindigkeit transportiert wird, während Kationen verzögert oder retardiert werden. Eine wesentlich stärkere Wechselwirkung kann zur reversiblen Adsorption von Teilchen auf der Festkörperoberfläche führen. Der gegenläufige Prozess – die Desorption – führt zur Freisetzung der Teilchen. Da die Teilchen für eine gewisse Kontaktzeit τ an der Oberfläche festgehalten werden, führt dies zu einer Verzögerung bzw. Retardation der Teilchen. Ist die Kontaktzeit im Vergleich zur Fließzeit durch ein REV klein, kann die lokale Gleichgewichtsnäherung angewendet werden. Kommt die Kontaktzeit in die Größenordnung der Fließzeit, müssen Adsorption und Desorption kinetisch beschrieben werden. In der vorliegenden Arbeit werden normale Retardationsprozesse von Teilchen im Grundwasserleiter – wie allgemein üblich - durch die lokale Gleichgewichtsnäherung beschrieben. Dagegen wird die Wechselwirkung der Braunkohle mit organischen Schadstoffen durch einen kinetischen Ansatz beschrieben. Diese Problematik wird im Kapitel 3 noch ausführlicher diskutiert.

Lokales Gleichgewicht, Adsorptionsisotherme, K_d -Konzept

Nicht alle Stoffe sorbieren gleichermaßen. Gering lösliche Verbindungen sorbieren in der Regel stärker und werden dadurch auch entsprechend stärker retardiert (SCHWARZENBACH et al. 1993).

Im lokalen Gleichgewicht gilt, dass die Zeiträume, die für den advektiven und dispersiven Transport eines Stoffes benötigt werden, viel größer sind als die Zeit für den Sorptionsprozess (MILLER & PEDIT, 1992). Die Konzentration der adsorbierten Phase C_a (Konzentration in der Festphase, in Masse pro Masse Feststoff) kann dann als eine Funktion der Konzentration der gelösten Phase dargestellt werden.

$$C_a = f(C) \quad (2.5)$$

C_a	Konzentration der adsorbierten Phase	[mg/kg]
$f(C)$	Adsorptionsisotherme	

Die Funktion $f(C)$ ist die jeweilige Adsorptionsisotherme, die das Gleichgewicht zwischen adsorbierter und gelöster Substanz bei konstanter Temperatur beschreibt. Die gebräuchlichsten Isothermen zur Beschreibung von Sorptionsprozessen sind die lineare Henry-Isotherme (im Folgenden auch als K_d -Konzept bezeichnet), die nichtlineare Freundlich- und die nichtlineare Langmuir-Isotherme (SPITZ, MORENO, 1996; FETTER, 1999).

Das K_d -Konzept ist anwendbar für geringe Konzentrationen und bietet bei höheren Konzentrationen eine erste Abschätzung. Es gilt:

$$C_a = K_d \cdot C \quad (2.6)$$

K_d	Verteilungskoeffizient	[l/kg]
C	Konzentration der gelösten Phase	[mg/l].

Weiterhin belegen Experimente, je größer der Gehalt an organischem Kohlenstoff ist, desto größer ist das Sorptionspotential (HUESEMANN & MOORE, 1994; SPITZ, MORENO, 1996; BERRY & BURTON, 1997; MERKEL & LEEDER, 1999; LEEDER-KAMANDA, 2001). Der spezifische Verteilungskoeffizient, bezogen auf den Massenanteil des organischen Kohlenstoffs, wird als K_{OC} bezeichnet:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (2.7)$$

K_{OC}	Sorbtkoeffizient zwischen Fluid und Kohlenstoff	[l/kg]
f_{OC}	Massenanteil des organischen Kohlenstoffs im Boden/Gestein	[-]

Damit die Gleichung 2.7 gilt, muss nach KARICKHOFF, BROWN & SCOTT (1979) der Anteil des organischen Kohlenstoffs bzw. der organischen Bestandteile im Boden mindestens 1 % betragen.

Der Verteilungskoeffizient kann als ein Maß für die Sorptionfähigkeit der jeweiligen chemischen Spezies verstanden werden. Demnach sind hohe Verteilungskoeffizienten ein Indiz dafür, dass die chemische Spezies leichter adsorbiert. Aufgelistete Literaturwerte finden sich beispielsweise in SPITZ, MORENO (1996).

Der Retardationsfaktor gibt eine grobe Abschätzung an, um welchen Betrag sich die mittlere Porenwassergeschwindigkeit verkleinert. Im Falle der linearen Adsorption nach dem K_d -Konzept, d.h. die Verzögerung im Aquifer ist gleichmäßig, ergibt sich für den Retardationsfaktor R

$$R = 1 + \frac{\rho_b \cdot K_D}{\varphi_{eff}} \quad (2.8)$$

bzw. für die verzögerte mittlere Porenwassergeschwindigkeit

$$\bar{v}_a = \frac{\bar{u}}{R} \quad (2.9)$$

mit

R	Retardationsfaktor	[-]
ρ_b	Dichte der getrockneten Gesteinsmatrix	[mg/l]
\bar{v}_a	Vektor der verzögerten mittleren Porenwassergeschwindigkeit	[m/d].

2.2 Mikrobiologisch-katalysierte Reaktionen: aerober und anaerober Abbau

Der aerobe und anaerobe Abbau ist eine irreversible Redoxreaktion, wobei der Elektronenakzeptor (Elektronenaufnehmer) reduziert und der Elektronendonator (Elektronenabgeber) oxidiert wird (TEUTSCH & RÜGNER, 1999; MARTUS & PÜTTMANN, 2000). Unter optimalen Bedingungen verwandelt eine Serie von Redox-Reaktionen die gelösten Schadstoffe in unschädliche Neben-(Abbau-)Produkte. Wird die gewonnene Energie aus der Redox-Reaktion von den Organismen genutzt, handelt es sich um einen metabolischen Abbauprozess. Beim Abbau können je nach den Ausgangsbedingungen auch toxische Zwischenprodukte entstehen, welche nicht weiter abbaubar sind. Dies passiert beispielsweise beim unvollständigen anaeroben Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Perchlorethylen/ Tetrachlorethen.

Anaerobe Bedingungen treten ein, wenn der zur Verfügung stehende Sauerstoff verbraucht ist. Unter der Bedingung des Vorhandenseins der entsprechenden Elektronenakzeptoren

werden zunächst Nitrat, dann Eisen- und Manganoxide und Sulfat reduziert. Als letzte Phase, wenn alle anderen Elektronenakzeptoren verbraucht sind, findet die methanogene Umsetzung statt. Dabei dient Kohlendioxid [CO₂] als Elektronenakzeptor zur Umsetzung der organischen Verbindungen zu Methan und [CO₂] (WIEDEMEIER et al. 1995). Die einzelnen Reduktionen des Elektronenakzeptors verlaufen im Untergrund nicht nur in einer zeitlichen Abfolge, sondern können auch räumlich nebeneinander in kontaminierten Aquiferen beobachtet werden (VROBLESKY & CHAPELLE, 1994; BORDEN et al., 1995; BORDEN & DANIEL, 1997). Dies führt zu Mischpopulationen. Im Allgemeinen sind die Abbauraten unter anaeroben Bedingungen jedoch sehr viel geringer als unter aeroben Bedingungen.

Mikrobielle Umsetzungen sind typische Beispiele für heterogene Reaktionen, die einen Stoffübergang zwischen unterschiedlichen Phasen beinhalten (KINZELBACH, 1992). Sie basieren auf einer Abfolge unterschiedlicher Prozesse in den Organismen wie der Aufnahme der Substrate, der Aktivierung von Enzymen, der Übertragung von Zwischenprodukten zwischen den spezifischen reaktiven Zentren, der Abgabe der Endprodukte usw. (SCHLEGEL, 1985). Für die Kinetik der Umsetzungen sind die langsamsten Schritte entscheidend. In den meisten Fällen ist es nicht möglich alle Schritte des Abbaus in einem Modell explizit zu berücksichtigen. Eindeutige Ergebnisse bei der Ermittlung von Abbauwegen und Abbaukinetiken können jedoch am besten anhand von Reinkulturen unter definierten Bedingungen im Labor ermittelt werden (CIRPKA, 1997). MADSON (1991) betrachtet die Übertragung von Parametern, die aus Reinkulturen gewonnen wurden auf Feldbedingung als kritisch. Dies kann die Qualität von Modellvorhersagen einschränken.

Monod-Kinetik

Die Monod-Kinetik beschreibt die Wachstumslimitierung auf Grund einer Nährstofflimitierung. In Analogie zur Enzymkinetik (Michaelis Menten) wird das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit und Substratkonzentration mit folgender mathematischer Funktion beschrieben:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_i}{K_S + C_i} \quad (2.10)$$

K_S	Sättigungskonstante	[mol/l]
C_i	Substratkonzentration	[mol/l]
μ, μ_{\max}	relative Wachstumsrate	[mol//d]

Mit der Monod-Kinetik lässt sich auch das Zusammenwirken von zwei oder mehreren Stoffen auf das Substratwachstum beschreiben. Dies können beispielsweise der Sauerstoffgehalt und

der Substratgehalt sein. Die Double Monod Kinetik beschreibt den zusammenhängenden Prozess der Abnahme des Elektronendonators, den Verzehr des Elektronenakzeptors und das Wachstum von Mikroorganismen im Aquifer. Als Quelle für das Wachstum der Mikroorganismen gilt organischer Kohlenstoff, sowie Kohlenwasserstoff als Kontamination. Der Massetransport wird nicht berücksichtigt (FETTER, 1999).

Die Gleichung für die Substratänderung der Spezies D mit den Monod-Termen für den Elektronendonator D (z.B. Benzen) sowie für den Elektronenakzeptor A (z.B. Sauerstoff) lautet:

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{\mu_{\max}}{R_D} \cdot \frac{[D]}{K_D + [D]} \cdot \frac{[A]}{K_A + [A]} \quad (2.11)$$

D	Konzentration des Elektronendonators	[mol/l]
A	Konzentration des Elektronenakzeptors	[mol/l]
K_D, K_A	Monod spezifische Parameter (half-saturation Konstanten)	[mol/l]
R_D	Retardationsfaktor des Donators	[-],

wobei wie bereits erwähnt in Gleichung 2.11 das Wachstum (konstante Biomasse) der Mikroorganismen nicht betrachtet wurde.

Die Monod-Kinetik hat sowohl die Eigenschaft, dass keine "negativen" Konzentrationen erreicht werden können, als auch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eine maximale Grenze nicht überschreiten kann.

2.3 Durchmischungsprozesse von Stoffen im Untergrund

Alle reaktiven Prozesse sind lokale Prozesse, d.h. Reaktanden und Katalysatoren müssen am selben Ort vorliegen. Folglich ist die lokale Porenskala die relevante Skala, auf der reaktive Prozesse beschrieben werden müssen. Dies führt unmittelbar zu einem Widerspruch mit den numerischen Modellen, da die maximale Gitterauflösung aus Rechenzeitgründen im Verhältnis zum betrachteten Modellmaßstab bei 10 m liegt. Für dieses 10 x 10 x 10 m große REV werden „lokale“ Reaktionsparameter aus Laborexperimenten verwendet. Hier muss eigentlich ein Prozess basiertes upscaling erfolgen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

Wie bereits oben ausgeführt, ist die mikrobielle Aktivität im Untergrund von der gleichzeitigen Verfügbarkeit aller notwendigen Substrate für die Mikroorganismen abhängig. Dies erfordert eine Durchmischung der Substrate auf der Porenskala. In Grundwasserleitern

findet ausschließlich eine natürliche Durchmischung statt. Diese beruht letztlich auf der Grundwasserströmung, der molekularen Diffusion und den Stoffübergangsprozessen im Grundwasserleiter. Hierbei muss grundsätzlich zwischen der Längs- und Querdurchmischung unterschieden werden.

Zu einer Durchmischung in Richtung der Grundwasserströmung können folgende Prozesse beitragen:

Die **chromatographische Durchmischung** basiert auf Unterschieden in der Mobilität von Stoffen. Wenn eine mobilere Substanz in ein Gebiet eingebracht wird, das bereits eine weniger mobile Substanz beinhaltet, wird die eingebrachte Substanz schneller in das Gebiet eindringen als die vorhandene Substanz ausgetragen wird. Dies führt zur Durchmischung der Substanzen. Da viele relevante Schadstoffe vergleichsweise stark sorbiert werden und Sauerstoff kaum, ist die chromatographische Durchmischung typisch für eine mikrobiologisch *in-situ* Sanierung, die auf dem aeroben Abbau beruht. Das Prinzip der chromatographischen Durchmischung wird in Abbildung 2.1 verdeutlicht.

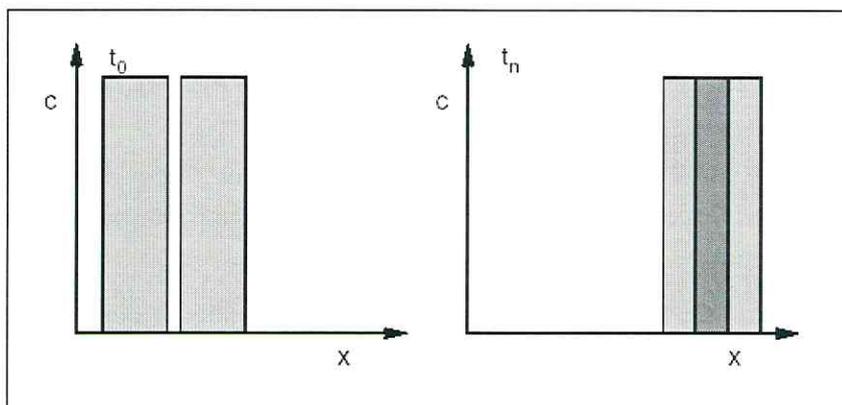


Abb. 2.1: Das Prinzip der chromatographischen Durchmischung (CIRPKA, 1997).

Die **hydrodynamische Dispersion** setzt sich auf der Porenskala aus der molekularen Diffusion und der Porenraum-bedingten Dispersion zusammen. Sie wird gewöhnlicherweise in Form eines FICK'schen Diffusionsgesetzes beschrieben. Die dispersive Verbreiterung von zwei aufeinander folgenden Konzentrationspulsen führt zur Überlappung der Peaks (siehe Abb. 2.2). Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Prozessen wirkt die Dispersion als Durchmischungsprozess auch dann, wenn keinerlei Stoffübergänge zwischen unterschiedlichen Phasen auftreten. Die hydrodynamische Dispersion ist auf der Porenskala nicht besonders effizient. Typische Längsdispersivitäten liegen im Bereich des mittleren Korndurchmessers (SPITZ, 1985).

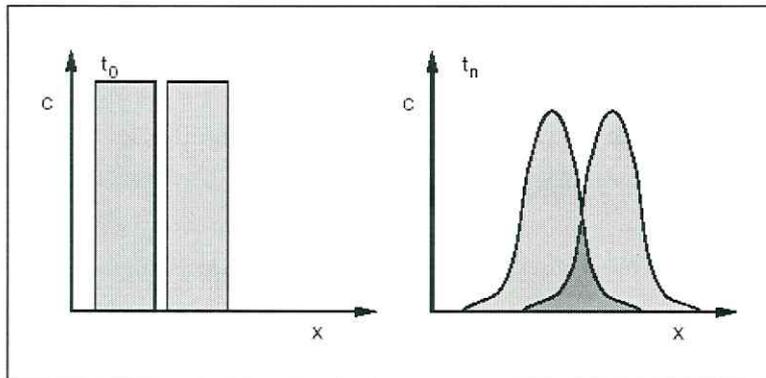


Abb. 2.2: Hydrodynamische Dispersion als Durchmischungsprozess (CIRPKA, 1997).

Der **kinetische Stoffübergang** beruht auf der verzögerten Reaktion einer immobilen Phase auf Konzentrationsveränderungen in der wässrigen Phase. Dieser verursacht, dass Stoffe gleicher Mobilität, welche in der wässrigen Phase normalerweise durch scharfe Konzentrations sprünge voneinander getrennt sind, durchmischt werden. Hervorgerufen wird dies durch den verzögerten Massenfluss von der immobilen in die wässrige Phase. Das Prinzip ist in Abbildung 2.3 verdeutlicht.

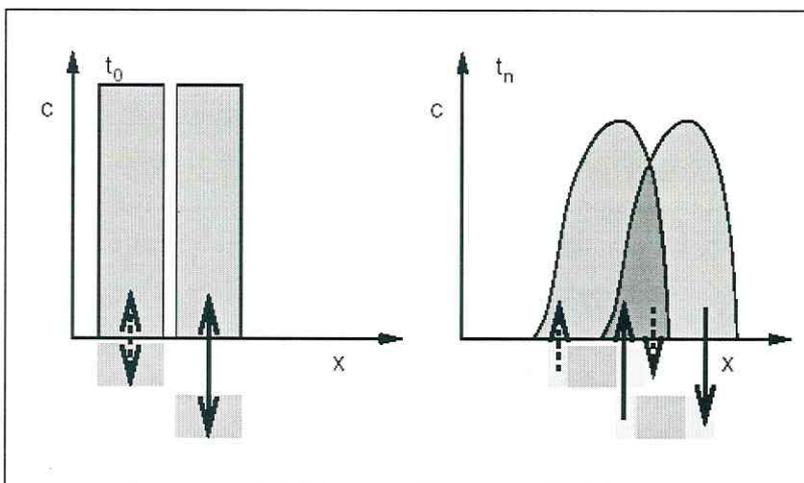


Abb. 2.3: Kinetischer Stoffübergang als Durchmischungsprozess. Die Konzentrationen in der immobilen Phase sind durch Balken unter der x-Achse dargestellt (CIRPKA, 1997).

Relevante Durchmischungsprozesse für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Transportmodellierung sind die hydrodynamische Dispersion und der kinetische

Stoffübergang. Wir bemerken, dass die chromatographische Durchmischung der Vollständigkeit halber mit aufgeführt wurde, jedoch für diese Arbeit keine Relevanz besitzt.

Prozesse der Querdurchmischung

Die Durchmischungsprozesse, die auf Stoffübergänge zurückzuführen sind, beschränken sich auf die Richtung der Grundwasserströmung, so dass die hydrodynamische Dispersion den einzigen Durchmischungsprozess darstellt, der unter stationären Strömungsbedingungen quer zur Strömung wirkt. Da die porenraumbedingten Querdispersivitäten um den Faktor 5-20 kleiner sind als die zugehörigen Längsdispersivitäten (SPITZ, 1985; SCHÄFER, 1991; KOBUS, 1992; HORNIG, 1996), ergibt sich eine starke physikalische Limitierung der Querdurchmischung.

Für ein instationäres Strömungsfeld ergibt sich eine veränderte Situation. Insbesondere wenn sich die Richtung der Strömung zeitlich verändert, können die oben aufgeführten Prozesse der Längsdurchmischung teils auch quer zur zeitlich gemittelten Strömung wirken. Dies kann anhand von Abbildung 2.4 verdeutlicht werden. In Abbildung 2.4a sind Stromlinien sowie die räumliche Verteilung einer sorbierten Substanz dargestellt. In die ersten beiden dargestellten Stromröhren wird die Substanz in wässriger Lösung zugegeben, die dritte dargestellte Stromlinie trennt das belastete Wasser von dem unbelasteten. Die sorbierte Phase steht im Gleichgewicht zur wässrigen.

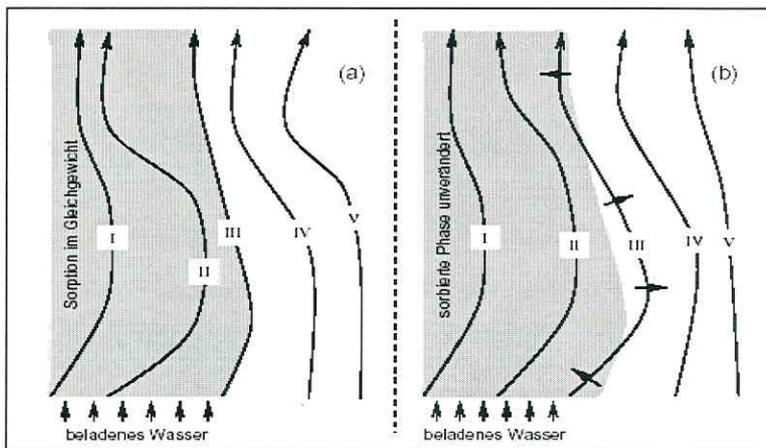


Abb. 2.4: Querdurchmischung als Folge einer instationären Strömung (CIRPKA, 1997).

In Abbildung 2.4b ist ein späterer Zeitpunkt dargestellt. Aufgrund der instationären Strömung hat sich die Lage der Stromlinien verändert, wohingegen sich die räumliche Verteilung der

sorbierten Konzentration wegen der zeitlichen Verzögerung aufgrund der Stoffübergangskinetik kaum gegenüber Abbildung 2.4a verändert hat. Dadurch geraten Stromröhren, die von der Zuflusskonzentration her nicht belastet sind, in Kontakt mit der sorbierten Substanz und nehmen diese auf. Dies ist ein klarer Quermischungsprozess.

Gegenüberstellung von Durchmischung und Makrodispersion

Gegenüber dem Durchmischungsprozess beschreibt die Makrodispersion vornehmlich einen Maßstabeffekt. Abbildung 2.5 veranschaulicht die Unterschiede zwischen Durchmischung und Makrodispersion in Prinzipbildern.

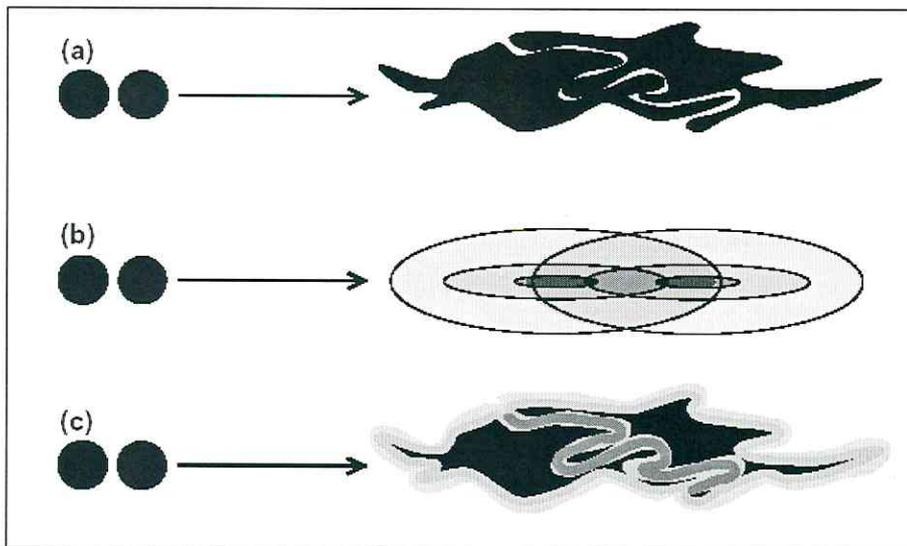


Abb. 2.5: Unterscheidung zwischen lokaler Durchmischung und Makrodispersion (CIRPKA, 1997).

- a) Konzentrationsverteilung zwei aufeinanderfolgender Pulse bei rein advektivem Transport in einem heterogenen Grundwasserleiter
- b) Konzentrationsverteilung entsprechend einer FICK'schen Beschreibung der Makrodispersion
- c) tatsächliche Konzentrationsverteilung unter Berücksichtigung der Dispersion auf der Porenskala

Zwei Substanzen werden getrennt in einen heterogenen Grundwasserleiter zugegeben. Abbildung 2.5a zeigt die Konzentrationsverteilung für den rein advektiven Transport nach einer bestimmten Fließzeit. Die beiden Stoffe sind lokal nicht durchmischt, es besteht eine scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Fahnen, die allerdings wegen der Heterogenität des Grundwasserleiters ausgefranst ist. Heterogenität bewirkt eine räumliche Variabilität der Geschwindigkeit. Makrodispersion beruht auf der räumlichen Variabilität der

Geschwindigkeit. Die unregelmäßige Form der beiden Fahnen ergibt somit ein Maß für die Makrodispersion der beiden Konzentrationsverteilungen. Bei einer FICK'schen Beschreibung der Makrodispersion ergäben sich Konzentrationsverteilungen, wie sie in Abbildung 2.5b dargestellt sind. Wie deutlich zu erkennen ist, ergibt dieser Modellansatz eine Scheindurchmischung der Substanzen. In Abbildung 2.5c ist die tatsächliche Konzentrationsverteilung unter Berücksichtigung der lokalen Durchmischungsprozesse angedeutet. Die Durchmischung betrifft nur einen engen Bereich entlang der Grenzfläche zwischen den beiden Fahnen. Die Heterogenität des Grundwasserleiters bewirkt gegenüber einem homogenen Grundwasserleiter eine größere Grenzfläche und somit eine Verstärkung der Durchmischung. Diese Verstärkung der Durchmischung erreicht jedoch nicht das Ausmaß der Makrodispersion.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Beschreibung einzelner Poren für die Simulation von Grundwasserleitern nicht möglich ist. In der Natur stellt sich jedoch aufgrund von Inhomogenitäten im Aquifer, wie z.B. Ton- und Schlufflinsen, schon nach einer Fließstrecke von wenigen Metern die Makrodispersion ein. In Tracer-Versuchen wurden longitudinale Dispersionen festgestellt, die die korngerüstbedingten bzw. porenraumbedingten Dispersionen um einige Größenordnungen übertreffen (LEDA & ZUBER, 1970). Mit zunehmender Ausbreitung der Schadstoffe wächst der Einfluss größerer Inhomogenitäten. Es muss daher beachtet werden, dass die Makrodispersion skalenabhängig ist, d.h.: Bei großräumiger Betrachtung ist sie größer als im näheren Bereich der Schadstoffquelle. Makrodispersivitäten können auch anhand empirischer Beziehungen oder unter Einbeziehung statistischer Kenngrößen der Durchlässigkeiten abgeschätzt werden. Sie können jedoch nur dann eingesetzt werden, wenn die Transportdistanz groß ist gegenüber der typischen Erstreckung der Inhomogenitäten. Extrem advektiv dominierte Transportbewegungen, wie z.B. das Auseinanderreißen von Konzentrationsverteilungen durch lange durchlässige Rinnen im Untergrund, können damit nicht beschrieben werden.

Unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung der Durchlässigkeiten und der Länge des Fließweges geben MERCADO (1976) und GELHARD et al. (1983) unter bestimmten Voraussetzungen Berechnungsmöglichkeiten an. Empirische Werte der longitudinalen Dispersivität aus Tracer-Experimenten über unterschiedliche Distanzen sind in Diagrammen von BEIMS (1983) und GELHARDT et al. (1986) zusammengefasst.

Nach DYKAAR & KITANIDIS (1997) ist die an einem repräsentativen Elementarvolumen ermittelte porenraumbedingte Dispersivität die maßgebliche Größe für die lokale Durchmischung. Hierbei handelt es sich somit um eine erste Mittelung.

Durchmischung infolge der heterogenen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit

In dieser Arbeit wurden Dispersivitäten verwendet, die sich an der Abmessung des REV's orientierten. Jedoch war dies nicht die maßgebliche Größe für die lokale Durchmischung.

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Betrag der hydraulischen Leitfähigkeit für natürlich vorkommende Sedimente über mehrere Größenordnungen variiert, d.h. fast alle in der Natur vorkommenden Sedimente besitzen hinsichtlich ihrer hydraulischen Leitfähigkeit eine ausgeprägte Anisotropie. Dabei bestimmen kleinskalige Heterogenitäten das Transportverhalten entscheidend.

Es ist bekannt, dass eine Voraussage über die genaue Gestalt einer Schadstofffahne nur möglich ist, wenn das Strömungsfeld genau bekannt ist, d.h. wenn die kleinräumige Variabilität der hydraulischen Leitfähigkeit exakt erfasst wurde. Dies ist jedoch unter praktischen Gesichtspunkten nicht möglich.

In dieser Arbeit wurden stochastische hydraulische Leitfähigkeitsfelder betrachtet, die im Gegensatz zu den grobskaligen bzw. deterministischen Modellen, kleinskalige Heterogenitäten berücksichtigen. Die Betrachtung kleinskaliger Heterogenitäten und die sich daraus ergebende starke Variation der hydraulischen Leitfähigkeit von Zelle zu Zelle implizierten eine starke Variation der mittleren Porenwassergeschwindigkeit. Unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten führen zu einer Vermischung von gelösten Stoffen im bewegten Wasser des Untergrundes. Wie bereits oben erwähnt ist dies von ausschlaggebender Bedeutung, da sich die Reaktionspartner, im konkreten Fall Elektronenakzeptoren (Sauerstoff) und Elektronendonatoren (Monochlorbenzen), räumlich treffen müssen. Wie später gezeigt wird, verhindert das nahezu homogene deterministische hydraulische Leitfähigkeitsfeld ein Zerfließen der Schadstofffahne. Das für die Vermischung wichtige Ausfransen der Konzentrationsfronten findet, im Gegensatz zum stochastischen Leitfähigkeitsfeld, nicht statt.

3. Modellgleichungen

3.1 Einleitung

Zunächst werden in der folgenden Abbildung die wichtigsten Reaktionstypen die im Grundwasserleiter auftreten können entsprechend dem Rubinschen Schema klassifiziert.

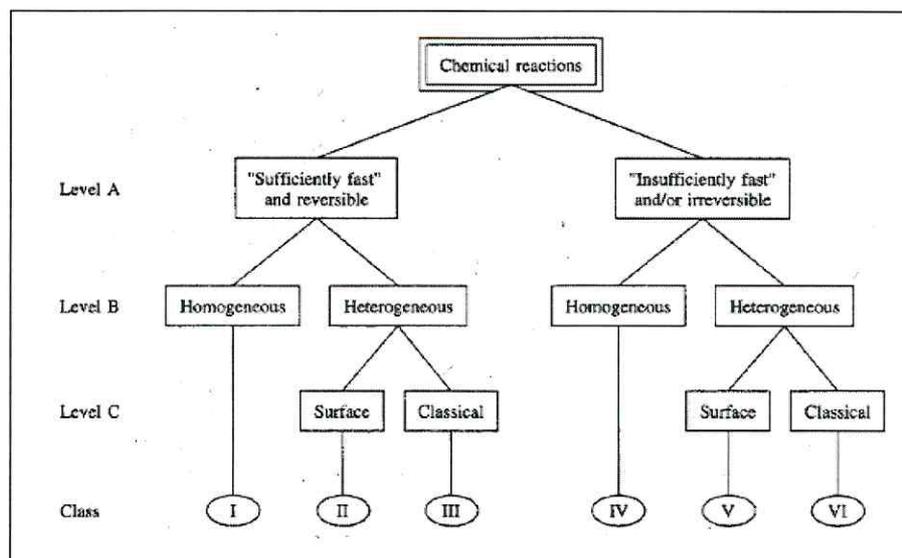


Abb. 3.1: Klassifikation der wichtigsten Reaktionstypen im Aquifer (RUBIN, 1983).

RUBIN (1983) unterscheidet zwischen sechs verschiedenen Klassen von chemischen Reaktionen (Abb. 3.1), die im Aquifer auftreten können. Die Reaktionen auf der Ebene A werden in "hinreichend schnelle" und "unzureichend schnelle" Reaktionen unterteilt. Hinreichend schnelle Reaktionen haben Halbwertszeiten, die viel kleiner als die mittleren Verweilzeiten (residence time) im REV sind.

Auf der Ebene B wird zwischen homogenen und heterogenen Reaktionen unterschieden. Homogene Reaktionen finden innerhalb einer einzelnen, der wässrigen Phase statt, während heterogene Reaktionen zwischen wässriger Phase und fester Phase ablaufen. Die heterogenen Reaktionen werden auf der Ebene C nochmals in Oberflächenreaktionen, wie z.B. Adsorption von neutralen wasserunlöslichen organischen Stoffen und klassischen Reaktionen, wie Lösungs-/Fällungsreaktionen unterteilt, da sie sich signifikant in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten unterscheiden.

Die Frage, ob eine Reaktion der lokalen Gleichgewichtsnäherung genügt oder über eine kinetische Reaktion beschrieben werden muss, lässt sich nur durch den Vergleich der

Zeitskalen (Halbwertszeiten) der einzelnen Reaktionstypen mit der charakteristischen Zeitskala der Strömung (Verweilzeit) entscheiden (Abb.3.2).

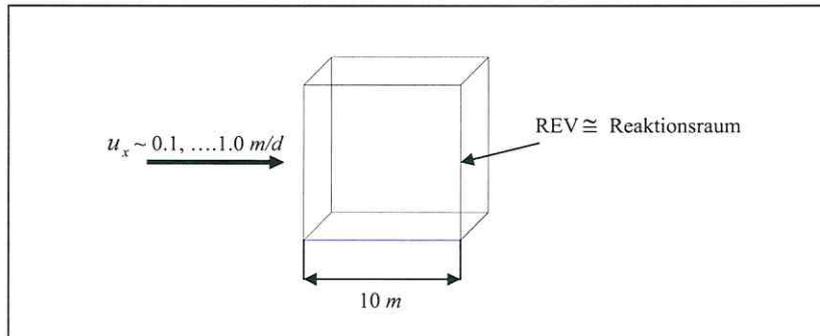


Abb.3.2: Modell zur Definition der Verweilzeit im Repräsentativen Elementarvolumen (REV) bzw. im Reaktionsraum mit einer Kantenlänge von 10 m.

Wählt man die Länge des repräsentativen Volumens entsprechend der Abbildung 3.2 als 10 m und verwendet typische mittlere Porenwassergeschwindigkeiten am SAFIRA-Standort Bitterfeld von 0.1 ... 1.0 m/d, so ergibt sich die Zeitskala für den konservativen Transport von ca. 1.0 – 10.0 d.

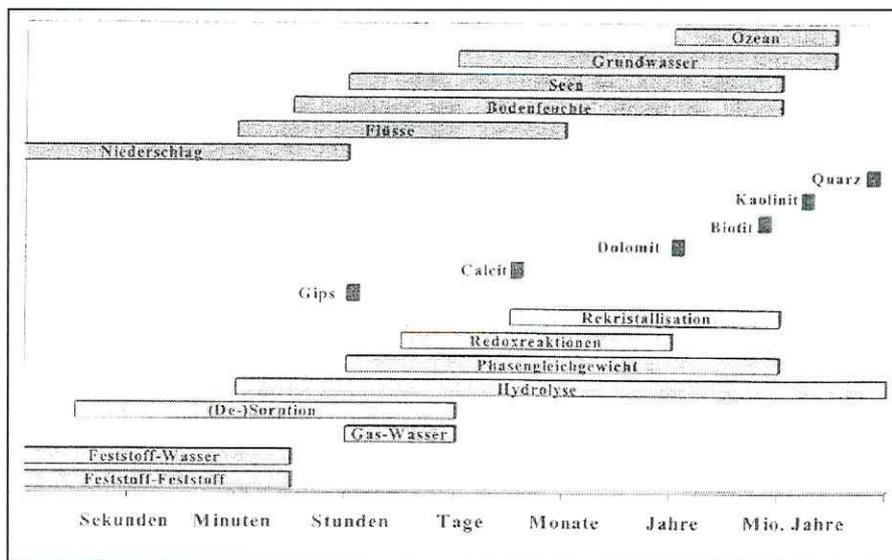


Abb.3.3: Schematischer Vergleich zwischen den Verweilzeiten t_R von Wässern in der Hydrosphäre (Ozean bis Niederschlag), der Lösung verschiedener Minerale ungesättigter Lösung bei pH-Wert 5 (Quarz bis Gips) und den Halbwertszeiten $t_{1/2}$ chemischer Prozesse (Rekristallisation bis Feststoff-Feststoff-Reaktionen) (Daten nach LANGMUIR 1997, DREVER 1997) Abbildung aus MERKEL, PLANER-FRIEDRICH (2002).

Die entsprechenden Halbwertszeiten sind nach Domenico & Schwarz (LANGMUIR, 1997; DREVER, 1997) in Abbildung 3.3 dargestellt. Damit wird sofort klar, dass homogene Reaktionen (in Abb. 3.3 als Feststoff-Feststoff bzw. Feststoff-Wasser-Bereich dargestellt) hinreichend schnell ablaufen (Mikro- bis Millisekundenbereich). Heterogene Reaktionen laufen im Allgemeinen langsamer ab. Beim Ionenaustausch ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Bindungsform und der Austauschart. Lösungs- und Fällungsreaktionen (Bereich des Phasengleichgewichts in Abb. 3.3) benötigen teils nur Stunden, teils aber auch mehrere tausend Jahre, bis die Hälfte der Ausgangssubstanz umgewandelt ist und müssen daher kinetisch beschrieben werden. Die Halbwertszeiten für Adsorption, Desorption und Gas-Wasser-Reaktionen liegen im Übergangsbereich (Sekunden-, Stunden- bis Tagebereich), d.h. hier muss entsprechend der experimentellen Labordaten für die Reaktionsraten entschieden werden, ob die mathematisch einfachere lokale Gleichgewichtsnäherung angewendet werden kann.

3.2 Grundlagen

Strömung

Für gegebene Randbedingungen und eine bekannte Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit k_f können die Piezometerhöhen h (hydraulisches Potential) und die Darcy-Flussdichte mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung (Gl. 3.1) und dem Darcy-Gesetz (Gl. 2.1) ermittelt werden.

$$S_0 \frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{q} = q_s \quad (3.1)$$

S_0	Speicherkoeffizient	[1/m]
t	Zeit	[d]
q_s	Quellen-/Senkenterm	[1/d]

Der Quellen-/Senkenterm q_s ist beispielsweise auf Grundwasserneubildung oder Brunnenentnahme zurückzuführen.

Im Falle einer isotropen hydraulischen Leitfähigkeit stehen Stromlinien und Linien gleicher Piezometerhöhe senkrecht aufeinander, die lokale Durchlässigkeit ist richtungsunabhängig. Dies ist im Falle einer anisotropen hydraulischen Leitfähigkeit nicht mehr gewährleistet. Dies wird in Abbildung 3.4 exemplarisch dargestellt. In diesem anisotropen Beispiel wird ein quadratisches Gebiet betrachtet, in dem die hydraulische Leitfähigkeit richtungsabhängig ist.

Am oberen und unteren Rand liegt eine „No-Flow“ Randbedingung an und am linken und rechten Rand wurde ein Festpotential definiert. Die Richtung des hydraulischen Gradienten, also die Richtung des stärksten Potentialgefälles, ist in der Abbildung 3.4 die x-Richtung. Der Gradient in x-Richtung verursacht auch eine Strömungskomponente in y-Richtung und wenn der 3D- Fall betrachtet wird auch in z-Richtung.

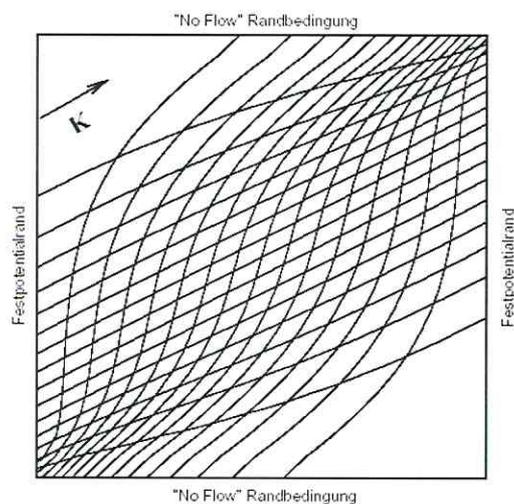


Abb. 3.4: Piezometerhöhen und Stromlinien für ein anisotropes Modellproblem (CIRPKA, 1997).

Soll dieser Sachverhalt ausgedrückt werden, so kann k_f kein Skalar sein, denn der Gradientenvektor muss bei der Transformation zum Filtergeschwindigkeitsvektor gedreht werden. Damit muss die Durchlässigkeit k_f durch eine Matrix, den Durchlässigkeitstensor \vec{K} , ersetzt werden. Der Durchlässigkeitstensor im 3D Fall lautet:

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Transport

Der Stofftransport wird durch das Strömungsfeld bestimmt. Für ein bekanntes Strömungsfeld kann somit der reaktive Transport eines gelösten Stoffes mit Hilfe der Transportgleichung beschrieben werden (FREEZE & CHERRY, 1979). Die Transportgleichung ist eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Es gilt:

$$R_k \frac{\partial(\varphi_{eff} \cdot C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varphi_{eff} \cdot D_{ij} \cdot \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\varphi_{eff} \cdot \bar{u}_i \cdot C_k) + r_c \quad (3.3)$$

C	Konzentration der mobilen Spezies	$[mg/l]$
D_{ij}	Tensorkomponente der hydrodynamischen Dispersion	$[m^2/d]$
r_c	Reaktionsterm	
R_k	Retardationskoeffizient für die Spezies k	$[-]$

Für 3D-Probleme, wie sie später diskutiert werden, nehmen die Komponenten des Dispersionstensors folgende Form an:

$$D_{xx} = \alpha_L \frac{u_x^2}{|u|} + \alpha_T \frac{u_y^2}{|u|} + \alpha_T \frac{u_z^2}{|u|} + D_m \quad (3.4a)$$

$$D_{yy} = \alpha_L \frac{u_y^2}{|u|} + \alpha_T \frac{u_x^2}{|u|} + \alpha_T \frac{u_z^2}{|u|} + D_m \quad (3.4b)$$

$$D_{zz} = \alpha_L \frac{u_z^2}{|u|} + \alpha_T \frac{u_x^2}{|u|} + \alpha_T \frac{u_y^2}{|u|} + D_m \quad (3.4c)$$

$$D_{xy} = D_{yx} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{u_x u_y}{|u|} \quad (3.4d)$$

$$D_{xz} = D_{zx} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{u_x u_z}{|u|} \quad (3.4e)$$

$$D_{yz} = D_{zy} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{u_y u_z}{|u|} \quad (3.4f)$$

D_m	molekulare Diffusion	$[m^2/d]$
$\alpha_{L,T}$	longitudinale und transversale Dispersivität	$[m]$.

3.3 Problemstellung

Die vorliegende Arbeit unternimmt den Versuch Transportmodelle für reale heterogene Aquifere zu entwickeln. Diese müssen in der Lage sein vollständige Reaktionssysteme (VRS) und damit auch das geochemische Milieu, wie z.B. den pH-Wert, zu beschreiben.

Zur Beschreibung der wesentlichen Reaktionen in 3D-heterogenen Strukturen sind GIS-gestützte Preprozessoren zur Erzeugung gitterunabhängiger geologischer Strukturen und deren Kopplung an Strömungs- und Transportmodelle notwendig. Wesentlich dabei ist, dass die standortspezifischen Reaktionen basierend auf eigenen konzeptionellen Prozessmodellen selbst programmiert werden können.

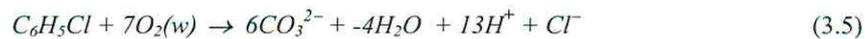
Das Modellierungsprogramm GMS (Groundwater Modeling System) wird diesen Anforderungen an ein flexibles GIS-gekoppeltes Grundwasser-Modellierungssystem gerecht. Unter einer Arbeitsoberfläche stellt GMS alle notwendigen Werkzeuge zur Datenbearbeitung, Datenregionalisierung, Strukturzeugung, Modellparametrisierung und verschiedene Diskretisierungsmethoden zur Verfügung. Für die Strömungsmodellierung können sowohl analytische Verfahren (MOADEM; KELSON, 1998), Finite-Differenzen-Verfahren (MODFLOW96, 2000; HARBAUGH & MCDONALD, 1996) und Finite-Elemente-Verfahren (FEMFLOW, LIN et. al, 1997) verwendet werden. Verfügbare Transport-Modelle sind MT3DMS (Modular 3-D Transport model, wobei MS Multi-Species bedeutet; ZHENG & WANG, 1999), RT3D (Reactive Transport in 3D; CLEMENT, 1997) und SEAM3D (A Numerical Model for 3-D Solute Transport and Sequential Electron Acceptor-Based Bioremediation in Groundwater; WADDILL & WIDDOWSON, 2000). Stochastische Tools – Hyper-Cube-Simulationen, Risikoanalysen und Monte-Carlo-Simulationen können im batch-Modus durchgeführt werden. In der Arbeit sind folgende Programme von Relevanz: MODFLOW2000, MT3D und RT3D sowie die stochastischen und statistischen Module.

Für die reaktive Transportmodellierung wurde mit RT3D gearbeitet. Der „offene“ Source Code wurde durch eigene Programme erweitert, so dass es möglich war Standort-spezifische Reaktionen zu beschreiben.

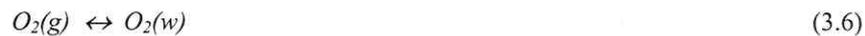
Vor der Programmierung müssen aufbauend auf experimentellen Ergebnissen (Laborexperimente, Feldexperimente) konzeptionelle Prozessmodelle entwickelt werden. Im Folgenden wird das konzeptionelle Prozessmodell zum aeroben Abbau von Monochlorbenzen beispielhaft diskutiert um dabei die grundlegenden Arbeitsschritte und Probleme bei der numerischen Umsetzung zu erläutern.

Das vollständige Reaktionssystem (VRS) lautet:

- Aerobes Abbau von Monochlorbenzen



- Auflösung einer immobilen Sauerstoff-Gasphase



- Fällungs-Lösungsreaktion von Kalzit als pH-Puffer



- Karbonat-Kohlensäure Gleichgewicht



- Dissoziation von Wasser



Dieses konzeptionelle Prozessmodell beschreibt den aeroben Abbau von Monochlorbenzen (C_6H_5Cl) mittels Sauerstoffgasinjektion, wobei die injizierte Gasphase als immobil vorausgesetzt wird.

Aerobes Abbau von Monochlorbenzen (Gl. 3.5)

Der aerobe Abbau von Monochlorbenzen ist eine Redoxreaktion, dabei wird Sauerstoff als Oxidationsmittel reduziert, d.h. nimmt Elektronen auf und wirkt als Elektronenakzeptor. Monochlorbenzen selbst wirkt als Reduktionsmittel, d.h. wird oxidiert und gibt Elektronen ab (Elektronendonator).

Sauerstoffanreicherung durch Auflösung einer immobilen Gasphase (Gl. 3.6)

Das sauerstoffarme Grundwasser wird durch Auflösung der Gasphase mit Sauerstoff angereichert. Der Lösungsprozess von residualen Mischgasphasen wurde eingehend von GEISTLINGER et al. (2004), BECKMANN et al. (2004) untersucht. Im Gegensatz zur Löslichkeit fester Stoffe ist die Löslichkeit der Gase neben der Temperatur auch vom Partialdruck abhängig.

Die k Komponenten einer Mischgasphase, z. B. N_2 , O_2 , CO_2 , Ar (Massenverhältnis: 75,52 : 23,14 : 1,29 : 0,05) in atmosphärischer Luft bewirken entsprechend dem Gesetz vom Dalton einen Gesamtdruck von

$$p_g = \sum_{i=1}^k p_i \cdot \quad (3.11)$$

Die Menge der im Wasser gelösten Gase, die nicht mit dem Wasser reagieren, lässt sich bei bekannter Temperatur und bekanntem Partialdruck mit dem linearen HENRY-DALTONSCHEN Gesetz berechnen:

$$m_i = K_{Hi} \cdot p_i \quad (3.12)$$

dabei ist

m_i	Molarität des Gases i	[mol/l]
K_{Hi}	Henry-Konstante des Gases i	[mol/l/bar]
p_i	Partialdruck des Gases i	[bar].

Für die Konzentration der Spezies i gilt:

$$C_i = \frac{p_i}{RT} \quad (3.13)$$

T	Temperatur	[K]
R	Gaskonstante	[J/mol/K].

Aus diesem Gesetz ergibt sich, dass die Löslichkeit eines Gases direkt proportional zum Druck ist. Diese Beziehung spielt eine wesentliche Rolle, da in der Tiefe durch die Auflast der Wassersäule ein höherer Druck herrscht. Folglich steigt proportional zur Injektionstiefe die maximale Gelöst-Sauerstoffkonzentration an. Der Einfachheit halber wird für das Testproblem nur eine 1-komponentige Gasphase berücksichtigt.

Geochemisches Milieu: pH-Puffer (Gl. 3.7-3.9)

Grundwässer zeichnen sich durch einen pH-Wert im neutralen bis leicht sauren Bereich aus, d.h. der Wert liegt zwischen 6,5 und 7,5 (VOIGT, WIPPERMANN, 1998), was hauptsächlich auf die Gehalte an Kohlendioxid und Hydrogencarbonat zurückzuführen ist. Mit dem Anstieg des Kohlendioxidgehaltes im geochemischen Milieu nimmt die Löslichkeit von Kalzit ($CaCO_3$) zu. Dies erhöht die Pufferwirkung. Im Allgemeinen enthalten Pufferlösungen Stoffe (= Puffersubstanzen), die es ermöglichen, dass sich bei Zugabe von Säuren oder Basen der pH-Wert der Lösung nur wenig verändert. Das Volumen und die Konzentration der Pufferlösung und die Menge der zugegebenen Säure oder Base spielen dabei eine wichtige Rolle. Im pH-Wert Bereich von 5.5 bis 8.0 zeigt der Karbonat-Puffer seine größte Wirksamkeit. Dabei

steht Karbonat als Protonenakzeptor mit Hydrogenkarbonat (Protonendonator) im Gleichgewicht.

Das Karbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht (Gl. 3.8-3.9), wird als geschlossenes System betrachtet, d.h. es erfolgt kein Austausch mit der gasförmigen Phase.

Dissoziation von Wasser und pH-Wert (Gl. 3.10)

Die Dissoziation des Wassers, die auch als Selbstionisation bezeichnet wird und in allen wässrigen Lösungen betrachtet werden muss, lässt sich wie folgt ableiten:



Das Proton liegt in wässriger Lösung immer hydratisiert vor, es wird von einem Wassermolekül aufgenommen und bildet das Hydronium-Ion H_3O^+ . Auch das Hydroxid-Ion OH^- ist im Wasser immer hydratisiert.

Ein Paar, das durch Aufnahme und Verlust eines Protons zusammengehört, wird als konjugiertes Säure-Base-Paar bezeichnet. Bei der Beteiligung von Wasser als Reaktionspartner werden Hydronium-Ionen frei, die von den Basen gebunden werden können. Die Protonen-Übertragung geht in der Regel relativ schnell, es handelt sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion. Entsprechend der Gleichung 3.15 gilt für das Ionenprodukt K_{H_2O} des Wassers, dessen Berechnung auf dem Massenwirkungsgesetz beruht:

$$K_{H_2O} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \equiv [H^+] \cdot [OH^-] \quad (3.15)$$

Bei 25°C und 1 atm ist das Ionenprodukt $K_{H_2O} = 1.008 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Wird eine Säure in Wasser gelöst, so ist die Konzentration der Hydronium-Ionen größer als 10^{-7} mol/l und die Konzentration der Hydroxid-Ionen entsprechend der Gleichung 3.15 kleiner als 10^{-7} mol/l .

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Konzentration des Protons $[H^+]$.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[H^+] \quad (3.16)$$

Eine pH-Wert-Erniedrigung um eine Einheit bedeutet eine Verzehnfachung der Hydronium-Ionen. Der pH-Wert ist ein wichtiger geochemischer Parameter, eine Abweichung vom

neutralen Bereich kann ein Hinweis auf die Beeinflussung des Grundwassers durch Kontamination sein. Der pH-Wert gilt auch als ein physiologischer Parameter, der das Wachstum vieler (Mikro-)Organismen beeinflusst (STUMM, MORGAN, 1996).

Weitere Sauerstoff-verbrauchende Reaktionen

Abiotische Sauerstoff-verbrauchende Reaktionen, wie die Pyritoxidation, müssen für ein reales Szenario einer in-situ Sanierung mittels Gasinjektion berücksichtigt werden. Dabei kann die Ausfällung von Eisen(III)hydroxid zu einer Reduzierung der hydraulischen Leitfähigkeit führen.

3.3.1 Berechnung der Spezieskonzentrationen mittels Massenwirkungs- und Ratengesetzen

Gleichgewichtsreaktionen wie:



werden durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschrieben, wobei K_{eq} die Gleichgewichtskonstante bezeichnet.

$$K_{eq} = \frac{\{E\}^e \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \quad (3.18)$$

Im Massenwirkungsgesetz sind die Aktivitäten der Stoffe (A, B, D, E) multiplikativ verknüpft, die stöchiometrischen Zahlen a , b , d und e treten daher als Exponenten der jeweiligen Aktivitäten auf. Gleichgewichtskonstanten sind nur dann vergleichbar, wenn sie auf die exakt gleiche Form der chemischen Gleichung umgerechnet werden.

Die Aktivität der Komponente i ist wie folgt definiert:

$$\{i\} \equiv a_i = \gamma_i \cdot [i] = \gamma_i \cdot C_i \quad (3.19)$$

Die Aktivitäten a_i hängen mit den Konzentrationen C_i [mol/l] über den Aktivitätskoeffizienten γ_i zusammen. Der Aktivitätskoeffizient γ_i hat in der Regel Zahlenwerte zwischen 0 und 1. Es gilt: Je verdünnter die Lösung ist, desto geringer sind die zwischen den Ionen wirkenden elektrischen Kräfte und umso näher liegen die Aktivitätskoeffizienten bei 1, d.h. umso besser ist das Massenwirkungsgesetz bei Verwendung von Konzentrationen erfüllt.

Die chemische Reaktionskinetik beschreibt den „Weg zum Gleichgewicht“ mit Hilfe von Ratengesetzen. Die Zeit, die bis zur Einstellung des Gleichgewichtes vergeht, wird

Halbwertszeit genannt. Insbesondere befasst sich die chemische Kinetik bzw. Reaktionskinetik mit der Geschwindigkeit und den Mechanismen chemischer Reaktionen. Unter der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Konzentrationsabnahme eines Reaktanden oder die Konzentrationszunahme eines Reaktionsproduktes pro Zeiteinheit verstanden. Die Reaktionsgeschwindigkeit muss proportional den Konzentrationen der Reaktanden sein, weil eine höhere Teilchendichte unweigerlich zu mehr Zusammenstößen führt. Wird folgende Reaktion zwischen Spezies A und Spezies B betrachtet,



so lautet das lineare Geschwindigkeitsgesetz bzw. die Elementarrate für die Spezies A:

$$v(A) = I_A = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]. \quad (3.21)$$

Dieses Gesetz wird auch als Kinetik 1. Ordnung bezeichnet.

Das negative Vorzeichen weist auf die Abnahme der Konzentration hin. Die Proportionalitätskonstante k wird als Geschwindigkeitskonstante oder Ratenkonstante der Reaktion bezeichnet. Der Wert von k muss experimentell bestimmt werden. Allgemein ist die Ordnung einer Reaktion gleich der Summe der Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz.

Zusammenfassend sind in der Tabelle 3.1 die Reaktionstypen des VRS (Gl. 3.5-3.10) aufgelistet.

Tabelle 3.1: Klassifikation der Reaktionen des VRS (Gl. 3.5-3.10).

Reaktionen	lokale Gleichgewichtsannahme (LEA)	kinetische Reaktion
aerober Abbau		X (Monod Kinetik)
Gasphasenauflösung		X (Kinetik 1.Ordnung)
Kalzitauflösung (pH-Puffer)		X (Kinetik 1.Ordnung)
Karbonat - Kohlensäure	X	
Sorption/Desorption des Schadstoffes an der Kohle	X	X (Kinetik 1.Ordnung)

Bis auf die nichtlineare Monod-Kinetik für den aeroben Abbau (siehe Gl. 3.5) wird zur Beschreibung kinetischer Reaktionen eine Kinetik 1. Ordnung verwendet (Gl. 3.6, Gl. 3.7). In der vorliegenden Arbeit wird die Stoffmengenkonzentration mol/l verwendet. Die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit ist dann $mol/l/s$. Die verwendete Modellierungssoftware basiert auf der Massekonzentration, d.h. auf der Dimension $mg/l/d$, so dass innerhalb des Reaktionsmoduls eine Transformation der Einheiten erfolgen musste.

3.4 Mathematischer Formalismus für ein vollständiges Reaktionssystem im partiellen Gleichgewicht

Die Schwierigkeit bei der mathematischen Beschreibung unseres Testproblems (Gl. 3.5-3.10) ist, dass Gleichgewichtsreaktionen mit kinetischen Reaktionen gekoppelt sind. Mathematisch muss ein System aus algebraischen Gleichungen und Differentialgleichungen (Ratengesetzen) gelöst werden. In allgemeiner Form lässt sich das VRS (Gl. 3.5-3.10) wie folgt schreiben:

$$0 \leftrightarrow \sum_{i=1}^N \nu_{ir} A_i, \quad (r = 1, \dots, N_r), \quad (3.22)$$

N ist hierbei die Zahl der Spezies (= 8), A_i die chemische Spezies und N_r die Zahl der Reaktionen (= 6), ν_{ir} bezeichnen die stöchiometrischen Koeffizienten ($\nu_{ir} > 0$: Produkte, $\nu_{ir} < 0$: Edukte (= Reaktanden) der r -ten Reaktion.

Die Reaktionen (Gl. 3.8–3.10) können durch das Massenwirkungsgesetz (Gl. 3.18) beschrieben werden.

$$K_r = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_{ir}}. \quad (3.23)$$

Durch Verwendung von Gleichung 3.19 lassen sich die Aktivitäten durch die Konzentrationen ausdrücken:

$$K_r = \prod_{i=1}^N (\gamma_i \cdot C_i)^{\nu_{ir}}. \quad (3.24)$$

Wird das Komponenten-Prinzip nach MOREL (1993) eingeführt, dann lassen sich aus den linear unabhängigen Komponenten alle anderen Spezies bilden. Die Komponenten werden in der englischsprachigen Literatur auch als ‚primary species‘ bezeichnet und die davon abgeleiteten Spezies als ‚secondary species‘.

$$A_i \leftrightarrow \sum_{j=1}^{N_c} \tilde{\nu}_{ij} \cdot A_j, \quad (i = N_c+1, \dots, N) \quad (3.24)$$

A_i	primary species	[mg/l]
A_j	secondary species	[mg/l]
$\tilde{\nu}_{ij}$	stöchiometrischer Faktor	

Es erweist sich als nützlich eine kanonische Matrix zu erstellen, in der die Spalten die stöchiometrischen Faktoren der Komponenten enthalten, die für die Bildung der jeweiligen Spezies notwendig sind (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Kanonische Matrix, Spezies und Komponenten für das VRS (Gl. 3.5-3.10).

N/N _c	Spezies	H ⁺	O ₂ (w)	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	H ₂ O	Typ
1/1	H ⁺	1						
2/2	O ₂ (w)		1					
3/3	Ca ²⁺			1				
4/4	CO ₃ ²⁻				1			
5/5	Cl ⁻					1		
6/6	H ₂ O						1	
7/-	C ₆ H ₅ Cl	13	-7		6	1	-4	
8/-	H ₂ CO ₃	2			1			
9/-	HCO ₃ ⁻	1			1			
10/-	CaCO ₃ (s)			1	1			
11/-	O ₂ (g)		1					
12/-	OH ⁻	-1					1	

Dabei bedeutet N_c die Anzahl der Komponenten (= 6, s.u.). Die kanonische Matrix ist eine (6x6)-Matrix. Aus dem Vergleich von Tabelle 3.2 und der Definition der kanonischen Matrix (Gl. 3.24) lässt sich sofort die kanonische Matrix angeben:

$$\tilde{V}_{66} = \begin{pmatrix} 13 & -7 & 0 & 6 & 1 & -4 \\ 2 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Mit Hilfe der kanonischen Matrix ist es möglich eine Vielzahl von wichtigen Transformationen und Relationen über die Theorie des partiellen Gleichgewichts auszudrücken. Über die Addition der Komponenten reduziert sich die Dimension des zu lösenden Gleichungssystems von ursprünglich 12 auf 6. Diese 6 Gleichungen beschreiben den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der Komponenten und hängen von den Reaktionsraten aller Spezies ab.

Bevor die Reaktionsraten berechnet werden, erfolgt die Einführung der Elementarraten I_i :

Die Elementarraten beschreiben die zeitliche Änderung der „secondary species“.

$$I_7 = \frac{\partial[C_6H_5Cl]}{\partial t} \equiv R_{C_6H_5Cl} \quad (3.26)$$

$$I_8 = \frac{\partial[H_2CO_3]}{\partial t} \equiv R_{H_2CO_3} \quad (3.27)$$

$$I_9 = \frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial t} \equiv R_{HCO_3^-} \quad (3.28)$$

$$I_{10} = \frac{\partial[CaCO_3(s)]}{\partial t} \equiv R_{CaCO_3(s)} \quad (3.29)$$

$$I_{11} = \frac{\partial[O_2(g)]}{\partial t} \equiv R_{O_2(g)} \quad (3.30)$$

$$I_{12} = \frac{\partial[OH^-]}{\partial t} \equiv R_{OH^-} \quad (3.31)$$

Eine detaillierte Herleitung der für die Programmierung in RT3D relevanten Elementarraten befindet sich im Anhang I.

Nachdem die Elementarraten definiert wurden, lassen sich nun über die kanonische Matrix (Gl. 3.25) die Reaktionsraten der Komponenten (Gesamtrate über alle Reaktionen) wie folgt ausdrücken:

$$R_j = - \sum_{i=N_c+1}^N \tilde{v}_{ij} \cdot I_i. \quad (3.32)$$

Es gilt:

$$R_{H^+} = -13 \cdot I_7 - 2 \cdot I_8 - 1 \cdot I_9 + 0 \cdot I_{10} + 0 \cdot I_{11} + 1 \cdot I_{12} \quad (3.33)$$

$$R_{H^+} = -13 \cdot I_7 - 2 \cdot I_8 - 1 \cdot I_9 + 1 \cdot I_{12}$$

$$R_{O_2} = +7 \cdot I_7 - 0 \cdot I_8 - 0 \cdot I_9 + 0 \cdot I_{10} - 1 \cdot I_{11} \quad (3.34)$$

$$R_{O_2} = +7 \cdot I_7 - 1 \cdot I_{11}$$

$$R_{Ca^{2+}} = +0 \cdot I_7 - 0 \cdot I_8 - 0 \cdot I_9 - 1 \cdot I_{10} + 0 \cdot I_{11} \quad (3.35)$$

$$R_{Ca^{2+}} = -1 \cdot I_{10}$$

$$R_{CO_3^{2-}} = -6 \cdot I_7 - 1 \cdot I_8 - 1 \cdot I_9 - 1 \cdot I_{10} + 0 \cdot I_{11} \quad (3.36)$$

$$R_{CO_3^{2-}} = -6 \cdot I_7 - 1 \cdot I_8 - 1 \cdot I_9 - 1 \cdot I_{10}$$

$$R_{Cl^-} = -1 \cdot I_7 + 0 \cdot I_8 + 0 \cdot I_9 + 0 \cdot I_{10} + 0 \cdot I_{11} \quad (3.37)$$

$$R_{Cl^-} = -1 \cdot I_7$$

$$R_{H_2O} = +4 \cdot I_7 + 0 \cdot I_8 + 0 \cdot I_9 + 0 \cdot I_{10} + 0 \cdot I_{11} - 1 \cdot I_{12} \quad (3.38)$$

$$R_{H_2O} = +4 \cdot I_7 - 1 \cdot I_{12}$$

3.4.1 Vergleichende Lösung des Testbeispiels zwischen MIN3P und RT3D

In der wissenschaftlichen Arbeit darf nicht der Fehler begangen werden seinen berechneten Ergebnissen zu vertrauen, ohne sie vorher einer Prüfung zu unterziehen. Zur kritischen Prüfung der RT3D–Ergebnisse wurde das Testbeispiel mit MIN3P berechnet.

Das Programm MIN3P (MAYER, 1999) wurde entwickelt um den reaktiven Transport mehrerer chemischer Spezies im variablen, gesättigten, porösen Medium für eine, zwei oder drei Dimensionen zu berechnen. In MIN3P sind der advective und dispersive Transport für die wässrige Phase sowie der diffusive Transport in der Gasphase berücksichtigt. Dies ermöglicht die Ausbreitung der Schadstofffahne und die dadurch induzierten Reaktionen im Rahmen der Multi-Spezies Modellierung zu beschreiben. Die Transportgleichung wird numerisch durch die “global-implicit“-Methode (GIM) (STEFFEL, LASAGA, 1994) gelöst. Im Gegensatz zu der in RT3D verwendeten “operator-splitting“-Methode (OSM) werden bei der GIM die Transport- und Reaktionsterme der Transportgleichung für die einzelnen chemischen Spezies gleichzeitig, d.h. in einem Rechenschritt, gelöst. Deswegen wird die Methode auch als “one step“ Methode bezeichnet, da alle Terme der Transportgleichung über eine Matrix

zusammengefasst und mit einmal gelöst werden. Durch die direkte Kopplung wird ein großes System nichtlinearer Differentialgleichungen linearisiert. Die Kopplung erfordert zwar Rechenzeit, jedoch weist STEFFEL, LASAGA, 1994 darauf hin, dass die allgemeinen Konvergenzeigenschaften bei der GIM besser sind als bei der OSM.

Die Anwendungsplattform von MIN3P beschränkt sich auf einen Editor, d.h. MIN3P verfügt über keine visuelle, benutzerfreundliche Menüoberfläche. Die Eingabe von umfangreichen, mehrdimensionalen geochemischen Problemen wird dadurch erschwert und verleitet zu Fehlern. In MIN3P besteht nur begrenzt die Möglichkeit heterogene Konzentrationsanfangs- und Konzentrationsrandbedingungen zu definieren. Jede Konzentrationsänderung verlangt eine neu definierte Zone. Für kleinskalige Heterogenitäten ist diese Eingabemethode sehr umständlich und zeitintensiv. Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgt in ASCII-Dateien, die speziell visualisiert werden müssen. Diese Bedienungsdefizite in der Dateneingabe und Datendarstellung bei MIN3P schränken die Anwendungsplattform für großräumige Modellierungsprobleme ein. Die Bedeutung von MIN3P in dieser Arbeit bestand darin, die MIN3P-Ergebnisse als Referenz für die RT3D-Ergebnisse zu verwenden, da davon ausgegangen wurde, dass MIN3P als etabliertes geochemisches Programm die exakten Ergebnisse liefert. Dabei wurde die hohe Genauigkeit der GIM als Maßstab genommen. Die Überprüfung der 1D- und 2D-Ergebnisse mit den RT3D-Ergebnissen wurde für akademische Beispiele durchgeführt.

Akademisches Testbeispiel

Der Vergleich der Ergebnisse zwischen RT3D und MIN3P, welche auf äquivalent gewählten Strömungs- und Transportanfangs- sowie Randbedingungen basiert, konzentrierte sich auf den Bereich, der sich durch hohe chemische Aktivität (steile Konzentrationsanstiege, Aufeinandertreffen der Redoxfronten) auszeichnet. Die Geometrie des Modells (Abb. 3.4) wurde als denkbar einfach angenommen, um die Rechenzeit möglichst gering zu halten.

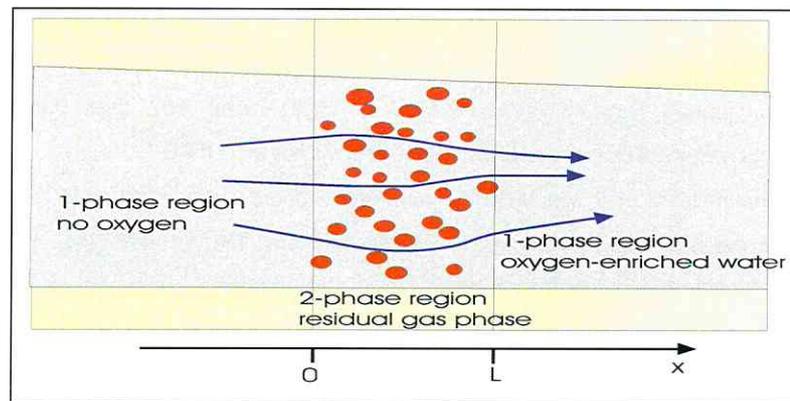


Abb. 3.5: 1D-Modell zur Überprüfung der RT3D-Ergebnisse mit MIN3P (Abbildung nach FRY et al, 1997).

Aus Abbildung 3.5 ist ersichtlich, dass durch die Sauerstoffwand (rote Blasen), welche von 0 bis L reicht, der simulierte Schadstoffstrom (blaue Pfeile) fließt. Die Abbildung stellt eine grobe Vorstellung des Fließverhaltens des Schadstoffes im porösen, mit Sauerstoffgasblasen angereicherten Medium dar. Bei dem Punkt 0 handelt es sich um den äußeren Modellrand. Über die Randbedingung wurde ein konstanter Schadstoffeintrag, aber kein weiterer Sauerstoffzufluss definiert. Die Länge des Modells beträgt 30 m. Bei einer Diskretisierung von 0,3 m ergeben sich 100 Zellen, wobei die ersten 3 m auf die Sauerstoffwand entfallen. Aus den gegebenen Parametern und bei einer mittleren Porenwassergeschwindigkeit von 1 m/d ergibt sich eine Peclet-Zahl von 1. Auf die Berechnung der Courant-Zahl wird an dieser Stelle verzichtet, da es sich bei der angewandten Numerik um eine implizite Lösungsmethode handelt. Implizite Lösungsmethoden erfordern nicht die Einhaltung des Courant-Kriteriums (UNGER et al, 1996).

Innerhalb der Sauerstoffwand wurde ein um 40 % verminderter k_f -Wert angenommen. Damit soll der Fakt berücksichtigt werden, dass beim Gaseintrag die eingetragenen Gasblasen die hydraulische Leitfähigkeit reduzieren.

Die Beschreibung des geochemischen Reaktionsgleichungssystems wurde zunächst entsprechend des RT3D-Standards auf der Basis von einzelnen Spezies mit den dazugehörigen Elementarraten (Gl. 3.33-3.38) vorgenommen. Die technische Umsetzung verlief schrittweise, d.h. erst im 1. Schritt wurde das Karbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht nicht berücksichtigt.

Als Ausgangspunkt wurde ein unvollständiges Reaktionsgleichungssystem mit 3 Spezies betrachtet. Dieses zunächst einfache geochemische System berücksichtigt die Abbaukinetik (Gl. 3.5) des Donators (Monochlorbenzen) sowie den Gas-Wasser-Transfer (Gl. 3.6) des

Akzeptors (Sauerstoff). Die 3 Spezies des chemischen Systems sind: Monochlorbenzen (MCB) und Gelöst-Sauerstoff in der mobilen Wasserphase (2 mobile Spezies) und gasförmiger Sauerstoff in der immobilen Phase (1 immobile Spezies).

Aus Abbildung 3.6 ist ersichtlich, dass die berechneten Ergebnisse zwischen MIN3P und RT3D übereinstimmen. Die auftretenden numerischen Effekte, welche aufgrund der verschiedenen verwendeten Lösungsmethoden auftreten, sind nach $0.1 d$ und nach $1.0 d$ (Abb. 3.6, Abb. 3.7) vernachlässigbar klein.

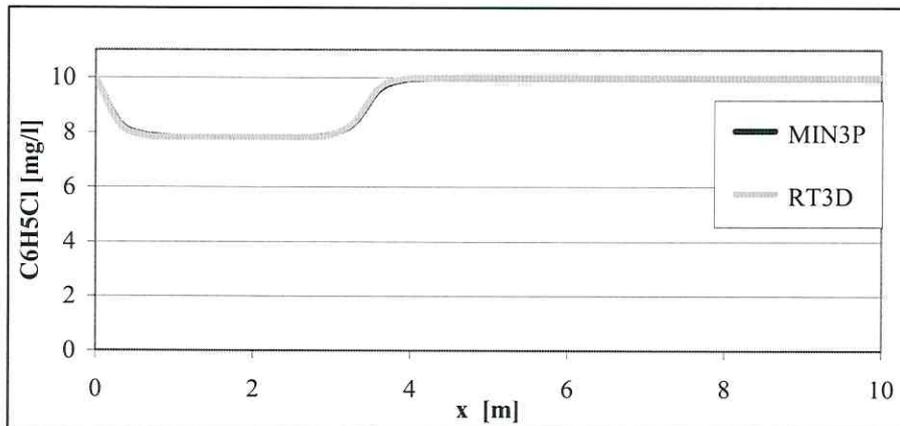


Abb.3.6: Vergleich der Ergebnisse des aeroben Abbaus von MCB nach $0.1 d$, berechnet mit MIN3P und RT3D

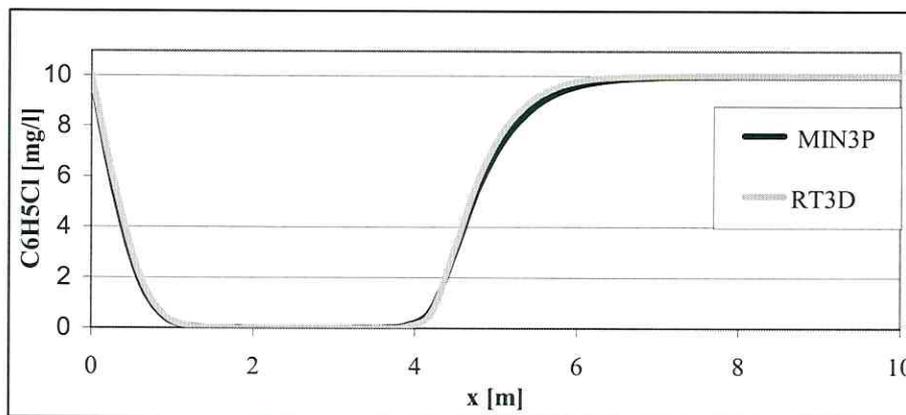


Abb.3.7: Vergleich der Ergebnisse des aeroben Abbaus von MCB nach $1.0 d$, berechnet mit MIN3P und RT3D

Die Wirkung der Sauerstoffwand von $0.0-3.0 m$ und die damit verbundene Verringerung der MCB-Konzentration sind in der Abbildung 3.6 und 3.7 deutlich zu erkennen.

Im zweiten Schritt wurden die Kalzitauflösung (Gl. 3.7) und das Karbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht (Gl. 3.8-3.9) berücksichtigt. Anhand dieses Beispiels wird die Notwendigkeit des Vergleichs der Ergebnisse neuer konzeptioneller Modelle mit anderen etablierten geochemischen Programmen, die für bench-mark-Probleme getestet wurden, ersichtlich.

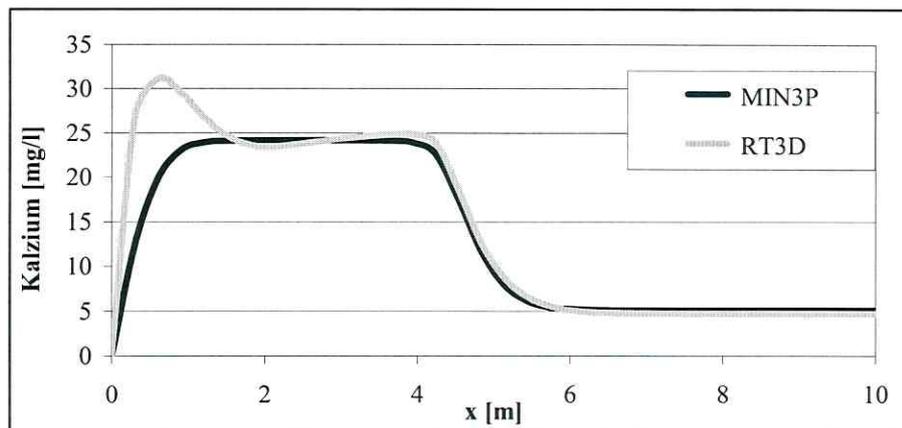


Abb. 3.8: Vergleich der Ergebnisse des Kalziums nach 1.0 d, berechnet mit MIN3P und RT3D.

Die Ergebnisse des Kalziums (Abb. 3.8) sowie die in der Abbildung 3.9 dargestellten Ergebnisse des pH-Wertes zeigen Abweichungen zu den MIN3P-Berechnungen. Signifikant sind diese Abweichungen in der Nähe steiler Redoxfronten.

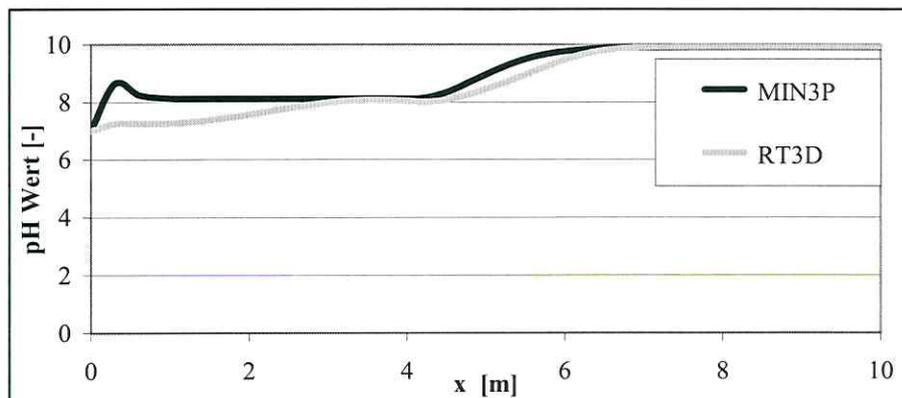


Abb. 3.9: X-Abhängigkeit des pH-Wertes nach 1.0 d, berechnet mit MIN3P und RT3D.

Der Gleichgewichts-pH-Wert liegt bei 9.91 und stellt sich in einiger Entfernung, im Abstrom der Sauerstoffwand ein. Im Bereich der Sauerstoffwand ist der pH-Wert infolge des aeroben Abbaus verringert. Qualitativ liefert RT3D plausible Ergebnisse.

Die MIN3P-pH-Wert-Kurve ist zu Beginn durch einen markanten Anstieg gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass der pH-Wert-Peak mit der erhöhten Kalzitauflösung (Abb. 3.10) korreliert. Die verstärkte Auflösung des Kalzits führt zur Bildung von Karbonat (Gl. 3.7-3.9). Die infolge des aeroben Abbaus frei werdenden Wasserstoffionen reagieren mit Karbonat zu Hydrogenkarbonat. Dies bewirkt den pH-Wert-Anstieg.

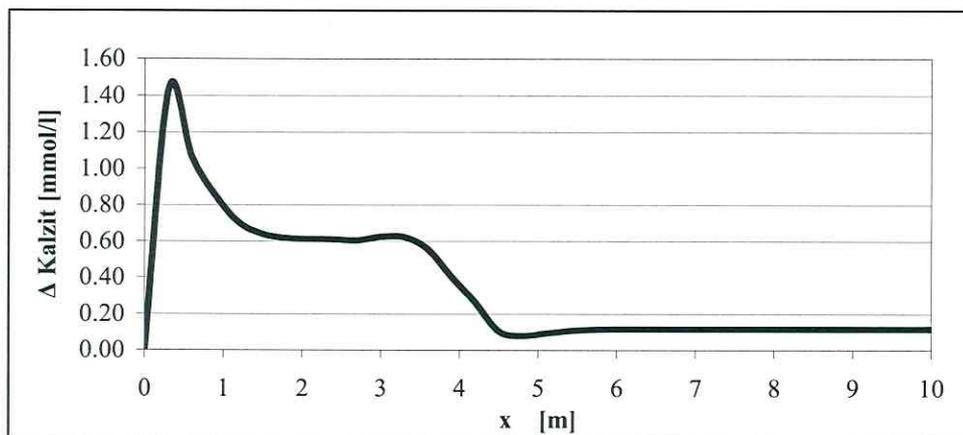


Abb. 3.10: Kalzitauflösung [mmol/l] berechnet mit MIN3P nach 1.0 d.

In der kommenden Abbildung wird das bereits eingeführte Ionenaktivitätsprodukt des Wassers betrachtet, welches per Definition zu allen Zeiten und Orten konstant sein muss:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \cong 10^{-14}. \quad (3.39)$$

Wie Abbildung 3.11 zeigt, beträgt der numerische Fehler bis zu zwei Größenordnungen.

In einer schrittweisen Fehleranalyse, die nahezu 1 Jahr dauerte, wurden zuerst Programmfehler, selbst verschuldete Rechenfehler oder Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Massenwirkungskonstante über die Ionizität vermutet. Nach einer intensiven Fehlersuche konnten diese Fehlerquellen ausgeschlossen werden. Daraus resultierte die Vermutung, dass es sich hierbei um ein numerisches Problem handelt, das durch die sehr kleinen

Protonenkonzentrationen $\sim 10^{-7} \text{ mol/l}$ im Vergleich zur Gelöst-Sauerstoffkonzentration ($\sim 10^{-3} \text{ mol/l}$) verursacht wird.

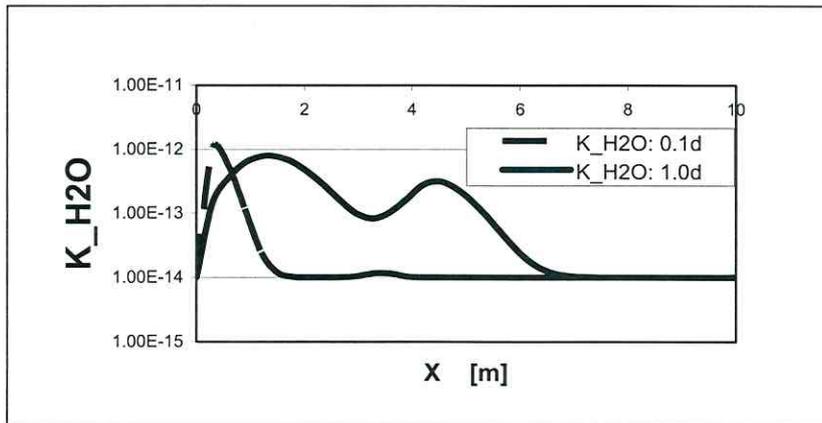


Abb.3.11: Ionenaktivitätsprodukt des Wassers K_{H_2O} für den aeroben MCB-Abbau (residuale Sauerstoff-Gasphase befindet sich zwischen 0.0–3.0 m).

Wie bereits erwähnt, wurde sich beim Vergleich der Ergebnisse auf relativ geringe Simulationszeiten, also auf den Zeitraum der steilen Konzentrationsanstiege konzentriert. Es ist bekannt, dass Standard-Solver bei Problemen mit starken Konzentrationsunterschieden, d.h. großen Konzentrationsgradienten ("stiff problems" oder "steife Systeme") versagen und große numerische Fehler liefern.

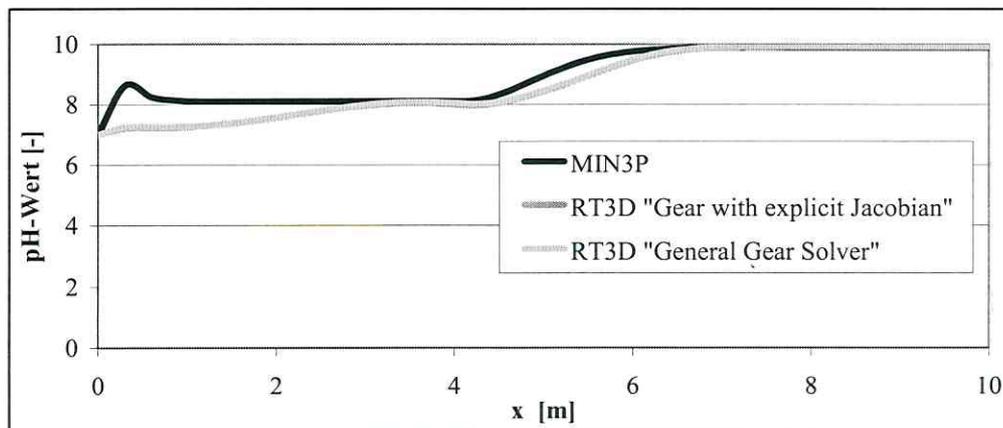


Abb. 3.12: Vergleich des pH-Wertes von zwei kommerziellen GMS-Solver mit MIN3P

Deshalb wurde neben dem Standard-Solver (in Abb. 3.12 als General Gear Solver bezeichnet) ein extra stiff-problem-Solver verwendet (in Abb. 3.12 als General with explizit Jacobian bezeichnet), der eine explizite analytische Berechnung der Jacobischen Matrix erfordert.

Da auch dieser Solver keine Verbesserung der Ergebnisse brachte, konnten numerische Fehler im Reaktionsschritt ausgeschlossen werden. Wir bemerken, dass RT3D einen 2-step- oder operator-splitting-Algorithmus verwendet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass vermutet wird, dass der numerische Fehler im Transportschritt auftritt. Daher wird nach einem Lösungsalgorithmus gesucht, der die Konzentrationen der Spezies in Konzentrationen gleicher Größenordnung transformiert. Die kanonische Transformation (LICHTNER, 1996) von Spezies- zu totalen Konzentrationen erfüllt genau diese Forderung.

3.4.2 Totale Konzentrationen

Die totalen Konzentrationen, die den jeweiligen Komponenten entsprechen, ergeben sich aus der Summe über die „secondary species“ (in der Wasserphase, Gasphase, Mineralphase):

$$N_{\text{sec}} = N_{\text{aq}} + N_{\text{g}} + N_{\text{min}}. \quad (3.41)$$

$$[j]_{\text{TOT}} = [j] + \sum_{i=1}^{N_{\text{sec}}} \tilde{v}_{ij} \cdot [i], \quad (3.42)$$

Für die einzelnen Komponenten bedeutet dies:

$$[H]_{\text{TOT}} = 1 \cdot [H^+] + 13 \cdot [C_6H_5Cl] + 2 \cdot [H_2CO_3] + 1 \cdot [HCO_3^-] + 0 \cdot [CaCO_3(s)] \\ + 0 \cdot [O_2(g)] - 1 \cdot [OH^-]$$

$$[H]_{\text{TOT}} = 1 \cdot [H^+] + 13 \cdot [C_6H_5Cl] + 2 \cdot [H_2CO_3] + 1 \cdot [HCO_3^-] - 1 \cdot [OH^-] \quad (3.43)$$

$$[O_2]_{\text{TOT}} = [O_2(aq)] - 7 \cdot [C_6H_5Cl] + 1 \cdot [O_2(g)] \quad (3.44)$$

$$[Ca]_{\text{TOT}} = +1 \cdot [Ca^{2+}] + 1 \cdot [CaCO_3(s)] \quad (3.45)$$

$$[CO_3]_{\text{TOT}} = +1 \cdot [CO_3^{2-}] + 6 \cdot [C_6H_5Cl] + 1 \cdot [H_2CO_3] + 1 \cdot [HCO_3^-] + 1 \cdot [CaCO_3(s)] \quad (3.46)$$

$$[Cl]_{\text{TOT}} = +1 \cdot [Cl^-] + 1 \cdot [C_6H_5Cl]. \quad (3.47)$$

In der Gleichung 3.48 erfolgt eine Trennung zwischen dem aquatischen Anteil und dem mineralischen (immobilen) Anteil.

$$T(j) = [j]_{TOT} - \sum_{i=\min} v_{ij} [\min]_i . \quad (3.48)$$

Als Mineral wird Kalzit und als künstliches Mineral wird die residuale Sauerstoff-Gasphase im Reaktionsgleichungssystem betrachtet. Der Vorteil dieser Transformation ist, dass in den Transportgleichungen nur noch die Raten der Minerale (bzw. der immobilen Spezies) auftauchen. Nach (Gl. 3.48) berechnet sich nun der aquatische Anteil der totalen Konzentrationen wie folgt:

$$T(H) = [H^+] + 2 \cdot [H_2CO_3] + [HCO_3^-] - [OH^-] \quad (3.49)$$

$$T(O_2(w)) = [O_2(w)] - 7 \cdot [C_6H_5Cl] \quad (3.50)$$

$$T(Ca) = [Ca^{2+}] \quad (3.51)$$

$$T(CO_3) = [CO_3^{2-}] + 1 \cdot [H_2CO_3] + 1 \cdot [HCO_3^-] \quad (3.52)$$

$$T(Cl) = [Cl^-] + [C_6H_5Cl]. \quad (3.53)$$

Wegen möglicher paralleler Abbauege des Donators und zur Vereinfachung späterer Rechnungen wurde zur Bestimmung der totalen Konzentration des Wasserstoffs $T(H)$ und der totalen Karbonatkonzentration $T(CO_3)$ der Donator $[C_6H_5Cl]$ nicht berücksichtigt. Zu beachten ist jedoch, dass diese Terme bei der Betrachtung der Reaktionsraten wieder in die Berechnung einfließen.

Die Ergebnisse von (Gl. 3.49-3.53) dienen als Basisfunktionen für die transformierten Transportgleichungen des mineralen Anteils der totalen Konzentration:

$$\hat{L}T(j) = - \sum_{i=\min} v_{ij} R_i , \quad (3.54)$$

wo \hat{L} den Operator des advektiven-dispersiven Transports bezeichnet, d.h. entsprechend Gleichung 3.3 gilt:

$$\hat{L}T(j) = R_j \frac{\partial(\varphi_{eff} \cdot T(j))}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\varphi_{eff} \cdot D_{lk} \cdot \frac{\partial T(j)}{\partial x_k} \right) - \frac{\partial}{\partial x_l} (\varphi_{eff} \cdot \bar{u}_l \cdot T(j)). \quad (3.55)$$

Damit ergibt sich:

$$\hat{L}T(H) = -13 \cdot R_{C_6H_5Cl} \quad (3.56)$$

$$\hat{L}T(O_2) = -1 \cdot R_{O_2(g)} \quad (3.57)$$

$$\hat{L}T(Ca) = -1 \cdot R_{CaCO_3(s)} \quad (3.58)$$

$$\hat{L}T(CO_3) = -6 \cdot R_{C_6H_5Cl} - 1 \cdot R_{CaCO_3(s)} \quad (3.59)$$

$$\hat{L}T(Cl) = -1 \cdot R_{C_6H_5Cl}. \quad (3.60)$$

Die Berechnung des pH-Wertes erfolgt über die Rücktransformation der totalen Konzentrationen, auf die später noch eingegangen wird. Die RT3D- und MIN3P-Ergebnisse stimmen jetzt überein (Abb. 3.13).

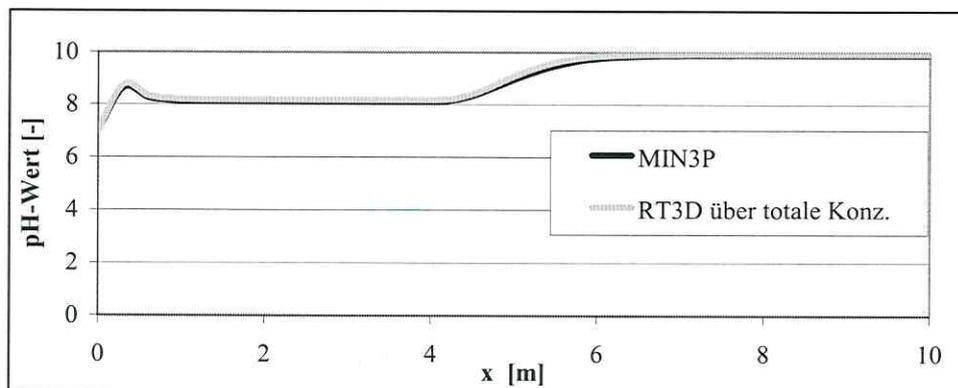


Abb. 3.13: Verteilung des pH-Wertes entlang der x-Achse nach 1.0 d in MIN3P und RT3D.

Das gekoppelte nichtlineare Gleichungssystem wurde mit dem Standard General Gear Solver gelöst. Dies bestätigt die Vermutung, dass der aufgetretene numerische Fehler demnach nur im Transportschritt auftritt. Diese Erkenntnis ist fundamental und sollte für Berechnungen von Konzentrationen, die sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden stets beachtet werden.

Die Überprüfung der RT3D-Ergebnisse mit MIN3P umfasste alle Spezies des programmierten Reaktionsmoduls. Da mit der Übereinstimmung des sensitivsten Parameters, dem pH-Wert, die Basis geschaffen wurde, wird an dieser Stelle auf die Darstellung weiterer Ergebnisse verzichtet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zur Berechnung von vollständigen geochemischen Reaktionssystemen der Standard-Lösungsalgorithmus in RT3D, welcher Spezies-basiert ist, nicht geeignet ist. Erst ein Lösungsalgorithmus, der mittels kanonischer Transformation totale Konzentrationen verwendet, ist in der Lage VRS's korrekt zu berechnen.

3.4.3 Rücktransformation der totalen Konzentrationen

Die Elementarrate von Kalzit (siehe Anhang I) lässt sich nur bestimmen, wenn das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) von Kalzit bekannt ist. Die Berechnung des Ionenaktivitätsproduktes basiert jedoch auf der Spezies-Aktivität und nicht auf der totalen Karbonatkonzentration. Es ist daher notwendig in das Reaktionsmodul eine Rücktransformation zu implementieren, welche die totalen Konzentrationen in die Spezies-Aktivität überführt. Außerdem ist es erst nach der Rücktransformation der totalen Karbonat- und Wasserstoffionenkonzentration möglich detaillierte Aussagen über den zeitlichen Verlauf des pH-Wertes und der Konzentrationen der interessierenden Spezies anzugeben.

Basierend auf der Gleichung 3.42 gilt:

$$T(\text{CO}_3) = G_1 = [\text{CO}_3^{2-}] + 1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] + 1 \cdot [\text{HCO}_3^-] \quad (3.61)$$

$$T(\text{H}) = G_2 = [\text{H}^+] + 2 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-]. \quad (3.62)$$

Für die Gleichgewichtskonstanten werden folgende Substitutionen eingeführt:

$$K_3 = K_{\text{H}_2\text{CO}_3},$$

$$K_4 = K_{\text{HCO}_3}.$$

Daraus ergibt sich:

$$G_1 = [\text{CO}_3^{2-}] + K_4 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+] + K_3 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2, \quad (3.64)$$

umgestellt nach der Karbonatspezies:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{G_1}{1 + K_4 \cdot [\text{H}^+] + K_3 \cdot [\text{H}^+]^2}. \quad (3.65)$$

Äquivalent dazu gilt für G_2 :

$$\begin{aligned} G_2 &= [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + K_4 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+] + 2 \cdot K_3 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2, \\ G_2 &= [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{CO}_3^{2-}] \cdot (K_4 \cdot [\text{H}^+] + 2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+]^2). \end{aligned} \quad (3.66)$$

Nach der Multiplikation mit $[\text{H}^+]$ und der Umstellung nach $[\text{CO}_3^{2-}]$ ergibt sich:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot G_2 - [\text{H}^+]^2 + K_w}{K_4 \cdot [\text{H}^+]^2 + 2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+]^3}. \quad (3.67)$$

Die Gleichung 3.65 und 3.67 werden gleichgesetzt, so dass die folgende nichtlineare algebraische Gleichung entsteht.

$$\frac{G_1}{1 + K_4 \cdot [\text{H}^+] + K_3 \cdot [\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot G_2 - [\text{H}^+]^2 + K_w}{K_4 \cdot [\text{H}^+]^2 + 2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+]^3} \quad (3.68)$$

bzw.

$$0 = G_1 (K_4 [\text{H}^+]^2 + 2K_3 [\text{H}^+]^3) - ([\text{H}^+] G_2 - [\text{H}^+]^2 + K_w) (1 + K_4 [\text{H}^+] + K_3 [\text{H}^+]^2).$$

Basierend auf dem „zbrnt“ Algorithmus (PRESS et al., 1996, S. 355) werden die Nullstellen der nichtlinearen Gleichung 3.68 berechnet. Aus den berechneten Nullstellen wird der pH-Wert des Reaktionsgleichungssystems bestimmt. Bei der Programmierung wurde darauf geachtet, dass nur Lösungen, die einen realistischen pH-Wert zwischen 0 und 14 annehmen, als Lösung akzeptiert werden.

$$[\text{H}^+] = 10^{(-pH)} \quad (3.69)$$

Mit der Kenntnis der $[H^+]$ – Konzentration lässt sich nach (3.70) ohne weiters die Karbonatkonzentration berechnen:

$$[CO_3] = \frac{[CO_{3_tot}]}{1 + K_4 \cdot [H^+] + K_3 \cdot [H^+]^2} \quad (3.70)$$

Die Ausführungen zur allgemeinen Theorie sind hiermit abgeschlossen. Dieses Kapitel sollte zum grundlegenden Verständnis für die Herleitung der Reaktionsraten über die kanonische Matrix dienen. Im Anhang I wird sich mit der Herleitung der programmierten Elementarraten im Detail beschäftigt.

4. Bestehende Diskretisierungsansätze (Numerik)

4.1 Differenzen-Verfahren zur numerischen Lösung der Transportgleichung²

Im Folgenden soll die allgemeine Transportgleichung (Gl. 3.3) numerisch gelöst werden. Bei der Transportgleichung handelt es sich um eine Differentialgleichung (DGL) vom gemischten Typ, d.h. sie ist durch einen hyperbolischen (Advektionsterm) sowie parabolischen (Dispersionsterm) Anteil gekennzeichnet. Diese Kombination aus Termen erster und zweiter Ordnung erschwert das numerische Lösen der Transportgleichung.

In MT3D bzw. RT3D wird zum numerischen Lösen der Transportgleichung das Differenzen-Verfahren angeboten. Bei dieser Methode werden Differentialquotienten durch Differenzenquotienten ersetzt. Solche numerischen Methoden verlangen sowohl räumliche als auch zeitliche Diskretisierung. Die räumliche Diskretisierung wird beim Differenzen-Verfahren durch rechteckige oder quaderförmige Zellen (Finite-Volumen-Methode) realisiert und unterscheidet sich somit von der Finiten-Elementen Methode, bei der die Form der Diskretisierung keinem geometrischen Dogma genügen muss. Auf Grundlage der gewählten Feinheit der Diskretisierung wird das gesamte Modellierungsgebiet in ein rechteckiges Netz unterteilt, das so genannte Modellierungsgitter. Das Modellierungsprogramm GMS 5.0 verwendet blockzentrierte Netze, d.h. der Knoten, an dem die Konzentration berechnet werden soll, liegt im Zentrum der Zelle. Weiterhin wird bei den Finiten-Differenzen-Verfahren (FD-Verfahren) für jeden Berechnungsknoten eine Massenbilanz aufgestellt. Wie bereits erwähnt, weist die Transportgleichung einen hyperbolischen Anteil und einen parabolischen Anteil auf.

Die in MT3D/RT3D verwendeten Gitter-Verfahren (Finite- Differenzen-, TVD-Methode) sind jedoch primär zur Lösung von parabolischen Differentialgleichungen, wie z.B. der Strömungsgleichung geeignet. Der hyperbolische Anteil (Advektionsterm) verursacht bei zu grober Diskretisierung eine scheinbare Durchmischung, die so genannte numerische Dispersion. Verlässt eine scharfe Konzentrationsfront rein konvektiv zum Zeitpunkt t den Knoten $j-1$, erreicht sie nach der Zeit $t+\Delta t$ die Zelle des Knotenpunktes j (Abb. 4.1, rote Linie). Die Diskretisierung verlangt nun, dass sich die im Zeitschritt $t+\Delta t$ in der Zelle des Knotenpunktes j eingeströmte Stoffmasse gleichmäßig auf die ganze Zelle verteilt. Diese Interpolation zwischen den Gitterpunkten bewirkt eine künstliche Vermischung bzw. die numerische Dispersion. Numerische Dispersion lässt sich durch Einhaltung von Vorschriften (COURANT-, PECCLET – Zahl) verringern.

² Quelle: SCHÄFER (URL_17)

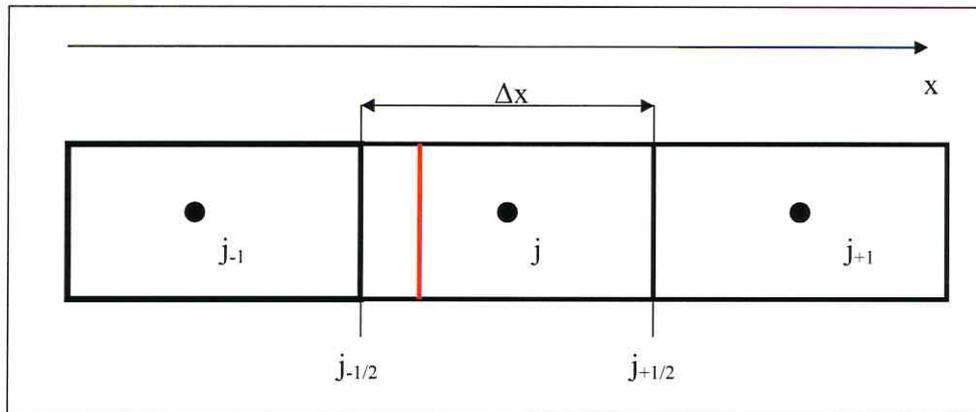


Abb. 4.1: Block-Zentriertes-Gitter mit rot markierter Schadstofffront zum Zeitpunkt $t+\Delta t$.

Obwohl die Diskretisierung bzw. die Knotenabstände Δx , Δy und Δz in x -, y - und z -Richtung unterschiedlich groß gewählt werden können, wird zur Vereinfachung der Herleitung von konstanten Knotenabständen ausgegangen. Die Numerische Lösung der Transportgleichung bedeutet, dass, ausgehend von der gegebenen Anfangsbedingung, d.h. die Konzentrationsverteilung zum Zeitpunkt t_0 , die Konzentrationen für spätere Zeitpunkte t_1, t_2, \dots, t_n berechnet werden. Das zeitliche Kontinuum wird ebenfalls durch diskrete Zeitpunkte ersetzt, für die die neuen Konzentrationen berechnet werden und beschreibt somit anschaulich die Änderung der Stoffmasse im betrachteten Gebiet.

Die Differentialgleichung wird in allgemeiner Form durch den Differenzenquotienten in Raum und Zeit angenähert:

$$\frac{\partial C}{\partial x} \approx \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}. \quad (4.2)$$

Die lokale Ableitung des konvektiven Terms der Transportgleichung lässt sich prinzipiell über drei verschiedene Arten approximieren:

1. central-in-space-weighting (arithmetisches Mittelwert, zentrale Differenzen)

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=x_j} \cong \frac{C(x_{j+1}, t) - C(x_{j-1}, t)}{2\Delta x} \quad (4.3)$$

2. upstream-weighting (upstream-Verfahren, Rückwärtsdifferenzen)

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=x_j} \cong \frac{C(x_j, t) - C(x_{j-1}, t)}{\Delta x} \quad (4.4)$$

3. downstream-weighting

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=x_j} \cong \frac{C(x_{j+1}, t) - C(x_j, t)}{\Delta x} \quad (4.5)$$

Die Funktionswerte der zweiten Ableitung des dispersiven Terms der Transportgleichung werden durch Taylor-Reihensätze entwickelt:

$$C(x_j + \Delta x) = C(x_{j+1}) \cong C(x_j) + \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=x_j} \cdot \Delta x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right|_{x=x_j} \cdot \Delta x^2 \quad (4.6)$$

$$C(x_j - \Delta x) = C(x_{j-1}) \cong C(x_j) - \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=x_j} \cdot \Delta x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right|_{x=x_j} \cdot \Delta x^2 \quad (4.7)$$

Aus der Addition von Gleichung 4.6 und Gleichung 4.7 ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C(x_{j+1}) - 2C(x_j) + C(x_{j-1}))}{\Delta x^2} \quad (4.8)$$

Die zweite Ableitung wird somit über die zentrale Wichtung beschrieben.

Bei der Zeitdiskretisierung wird zwischen dem expliziten und impliziten Verfahren unterschieden. Das explizite EULER-Verfahren zur Approximation der zeitlichen Ableitung lautet wie folgt:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_n \cong \frac{C(x_j, t_{n+1}) - C(x_j, t_n)}{\Delta t} \quad (4.9)$$

für das implizite Verfahren gilt:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{n+1} \cong \frac{C(x_j, t_{n+1}) - C(x_j, t_n)}{\Delta t}. \quad (4.10)$$

Numerisch lässt sich in GMS 5.0 die Transportgleichung sowohl explizit als auch implizit lösen.

Da bei der expliziten Zeitintegration die Information lediglich von einer Zelle in ihre Nachbarzelle und nicht darüber hinaus übertragen werden kann, würde eine COURANT-Zahl (Gl.4.11) größer eins Instabilitäten bewirken.

$$c_0 = \bar{u} \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (4.11)$$

Die Stabilitätskriterien (COURANT-, PECLLET-Kriterium), welche noch näher diskutiert werden (Kap. 4.3, Kap. 4.4), können in Abhängigkeit von geologischen Parametern sowie der räumlichen Diskretisierung sehr kleine Zeitschritte verlangen. Durch die kleine Zeitschrittwahl Δt wird zwar die Zeitableitung besser angenähert und die Stabilität des Verfahrens gewährleistet, jedoch vergrößert sich dadurch der Rechenaufwand und somit die Rechenzeit. In MT3D/RT3D ist das COURANT-Kriterium implementiert, d.h. der vorgegebene Zeitschritt Δt führt stets zur Konvergenz des Programms, unter der Voraussetzung, dass sich bei der reaktiven Transportmodellierung auf die vorprogrammierten Reaktionsmodule beschränkt wird.

Werden die lokalen Ableitungen entsprechend Gleichung 4.4 und Gleichung 4.8 über Rückwärtsdifferenzen und zentrale Wichtung approximiert, so ergibt sich die Knotengleichung für den j -ten Gitterpunkt:

$$\begin{aligned} \frac{C(x_{ij}, t_{n+1}) - C(x_{ij}, t_n)}{\Delta t} = & \frac{D}{R} \left(\frac{C(x_{ij+1}, t_n) - 2C(x_j) + C(x_{ij-1}, t_n)}{\Delta x_i^2} \right) \\ & - \frac{\bar{u}}{R} \left(\frac{C(x_{ij}, t_n) - C(x_{ij-1}, t_n)}{\Delta x_i} \right) + \frac{r_C}{R}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Beim impliziten EULER-Verfahren werden alle Konzentrationen C in den räumlichen Differenztermen zum Zeitpunkt t_{n+1} angesetzt. Es gilt:

$$\frac{C(x_j, t_{n+1}) - C(x_j, t_n)}{\Delta t} = \frac{D}{R} \left(\frac{\partial^2 C_k(t_{n+1})}{\partial x_i^2} \right) - \frac{\bar{u}_i}{R} \left(\frac{\partial C_K(t_{n+1})}{\partial x_i} \right) + \frac{r_C}{R}. \quad (4.13)$$

Die neuen Konzentrationen am Knoten j hängen somit von den neuen Konzentrationen an den Knoten $j-1$ und $j+1$ ab. Dies erschwert die Lösung der Gleichung 4.13, da im Gegensatz zum expliziten Verfahren die Knotengleichungen nicht mehr separat bestimmt werden können. Zur Bestimmung von $C(t_{n+1})$ muss in jeden Zeitschritt ein Gleichungssystem für m Knoten mit m Gleichungen für m Unbekannte gelöst werden. Der Aufwand pro Integrationsschritt und somit der Rechen- und Speicheraufwand ist beim impliziten Verfahren viel größer. Zum stabilen numerischen Lösen der Transportgleichung nach dem impliziten Schema ist die Einhaltung des COURANT-Kriteriums nicht notwendig. Dadurch ist es möglich größere Zeitschritte Δt zu wählen, ohne dass unphysikalische Oszillationen in der Lösung auftreten. Die höhere Zeitschrittwahl für den Transport führt zu geringeren Rechenzeiten und ermöglicht somit größere Simulationszeiten. Die implizite Zeitintegration wird in MT3D/RT3D über den GCG-Solver (Generalized Conjugate Gradient-Solver) realisiert.

Das CRANK-NICOLSON-Verfahren ist eine Kombination des expliziten und des impliziten EULER-Verfahrens. Da MT3D/RT3D weder im Transportterm noch im Reaktionsterm der Transportgleichung das CRANK-NICOLSON-Verfahren als numerische Lösungsvariante anbietet wird dieses Verfahren nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Es lautet (UNGER et al., 1996):

$$\begin{aligned} \frac{C(x_j, t_{n+1}) - C(x_j, t_n)}{\Delta t} = & \varepsilon \cdot \left(\frac{D}{R} \left(\frac{\partial^2 C_k(t_{n+1})}{\partial x_i^2} \right) - \frac{\bar{u}_i}{R} \left(\frac{\partial C_K(t_{n+1})}{\partial x_i} \right) + \frac{r_C}{R} \right) \\ & + (1 - \varepsilon) \cdot \left(\frac{D}{R} \left(\frac{\partial^2 C_k(t_n)}{\partial x_i^2} \right) - \frac{\bar{u}_i}{R} \left(\frac{\partial C_K(t_n)}{\partial x_i} \right) + \frac{r_C}{R} \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

mit

- $\varepsilon = 0$ → explizites EULER-Verfahren
- $\varepsilon = 0.5$ → CRANK-NICOLSON-Verfahren
- $\varepsilon = 1$ → implizites EULER-Verfahren
- $0 \leq \varepsilon \leq 1$ → spatial-weighting-factor.

4.1.1 Operator-Splitting-Methode

MT3D/RT3D verwendet die Operator-Splitting-Methode bzw. das Mehrschritt-Verfahren. Es beruht auf der Zerlegung des Differentialoperators der Stofftransportgleichung in den konvektiven, dispersiven und reaktiven Teil. Das gekoppelte Problem wird somit in ein Transport- und ein Reaktionsproblem aufgeteilt (in der Arbeit auch als Transport- und Reaktionsschritt bezeichnet). Beide werden unabhängig voneinander gelöst, zwischen den Prozessen findet nur ein Austausch der Ergebnisse statt. Der konvektive und dispersive Teil werden zum Transportoperator \hat{L} zusammengefasst. Dieser Teil der Transportgleichung wird von MT3D/RT3D direkt gelöst. Das spezielle Interesse der vorliegenden Arbeit konzentrierte sich auf dem Reaktionsterm bzw. Reaktionsoperator. Über das RT3D-Modul „user-defined-reaction modul“ implementiert der Anwender selbstprogrammierte Reaktionen in den Source Code.

Es gilt für das explizite Schema:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \cong \frac{C(x_j, t_{n+1}) - C(x_j, t_n)}{\Delta t} = \frac{1}{R} \hat{L}(x_j, t_n) + \frac{1}{R} \hat{r}(x_j, t_n), \quad (4.15)$$

umgestellt nach $C(x_j, t_{n+1})$ ergibt sich:

$$C(x_j, t_{n+1}) = C(x_j, t_n) + \frac{\Delta t}{R} \hat{L}(x_j, t_n) + \frac{\Delta t}{R} \hat{r}(x_j, t_n), \quad (4.16)$$

bzw. für das implizite Verfahren:

$$C(x_j, t_{n+1}) = C(x_j, t_n) + \frac{\Delta t}{R} \hat{L}(x_j, t_{n+1}) + \frac{\Delta t}{R} \hat{r}(x_j, t_{n+1}). \quad (4.17)$$

Die Konzentration $C(x_j, t_n)$ ist als Anfangsbedingung vorgegeben. Für den Transportschritt gilt demnach:

$$C(x_j, t_{n+1}) = \int_{t_n}^{t_{n+1}} \text{Transport ohne Reaktionen} dt$$

bzw.

$$C(x_j, t_{n+1}) = \frac{1}{R} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \hat{L}(x_j, t_{n+1}) dt. \quad (4.18)$$

Im nächsten Schritt – dem Reaktionsschritt – werden die in Gleichung 4.18 berechnete Konzentration $C(x_j, t_{n+1})$ als Anfangskonzentration genommen und die endgültigen Konzentrationen zum neuen Zeitpunkt t_{n+1} berechnet:

$$C(x_j, t_{n+1}) = \int_{t_n}^{t_{n+1}} \text{Reaktion ohne Transport} dt$$

bzw.

$$C(x_j, t_{n+1}) = \frac{1}{R} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \hat{r}(x_j, t_{n+1}) dt. \quad (4.19)$$

Danach springt das Programm zum nächsten Zeitschritt.

Im Transportschritt löst MT3D/RT3D explizit oder implizit (Generalized Conjugate Gradient-Solver) für jede mobile Komponente die lineare Partielle Differentialgleichung, die den konvektiven und dispersiven Transport beschreibt (CLEMENT, 1997). Der Reaktionsterm führt auf eine gewöhnliche Differentialgleichung. Besteht das Reaktionsgleichungssystem aus mehreren Spezies ergibt sich ein gekoppeltes, nichtlineares System gewöhnlicher Differentialgleichungen, das von RT3D immer implizit gelöst wird. Die Lösung und die Stabilität der Lösung gestalten sich umso schwieriger, je mehr chemische Komponenten das Reaktionsgleichungssystem beinhaltet. Transport und Reaktion treten in der Natur gleichzeitig auf und beeinflussen sich gegenseitig. Es ist zu beachten, dass im Mehrschrittverfahren der Prozess zwischen Transport und Reaktion künstlich entkoppelt wird. Dies kann zu numerischen Ungenauigkeiten führen. Unter ungünstigen Bedingungen (schnelle Reaktionen, hohe Anzahl von chemischen Spezies, hohe Fließgeschwindigkeit) können auch Instabilitäten auftreten, die nur durch die Wahl eines kleineren Zeitschrittes und somit längeren Rechenzeiten verhindert werden können.

Der Vorteil der operator-splitting-Methode gegenüber der in MIN3P verwendeten global-implizit-Methode (GIM) liegt eindeutig im geringeren Rechenaufwand bei der Behandlung von mehrdimensionalen Transportproblemen. Weiterhin lässt sich diese Methode einfach implementieren und die beiden Prozesse können völlig unabhängig voneinander entwickelt und optimiert werden (CIRPKA, 1997). Weitere Vor- und Nachteile des Mehrschrittverfahrens werden in MORSHED & KALURACHICHI (1995) und SAALTINK et al. (2001) diskutiert.

4.1.2 Das Euler-Langrange-Verfahren MOC

Bisher wurde aus Stabilitätsgründen zum numerischen Lösen der Transportgleichung die bereits diskutierte Finite-Differenzen-Methode als Lösungsverfahren verwendet. Dieses Verfahren ist jedoch vor allem zur Lösung von parabolischen Differentialgleichungen geeignet. Bei der upstream-Methode führt der hyperbolische Teil der Transportgleichung zur numerischen Dispersion (RAUSCH, SCHÄFER, WAGNER, 2002). MT3D bzw. RT3D verwendet neben dem reinen Euler-Verfahren (Finite-Differenzen und TVD) auch gemischte Euler-Langrange-Verfahren (MOC - Method Of Characteristics, MMOC – Modified Method Of Characteristics, HMOC – Hybrid Method Of Characteristics). Das gemischte Euler-Langrange-Verfahren ist quasi frei von numerischer Dispersion, da der hyperbolische Teil der Differentialgleichung nicht nach der Finiten-Differenzen-Methode, sondern über das Charakteristiken-Verfahren berechnet wird. Der dispersive Transport und die Reaktion wird hingegen weiter nach der Finiten-Differenzen-Methode berechnet, da das Charakteristiken-Verfahren die parabolischen und elliptischen Teile der Differentialgleichung weniger gut annähert.

Der folgende Abschnitt, welcher die Methodik von MOC erklärt, wurde aus dem Buch „Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser“ von KINZELBACH (1992) übernommen.

Die grundlegende Idee der Methode besteht darin, eine Lösung des konvektiven Teils der Transportgleichung nach der Charakteristiken-Methode mit der Lösung des restlichen Teils der Gleichung nach einer der üblichen Differenzen- oder Finite-Elemente-Methoden zu kombinieren. Die Transportgleichung wird dazu in der Form geschrieben

$$\frac{dC(x(t), y(t))}{dt} = \frac{\nabla}{R} \cdot (D_{xy} \nabla C) + \frac{\nabla}{R} \cdot (\bar{u}C) - \frac{r}{R} \quad (4.20)$$

D_{xy} Tensorkomponenten der hydrodynamischer Dispersion [m^2/d]

r Reaktionsterm.

Die linke Seite stellt die zeitliche Änderung der Konzentration in einem Kontrollvolumen dar, das sich längs einer Bahnlinie $(x(t), y(t))$ (Charakteristik) bewegt. Sie wird verursacht durch dispersiven Schadstoffaustausch mit der Umgebung, durch Reaktionen und Quellen/Senken, die das Kontrollvolumen auf seiner Bahn antrifft. Bei Verwendung eines längs der Bahnlinien mitbewegten lokalen Koordinatensystems muss deshalb lediglich das

parabolische Problem der reinen Dispersion gelöst werden. Die Verwendung von zeitlich veränderlichen, mitbewegten Gitternetzen auf der Basis lokaler Koordinaten (z. B. BERCOVIER, et al., 1983) ist umständlich und wegen der erforderlichen Interpolation von Gitternetz zu Gitternetz in aufeinanderfolgenden Zeitschritten nicht unbedingt effizient, wenn man einmal vom Fall der stationären Strömung absieht. Es wurde daher eine Reihe anderer Realisationen der Charakteristikenmethode vorgeschlagen.

In einer populären Form der Charakteristikenmethode wird der konvektive Transport durch Bewegung von Tracerteilchen längs der Charakteristiken modelliert. Jedem Teilchen wird eine Anfangskonzentration zugewiesen. Die Konzentration jedes Tracerteilchens wird längs der Bahn nach Maßgabe der dispersiven Konzentrationsverschiebungen sowie der Quellen und Senken verändert. Um die Konzentrationsverteilung im gesamten Modellgebiet zu beschreiben, müssen relativ homogen über das Gebiet verteilt Tracerteilchen eingesetzt werden. In unverschmutzten Teilen des Aquifers haben die Teilchen eine Anfangskonzentration 0. Die dispersive Schadstoffvermischung besteht in einer Übertragung von Konzentration von verschmutzten Teilchen auf weniger verschmutzte Teilchen. Zur Durchführung dieses Austauschs ist eine räumliche Diskretisierung des Gebiets erforderlich. Sie kann die Form eines Differenzengitters oder eines Elementenetzes haben.

Im Folgenden wird von einem Rechtecksgitter ausgegangen. Sind Anfangskonzentrationen für jedes Tracerteilchen sowie für jede Gitterzelle gegeben, so wird nach (KONIKOW, BREDEHOEFT, 1978) der Übergang von Zeitpunkt t zu Zeitpunkt $t+\Delta t$ in drei Schritten durchgeführt (Abb. 4.2).

Schritt 1:

Alle Teilchen P werden konvektiv entlang ihrer Bahnlinie $(x_p(t), y_p(t))$ bewegt. Dies kann bei Kenntnis des Strömungsfelds durch Euler-Integration geschehen.

$$x_p(t + \Delta t) = x_p(t) + \Delta t \cdot u_x(x_p(t), y_p(t)) \quad (4.21)$$

$$y_p(t + \Delta t) = y_p(t) + \Delta t \cdot u_y(x_p(t), y_p(t)) \quad (4.22)$$

An jedem Knoten des Rechteckgitters wird eine intermediäre Knotenkonzentration \bar{C}_{ij} als Mittel der Konzentrationen aller Teilchen bestimmt, die sich zu Ende des konvektiven Schritts in Zelle (i, j) befinden.

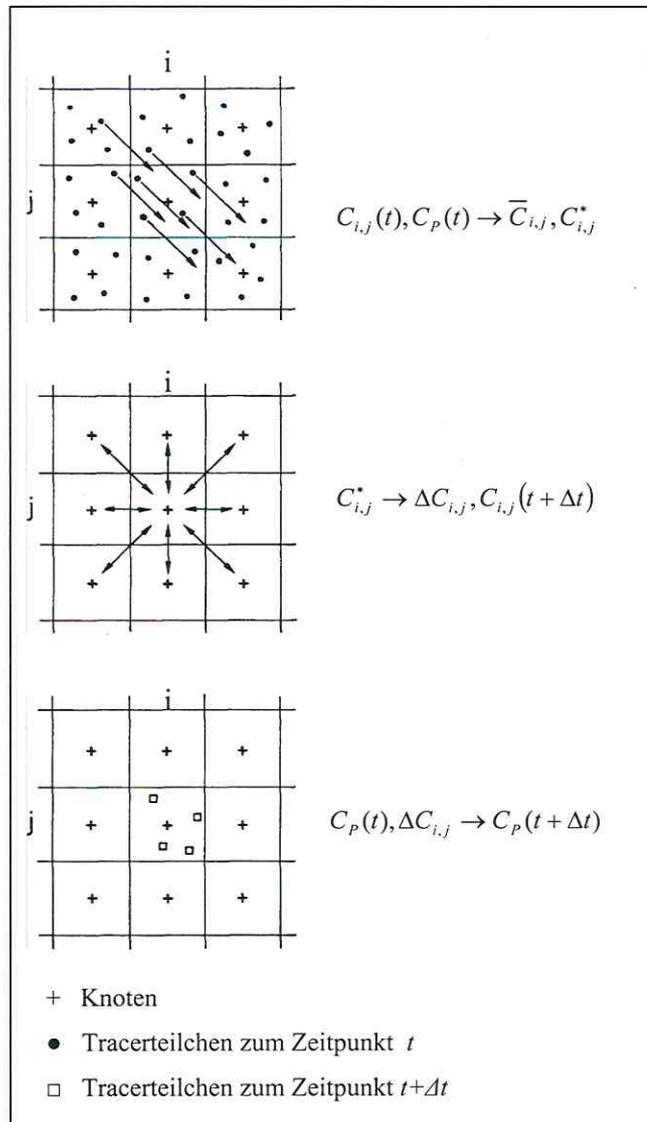


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Schritte im Charakteristiken-Verfahren (KINZELBACH, 1992).

Schritt 2:

Im zweiten Schritt, der nur die Knotenkonzentrationen betrifft, werden Konzentrationsänderungen in jeder Zelle aufgrund von dispersivem Austausch mit Nachbarzellen, $\Delta C_{ij}(t)_I$, sowie aufgrund von Quellen/Senkentermen, Reaktion und Verdünnung $\Delta C_{ij}(t)_{II}$, bestimmt. Diese Berechnung (ohne Konvektionsterm) kann nach Differenzenverfahren vorgenommen werden. In (KONIKOW, BREDEHOEFT, 1978) wird in

diesem Schritt ein explizites Differenzenverfahren angewandt. Außerdem werden als Anfangskonzentrationen für den Austausch Mittelwerte C_{ij}^* zwischen den ursprünglichen Knotenkonzentrationen $C_{ij}(t)$ zum Zeitpunkt t und den intermediären Knotenkonzentrationen \bar{C}_{ij} verwendet.

$$C_{ij}^* = 0.5(\bar{C}_{ij} + C_{ij}(t)) \quad (4.23)$$

Auf die Darstellung der Gleichungen für $\Delta C_{ij}(t)_I$, $\Delta C_{ij}(t)_{II}$ sowie für die neuen Knotenkonzentrationen zur Zeit $t+\Delta t$ wird an dieser Stelle verzichtet und auf KINZELBACH, „Numerische Methoden zur Modellierung des Transportes von Schadstoffen im Grundwasser“, 1992 verwiesen.

Schritt 3:

Im dritten Schritt werden die Teilchenkonzentrationen aktualisiert. Dies könnte dadurch erreicht werden, dass allen Teilchen in einer Zelle die neue Knotenkonzentration $C_{ij}(t+\Delta t)$ zugeordnet wird. Ein solches Vorgehen würde aber eine Mittelung über die gesamte Zelle bedeuten und zur Zerstörung scharfer Fronten führen. Die so entstehende numerische Dispersion soll aber gerade vermieden werden. Deshalb wird jedem Teilchen P in einer Zelle nur die Änderung der entsprechenden Knotenkonzentration mitgeteilt,

$$C_p(t + \Delta t) = C_p(t) + \Delta C_{ij}(t) \quad (4.24)$$

wobei das Teilchen P in der Zelle (i, j) liegt. Scharfe Konzentrationsfronten bleiben nun erhalten. Falls ΔC_{ij} negativ ist muss dafür Sorge getragen werden, dass die Teilchenkonzentration nicht negativ werden kann. Dies wird bewerkstelligt, indem bei negativem ΔC die Konzentration C_p im Verhältnis der Abnahme von $C_{ij}(t)$ vermindert wird.

Da die Prozedur explizit in der Zeit ist, müssen dieselben Kriterien eingehalten werden wie bei der expliziten Differenzenmethode. Hier sorgt das Courant-Kriterium dafür, dass ein Tracerteilchen innerhalb eines Zeitschritts nicht weiter als in eine zur Ausgangszelle benachbarte Gitterzelle transportiert werden kann. Wird der dispersive Schritt mit einem impliziten Differenzenverfahren bestimmt, so braucht das Neumann-Kriterium nicht eingehalten zu werden. Da der konvektive Schritt auf jeden Fall explizit ist, muss das Courant-Kriterium, das hier die Teilchenschrittweite begrenzt, immer eingehalten werden.

Das Geschwindigkeitsfeld wird in der Regel auf demselben Gitter berechnet wie der Transport obwohl dies nicht Bedingung ist. Die Berechnung der Teilchenbahnen bedarf der Kenntnis lokaler Geschwindigkeiten. Eine Voraussetzung für zeitsparende Berechnung der interpolierten Geschwindigkeiten ist die regelmäßige Form des Gitters.

Die Genauigkeit des Modells hängt natürlich von der Größe der Gitterabstände ab. Weiter wird sie von der Dichte der Tracerteilchenbelegung beeinflusst. Das Modell von (REDDELL, SUNADA, 1970) setzt zu Simulationsbeginn ein Teilchen pro Zelle ein. Das Modell von (KONIKOW, BREDEHOEFT, 1978) verwendet wahlweise 4 bis 9 Teilchen. Es lässt sich jedoch beobachten, dass insbesondere in der Nähe von Entnahme/Zugabeknoten eine Verringerung der Gitterabstände und die damit verbundene bessere Auflösung des Strömungsfeldes mehr Zuwachs an Genauigkeit bringt als eine gleichaufwendige Erhöhung der Teilchendichte.

Obwohl das Prinzip der Charakteristiken-Methode sehr plausibel ist, ist der erforderliche Programmieraufwand groß. Eine aufwendige Buchhaltung über die Teilchen ist notwendig. Teilchen, die an einem Entnahmeknoten oder Ausströmrind ankommen, müssen entfernt werden. Auf der anderen Seite müssen an Infiltrationsknoten oder Einströmrändern Teilchen eingesetzt werden. An undurchlässigen Rändern müssen Teilchen reflektiert werden um ihren Verbleib innerhalb des Modellgebiets zu garantieren. Randbedingungen der ersten Art werden eingeführt, indem der entsprechenden Zelle selbst sowie allen darin enthaltenen Tracerteilchen die vorgeschriebene Konzentration zugewiesen wird. Eine Anhäufung von Teilchen in der Nähe von Staupunkten wird durch Vernichtung von Teilchen verhindert. In Zellen, die von Teilchen entblößt sind, müssen neue Teilchen eingesetzt werden um eine sinnvolle Berechnung des konvektiven Transportanteils zu ermöglichen.

Die Konzentrationsverteilungen und Ganglinien der Charakteristikenmethode weisen nicht den glatten Charakter der entsprechenden Ergebnisse aus Differenzen- und Finite Elemente – Modellen auf. Ursache dafür sind Synchronisationseffekte in der Ankunft von Tracerteilchen unterschiedlicher Konzentration, die zu Oszillationen führen.

Treffen beispielsweise abwechselnd in zwei aufeinander folgenden Zeitschritten ein oder zwei Teilchen hoher Konzentration mit jeweils vier unbelasteten Teilchen in der betrachteten Zelle zusammen, führt dies zu einer Oszillation der mittleren Konzentration der Zelle. Sehr stark machen sich derartige Probleme bemerkbar, wenn die Strömung über größere Distanz einen sehr geringen, aber von Null verschiedenen Winkel mit einer der Koordinatenachsen bildet. HAMILTON et al., 1985 weisen auf das Auftreten von zeitlichen

Oszillationen in der berechneten Maximalkonzentration einer Tracerwolke infolge von scheinbaren Vermischungs- und Entmischungsvorgängen hin. Der Effekt kann durch randomisiertes Einsetzen neuer Teilchen sowie die Verwendung einer größeren Anzahl von Tracerpunkten pro Zelle vermindert werden.

Den Oszillationen in der Zeit stehen Oszillationen im Raum gegenüber. Dabei ist die scheinbare Vermischung und Entmischung längs der Fließrichtung eine Folge der beschränkten Diskretisierung.

Es muss betont werden, dass Tracerteilchen in der Charakteristiken-Methode keine feste Schadstoffmasse repräsentieren. Sie sind Tracerpunkte für Konzentrationen. Alle Massenbilanzen müssen mit den Knotenkonzentrationen C_{ij} berechnet werden.

Die beschriebene Realisierung der Charakteristiken-Methode, die Tracerteilchen verwendet, stellt nur eine von mehreren Möglichkeiten dar.

In (VIGOUROUX, 1981) werden im konvektiven Schritt Knotenkonzentrationen in einem Zeitschritt jeweils um ganze Gittereinheiten nur von Netzknoten zu Netzknoten propagiert. Der dabei begangene Fehler in longitudinaler Richtung wird akkumuliert und bei Überschreiten einer Größe, die einem ganzen Gitterabstand (in x- oder y-Richtung) entspricht, durch Auslassen eines Schritts oder durch Einschieben eines Sonderschritts korrigiert. In analoger Weise wird der akkumulierte Winkelfehler durch eine Kursänderung korrigiert sobald er zahlenmäßig groß genug ist, um einen Sprung um eine ganze Zelle zu kompensieren. Der dispersive Berechnungsschritt wird mit einem impliziten Differenzen-Verfahren auf dem Gitterraster durchgeführt. Probleme ergeben sich in stark divergenter Strömung.

Eine andere Variante der Charakteristiken-Methode arbeitet mit Rückwärtscharakteristiken (NEUMAN, SOREK, 1982). Bei dieser Methode wird von einem festen Punkt jeder Zelle ein konvektiver Schritt rückwärts in der Zeit ausgeführt. Die Konzentration an dem so bestimmten Ausgangspunkt dient als Grundlage zur Bestimmung der durch Konvektion verursachten neuen Konzentration in der betrachteten Zelle. Die Methode ist problematisch in stark konvergenten Strömungen und in Staupunktsnähe.

Die Charakteristiken-Methode lässt sich ohne weiteres auf drei räumliche Dimensionen verallgemeinern. Voraussetzung ist die Kenntnis des dreidimensionalen Strömungsfelds. Ein dreidimensionales Wärmetransportmodell auf der Basis der Charakteristiken wurde von (MEHLORN, 1982) verwandt.

MT3D/RT3D verwendet ein abschnittsweises Interpolationsschema. Darunter ist zu verstehen, dass beispielsweise im 1D-Fall die Geschwindigkeiten an einer beliebigen Stelle

innerhalb der Zelle aus den beiden bekannten Geschwindigkeiten an den Rändern der Zelle ermittelt werden. Im 3D- Fall wird nach dem gleichen Schema in y- und z-Richtung verfahren, die daraus resultierende advective Bewegung eines Partikels ergibt sich aus der Überlagerung der Bewegung der drei Raumrichtungen.

Im Gegensatz zum Finiten-Differenzen-Verfahren treten bei MOC Massenbilanzfehler auf, die letztlich eine Folge des Wechsels zwischen MOC und FD-Verfahren während der Transportsimulation sind. Später wird gezeigt, dass mit MOC durchgeführte Berechnungen beim konservativen Transport einen Masseverlust von bis zu 30 % aufweisen.

Als Alternative wurde die Total-Variation-Diminishing-Methode (TVD) bzw. "Totale-Variations-Verringerungs-Methode" gewählt. Aufgrund der Eigenschaft, die Summe der Konzentrationsunterschiede zwischen benachbarten Zellen mit zunehmenden Transportschritten zu verringern, werden Oszillationen vermieden (ZHENG & BENNETT, 2002).

Für eine tiefgründigere mathematische Auseinandersetzung mit den verschiedenen Euler-Lagrange-Verfahren MOC, MMOC, HMOC wird die von ZHENG & WHANG angefertigte und frei zugängliche Dokumentation über MT3D empfohlen.

4.1.3 Third-Order TVD-Methode³

TVD steht für Total-Variation-Diminishing. Alle TVD-Verfahren weisen die Eigenschaft auf, dass sich die Summe der Konzentrationsdifferenz zwischen benachbarten Knoten im Lauf der Simulation ständig verringert. Das in MT3D/RT3D implementierte TVD-Verfahren basiert auf einem Finiten-Differenzen-Verfahren (FD-Verfahren) höherer (dritter) Ordnung. Es gehört damit zu den Euler-Verfahren, d.h. es wird ein ortsfestes Gitter verwendet.

Ein FD-Verfahren dritter Ordnung bedeutet, dass zur Berechnung der Konzentration an einer bestimmten Stelle $x/y/z$ im Modellgebiet Polynome 3. Grades eingesetzt werden. Zur Veranschaulichung dieses Schemas soll der eindimensionale Fall mit 4 Knoten betrachtet werden:

³Quelle: SCHÄFER (URL_17)

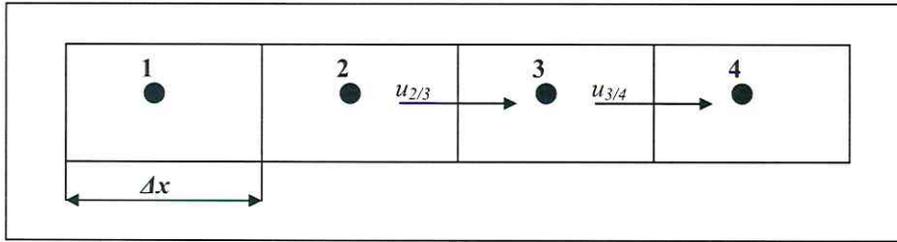


Abb. 4.3: Prinzipische Skizze der TVD-Methode für den 1D-Fall (SCHÄFER, URL_17).

Die mittlere Porenwassergeschwindigkeit u sei konstant und von links nach rechts gerichtet, die Diskretisierung betrage überall Δx . Bei der Berechnung des advektiven Transports vom Knoten 2 zum Knoten 3 muss das Produkt aus der Geschwindigkeit $u_{2/3}$ und der Konzentration $C_{2/3}$ gebildet werden. Während $u_{2/3}$ aus der Strömungsberechnung bekannt ist,

$$u_{2/3} = -\frac{k_f}{\varphi_{\text{eff}}} \frac{h_3 - h_2}{\Delta x}, \quad (4.25)$$

muss die Konzentration $C_{2/3}$ interpoliert werden. Beim FD-Verfahren wurde dafür C_2 (upstream) bzw. $(C_2 + C_3)/2$ (central-in-space-weighting) eingesetzt. Beim TVD-Verfahren 3. Ordnung wird $C_{2/3}$ durch folgenden Algorithmus bestimmt:

$$C_{2/3} = \frac{C_2 + C_3}{2} + c_0 \frac{C_2 - C_3}{2} - (1 - c_0^2) \frac{C_1 - 2C_2 + C_3}{6} \quad (4.26)$$

c_0 Courant-Zahl

[-]

Die Berechnung des advektiven Transportes vom Knoten 3 zum Knoten 4 läuft nach demselben Schema ab. Für die Simulation des advektiven Terms am Knoten 3 werden daher die Konzentrationen an den Knoten 1, 2, 3 und 4 benötigt.

Wird in MT3D/RT3D für das TVD-Verfahren ein explizites Schema verwendet, dann werden in Gleichung 4.26 die Konzentrationen zum alten Zeitschritt eingesetzt. Bei Anwendung dieses Verfahrens muss daher das Courant-Kriterium für den advektiven Transport beachtet werden. Der dispersive Transport-, Reaktions- und Quell/Senkenterme wird mit dem impliziten FD-Verfahren (Kapitel 4.1) gelöst. Praktisch umgesetzt wird dieser Ansatz in MT3D/RT3D, in dem zunächst der advektive Transport mit dem TVD-Schema berechnet wird. Die Konzentrationsänderung aufgrund des advektiven Transports geht dann als expliziter Quell/Senkenterm in die Berechnung des dispersiven Transports ein.

Das obige Schema zur Berechnung der Konzentrationen zwischen den Knoten kann, ähnlich wie das central-in-space-weighting-Verfahren, im Bereich großer Konzentrationsgradienten zu erheblichen Oszillationen führen. Um diese zu vermeiden wird ein so genannter „flux limiter“ oder ULTIMATE Modul (Universal Limiter for Transient Interpolation Modelling of the Advektive Transport Equation) eingeführt. Dabei wird überprüft, ob die interpolierten Konzentrationen an den Zellgrenzen zwischen denen der beiden umgebenden Knoten liegen. Für das obige Beispiel müsste also $C_2 < C_{2/3} < C_3$ sein, falls $C_2 < C_3$. Ist dies nicht der Fall, wird die zunächst interpolierte Konzentration $C_{2/3}$ durch den Wert am oberstromigen Knoten, im Beispiel also C_2 , ersetzt. Der flux limiter führt also letztlich dazu, dass das TVD-Schema dritter Ordnung beim Auftreten von Oszillationen durch das upstream-Verfahren (Gl. 4.4) ersetzt wird.

Generell ist die Lösung der Transportgleichung mit dem TVD-Schema genauer als bei Verwendung eines upstream- oder central-in-space-weighting-Verfahrens. Allerdings ist auch der Rechenaufwand aufgrund der aufwendigeren Bestimmung der Konzentrationen zwischen den Knoten und der Überprüfung und gegebenenfalls Korrektur durch den flux limiter erheblich größer, dies führt zu längeren Rechenzeiten. Für das vollständige Lösen des Reaktionsgleichungssystems verdreifachte sich die Rechenzeit im Vergleich zum upstream-Verfahren.

Damit wurden die Grundlagen des in GMS implementierten TVD-Solvers erläutert. Für weiterführende Informationen, wird das Benutzerhandbuch zu MT3DMS von ZHENG & WANG empfohlen.

4.2 Anfangs- und Randbedingungen

Strömungen im Untergrund und der (reaktive) Transport werden wie bereits erwähnt mit partiellen Differentialgleichungen 2. Ordnung beschrieben. Während die Strömungsgleichung eine partielle Differentialgleichung vom parabolischen Typ ist, handelt es sich bei der Transportgleichung um eine DGL hyperbolischen Typs. Das vorrangige Interesse in der Theorie der partiellen Differentialgleichungen gilt weniger dem Auffinden einer allgemeinen Lösung, sondern dem Bestimmen einer eindeutigen Lösung. Ohne die Hinzunahme zusätzlicher Bedingungen wäre das Problem unbestimmt bzw. nicht eindeutig lösbar. Diese zusätzlichen Bedingungen werden als Anfangs- und Randbedingungen bezeichnet. Bei partiellen Differentialgleichungen des parabolischen und hyperbolischen Typs müssen sowohl vorgegebene Anfangs- als auch Randbedingungen erfüllt werden.

Das Modellierungsgebiet G ist ein räumliches Gebiet (Abb. 4.4), das minimal 1D, maximal 3D sein kann, je nach Anzahl der unabhängigen Raumvariablen. Der Rand von G wird mit Γ bezeichnet. Die zeitliche Variable t , welche die Simulationszeit beschreibt, variiert in einem endlichen Intervall J .

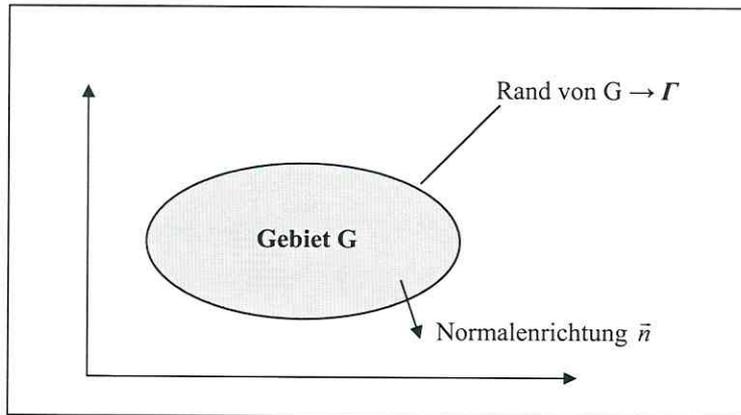


Abb. 4.4: Gebiet im 2D-Raum mit Rand (nach HOLZBECHER, 1996).

Der linke Eckpunkt der Zeitskala wird stets mit $t = 0$ angenommen. Es ist plausibel, dass der Ablauf eines zeitlich veränderlichen Prozesses wesentlich von dem momentanen Zustand im Gebiet G zu Beginn des Prozesses ($t = 0$) abhängt bzw. beeinflusst wird. Die Werte der gesuchten Funktion werden daher vorgegeben und als Anfangsbedingung formuliert:

$$h(x,y,z,0) = f_0(x,y,z) \quad (x,y,z \in G), \quad (4.27)$$

wobei $f_0(x,y,z)$ als bekannte und $h(x,y,z,0)$ als unbekannte Funktion anzusehen ist. Zur eindeutigen Festlegung von $h(x,y,z,t)$ kommen neben den Anfangsbedingungen auch Bedingungen an den Gebietsrändern, die so genannten Randbedingungen hinzu. Grundsätzlich ist dabei zwischen der örtlichen Lage der Berandungen und den dort herrschenden Bedingungen zu unterscheiden. Besondere Sorgfalt erfordert die Formulierung ortsvariabler Randbedingungen. Im einfachsten Fall besteht eine Randbedingung in der Vorgabe der Werte der gesuchten Funktion auf Γ . In der Realität bedeutet die Angabe von Randbedingungen, dass an diesen Orten bestimmte Daten vorliegen, die im Inneren des Gebietes nicht vorhanden sind. Allgemein formuliert bedeutet dies:

$$h(P,t) = g(P,t) \quad (P \in \Gamma). \quad (4.28)$$

Die Strömungsdifferentialgleichung wurde bereits eingeführt (Kap. 3.2). Sie lautet für den gespannten Aquifer in allgemeiner Form:

$$S_0 \frac{\partial h}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q} = q_s \quad (4.29)$$

bzw. für den 3D-Fall und nach dem Einsetzen des Darcy-Gesetzes ergibt sich:

$$S_0 \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(k_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) = q_s. \quad (4.30)$$

Im Rahmen dieser Modellierungsarbeit ist nur die stationäre Strömungsmodellierung relevant. Im stationären Fall ($\partial h / \partial t = 0$) ist die Strömungsgleichung vom elliptischen Typ. Ihre Lösung wird bereits durch die Vorgabe der Randbedingungen fixiert.

Üblicherweise existieren drei Arten von Randbedingungen:

1. *Randbedingung der ersten Art* (DIRICHLET-Randbedingung)

Die Piezometerhöhe h auf der Berandung Γ in Abhängigkeit von der Zeit ist bekannt bzw. gegeben.

$$h(\Gamma, t) = f_1(\Gamma, t) \quad (4.31)$$

Im Spezialfall des stationären Strömungsfeldes ist die Piezometerhöhe h zeitunabhängig, so dass gilt:

$$h(\Gamma) = f_1(\Gamma) \quad (4.32)$$

2. *Randbedingung der zweiten Art* (NEUMANN-Randbedingung)

Die Intensität der Quellverteilung und damit der Potentialgradient sind auf der Berandung als Funktion der Zeit t bekannt, d.h. die Ableitung $\frac{\partial h}{\partial n}$ der Funktion in Normalenrichtung

\vec{n} ist vorgegeben (mit \vec{n} -Richtung senkrecht zum Rand).

$$\frac{\partial h}{\partial n}(\Gamma, t) = f_2(\Gamma, t) \quad (4.33)$$

3. Randbedingung der dritten Art (CAUCHY-Randbedingung)

Zwischen einer Fläche mit bekannter Potentialverteilung und der Berandung des Strömungsfeldes befinden sich konstante oder veränderliche Widerstände (ausgedrückt durch W). So wird der Volumenstrom durch die Berandung eine Funktion des Randpotentials:

$$h(\Gamma, t) + W(\Gamma) \frac{\partial h}{\partial n} = f_3(\Gamma, t), \quad (4.34)$$

$W(\Gamma)$ konstanter bzw. zeitlich variabler Widerstand,

$h(\Gamma, t)$ Fläche mit konstanter Potentialverteilung.

Die Gleichung 4.34 ist eine Linearkombination zwischen der Randbedingung 1. und 2. Art. Sie stellt somit die allgemeine Form der Randbedingungen dar, wobei die Randbedingung 1. und 2. Art lediglich Spezialfälle sind, welche sich aus Gleichung 4.34 ableiten lassen.

Bei der Strömungsmodellierung unter MODFLOW2000 wurden Randbedingungen der 1. und 2. Art wie folgt angewendet:

Die Randbedingung 1. Art ist trivial, da die Lösung an der betreffenden Zelle vorgeben wird. Bei bekannter Piezometerhöhe, beispielsweise durch Grundwassermessstellen, wird der jeweiligen Zelle ein zeitunabhängiger (stationärer) bzw. ein zeitabhängiger (transienter) Wert zugeordnet. Die sogenannte „constant head boundary“ wird über $IBOUND = Zelle(i, j, k) = -1$ gesetzt. Neben der „constant head boundary“ wurden im regionalen Strömungsmodell Flüsse und Drainagen betrachtet, die ebenfalls zur Randbedingung der 1. Art zählen. Bei der Flussrandbedingung werden 3 Fälle unterschieden:

1. Fall: Fluss wirkt als Drainage, d.h. Strömung in Flussrichtung,

$$\begin{aligned} & \text{Zelle } h(i, j, k) > H_{Riv}, \\ & C_{Riv} (H_{Riv} - h_{i, j, k}) = Q_{riv} < 0 \quad \text{mit } C_{Riv} = \frac{k_{fs} \cdot L \cdot W}{M}, \end{aligned} \quad (4.35)$$

H_{Riv}	Oberkante (Stage) des Flusses (River)	$[m]$,
C_{Riv}	Conductance = Leitwert	$[m^2/d]$,
k_{fs}	Leitfähigkeitswert des Sohlenflussmaterials	$[m/d]$,
L	Länge des Flusses (River)	$[m]$,

W	Breite des Flusses (River)	$[m]$,
M	Tiefe/Dicke des Flusses (River)	$[m]$,
Q_{Riv}	Strömung zwischen Fluss (River) und Aquifer	$[m^3/d]$.

2. Fall: Strömung in Richtung Aquifer,

$$\begin{aligned}
 & \text{Zelle } h(i,j,k) < R_{Bot}, \\
 & C_{Riv}(H_{Riv} - R_{Bot}) = Q_{Riv} > 0, \\
 & R_{Bot} \quad \text{Höhe des Flussbettes/ Flusssohle} \quad [m].
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

3. Fall: kein Fluss, $Q_{Riv} = 0$, d.h. Zelle $h(i,j,k) = R_{Bot}$.

Bei der Drainage muss die Entwässerungszelle $d(i,j,k)$ unterhalb der definierten Piezometerhöhe der Zelle $h(i,j,k)$ liegen. Es gilt:

$$C_{D,i,j,k}(h_{i,j,k} - d_{i,j,k}) = Q_D > 0, \tag{4.37}$$

$$C_D \quad \text{Conductance = Leitwert} \quad [m^2/d].$$

Im Gegensatz zur Randbedingung der 1. Art wird bei der Randbedingung 2. Art der Volumenstrom als bekannt angenommen. Sind im Modellierungsgebiet undurchlässige Ränder vorhanden, so verschwindet die Komponente der Geschwindigkeit in Normalenrichtung. Diese „no-flow“-Randbedingung $\left(\frac{\partial h}{\partial n} = 0\right)$ wird an Grenzflächen des Übergangs von durchlässigen zu (relativ) undurchlässigen Schichten verwendet. In MODFLOW2000 gilt daher: $IBOUND = \text{Zelle}(i,j,k) = 0$. Die Zelle (i,j,k) ist damit inaktiv. Zur besseren Beschreibung der Strömungsverhältnisse empfiehlt KINZELBACH, RAUSCH (1995), stromaufwärts Randbedingungen 2. Art und stromabwärts Randbedingungen 1. Art zu setzen. Unter der Randbedingung 2. Art wird primär die „flux-boundary“ verstanden, sie basiert auf einer als bekannt vorausgesetzten Pumprate $Q [m^3/d]$.

$$q_x = \frac{Q}{A} \tag{4.38}$$

Q	Pumprate	$[m^3/d]$
A	durchströmte Fläche	$[m^2]$

Die Pumprate Q wird über Ex- oder Infiltrationsbrunnen im Modellierungsgebiet realisiert, dabei behalten die Zellen ihren variablen Höhenwert, so dass gilt: $IBOUND = Zelle(i,j,k) = 1$. Freie Grundwasseroberflächen und Sickerflächen bereiten Probleme. Die örtliche Lage von Sickerflächen zur Grundwasserneubildung (Recharge) ist zwar bekannt, aber ihre Abgrenzung ist unbekannt. Entlang der Sickerflächen gilt für den Druck: $p_{abs} = p_{atm}$ ($p=0$). Daraus lässt sich das Potential entsprechend der Gleichung:

$$h = \frac{P}{\rho \cdot g} + z_R \rightarrow h = z_R \quad (4.39)$$

z	Höhenlage	$[m]$
-----	-----------	-------

ableiten. Unter der Annahme einer konstanten Infiltration wird die Grundwasserneubildungsrate in GMS wie folgt definiert:

$$q_{R,i,j} = I_{i,j} \cdot A_i, \quad (4.40)$$

A_i	Fläche der Zelle	$[m]$,
$I_{i,j}$	Neubildungsrate	$[m/d]$,
$q_{R,i,j}$	Neubildungszuflussrate	$[m^3/d]$.

Die Transportgleichung wird zur quantitativen Erfassung des Schadstofftransportes in Transportmodellen benötigt. Sie stellt ein Anfangswertproblem in der Zeit und ein Randwertproblem im Ortsraum dar. Die Lösung muss also Anfangs- und Randbedingungen erfüllen. Die Transportgleichung wurde bereits eingeführt und lautet (CLEMENT, 1997):

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C_K}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C_K) + r_c. \quad (4.41)$$

Die Lösung der Transportgleichung bzw. die Berechnung der zeitlichen Konzentrationsverteilung, erfordert nach KINZELBACH und RAUSCH (1995), wie es bereits bei der Strömungsgleichung der Fall war, drei Gruppen von Daten. Diese sind:

- die Anfangsbedingungen
- die Randbedingungen
- die (eventuell zeitabhängigen) Zahlenwerte für die in der Gleichung vorkommenden Parameter (Dispersivität, Porosität, Reaktionsparameter)

Als Anfangsbedingung wird die Konzentration zum Startzeitpunkt der Simulation genommen. Es gilt:

$$C(j,i,k,0) = f_0(j,i,k). \quad (4.42)$$

Die Anfangskonzentrationen bei der durchgeführten Transportmodellierung basieren auf Interpolationen (Kriging). Die Kriging-Methode wird im Anhang II kurz erläutert. Als Datengrundlage für die Konzentrationsinterpolationen dienten die Stichtagsmessungen der Jahre 1998 bis 2004. Es ist trivial aber es sei erwähnt, die Konzentrationen sind nicht äquivalent zu der Schadstoffkonzentration beim Schadstoffeintrag.

Für die Transportgleichung existieren ebenfalls, die drei bekannten Arten, von Randbedingungen.

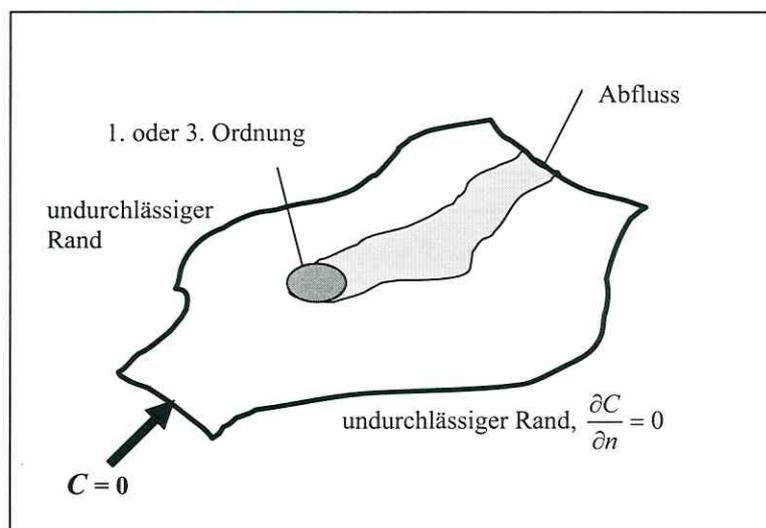


Abb. 4.5: Randbedingungen für den Transport (Bildquelle: Kursunterlagen: Stochastic Tools for Groundwater Modelling).

Bei der Randbedingung der ersten Art wird eine feste Konzentration vorgegeben.

$$C(\Gamma, t) = f_1(\Gamma, t). \quad (4.43)$$

Ihre Verwendung ist sinnvoll an Zustromrändern des Modellgebietes, um den Stoffeintrag vom Oberstrom nachzubilden. Die Umsetzung in MT3D/RT3D erfolgt über „specified concentration“. Für die Zelle (i,j,k) gilt $ICBUND(i,j,k) = -1$. Dies bedeutet, dass die Konzentration der chemischen Substanz zeitabhängig oder zeitunabhängig über den gesamten Simulationszeitraum festgeschrieben ist. Ähnliches gilt für den Konzentrationseintrag über Flüsse und Drainagen. Wird während der Modelleingabe keine Konzentration am Zustromrand des Modells angegeben, so setzt MT3D/RT3D die Stoffkonzentration automatisch Null.

Die Randbedingung der zweiten Art gibt den diffusiven/dispersiven Stofffluss senkrecht zum Gebietsrand $\left(\frac{\partial C}{\partial n}\right)$ an. Durch die im Modell betrachteten Abstandsgeschwindigkeiten ist der diffusive Stofffluss vernachlässigbar. In allgemeiner Formulierung lautet die Randbedingung der zweiten Art:

$$\frac{\partial C}{\partial n}(\Gamma, t) = f_2(\Gamma, t). \quad (4.44)$$

Der Spezialfall „no flow boundary“ bedeutet, dass an einen solchen Rand der dispersive Fluss generell null ist, d.h. es handelt sich um einen vollkommen undurchlässigen Rand:

$$Zelle(i,j,k) = ICBUND(i,j,k) = 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial n} = 0. \quad (4.45)$$

Die Randbedingung der dritten Art (Vorgabe des Gesamtflusses), ist in Anlehnung an die Strömungsgleichung eine Linearkombination (Gl. 4.46), dieses mal jedoch, zwischen der Konzentration C und der Normalenableitung $\left(\frac{\partial C}{\partial n}\right)$ auf dem Gebietsrand. Es gilt:

$$C(\Gamma, t) + W(\Gamma) \frac{\partial C}{\partial n} = f_3(\Gamma, t). \quad (4.46)$$

Sie kann nach SCHÄFER, W. (URL_17) durch eine Infiltration mit entsprechender Konzentration des Zugabewassers realisiert werden.

In der Abbildung 4.5 sind die Anwendungsmöglichkeiten der Randbedingungen für den Transport anhand eines Modellkonzeptes dargestellt.

Die Quantifizierung des advektiven und dispersiven Konzentrationsflusses über die Abstromränder wird in GMS über die Ausgabe einer Massenbilanz Ausgabedatei geregelt. Die Anwendung der Transmissionsrandbedingung, die den Fluss durch die Forderung eines

konstanten Konzentrationsgradienten $\left(\frac{\partial^2 C}{\partial n^2} = 0\right)$ über den Rand hinaus festlegt, ist nicht

nötig und in GMS auch nicht realisierbar. Neben dem Fluss über die Abstromränder findet ebenfalls ein Fluss über die Anstromränder, also entgegen der Strömungsrichtung statt. Für die Überprüfung der Ergebnisse und die Massenbilanz ist es wichtig, diesen Konzentrationsverlust im Modellgebiet zu berücksichtigen, der sich durch die Wahl der Randbedingung ($ICBUND(i,j,k) = -1$ bzw. $ICBUND(i,j,k) = 0$) nicht verhindert lässt. Diese Aussage ist ein Ergebnis der Massenbilanzberechnungen und spiegelt sich in den Massenbilanzdateien für die verschiedenen gewählten Randbedingungen wieder.

4.3 Konvergenz, Stabilität und Zeitschrittwahl: Das COURANT-Kriterium

Die nichtlinearen und hyperbolischen Eigenschaften der Transportgleichung bereiten Probleme bei der numerischen Lösung. Numerische Lösungsmethoden, wie Finite-Differenzen-, Finite-Elemente- oder Charakteristiken-Verfahren sind notwendig, da die analytische Lösung bzw. ihre dispersionsfreie Näherung in ihrer Anwendung stark eingeschränkt sind.

4.3.1 Explizite numerische Lösung der Transportgleichung

Das explizite EULER-Verfahren (Differenzen-Verfahren) hat den Vorteil, dass im Gegensatz zum impliziten Verfahren kein Gleichungssystem in Form einer Matrix gelöst wird. Die Approximation der Zeitableitung in der Transportgleichung, erfolgt beim FD-Verfahren durch einen Differenzenquotienten.

$$\frac{\partial C}{\partial t} \rightarrow \frac{C(t + \Delta t) - C(t)}{\Delta t} \quad (4.47)$$

Auf Grundlage der Infinitesimalrechnung ist ersichtlich, dass durch einen kleineren Zeitschritt eine bessere Annäherung an die Zeitableitung erreicht wird, also eine bessere Approximation

der numerischen Lösung an die exakte Lösung. Bei zu groß gewähltem Zeitschritt verringert sich zwar der Rechenaufwand, jedoch entstehen starke Oszillationen, die in jedem Zeitschritt verstärkt werden und schließlich zu unphysikalischen bzw. unsinnigen Lösungen führen, z.B. zu negativen Konzentrationen. Damit das Nähungsverfahren zum expliziten Lösen der nichtlinearen Differentialgleichung stabil funktioniert, muss der Zeitschritt dem COURANT-Kriterium genügen. Das COURANT-Kriterium bzw. die COURANT-Zahl fordert, dass der Transport eines Teilchens innerhalb einer Zelle während des Zeitschritts berechnet werden muss ($u \cdot \Delta t < \Delta x$), was im Allgemeinen sehr kleine Zeitschritte Δt impliziert. Die anschauliche Herleitung des COURANT-Kriteriums für den konvektiven Term der Transportgleichung erfolgt über die Berechnung der Massenbilanz für eine Zelle. Für den eindimensionalen Fall wird angenommen, dass in der Zelle 2 zunächst kein Stoff vorhanden ist und das von der in der im Anstrom gelegene Zelle 1 ein Stoff mit der Konzentration C_1 rein konvektiv eingetragen wird. Der Massenfluss von Zelle 1 nach Zelle 2 im Zeitschritt Δt ist:

$$\Delta M_{12} = \varphi_{eff} \cdot u_x \cdot A \cdot C_1 \cdot \Delta t . \quad (4.48)$$

Die entsprechende Massenzunahme in Zelle 2 beträgt:

$$\Delta M_{22} = \varphi_{eff} \cdot A \cdot \Delta x \cdot \Delta C_2 \cdot \Delta t \quad (4.49)$$

Aus Gründen der Massenerhaltung müssen die beiden Massenänderungen gleich sein:

$$\varphi_{eff} \cdot u_x \cdot A \cdot C_1 \cdot \Delta t = \varphi_{eff} \cdot A \cdot \Delta x \cdot \Delta C_2 \cdot \Delta t . \quad (4.50)$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{u_x \Delta t}{\Delta x} = \frac{\Delta C_2}{C_1} . \quad (4.51)$$

Die Konzentrationszunahme ΔC_2 kann nicht größer sein als die Konzentration C_1 im Anstrom, deswegen folgt:

$$\left| \frac{u_x \Delta t}{\Delta x} \right| = c_0 < 1 \quad \rightarrow \quad \Delta t < \frac{\Delta x}{u} \quad \text{nach PINDER \& GRAY (1977)} . \quad (4.52)$$

Das in der Gleichung 4.52 geforderte Kriterium, wird als COURANT-Kriterium für den konvektiven Term der Transportgleichung bezeichnet, dabei ist c_0 die COURANT-Zahl.

Die definierte Simulationszeit für den Transport wird in RT3D nicht in einem Zeitschritt berechnet, sondern entsprechend der Bedingung des COURANT-Kriteriums in viele kleine Zeitschritte unterteilt. Ein wichtiger Faktor bei der Transportmodellierung ist die Abschätzung der Rechenzeit. Der Zeitschritt Δt ist eine Funktion von:

$$\Delta t = f(\bar{u}(\Delta h / \Delta l, k_f, \varphi_{eff}), \Delta x) \quad (4.53)$$

Δt	Zeitschritt	[d]
$\Delta h / \Delta l$	hydraulisches Gefälle	[-]
Δx	Zellenlänge	[m].

Auf Grundlage eines analytisch auswertbaren 2D-Modells soll der Einfluss der Parameter auf den Transportschritt untersucht werden.

Das grob- und feindiskretisierte Gitter in der Abbildung 4.6 besitzt eine Länge von 100 m und eine Breite von 50 m. Die Diskretisierung (Δx) des größeren Gitters beträgt 5.0 m x 5.0 m, während die des feineren mit 0.5 m x 0.5 m festgelegt wurde. Es soll geklärt werden, inwiefern das in der Literatur beschriebene COURANT-Kriterium für den konvektiven, dispersiven und den reaktiven Transport Rückschlüsse auf die interne Zeitschrittwahl in GMS zulässt. Dabei ist Δt_{GMS} der intern von GMS bestimmte Zeitschritt und Δt_{max} , der nach dem COURANT-Kriterium berechnete Zeitschritt.

Das COURANT-Kriterium für den konvektiven Transport im 2D-Fall erfordert die Erweiterung um eine weitere Dimension. Nach der Gleichung 4.52 gilt daher:

$$\Delta t \leq \frac{R}{\frac{u_x}{\Delta x} + \frac{u_y}{\Delta y}} = \frac{1}{\frac{u_x}{\Delta x} + \frac{u_y}{\Delta y}}. \quad (4.54)$$

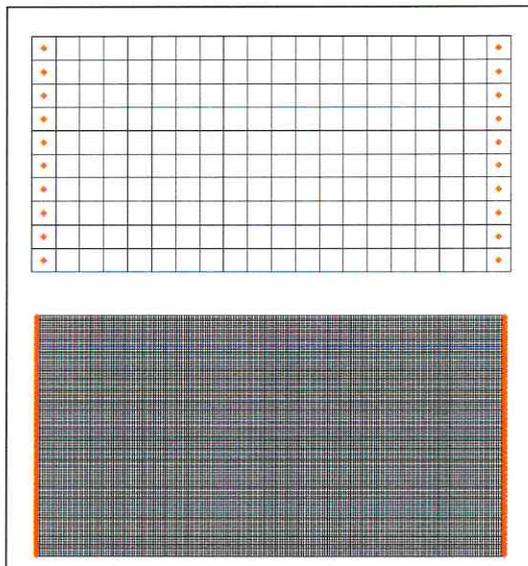


Abb. 4.6: Grob- und feindiskretisiertes 2D-Gitter.

Die folgende Tabelle untersucht den Einfluss der mittleren Porenwassergeschwindigkeit auf den Zeitschritt. Dabei wurde für alle untersuchten Fälle eine effektive Porosität von 0.3 verwendet. Im Fall I und II wurde ein k_f -Wert von 50 m/d verwendet und im III. Fall wurde die zufällige Verteilung der k_f -Werte im Modellgebiet so gewählt, dass der Mittelwert 50 m/d beträgt.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung des von MT3D/RT3D Δt_{GMS} bestimmten und der nach Gleichung 4.54 berechneten Zeitschritte Δt_{max} .

Fall	$u \text{ [m/d]}$	Grobes Gitter		Feines Gitter	
		Δt_{GMS}	$\Delta t_{max} \text{ [d]}$	Δt_{GMS}	$\Delta t_{max} \text{ [d]}$
I.	$u = 1$	2.37400	2.500	0.2479	0.250
II.	$u = 100$	0.02375	0.025	$2.4870e^{-3}$	$2.500 e^{-3}$
III.	stochastisches k_f -Feld $\bar{u} = 2$	1.34700	1.250	0.1038	0.125

Es zeigt sich, dass das berechnete Δt_{max} für alle drei Fälle mit Δt_{GMS} annähernd übereinstimmt und als repräsentative Zeitschrittabschätzung verwendet werden kann. Der von MT3D/RT3D gewählte Zeitschritt Δt_{GMS} orientiert sich in den Fällen I und II am COURANT-Kriterium. Der berechnete maximale Zeitschritt Δt_{max} bezieht sich auf die obere Grenze des COURANT-Kriteriums, was einer COURANT-Zahl von 1 entspricht. Während die Berechnungen bei I und II auf einem konstanten k_f -Feld beruhen, wurde im Fall III ein stochastisches, gleich verteiltes k_f -Feld betrachtet. Für die Berechnung des Zeitschrittes Δt_{max} war der maximale stochastische k_f -Wert von 100 m/d ausschlaggebend. Bei einem hydraulischen Potentialgefälle von 0.006 m und einer effektiven Porosität von 0.3 ergibt sich eine mittlere Porenwassergeschwindigkeit von 2 m/d bzw. ein Zeitschritt im gröberen Gitter von 1.25 d . Aus den von MT3D/RT3D berechneten Zeitschritt Δt_{GMS} für den Fall III lässt sich jedoch ableiten, dass die Porenwassergeschwindigkeit im grob diskretisierten Gitter unter 2 m/d liegt, da $\Delta t_{GMS} > \Delta t_{max}$ ist. Das bedeutet, dass auch der ausschlaggebende k_f -Wert, der letztlich die Porenwassergeschwindigkeit bestimmt, unterhalb von 100 m/d liegen muss. Im feineren Gitter gilt dies nicht. Der Zeitschritt Δt_{GMS} liegt wie in den anderen untersuchten Fällen unterhalb von Δt_{max} und orientiert sich somit an den maximalen k_f -Wert im Modell (Abb. 4.6) von 100 m/d .

Weiterhin ist aus Tabelle 4.1 ersichtlich, dass ein feineres Diskretisierungsgitter, wie es auch nach Gleichung 4.54 gefordert wird, einen kleineren Zeitschritt impliziert. Allgemein lässt sich zusammenfassen, dass eine Parameterwahl, welche zu einer Erhöhung der Abstandsgeschwindigkeit führt – also ein hoher k_f -Wert, ein starkes Potentialgefälle, eine geringe Porosität und keine Retardation ($R = 1$) – zu einer Verringerung des Zeitschrittes und somit auch zu einer Erhöhung der Rechenzeit führt.

Im Folgenden soll der dispersive Term in die Transportgleichung einbezogen werden. Damit beim expliziten numerischen Lösen der hyperbolischen Differentialgleichung aufgrund eines zu groß gewählten Zeitschrittes keine Instabilitäten entstehen, muss folgendes Stabilitätskriterium für den 2D-Fall erfüllt sein:

$$\Delta t \leq \frac{0.5 \cdot R}{\frac{D_{xx}}{(\Delta x)^2} + \frac{D_{yy}}{(\Delta y)^2}}, \text{ mit } D = \alpha \cdot u \quad (4.55)$$

D	Tensorkomponente der Dispersion	$[m^2/d]$
α	Dispersivität	$[m]$.

Auf Grundlage, der in der Abbildung 4.6 dargestellten 2D-Testmodelle sind in der Tabelle 4.2 die Ergebnisse zum dispersiven Einfluss auf den Zeitschritt gegenübergestellt. Dabei wurden für alle untersuchten Fälle eine mittlere Porenwassergeschwindigkeit von 1 m/d , ein k_f -Wert von 50 m/d und eine effektive Porosität von 0.3 verwendet.

Ähnlich wie Tabelle 4.1, zeigen die Ergebnisse der Tabelle 4.2, dass sich der in GMS berechnete Zeitschritt (Δt_{GMS}) an der oberen Grenze des Stabilitätskriteriums orientiert. Die Ergebnisse der Tabelle 4.2 zeigen deutlich, was sich aus der Gleichung 4.55 mit geringem mathematischem Aufwand ableiten lässt: Eine hohe Dispersivität impliziert einen kleinen Zeitschritt. Das Stabilitätskriterium des dispersiven Terms ist aufgrund des kleineren Zeitschrittes strenger als das des konvektiven Terms. Die wichtige Aussage ist, dass die Wahl des Zeitschrittes und somit auch die Rechenzeit primär vom Kriterium des dispersiven Terms bestimmt werden.

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung des Zeitschrittes in Abhängigkeit von der Dispersivität α .

Fall	α [m]	Grobes Gitter		Feines Gitter	
		Δt_{GMS}	Δt_{max} [d]	Δt_{GMS}	Δt_{max} [d]
I.	$\alpha = 1$	1.69600	6.2500	0.0496	0.0625
II.	$\alpha = 10$	0.47490	0.6250	$6.0044e^{-3}$	$6.2500e^{-3}$
II.	$\alpha = 100$	0.05792	0.0625	$6.1208e^{-4}$	$6.2500e^{-4}$

Auf eine spezielle Differenzierung der Werte für die transversale und longitudinale Dispersivität wurde im Testfall verzichtet. Die im Allgemeinen geringere transversale Dispersivität, führt zu einem größeren Zeitschritt. Unter der Annahme, dass beide Dispersivitäten gleich sind ist der Fall für den kleinsten Zeitschritt im Testmodell betrachtet worden. Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf den Einfluss der konvektiven und dispersiven Parameter auf die Wahl des Zeitschrittes.

Anschließend wird das allgemeine Stabilitätskriterium für den reaktiven Transport betrachtet, es lautet:

$$\Delta t \leq \frac{1}{\max|\lambda|} \quad (4.56)$$

λ Ratenkonstante [1/d].

Die Gleichung 4.56 drückt aus, dass der Zeitschritt nach der maximalen Ratenkonstante, also durch die schnellste Reaktion im bio-geochemischen Reaktionssystem bestimmt wird.

Bei der expliziten numerischen Lösung des Transportoperators der Transportgleichung richtet sich der Zeitschritt Δt immer nach dem strengsten Stabilitätskriterium. Eine genaue Definition der Rechenzeit zur Lösung der verschiedenen reaktiven Transportprobleme gestaltet sich schwierig. Die Vielzahl der Einflussparameter und die damit verbundenen Variationsmöglichkeiten eröffnen ein breites Spektrum von Rechenzeiten zur expliziten numerischen Lösung der Transportgleichung. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sollten auf Grundlage eines analytisch auswertbaren 2D-Modells ein Gefühl zur Abschätzung des Transportzeitschrittes und der damit verbundenen Rechenzeit vermitteln. Die getroffenen Aussagen über die Einflussparameter sind auch zur Grobabschätzung auf komplexere Modelle anwendbar.

4.3.2 Implizite numerische Lösung der Transportgleichung

Für das implizite numerische Lösen der Transportgleichung gelten nach UNGER et al. (1996) nicht die strengen Stabilitätskriterien wie bei der expliziten Methode. Obwohl das COURANT-Kriterium für die implizite Methode lautet:

$$\left| \frac{u\Delta t}{\Delta x} \right| = c_0 < \infty, \quad (4.57)$$

sollte dieses Kriterium nicht völlig außer Acht gelassen werden, da ihre Einhaltung auch beim impliziten Solver die Genauigkeit der Ergebnisse erhöht. Im Allgemeinen kann jedoch der Zeitschritt beim impliziten Solver größer gewählt werden. Dadurch lassen sich für komplexe Rechnungen längere Simulationszeiten realisieren, da sich die Rechenzeit im Vergleich zum expliziten Solver verringert.

Während der Reaktionsschritt in RT3D immer implizit gelöst wird, geschieht dies im Transportschritt über die Aktivierung des GCG-Solver (Generalized Conjugate Gradient-Solver). In der mehrdimensionalen Transportmodellierung hat sich das implizite Verfahren für den Transportschritt als stabiler und schneller erwiesen und wurde primär angewendet.

4.4 Ortsdiskretisierung versus numerische Dispersion: Das PECLLET-Kriterium

Das upstream-Verfahren (Gl. 4.4) ist sehr stabil, dafür führt es aber zu großer numerischer Dispersion. Numerische Dispersion kann durch eine feinere Ortsdiskretisierung verringert werden. Ein wichtiges Kriterium ist das PECLLET-Kriterium bzw. die PECLLET-Zahl. Sie charakterisiert das Verhältnis zwischen dem advektiven und dispersiven Transportanteil und ist wie folgt definiert:

$$P_e = \frac{u_x \cdot \Delta x}{D_x} \quad \text{bzw. mit } D_x = \alpha_L \cdot u_x \quad \text{gilt,} \quad (4.58)$$

$$P_e = \frac{\Delta x}{\alpha_L}. \quad (4.59)$$

P_e	Peclet – Zahl	[-]
Δx	Ortsdiskretisierung	[m].

Nach Gleichung 4.64 gilt daher, dass bei PECLLET-Zahlen kleiner 1 die Dispersion (parabolischer Anteil der DGL) überwiegt. PINDER & GRAY (1977) empfehlen, dass die PECLLET-Zahl kleiner gleich 2 sein soll.

Der Transportterm und der Reaktionsterm der Transportgleichung werden in MT3D/RT3D implizit gelöst. Für das implizite numerische Lösen der Transportgleichung nach dem central-in-space weighting Verfahren (Gl. 4.3) empfiehlt UNGER et al. (1996) eine PECLLET-Zahl kleiner 2, da diese Methode sonst zu numerischer Oszillation (Ober- und Unterschwingen) neigt. Die central-in-space weighting Methode wurde jedoch bei den nachfolgenden Untersuchungen nicht betrachtet. Für das implizite numerische Lösen der Transportgleichung nach dem upstream-Verfahren gilt diese Aussage nicht:

$$P_e < \infty. \quad (4.60)$$

Numerische Dispersion (upstream-Verfahren) und Oszillationen (central-in-space weighting) treten je nach Wahl der räumlichen Differenzen komplementär zueinander auf. Beides sind Folgen der Anwendung eines Gitterverfahrens zur Lösung einer Differentialgleichung mit hyperbolischem Anteil. Als generelle Regel kann man festhalten, dass der Einfluss von numerischer Dispersion und Oszillationen gering gehalten werden kann wenn das Gitter-Peclet-Kriterium erfüllt ist. Außerdem sollte auch in impliziten Schemata das Courant-Kriterium eingehalten werden (SCHÄFER, URL_17).

4.4.1 Untersuchung des PécLET-Kriteriums am konkreten Beispiel

Die Zellenlänge des Modells beträgt $\Delta x = 10 \text{ m}$. Es wurden longitudinale Dispersivitäten α_L von 1 m und 10 m verwendet. Bei $\alpha_L = 1 \text{ m}$ ergibt sich nach Gleichung 4.59 eine PécLET-Zahl von 10. Das führt dazu, dass das von PINDER & GRAY (1977) empfohlene Kriterium mit einer geforderten PécLET-Zahl von kleiner gleich 2 nicht eingehalten wird. Im Gegensatz dazu ergibt ein α_L von 10 m eine PécLET-Zahl von 1, das Kriterium gilt somit als erfüllt.

Zunächst soll diskutiert werden, welchen Einfluss der Verstoß des PécLET-Kriteriums auf die numerische Dispersion hat. Für den advektiven/dispersiven Transport existiert für den 1D-Fall eine analytische Lösung der Transportgleichung. Diese wird bei äquivalenten Rand- und Anfangsbedingungen und einer Diskretisierung von 10 m mit 3 numerischen Lösungen upstream, MOC und TVD verglichen.

Mit den Anfangs- und Randbedingungen:

$$\begin{aligned} C(x,0) &= 0 & x &\geq 0 \\ C(0,t) &= C_0 & t &\geq 0 \\ C(\infty,t) &= 0 & t &\geq 0 \end{aligned} \quad (4.61)$$

lautet die analytische Lösung (UNGER et al., 1996):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L_x - u_x t}{2\sqrt{\alpha_L \cdot u_L \cdot t}} \right) + \exp \left(\frac{u_x L_x}{\alpha_L \cdot u_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L_x + u_x t}{2\sqrt{\alpha_L \cdot u_L \cdot t}} \right) \right] \quad (4.62)$$

C/C_0	normierte Konzentration	[-]
L_x	Modelllänge	[m]
t	Simulationszeit	[d].

Die Abbildung 4.7 zeigt, dass die implizite numerische MOC- und TVD-Lösung mit der analytischen Lösung übereinstimmt. Dagegen weicht die implizite numerische upstream-Lösung aufgrund hoher numerischer Dispersion von der analytischen Lösung ab.

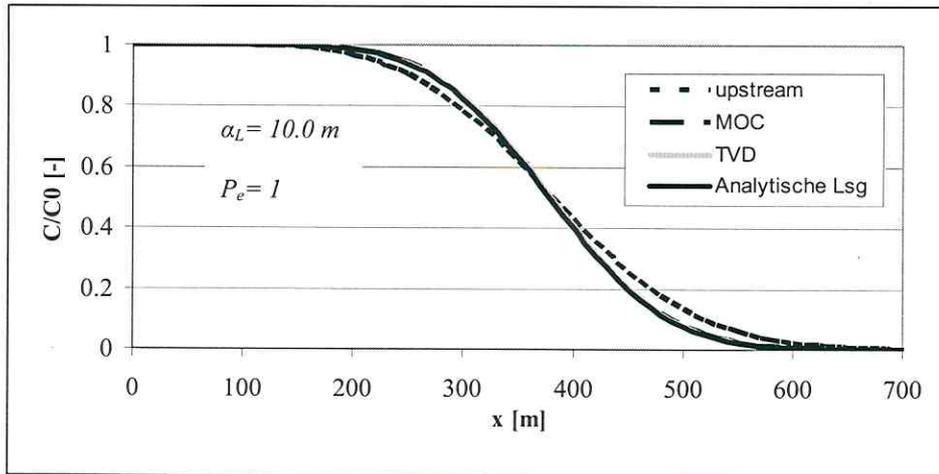


Abb. 4.7: Vergleich der analytischen mit 3 numerischen Lösungen (upstream, MOC, TVD) der Transportgleichung nach einer Simulationszeit von 3650 d und einer Dispersivität von 10.0 m .

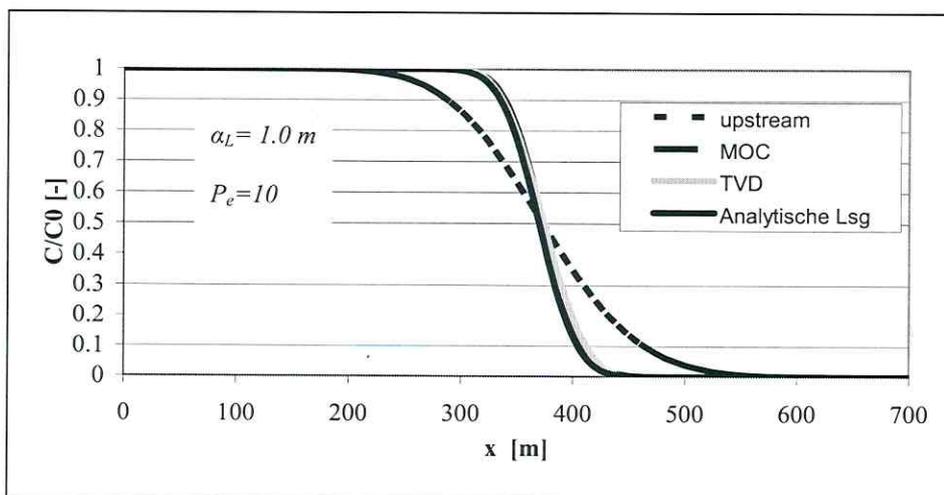


Abb. 4.8: Vergleich der analytischen mit 3 numerischen Lösungen (upstream, MOC, TVD) der Transportgleichung nach einer Simulationszeit von 3650 d und einer Dispersivität von 1.0 m .

Die Abbildung 4.8 zeigt, dass die MOC- und TVD-Lösungen trotz Verletzung des PécLET-Kriteriums frei von numerischer Dispersion sind. Obwohl es sich bei der TVD-Methode um ein FD-Verfahren handelt gilt hier das PécLET-Kriterium nicht. Die upstream-Lösung in Abbildung 4.8 zeigt im Vergleich zur Abbildung 4.7 eine erheblich stärker ausgeprägte numerische Dispersion. Daher wird empfohlen beim Verwenden der upstream-Methode das

PECLLET-Kriterium auch beim impliziten numerischen Lösen der Transportgleichung zu erfüllen.

Häufig wird die Frage diskutiert, ob es sinnvoll ist Dispersivitäten zu verwenden, die kleiner als die Ortsdiskretisierung sind. Wie die Abbildung 4.8 zeigt, kann eine Dispersivität von 1 m bei einer Ortsdiskretisierung von 10 m durch die MOC- und TVD-Methode beschrieben werden, während sich die upstream-Methode tatsächlich an der Ortsdiskretisierung orientiert. Es hat also wenig Sinn in einem Gitter von 10 m Ortsdiskretisierung mit der upstream-Methode Dispersivitäten von 1 m zu verwenden, da die numerische Dispersivität immer von der Größenordnung Δx abhängig ist. In der Arbeit wird daher die TVD-Methode bevorzugt angewendet, wenn die Rechenzeit dies nicht limitiert.

In Abbildung 4.9 ist die TVD-Lösung für 3 Dispersivitäten dargestellt. Es gilt $\alpha_L \leq \Delta x = 10 m$ (Ortsdiskretisierung).

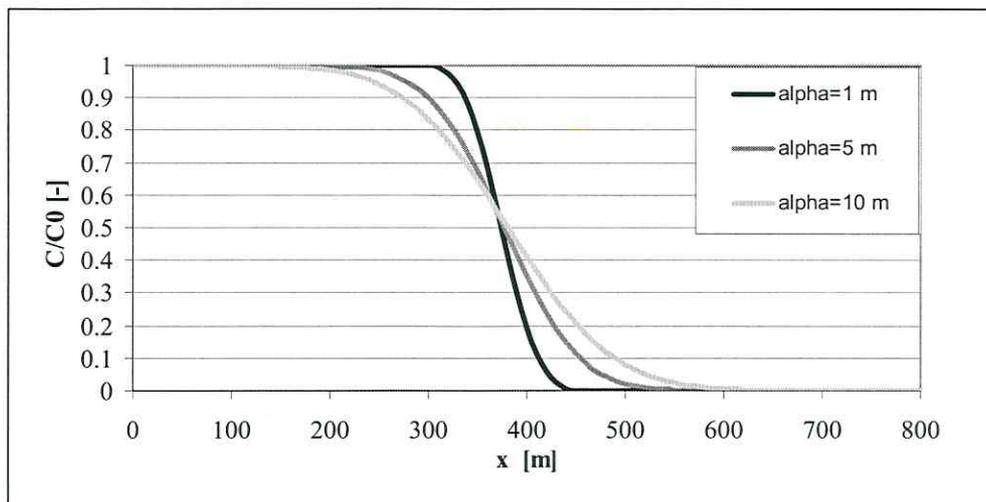


Abb. 4.9: Vergleich der numerischen TVD-Lösung nach 3650 d für 3 verschiedene Dispersivitäten bei einer Ortsdiskretisierung von $\Delta x=10 m$.

4.5 Massenbilanzen

Die Massenbilanz des Stoffes über ein Kontrollvolumen wird wie folgt berechnet (Abb.4.10).

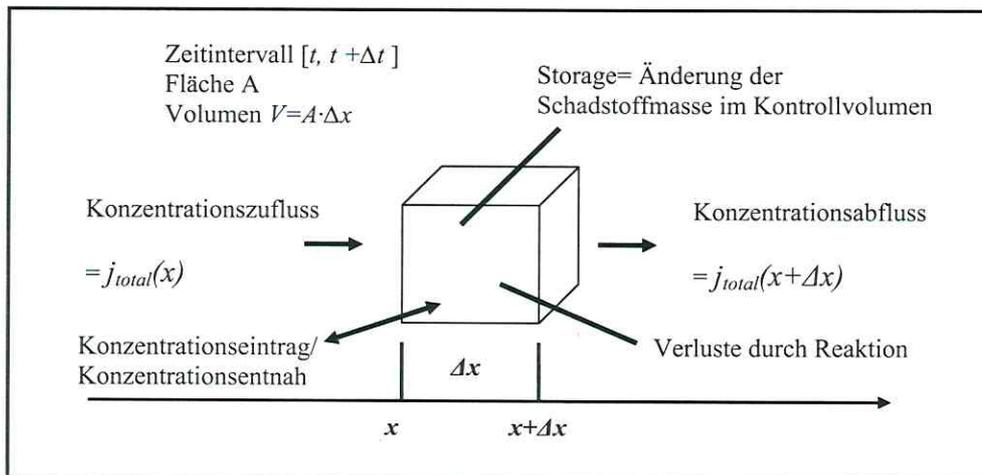


Abb. 4.10: Massenbilanz für den eindimensionalen Konzentrations-/Schadstofffluss (Bildquelle: Kursunterlagen: Stochastic Tools for Groundwater Modelling).

Über die Oberfläche des Kontrollvolumens sind konvektive, diffusive und dispersive Flüsse j_{konv} , j_{diff} und j_{disp} möglich. Der Gesamtfluss in Normalenrichtung \vec{n} bzw. für den 1D-Fall in x -Richtung ergibt sich aus der Summe:

$$j_{total} = j_{konv} + j_{diff} + j_{disp}. \quad (4.63)$$

Die Massenbilanz für den gelösten Schadstoff verlangt, dass über das Zeitintervall Δt die Änderung der Schadstoffmasse im Kontrollvolumen (gelöst und adsorbiert) dem Nettoeintrag des Konvektions-, Diffusions-, Dispersions- und Schadstoffquellenflusses, sowie der Entnahme durch Brunnen und Verluste durch Abbaureaktionen entspricht.

Für das in der Abbildung 4.10 dargestellte 1D-Problem lautet die Massenbilanz:

$$\left((j_{total,x}(x) - j_{total,x}(x + \Delta x)) \cdot A + q_s \cdot V \cdot C_{in} - \lambda \cdot C \cdot \varphi_{eff} \cdot V \right) \cdot \Delta t = (m(t + \Delta t) - m(t)) \quad (4.64)$$

C_{in}	Stoffkonzentration des Wassereintrages/-austrages	$[mg/l]$
C	Stoffkonzentration im Kontrollvolumen	$[mg/l]$
λ	first – order – Monod Abbaurate	$[1/d]$
q_s	pro Volumeneinheit zugeführte Wassermenge	$[l/d]$.

In integraler Form lautet Gleichung 4.64, die letztlich die Kontinuitätsgleichung darstellt:

$$\int_{OF} (\vec{j} \cdot \vec{n}) dA = \int_V dV \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (4.65)$$

wo \vec{n} der Normalenvektor der Oberfläche (Würfel­flächen in Abbildung 4.10) darstellt. Die Integralgleichung besagt anschaulich, dass die zeitliche Änderung der Konzentration C – d.h. der Masse im Kontrollvolumen V – durch die Flüsse in und aus dem Gebiet gegeben ist, dabei sind auch Quellen- und Senkenflüsse zu betrachten.

Am Beispiel der Kalzitauf­lösung (VRS, Gl. 3.7) wenden wir die Gleichung 4.65 auf unser Testbeispiel an. Die zeitliche Änderung der Kalzitkonzentration (siehe Anhang I) sowohl der Kalziumkonzentration (Kalzitauf­lösung einzige Kalziumquelle im Kontrollvolumen) ist:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial [CaCO_3]}{\partial t} = \frac{k_{eff}(0)}{\theta_w} \cdot \left(\frac{\varphi_{CaCO_3}(t)}{\varphi_{CaCO_3}(0)} \right)^{\frac{2}{3}} \left(1 - \frac{IAP}{K_{CaCO_3}} \right) = - \frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial t}. \quad (4.66)$$

In der Tabelle 4.3 werden die zeitlichen Änderungen beider Konzentrationen, die entsprechend der Gleichung 4.66 gleich sein müssen, verglichen. Dies erfordert entsprechend Gleichung 4.65 eine Aufsummierung aller Flüsse. Diese Daten stehen im RT3D-Ausgabefile zur Verfügung:

Tabelle 4.3: Übersicht Massenbilanzberechnung in RT3D über die Simulationszeit t [d].

Zeit [d]	$\frac{\partial [CaCO_3(s)]}{\partial t}$ [mol]	$\left \frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial t} \right $ [mol]	Massenbilanzfehler
0.1	0.024740	0.024740	0.00 %
1.0	0.151000	0.151000	0.00 %
5.0	0.207043	0.207036	$3.70e^{-3}$ %
10.0	0.223130	0.223096	$1.48e^{-2}$ %

Wie Tabelle 4.3 zeigt ist der numerische Massenbilanzfehler vernachlässigbar klein, die Kontinuitätsgleichung wird somit von RT3D erfüllt.

Im Folgenden soll diskutiert werden, inwiefern die verschiedenen numerischen Solver massenkonservativ rechnen. Ausgehend von der interpolierten MCB-Konzentration des Jahres 2002 wurde im lokalen 1D-Modell mittels MT3D eine konservative Transportsimulation für 10 Jahre durchgeführt. MT3D erstellt für jeden Zeitschritt eine Massenbilanz, aus der ohne weiteres der Massenbilanzfehler ermittelt werden kann.

Folgende Berechnung liegt der Abbildung 4.11 zu Grunde:

$$m(t = 0) = m_{total}(t) = m_{gebiet}(t) + m_{abfluss}(t) \quad (4.67)$$

$m(t = 0)$	Anfangsmasse zum Zeitpunkt $t = 0$ d	[g]
$m_{total}(t)$	Totale Masse im Aquifer zum Zeitpunkt $t \neq 0$ d	[g]
$m_{gebiet}(t)$	Masse innerhalb des Kontrollvolumens zum Zeitpunkt $t \neq 0$ d	[g]
$m_{abfluss}(t)$	Masseabfluss durch die Ränder Zeitpunkt $t \neq 0$ d	[g].

Damit ergibt sich der Massenbilanzfehler Δm :

$$\Delta m = m(t = 0) - m(t_i) \quad \text{mit } i=1,2,\dots,10 \text{ Jahre} \quad (4.68)$$

bzw. in Prozent

$$\% = \frac{\Delta m \cdot 100}{m(t = 0)}. \quad (4.69)$$

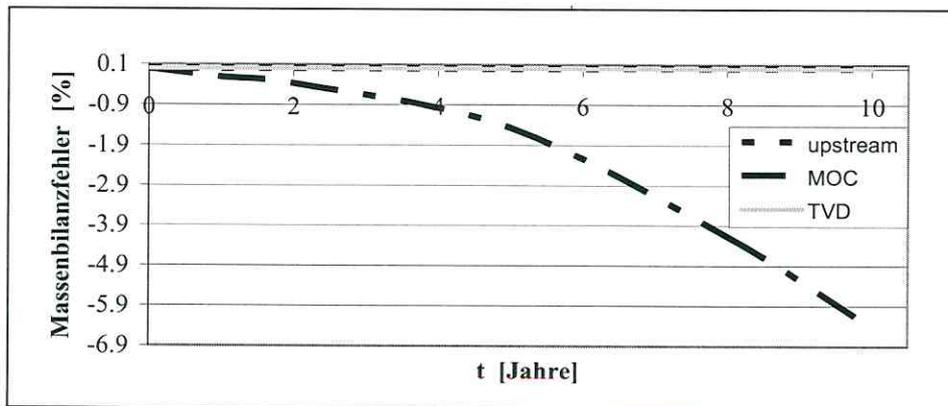


Abb. 4.11: Massenbilanzfehler verschiedener numerischer MT3D-Solver nach 10 Jahren, bezogen auf die vorhandene Schadstoffmasse im lokalen 1D-Modell.

Wie Abbildung 4.11 zeigt, rechnen der upstream-Solver und der TVD-Solver nahezu massenkonservativ während der MOC-Solver, einen erheblichen Massenbilanzfehler in negativer Richtung aufweist (d.h. Masse entsteht). Dies bedeutet, dass obwohl keine Quelle vorhanden ist, befindet sich nach 10 Jahren mehr MCB im Aquifer, als zum Ausgangszeitpunkt. Die genauen Parameter der Rechnung sind im Anhang IV aufgelistet.

5. Deterministische Modellierung für den SAFIRA-Standort Bitterfeld

Generell wird auf dem Gebiet der mathematischen Simulation zwischen deterministischen und stochastischen Verfahren unterschieden. Für die deterministische Simulation wird der zu simulierende Vorgang in einem Modell abgebildet, das ausschließlich genau berechenbare Werte bzw. Parameter enthält. In einem bestimmten Zeitraster (Perioden orientiert) oder bei dem Auftreten eines bestimmten Ereignisses (Ereignis orientiert) werden entweder alle oder nur bestimmte Werte in gegenseitiger Abhängigkeit neu berechnet (FRESEN, 2001).

Die folgende Abbildung soll einen groben Überblick über die einzelnen Arbeitsschritte, die zur der Erstellung eines reaktiven Transport-Modells notwendig sind und im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, skizzieren.

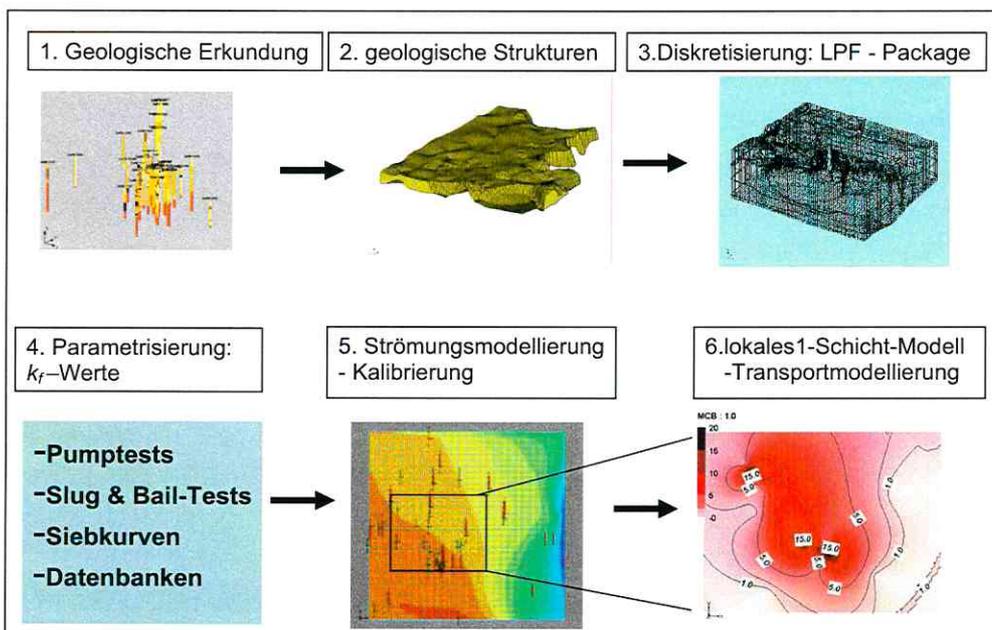


Abb. 5.1: Arbeitsschritte bei der Erstellung eines Prognose-Modells für den reaktiven Transport von MCB.

5.1 Das regionale geologische Strukturmodell

Die vergangene, aktuelle und künftige Charakterisierung der Verbreitung von kontaminiertem Grundwasser im Schadensgebiet der chemischen Industrie des Raumes Bitterfeld-Wolfen ist ohne eine detaillierte Kenntnis der geologischen Strukturen nicht möglich.

Bei dem regionalen Modell handelt es sich um ein geologisches Strukturmodell, das von Herrn Drangmeister (Ingenieurbüro GICON Dresden – Großmann Ingenieur CONSULT GmbH)

im Rahmen des WELCOME-Projektes (Water Environmental Landscape Management of Contaminated MEgasites) angefertigt wurde. Das regionale Strukturmodell ist in der Abbildung 5.2 dargestellt. Die Datengrundlage (1. Schritt, Abb. 5.1) basiert auf 755 Bohrungen, die auf einer Fläche von ca. 10 km^2 zu 10 verschiedenen Schichten vernetzt wurden. Aufgrund der stratigraphischen Untergliederung und starken Heterogenität der quartären Einheiten wurde das geologische Strukturmodell in 10 geologische Ansprachen untergliedert (2. Schritt des Ablaufplanes, Abb. 5.1).

Die geologischen Gegebenheiten wurden in der Literatur ausführlich diskutiert. Die für das Verständnis des Strukturmodells notwendige Geologie stammen aus der Arbeit von WYCISK et al. (2002) sowie von BÖHME & FALKE (1999).

Das hydrogeologische Strukturmodell des Raumes Bitterfeld wird geprägt von zahlreichen Grundwasserleitern, Grundwasser hemmenden Einlagerungen und einem mehr als zehn Meter mächtigen Grundwassergeringleiter, dem Rupelton des Oligozäns, mit dem das betrachtete Strukturmodell endet.

Der Rupelton (Grundwassergeringleiter) wird von einem zwei bis fünf Meter mächtigen sandig-tonigen Schluff überlagert, dessen glaukonitführende feinsandige Einlagerungen ihm den Namen Glaukonitschluff eingebracht haben. Auch er ist ein Grundwassergeringleiter.

Über Rupelton und Glaukonitschluff liegt eine 20-30 m mächtige Serie von miozänen feinkörnigen Sanden, die von unten nach oben in Glaukonitsand, Unterer und Oberer Glimmersand (Cottbuser Schichten) geteilt werden. Er ist der unterste bedeutende und durchgängige Grundwasserleiter der Region. Unterer und Oberer Glimmersand werden stellenweise durch den „Breitenfelder Horizont“ geteilt, eine Folge geringmächtiger kohligter Schluffe und Tone wechsellagernd mit Mittel- bis Grobsanden. Der basale Glaukonitsand geht kontinuierlich in den Unteren Glimmersand über.

Hinsichtlich ihrer hydraulischen Eigenschaften bilden beide eine Einheit. Lithologisch ist es ein mittelsandiger bis schwach mittelsandiger und schwach schluffiger Feinsand, in dem oft die feinkörnigen Sedimente in dünnen Lagen angereichert sind.

Zum Hangenden folgt der „Breitenfelder Horizont“, wie bereits erwähnt ein Grundwassergeringleiter, der vorwiegend in der Umgebung von Bitterfeld vorkommt.

Der Obere Glimmersand ist ein ungeschichteter feinsandiger Mittelsand, der scharf begrenzt über dem Breitenfelder Horizont oder Unterem Glimmersand lagert. Teilweise ist er schwach grobsandig.

Der Glimmersand wird im betrachteten Raum Bitterfeld von den Braunkohlen des miozänen Flözhorizontes überlagert. Es sind mehrere Flöze mit 8 bis 10 m Mächtigkeit, die in Senken

mehr als 15 m erreichen. Diese Kohlen werden hydraulisch als Grundwasser hemmend bis gering leitend eingestuft. Der Flözkörper bildet zwischen dem unteren tertiären, großräumig verbreiteten Grundwasserleiter (GWL 500) und dem oberen quartären Grundwasserleiter (GWL 110) eine wirksame hydraulische Barriere. Diese flächenhafte Trennung ist am SAFIRA-Standort gegeben. In Bereichen, an denen das Flöz fehlt, sind zwischen den Grundwasserleitern großflächige Schicht- und Grundwasserkontakte gegeben. Entsprechend der Druckpotentiale der Grundwasserleiter ist in diesen Bereichen von vertikalen Strömungsvorgängen in Richtung des tertiären Grundwasserleiters auszugehen. Für den GWL 500 und 110 wurden im Rahmen der Pumpversuche am Mikrostandort gespannte Grundwasserverhältnisse nachgewiesen.

Über dem Tertiär lagert eine vorwiegend sandig-kiesige Schichtenfolge des Pleistozäns und Holozäns. Sie wird dominiert von fluviatilen Ablagerungen der Mulde, die während der Saale- und Weichselzeit sowie im Holozän entstanden sind. Es sind Wechsellagerungen von Kiesen mit grob- und feinkörnigen Sanden. Die Flussschotter bilden in der Muldeniederung einen zusammenhängend ausgebildeten quartären Hauptgrundwasserleiter (GWL 110) mit lokalen Zwischenstauern und schluffigen Einlagerungen. Das Grundwasser innerhalb der weichselkaltzeitlichen Niederterrasse ist gespannt.

Unter der Basis der Niederterrasse ist im Modellgebiet eine bis zu 15 m mächtige sandig-kiesige Rinne vorhanden, deren Geröllführung der Niederterrasse der Mulde gleicht. Erfahrungsgemäß bilden derartige Rinnenfüllungen je nach Größe und Ausdehnung hydraulisch eigenständige Grundwasserleiter. Diese fluviatile Rinne ist zumeist 200 m breit und bestimmt aufgrund der gut wasserdurchlässig kiesigen und z. T. kohligten Sande die Grundwasserströmung im Modellgebiet. Ihre gegenüber den umgebenden Sedimenten höhere Wasserwegsamkeit charakterisiert sie daher als lokales Drainageelement. Dieses Drainagesystem oberhalb des Braunkohleflözes korreliert prägnant mit der Ausrichtung der Schadstofffahne in Abstromrichtung innerhalb der Rinne. Der Verlauf der fluviatilen Rinne folgt in seinen Konturen dem alten Uferrand der eeminterglazialen Mulde. Eingetieft ist die Rinne entweder in Glimmersande oder in Braunkohle. Die Terrassensedimente sind relativ homogen ausgebildet und besitzen hydraulische Leitfähigkeiten von 10^{-3} bis 10^{-4} m/s.

Die weichselzeitliche Niederterrasse der Mulde ist im Modellraum weit verbreitet. Es sind bis 14 m mächtige zum Teil, gut Grundwasser leitende Sande und Kiese, in die schluffig-tonige Horizonte eingelagert sind, die örtlich auch Torfe enthalten.

Diese Abfolge von hydrologisch relevanten natürlich geologischen Einheiten wurde durch den umfangreichen Braunkohlenbergbau gestört. Ausgekohlte Flächen westlich von Bitterfeld

wurden durch Abraum der Kohle wieder aufgefüllt. Östlich von Bitterfeld entstand ein großes Restloch (Goitsche). Hydrogeologisch bedeutend ist der Hinweis, dass die Kippen westlich Bitterfeld vorwiegend aus Schichten des Decktons aufgebaut werden und damit schlecht wasserdurchlässig sind. Östlich und südöstlich von Bitterfeld dominieren in den Kippen sandige Ablagerungen mit besseren Durchlässigkeiten.

Tabelle 5.1: Zuordnung der Modellschichten und der geologischen Ansprachen im Strukturmodell.

Schicht	typische geologische Ansprachen der Schicht	Zeitalter
1	Auffüllung	Holozän
2	Auffüllung, Braunkohlekippe	Holozän
3	Auffüllung, Braunkohlekippe, Braunkohle	Quartär/ Tertiär
4	quartäre Rinne (quartärer GWL), Niederterrasse, oberer Glimmersand, Bitterfelder Flöz, Braunkohlenkippe	Quartär/ Tertiär
5	Bitterfelder Flöz, oberer Glimmersand, quartäre Rinne, Breitenfelder Horizont	Quartär/ Tertiär
6	oberer Glimmersand (tertiärer GWL), Bitterfelder Flöz, Breitenfelder Horizont	Tertiär
7	Breitenfelder Horizont, oberer Glimmersand	Tertiär
8	unterer Glimmersand	Tertiär
9	Glaukonitsand	Tertiär
10	Glaukonitschluff	Tertiär

5.1.1 Räumliche Diskretisierung

Das Modellgebiet erstreckt sich zwischen den Koordinaten 4520672.5 im Westen und 4523972.5 im Osten und besitzt somit eine Länge von 3300 m. Die Eckpunkte der Nord – Süd Koordinaten (Gauß-Krüger-Bessel) erstrecken sich zwischen 5721980.0 im Norden und 5718980.0 im Süden bei einer Länge von 3000 m. Das horizontale Modellraster des regionalen, geologischen Strukturmodells wurde in 66 Spalten und 60 Zeilen, bei einer gleichmäßigen Diskretisierung von 50 m, zugeordnet. Wie bereits erwähnt beträgt die vertikale Diskretisierung 10 Schichten, mit 10 verschiedenen geologischen Ansprachen (Tabelle 5.1).

Das geologische Strukturmodell wurde auf der Basis eines trinagulierten irregulären Netzes (TIN) erstellt, welches sich aus der Vermaschung (Dreiecksvermaschung) der Datenpunkte

(Bohrungen) ergibt. Da die Strömungs- sowie Transportmodellierung unter GMS ein Gitter orientiertes Modell voraussetzt, erfolgte die Übertragung des geologischen Strukturmodells (TIN) in das MODFLOW LPF (Layer Property Flow)-Package (Schritt 3, Abb. 5.1). Das LPF-Package berechnet – bei gegebener Parametrisierung der einzelnen Zellen des Gitters (Diskretisierung) – zwischen jeder Zelle den Fluss entsprechend der Strömungsgleichung nach dem FD-Verfahren.

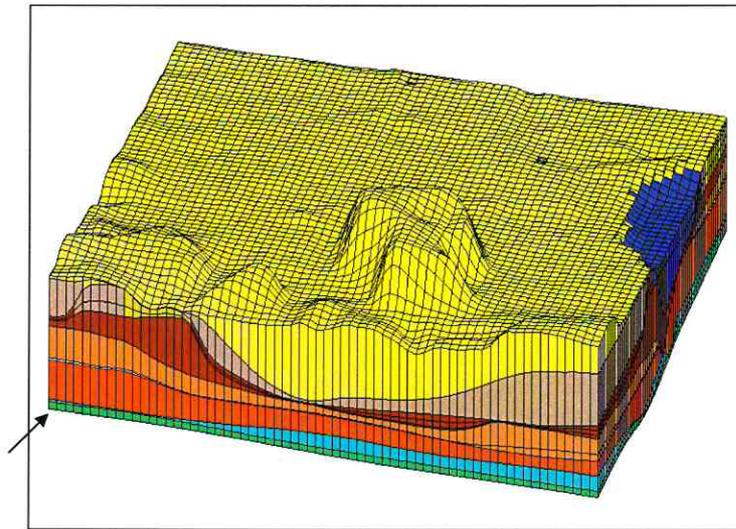


Abb. 5.2: Regionales geologisches Strukturmodell des Modellierungsraumes Bitterfeld (3300 m x 3000 m, 10 Schichten, 50 m x 50 m) mit der Hochhalde „Bitterfelder Berg“, Ursprungskoordinaten (SW-Spitze, siehe Pfeil) in Gauss-Krüger Koordinaten: $x=4520672.5$, $y=5718980.0$.

5.1.2 Die hydraulische Leitfähigkeit der geologischen Schichten am SAFIRA-Standort

Zur Parametrisierung des Modells (Schritt 4, Abb. 5.1) zeigt die Tabelle 5.2 die vorgegebenen empirischen hydraulischen Leitfähigkeitswerte (k_f -Werte). Es handelt sich um Basiswerte bzw. bewährte Werte der Strömungsmodellierung für die jeweiligen geologischen Ansprachen im Raum Bitterfeld.

Die hydraulische Leitfähigkeit gehört zu den wichtigsten Materialeigenschaften eines Grundwasserleiters. Sie bestimmt, mit welcher Geschwindigkeit ein poröses Medium bei vorgegebenen Druckgradienten von Wasser durchströmt wird und repräsentiert somit bei der Strömungsmodellierung die im Feld vorkommende geologische Ansprache.

Tabelle 5.2: Verwendete k_f -Werte [m/d] für die einzelnen geologischen Schichten, entsprechend der Farbkodierung von Abbildung 5.2.

	k_f -Wert (horizontal) [m/d]	k_f -Wert (vertikal) [m/d]
Auffüllung	0.432	0.432
Braunkohlenkuppe	0.432	0.432
Niederterrasse	69.12	69.12
quartäre Rinne	129.6	129.6
Braunkohle	0.0864	0.0432
oberer Glimmersand	10.368	2.592
Breitenfelder Horizont	4.32	0.0864
unterer Glimmersand	0.864	0.0864
Glaukonitsand	0.432	0.432
Glaukonitschluff	0.0864	0.0864

Fast alle in der Natur vorkommenden Sedimente besitzen hinsichtlich ihrer hydraulischen Leitfähigkeit eine deutliche Vorzugsrichtung, d.h. eine ausgeprägte Anisotropie. Die typische Schichtung eines Porengrundwasserleiters hat zur Folge, dass die Leitfähigkeit eines Aquifers längs der Schichten wesentlich größer ist als senkrecht zu den Schichtgrenzen. Und auch innerhalb einer Schicht kann es noch Unterschiede zwischen den Richtungen geben. Um die verschiedenen Vorzugsrichtungen einfacher in einem kartesischen Koordinatensystem bezeichnen zu können, wird die x-Richtung mit der Hauptfließrichtung des Wassers gleichgesetzt und die z-Richtung mit der Vertikalkomponente. Gewöhnlich liefert die hydraulische Leitfähigkeit in x-Richtung den größten und in z-Richtung den kleinsten Betrag. Bei der Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit müssen verschiedene Aspekte berücksichtigt werden. Neben der Beachtung möglicher Anisotropien ist dies vor allem die Skala, auf der die Untersuchungen durchgeführt werden. Eine kleinräumige Beprobung führt in der Regel zu anderen Werten als eine großräumige. Dies liegt an der unterschiedlichen Mittelung über die Heterogenitäten. Weiterhin muss beachtet werden, dass sowohl die Probenahme als auch die Bohrung die natürliche Lagerung des Sedimentes stören. Das

Korngerüst kann sich durch mechanische Einwirkungen verformen und so seine Porosität und seine Leitfähigkeit ändern.

Bei den angewandten Messmethoden handelt es sich um den Pumpversuch, den Slug & Bail Test, die Korngrößenanalyse und die Flowmetermessung zur Auflösung der vertikalen hydraulischen Leitfähigkeit (4. Schritt, Abb. 5.1).

Neben den im Anhang III aufgeführten und kurz erläuterten Methoden geben u. a. FREEZE & CHERRY (1979), LANGGUTH & VOIGT (1980), HÖLTING (1984) und KRESIC (1997) einen Überblick über die verschiedenen Verfahren.

5.1.3 Randbedingungen

Bei partiellen Differentialgleichungen des parabolischen und hyperbolischen Typs müssen sowohl vorgegebene Anfangs- als auch Randbedingungen erfüllt werden.

Folgende Formen der Randbedingungen fanden im Modellgebiet Anwendung (Abb. 5.3):

- Festpotentialrand
- Flüsse, Drainagen
- Brunnen bzw. Volumenstrom
- Grundwasserneubildung

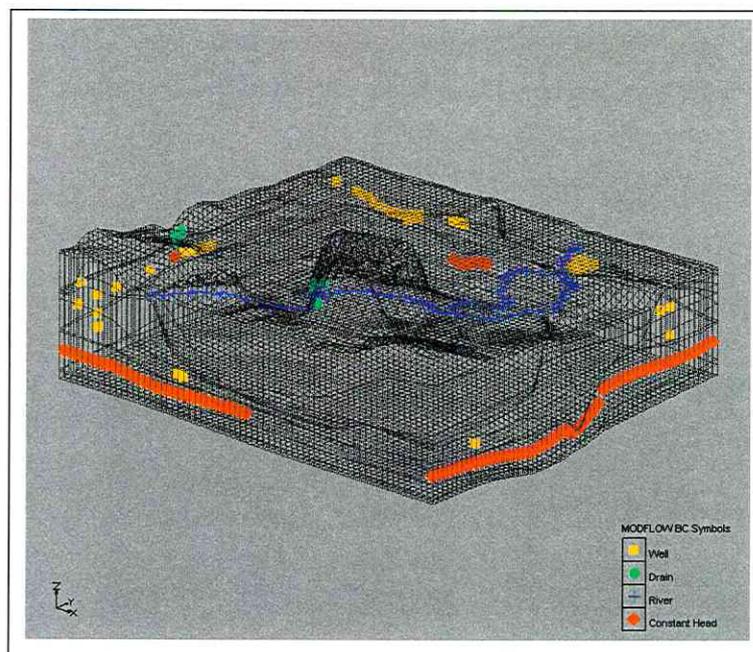


Abb. 5.3: Gesetzte Randbedingungen im regionalen Modell.

Äußerer Modellrand

Für den äußeren Modellrand der stationären Simulation wurde zunächst der Ausgangszustand vom November 2000 als Festpotentialrand (Randbedingung 1. Art) vorgegeben.

Im Zuge des Kalibrierungsprozesses wurde später sukzessiv der stromaufwärts gesetzte Festpotentialrand durch eine Randbedingung 2. Art ersetzt.

Die umfangreichste Datenbasis an Grundwasserpegelmessungen (Potentialmessungen) lieferte der Zeitraum November 2000. Die Anfangshöhen (starting heads) und somit auch die Festpotentialhöhen des äußeren Modellrandes wurden für das regionale Modell aus der Interpolation (Kriging) dieser gemessenen Grundwasserstände sowie aus dem gemessenen Wasserstand des Tagebaurestloches Goitsche (östliche Randbedingung) gewonnen. Weiterhin kann der Zustand von November 2000 bezogen auf das Strömungsfeld als stabil angesehen werden. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine stationäre Strömungsmodellierung. Die östliche Randbedingung der Goitsche wurde mit einem Festpotential von 65.0 m belegt.

Der Unterschied der k_f -Werte zwischen Goitsche und Auffüllung ist so groß, dass dies praktisch wie eine Festpotential-Randbedingung wirkt.

Flüsse (RIV) und Drainagen

Die Flüsse Strengbach und Leine besitzen im betrachteten Bilanzzeitraum einen ständig über der Sohle liegenden Wasserspiegel, d.h. es findet eine Infiltration statt. Andernfalls wirken diese Flüsse im Modellgebiet als Drainage (Fall 1).

Bei der Flussrandbedingung werden 3 Fälle unterschieden:

4. Fall: Fluss wirkt als Drainage, d.h. Strömung in Flussrichtung,

$$\text{Zelle } h(i,j,k) > H_{Riv},$$

5. Fall: Strömung in Richtung Aquifer,

$$\text{Zelle } h(i,j,k) < R_{Bot},$$

6. Fall: kein Fluss, $Q_{Riv} = 0$, d.h. $\text{Zelle } h(i,j,k) = R_{Bot}$.

Bei der Drainage muss die Entwässerungszelle $d(i,j,k)$ unterhalb der definierten Piezometerhöhe der Zelle $h(i,j,k)$ liegen.

Grundwasserneubildung

Eine exakte Bestimmung der Grundwasserneubildung ist für das Untersuchungsgebiet problematisch, da die üblichen Verfahren bei den dominierenden Industriebrachen und Stadtflächen versagen. Hier besitzt das Modell noch Unsicherheiten, die aber auch bei aufwendigen Detailuntersuchungen nicht völlig behebbbar sind. Die gesetzte Neubildungsrate von 135 mm/a beruht auf Erfahrungswerten von bereits durchgeführten ortsbezogenen Strömungsmodellierungen.

Volumenstrom/Brunnen

Volumenstrom bzw. Brunnen zählen zu den Randbedingungen der 2. Art. Darunter wird primär die „flux-boundary“ verstanden, sie basiert auf einer als bekannt vorausgesetzten Pumprate $Q \text{ [m}^3/\text{d]}$. Das Setzen der Pumprate ist Teil der manuellen Kalibrierung des regionalen Strömungsfeldes und wird daher im folgenden Kapitel behandelt.

Die Pumprate Q wird über Ex- oder Infiltrationsbrunnen in das Modellierungsgebiet eingetragen, dabei behalten die Zellen ihren variablen Höhenwert. Exfiltrationsbrunnen werden über eine negative Pumprate definiert.

5.2 Kalibrierung des regionalen Modells

Ein wichtiger Teil jeder Grundwassermodellierung ist der Kalibrierungsprozess. Ziel der Modellkalibrierung ist es, die hydraulischen und hydrologischen Parameter des Modells innerhalb hydrogeologisch plausibler Grenzen so lange anzupassen, bis die Abweichung zwischen beobachteten und simulierten Grundwasserständen minimal ist. Zur Kalibrierung (Eichung) eines hydrodynamisch-numerischen Modells werden Vergleiche zwischen stationär berechneten Wasserspiegellagen und gemessenen Wasserspiegelfixierungen durchgeführt (Schritt 5, Abb. 5.1). Im Folgenden wird die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Potentialen (Wasserspiegellagen, Grundwasserständen) als Δh bezeichnet. Für die Kalibrierung des regionalen Strukturmodells wurden die gemessenen Grundwasserstände von insgesamt 68 Messstellen des Betrachtungszeitraumes von November des Jahres 2000 als Datenbasis verwendet. Davon liegen 28 Grundwassermessstellen im quartären und 40 im tertiären Grundwasserleiter. Zusätzlich geht der Wasserstand des gefluteten Tagebaurestloches Goitsche als östliche Randbedingung in die Kalibrierung ein, dessen exakte Reproduktion neben der Anpassung der simulierten an die gemessenen Grundwasserstände ebenfalls Ziel der Kalibrierung ist. Eine Zusammenfassung der für die Kalibrierung verwendeten Wasserstände befindet sich im Anhang VII.

Bei einer sinnvollen Kalibrierung sollte die Anzahl der anzupassenden Parameter möglichst gering gehalten werden. Auf keinen Fall sollte die Zahl der zu variierenden Parameter die Anzahl der Beobachtungspunkte, also die Punkte an dem das Modell geeicht wird, übertreffen. In der vorliegenden Arbeit wurde sich daher bei der Kalibrierung auf die strömungsdominierenden k_f -Werte in horizontaler und vertikaler Richtung beschränkt.

Zunächst wurden für alle 10 Schichten die gleichen Anfangsbedingungen (siehe Kapitel 5.1.3) definiert. In der Schicht des quartären Grundwasserleiters (4. Schicht) wurde über alle 4 Ränder eine Randbedingung 1. Art gesetzt. Der Fehler der Strömungsmodellierung vor der Kalibrierung wird in der Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Δh [m] im regionalen Strömungsmodell vor der Kalibrierung.

	Δh [m]
Mean Error	-0.452
Absolut Mean Error	0.489
Root Mean Square	0.852

Dabei ist der Mean Error (ME) der durchschnittliche Fehler und der Absolut Mean Error (AME), der Betrag des durchschnittlichen Fehlers zwischen gemessenen und berechneten Piezometerhöhen. Der Root Mean Square (RMS) sagt aus, in welchem Abweichungsbereich (Einhüllende) sich 95 % der berechneten Werte befinden. Sie sind wie folgt definiert:

$$ME = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h_c - h_g)_i \quad (5.1)$$

$$AME = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(h_c - h_g)_i| \quad (5.2)$$

$$RME = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h_c - h_g)_i^2} \quad (5.3)$$

h_c	berechnetes Potential	[m]
h_g	gemessenes Potential	[m]
n	Anzahl der Messwerte	[-]

Bei fest vorgegebenen Potentialgradienten (*grad h*) bzw. bei stromaufwärts gesetzten Randbedingungen 1. Art kann für jede Transmissivität (*T*) ein passender Durchfluss gefunden werden. Es gilt:

$$\bar{q} = k_f \cdot \text{grad } h \rightarrow T = m \cdot k_f \quad (5.4)$$

<i>T</i>	Transmissivität	[m ² /d]
<i>m</i>	Aquifermächtigkeit	[m].

Daraus ergibt sich das schwierigste Problem der Modellkalibrierung, die Mehrdeutigkeit (KINZELBACH, RAUSCH 1995), d.h. verschiedene nach der Kalibrierung berechnete hydraulische Leitfähigkeiten können eingesetzt in Gleichung 5.4 das gleiche Minimum Δh erzeugen. Dies hat eine variable Darcy-Flussdichte und folglich eine willkürliche Wassermassenbilanz zur Folge:

$$q \cdot A = Q_w \quad (5.5)$$

$$M_w = Q_w \cdot \rho_w \cdot \varphi_{eff} \quad (5.6)$$

Q_w	Volumenstrom	[m ³ /d]
M_w	Massenstrom	[mg/d].

Insofern kann die Menge der Lösungen nur durch Plausibilitätsargumente auf Grundlage von Erfahrungswerten eingegrenzt werden.

Im Gegensatz, bei einer vorgegebenen Randbedingung 2. Art, also bei Vorgabe definierter Randflüsse (Q_w), lässt sich bei einem gegebenen Aquifermodell genau ein hydraulischer Leitfähigkeits- bzw. Transmissivitätswert aus dem hydraulischen Potential bestimmen.

Wie bereits erwähnt, wurden im regionalen Strömungsmodell Randbedingungen 2. Art, stromaufwärts, eingeführt. Die Hauptfließrichtung wurde über backward partikel tracking (Modpath, POLLOCK 1994) bestimmt. Einzelne Partikel werden dabei an verschiedenen Pegeln ausgesetzt. Diese werden dann entgegengesetzt der Strömungsrichtung transportiert (inverse Modellierung). Somit lassen sich die Haupttrandflussrichtungen ermitteln. Da die Randflüsse in das bzw. aus dem Modell nicht bekannt sind, erfolgte eine manuelle Kalibrierung der Randzuflüsse auf dem Trial- and Error-Verfahren, sowie auf dem Zusammenspiel der standortspezifischen hydrogeologischen Gegebenheiten. Bei dem östlichen Rand, welcher den Abfluss charakterisiert, wurde die Randbedingung 1. Art

beibehalten. Das Ergebnis nach der ersten Kalibrierung ist in Form von Δh in der Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4: Δh im regionalem Strömungsmodell für eine Randbedingung 2. Art stromaufwärts und eine Randbedingung 1. Art stromabwärts.

	Δh [m]
Mean Error	-0.120
Absolut Mean Error	0.244
Root Mean Square	0.505

Nachdem über manuelle Kalibrierung die Randbedingungen festgelegt wurden, erfolgte eine automatische Kalibrierung des k_f -Wertes mittels PEST (Model Independent Parameter ESTimation, 1994). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.5. zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung: k_f -Wert vor der Kalibrierung, Toleranzbereich während der Kalibrierung und k_f -Wert nach der PEST-Kalibrierung der einzelnen geologischen Schichten in horizontaler Richtung.

geologische Schicht	k_f -Wert [m/d] vor der Kalibrierung	k_f -Wert [m/d] minimal	k_f -Wert [m/d] maximal	k_f -Wert [m/d] nach der Kalibrierung
Niederterrasse	69.12	10	80	36.791
oberer Glimmersand	10.368	1.0	50.0	13.57
Breitenfelder Horizont	4.32	1.0	20.0	4.996
Braunkohle	0.0864	0.001	0.1	0.0262
unterer Glimmersand	0.864	0.1	5.0	5.0

Im Rahmen der stationären Modellierung wurden neben der Kalibrierung der horizontalen k_f -Werte auch die vertikalen k_f -Werte kalibriert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung: k_f -Wert vor der Kalibrierung, Toleranzbereich während der Kalibrierung und k_f -Wert nach der PEST-Kalibrierung der einzelnen geologischen Schichten in vertikaler Richtung.

geologische Schicht	k_f -Wert [m/d] vor der Kalibrierung	k_f -Wert [m/d] minimal	k_f -Wert [m/d] maximal	k_f -Wert [m/d] nach der Kalibrierung
Niederterrasse	69.12	5.0	40.0	5.937137
oberer Glimmersand	2.592	0.1	10.0	0.9446942
Breitenfelder Horizont	0.0864	0.08	4.0	1.33595
Braunkohle	0.0432	0.001	0.1	0.0304
unterer Glimmersand	0.0864	0.08	4.0	2.292034

In Abbildung 5.4 und Tabelle 5.7 ist die beste Anpassung (Δh) für das regionale Strömungsmodell dargestellt. Im Fokus der Anpassung lagen die gemessenen Grundwasserhöhen am Mikrostandort Bitterfeld, da diese für die Transportmodellierung eine entscheidende Rolle spielen.

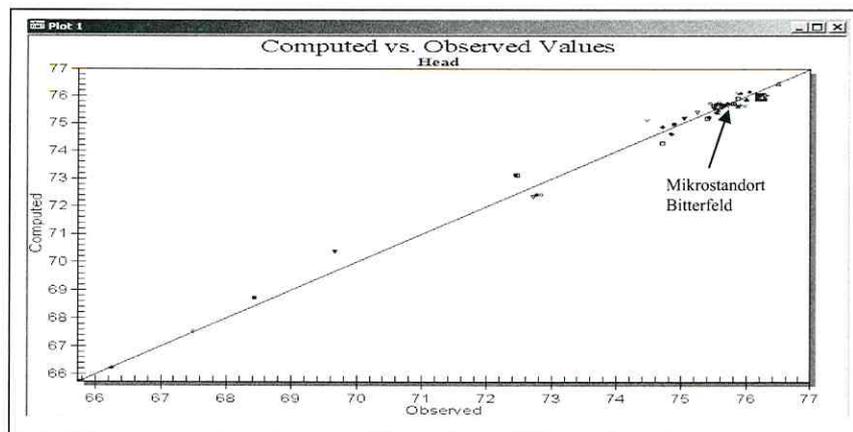
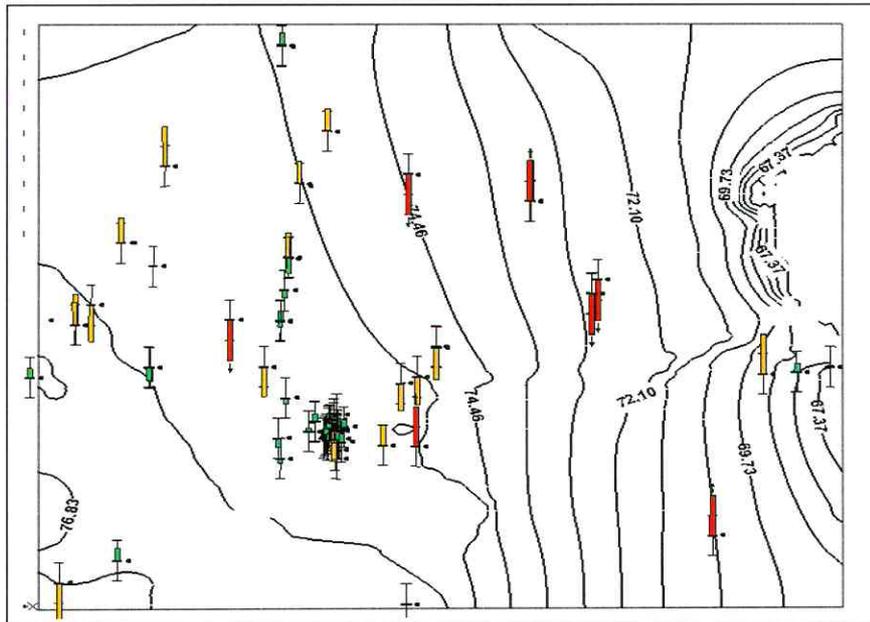


Abb. 5.4: Graphische Gegenüberstellung des berechneten und gemessenen hydraulischen Potentials (Δh).

Tabelle 5.7: Endergebnis der Kalibrierung des stationären regionalen Strömungsmodells.

	Δh [m]
Mean Error	-0.03
Absolut Mean Error	0.15
Root Mean Square	0.22

Das dazugehörige Strömungsmodell des quartären Grundwasserleiters ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Fehlerbalken in verschiedenen Farben an den Beobachtungspunkten sind ein Maß für die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Potentialen. Alle grünen Balken liegen innerhalb des Toleranzbereiches von 0.07 m, die gelben Balken liegen innerhalb des Abweichungsbereiches von 200 % und alle roten Balken liegen über 200 %.



5.3 Das lokale 1-Schicht-Modell

Im folgenden Kapitel soll der Übergang vom regionalen 10-Schicht-Strömungsmodell ($3300\text{ m} \times 3000\text{ m}$) zum lokalen 1-Schicht-Strömungsmodell ($900\text{ m} \times 700\text{ m}$) erläutert werden (Schritt 6, Abb. 5.1). Diese Transformation ist notwendig, da eine reaktive Transportmodellierung, im Gegensatz zur Strömungsmodellierung, strengen Stabilitäts- und Konvergenzkriterien genügen muss. Das lokale 1-Schicht-Strömungsmodell wird im Folgenden als lokales 1-Schicht-Modell bezeichnet.

Um Genauigkeit und Konvergenz für eine Transportmodellierung zu gewährleisten, muss eine feinere Orts- und Zeitdiskretisierung gewählt werden. Die so genannte „Nested Approach“ ist also nicht mit einem einfachen Ausschneiden eines Fensters aus dem regionalen Modell gleichzusetzen.

Der höhere numerische Aufwand (Rechenzeit) wird auch sofort klar, wenn die zu lösenden Differentialgleichungssysteme betrachtet werden. Im Fall der Strömungsmodellierung muss *eine* lineare, partielle Differentialgleichung gelöst werden. Im Fall der reaktiven Multi-Spezies-Modellierung muss ein gekoppeltes System nichtlinearer DGL's gelöst werden, d.h. für jede Spezies eine partielle DGL.

Die Lage des lokalen 1-Schicht-Modells (quartärer Grundwasserleiter; 4. Schicht) im regionalen Modell ist in der Abbildung 5.6 dargestellt.

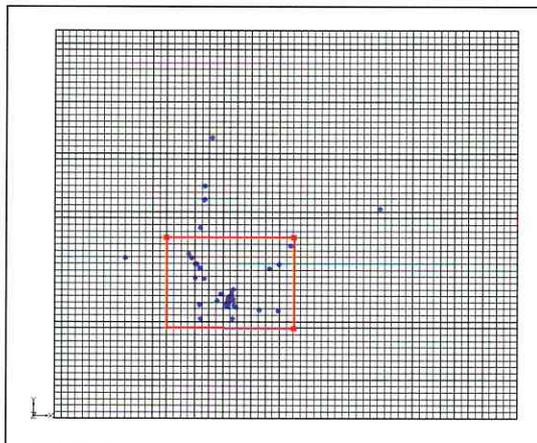


Abb. 5.6: Lokales 1-Schicht-Modell (rote Begrenzung) im regionalen Modell sowie die im Modell liegenden Beprobungsmessstellen (blaue Punkte).

Die Schwierigkeit der Transformation von der regionalen zur lokalen Skala besteht in der äquivalenten Übertragung des Strömungsmodells, d.h. die Transformation erhebt den Anspruch, die Anfangs- und Randbedingung in das feindiskretisierte, lokale 1-Schicht-Modell

so zu übertragen, dass die ursprüngliche Strömungsrichtung des regionalen, grobdiskretisierten, mehrschichtigen Modells erhalten bleibt.

Zunächst wurde ein Gitter, bestehend aus 10 Schichten, einer Länge von 900 m und einer Breite von 700 m sowie einer Diskretisierung von 50 m x 50 m erzeugt. Dieses Gitter musste zunächst parametrisiert werden, d.h. die geologischen und hydrogeologischen Parameter wurden vom regionalen auf das lokale Modell übertragen. Im nächsten Schritt wurden die berechneten Potentialhöhen, welche sich im regionalen Modell an der Stelle des lokalen Modells befinden, ausgelesen und Schicht für Schicht in das neu erzeugte Gitter eingegeben. Damit wurden die Anfangspotentiale (starting heads) für das lokale Strömungsmodell erzeugt. Nachdem über alle Ränder der strömungsrelevanten Schichten des lokalen Modells die Randbedingung erster Art gesetzt wurde, konnte das lokale Strömungsfeld berechnet werden. Im Anschluss daran erfolgte die Verfeinerung der Diskretisierung auf 10 m x 10 m und die erneute Berechnung des Strömungsfeldes. Dabei wurde stets das neue lokale Strömungsfeld mit dem ursprünglichen regionalen Strömungsfeld verglichen. Im Ergebnis wurde ein feindiskretisiertes, lokales 10-Schicht-Modell (900 m x 700 m) für das nähere Umfeld des SAFIRA-Standortes erzeugt. Dieses bildet die Grundlage für alle weiteren Transportmodellierungen.

Da der quartäre GWL von besonderem Interesse ist und die relevanten Schadstoffe (z.B. MCB) an dessen Basis (oberhalb der Kohle; 5. Schicht) auftreten, konzentrieren sich die weiteren Betrachtungen auf die 4. Schicht, d.h. es wird ein lokales 1-Schicht-Modell betrachtet. Dabei muss die Wassermassenbilanz beachtet werden, d.h. Zuflüsse müssen durch Abflüsse kompensiert werden. Ist dies nicht der Fall und beeinflusst die Differenz der Flüsse die Strömung signifikant, so wird empfohlen, diese Differenz mittels Recharge (Zufluss < Abfluss) oder Evapotranspiration (Abfluss < Zufluss) auszugleichen.

Das Strömungsfeld für das lokale 1-Schicht-Modell wird auf der Grundlage der bereits im lokalen Mehrschichtfall bestimmten Anfangspotentiale berechnet. Im letzten Schritt werden alle stromaufwärts gesetzten Randbedingungen 1. Art durch Randbedingungen 2. Art ersetzt. In der Abbildung 5.7a und 5.7b wurde das regionale Strömungsfeld dem lokalen Strömungsfeld gegenübergestellt, dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Strömungsfelder. Dies belegt auch Tabelle 5.8.

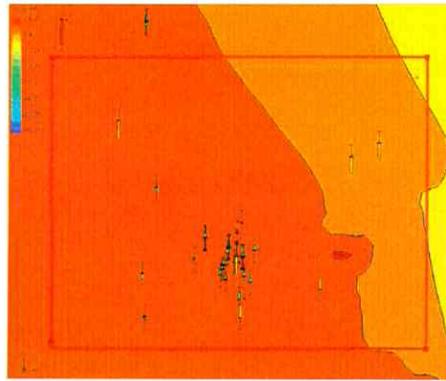


Abb. 5.7a: Regionales Strömungsfeld im 10-Schichten-Modell.

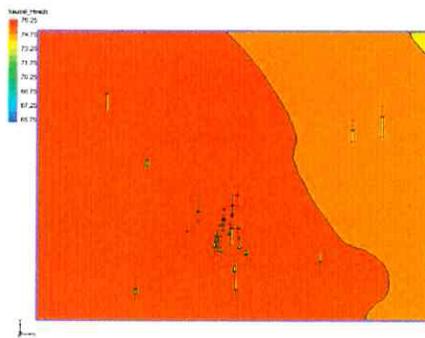


Abb. 5.7b: Lokales Strömungsfeld im 1-Schicht-Modell.

Tabelle 5.8: Darstellung des Transformationsergebnisses vom regionalen Strömungsfeld (10-Schicht-Modell) zum lokalen Strömungsfeld (1-Schicht-Modell) anhand von Δh .

	Δh [m] im regionalen Strömungsfeld	Δh [m] im lokalen Strömungsfeld
Mean Error	-0.005	0.011
Absolut Mean Error	0.070	0.075
Root Mean Square	0.096	0.109

Es wird darauf hingewiesen, dass die im GMS-Benutzerhandbuch beschriebene Transformation von der regionalen Skala zur lokalen Skala zu keiner äquivalenten

Übertragung des regionalen Strömungsfeldes auf den lokalen Maßstab führt, es entsteht ein signifikant anderes lokales Strömungsfeld.

Zum Abschluss wurde das lokale Strömungsfeld anhand der im 1-Schicht-Modell vorkommenden k_f -Werte erneut kalibriert, mit dem Ziel eine optimale Anpassung der neu berechneten Potentiale an die gemessenen Potentiale zu erreichen. In der Tabelle 5.9 sind die Ergebnisse der k_f -Wertkalibrierung (PEST) dargestellt.

Tabelle 5.9: k_f -Werte des kalibrierten, lokalen 1-Schicht-Strömungsmodells.

geologische Ansprache	k_f -Wert [m/d] vor der Kalibrierung	k_f -Wert [m/d] nach PEST Kalibrierung
Niederterrasse	36.790	30.0
quartäre Rinne	129.6	130.0
Kohle	0.0262	0.6 ⁽¹⁾

¹ hydraulische Leitfähigkeit der Kohle stammt aus slug & bail Test, kein Kalibrierungsergebnis

Neben der Kalibrierungsmethode PEST wurde zum Vergleich die Pilot-Point-Methode verwendet. Sie beruht auf dem Prinzip, dass im gesamten Modellierungsgebiet so genannte Pilot-Points bzw. Scatter-Points (Streupunkte) nach gewissen Regeln verteilt werden (DOHERTY, 2003). Zwischen diesen einzelnen Punkten findet eine kontinuierliche Interpolation statt. Damit ist die Pilot-Point-Methode wesentlich flexibler und liefert auch geringere Fehler als die PEST-Methode.

Aus geologischer Sicht ist die kontinuierliche Kalibrierung eher nachteilig zu bewerten, da Zonengrenzen geologischer Strukturen (die in der Realität existieren) durch kontinuierliche Übergänge ersetzt werden. Bei der Anwendung dieser Methode müssen daher die unterschiedlichen k_f -Werte der verschiedenen geologischen Ansprachen durch Polygone voneinander getrennt werden (Abb. 5.8). Damit wird gewährleistet, dass nur zwischen Pilot-Points bzw. neu berechneten k_f -Werten gleicher geologischer Ansprachen interpoliert wird. Wird dies nicht beachtet besteht die bereits erwähnte Gefahr, die ursprüngliche Geologie des quartären Grundwasserleiters (Abb. 5.8) zu verfälschen.

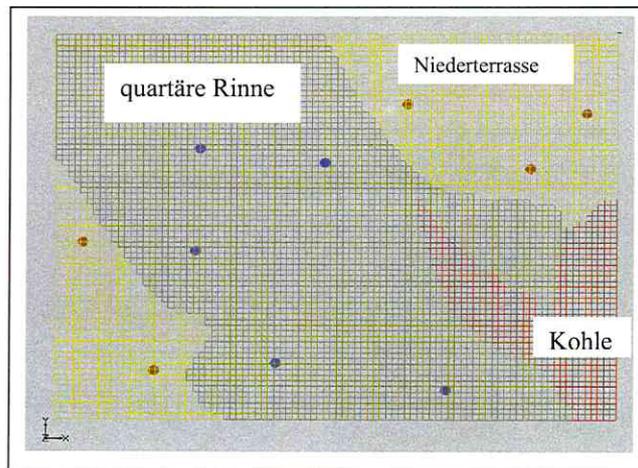


Abb. 5.8: Verteilung der Pilot-Points im lokalen 1-Schicht-Modell, entsprechend der geologischen Ansprache quartäre Rinne (blaue Punkte), Niederterrasse (braune Punkte).

Die Kohle wurde bei der Pilot-Point-Kalibrierung nicht betrachtet.

In der folgenden Tabelle werden die beiden automatisch berechneten Kalibrierungsergebnisse anhand von Δh vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 5.10: Vergleich der Kalibrierungsergebnisse zwischen PEST und Pilot-Point anhand von Δh .

	Δh [m] nach der Kalibrierung mit der PEST-Methode	Δh [m] nach der Kalibrierung mit der Pilot-Point-Methode
Mean Error	-0.005	-0.004
Absolut Mean Error	0.075	0.055
Root Mean Square	0.106	0.080

Die sich nach der Kalibrierung ergebenden Strömungsfelder des lokalen 1-Schicht Modells sind bei gleicher Skalierung und gleichen Randbedingungen in Abbildung 5.9 dargestellt.

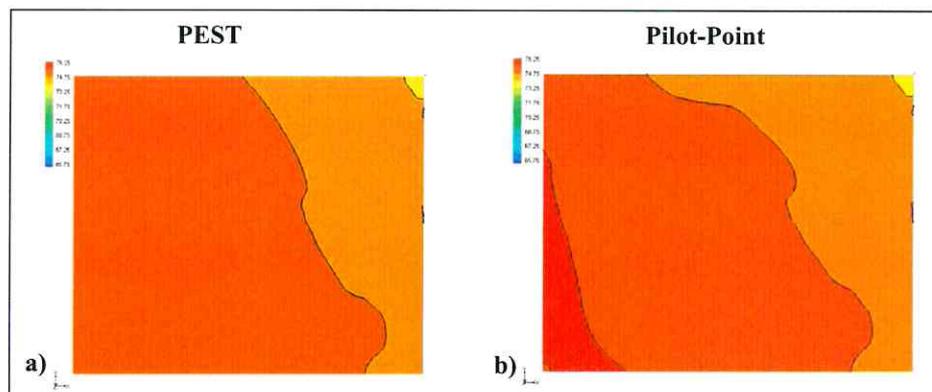


Abb. 5.9: Strömungsfelder des lokalen 1-Schicht-Modells nach der Kalibrierung mit der a) PEST-Methode und b) mit der Pilot-Point-Methode.

5.3.1 Das lokale 1-Schicht-Modell mit stochastischem Leitfähigkeitsfeld

Eine häufig in der Literatur verwendete Methode der Datenregionalisierung ist die Kriging-Methode (siehe Anhang II). Deshalb wurde für das lokale 1-Schicht-Modell auch ein Strömungsfeld berechnet, welches das k_f -Feld mittels Kriging erzeugt.

Die Datengrundlage der Interpolation ist im Anhang V verzeichnet. Aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung der gemessenen k_f -Werte im Modellgebiet wurden zur Verhinderung von Interpolationsfehlern, im Speziellen an den Rändern, zusätzlich so genannte „soft data“ in die Interpolation mit einbezogen. Bei den „soft data“ oder „weichen Daten“ handelt es sich um k_f -Werte, die zwar nicht gemessen wurden, aber deren Wert die jeweilige geologische Ansprache – d.h. gemessene geologische Profile – repräsentieren. Die Werte orientierten sich an den gemessenen k_f -Werten der jeweiligen geologischen Ansprachen (siehe Anhang V).

Die Datengrundlage für das konditionierte hydraulische Leitfähigkeitsfeld bilden insgesamt 47 gemessene k_f -Werte aus dem quartären Grundwasserleiter. Von den 47 in-situ bestimmten hydraulischen Leitfähigkeiten stammen 35 aus Slug & Bail Tests. Die übrigen wurden über Pumpversuche gewonnen.

Abbildung 5.10a zeigt die Verteilung der experimentell bestimmten k_f -Werte (schwarze Punkte, hard data) und die zusätzlichen hydraulischen Leitfähigkeiten (rote Punkte, soft data), welche eingefügt wurden, um den Erhalt der geologischen Strukturen bzw. die Verbreitungsgrenzen im Modellgebiet zu gewährleisten.

Basierend auf der in der Abbildung 5.10a dargestellten Datengrundlage wurde das konditionierte hydraulische Leitfähigkeitsfeld (Abb. 5.10b) erzeugt. Es zeigt sich, dass die geologischen Strukturen, insbesondere die Bereiche hoher Leitfähigkeit (Rinne) sowie die

Kohle als Bereich mit geringen k_f -Werten sich im konditionierten hydraulischen Leitfähigkeitsfeld widerspiegeln.

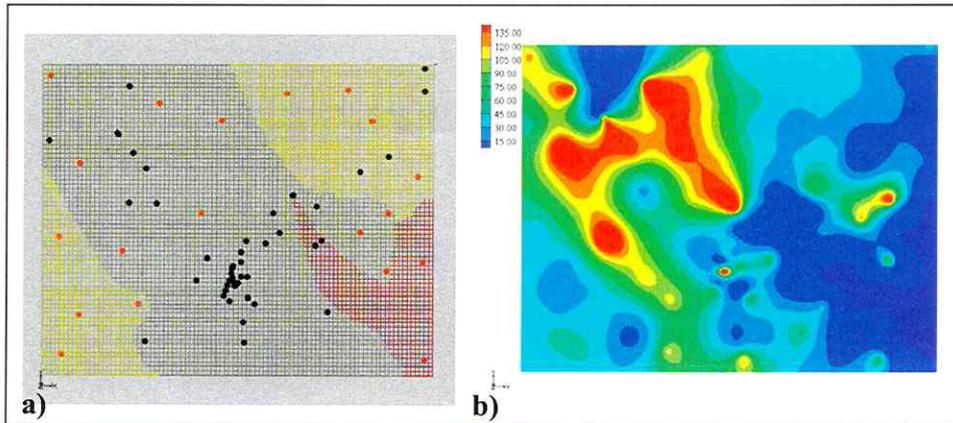


Abb. 5.10: a) Datengrundlage des Kriging k_f -Feldes (schwarze Punkte „hard data“, rote Punkte „soft data“) mit dem dazugehörigen b) interpolierten geostatistischen k_f -Feld.

Damit wird deutlich, dass wie beim deterministischen k_f -Feld die geologischen Ansprachen zwar erhalten bleiben, jedoch beim geostatistischen Kriging k_f -Feld fließen aufgrund der höheren Informationsdichte verstärkt die Heterogenität des Aquifers und somit mehr geologische Informationen in das Modell ein.

Das entsprechende Strömungsfeld ist in Abbildung 5.11 und der Fehler zwischen gemessenen und berechneten Potentialen (Δh) ist in der Tabelle 5.11 aufgeführt.

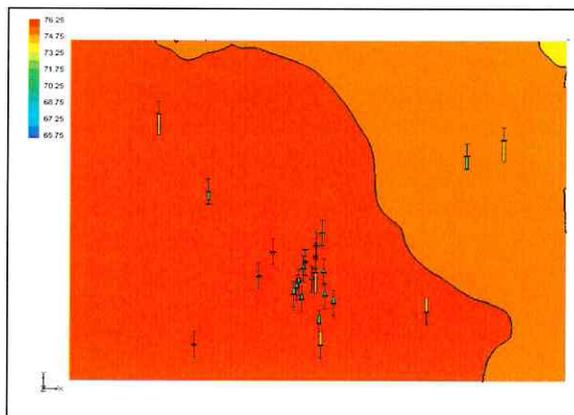


Abb. 5.11: Strömungsfeld für das lokale 1-Schicht-Modell mit gleichen Randbedingungen wie in Abbildung 5.9. Das k_f -Feld wurde mittels Kriging erzeugt.

Tabelle 5.11: Δh des Kriging k_f -Strömungsfeldes

	Δh [m]
Mean Error	-0.006
Absolut Mean Error	0.077
Root Mean Square	0.108

6. Diskussion sanierungsrelevanter Szenarien

6.1 Konservativer Transport

Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse wird zunächst der konservative Schadstofftransport diskutiert. Beim konservativen Transport handelt es sich um eine konvektiv, dispersive Schadstoffausbreitung entsprechend der mittleren Porenwassergeschwindigkeit. Retardation, Sorption, aerober Abbau sowie Quellen bzw. Senken innerhalb des Modellierungsgebietes werden nicht betrachtet.

Das lokale 1-Schicht-Modell, welches den heterogenen quartären Grundwasserleiter abbildet, ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Diskretisierung beträgt 10 m , so dass das Modellgebiet ($900\text{ m} \times 700\text{ m}$) in 6300 Zellen unterteilt ist. Die Mächtigkeit des Grundwasserleiters wird über die Differenz zwischen Ober- und Unterkante definiert, sie variiert von Zelle zu Zelle. Die longitudinale Dispersivität α_L beträgt bei allen Simulationen 1.0 m , die transversale Dispersivität $\alpha_T = 0.1\text{ m}$ und die effektive Porosität 0.3.

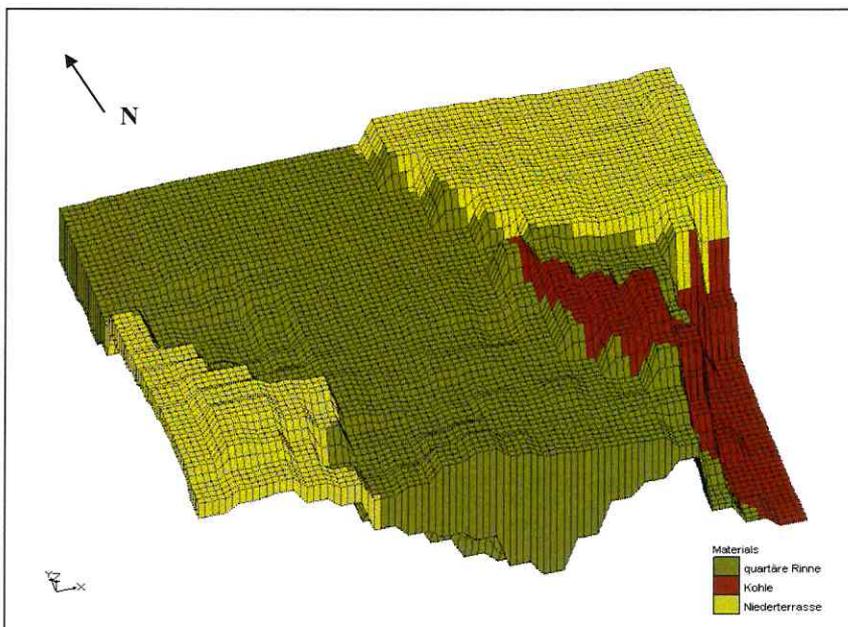


Abb. 6.1: Lokales 1-Schicht-Modell des heterogenen, quartären Grundwasserleiters.

Die in Kapitel 5.3 beschriebenen Strömungsfelder – d.h. deterministische und stochastische Felder – bilden die Grundlagen für die folgenden vergleichenden Untersuchungen. Für das Transportverhalten wird eine starke Abhängigkeit von der Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit erwartet.

Wie bereits im Kapitel 4.3 beschrieben wurde, benötigt man für eine eindeutige Lösung der Transportgleichung die Anfangsverteilung des Schadstoffes; in unserem Fall die MCB-Verteilung. Mittels Kriging wurden räumliche Konzentrationsverteilungen aus der Stichtagsmessung des Jahres 2002 erzeugt, d.h. die Messung an 27 im Quartär verfilterten Pegeln dienten als Datenbasis. Stichtagsmessungen an einem Pegel betrachten immer nur einen Raum-Zeit-Punkt. Um jedoch möglichst viel experimentelle Information in das Modell zu integrieren, d.h. auch Informationen aus vorangegangenen und nachfolgenden Stichtagsmessungen, wurde davon ausgegangen, dass sich die Konzentrationen entlang der stationären Strombahnen bewegen, die durch den jeweiligen Raum-Punkt (Pegel) laufen. Vor 2002 gemessene Konzentrationen befinden sich demnach stromabwärts und nach 2002 gemessene Konzentrationen stromaufwärts. Es gilt für den zurückgelegten Transportweg s :

$$s_i = (t_{2002} - t_i) \cdot u \quad i = 1998, 2000, 2001$$

bzw.

$$s_i = (t_i - t_{2002}) \cdot u \quad i = 2003, 2004. \quad (6.1)$$

Der Einfachheit halber wurde sich bei dieser Konstruktion der MCB-Verteilung auf die Pegel mit den höchsten Schadstoffwerten beschränkt, nämlich die SafBit 14/97, SafBit 19/97 und SafBit 20/97 (rote Punkte in Abbildung 6.2).

Auf Grundlage des bereits in Kapitel 5.3 berechneten und diskutierten lokalen Strömungsfeldes (PEST-Kalibrierung siehe Abbildung 5.9 a), wurde ausgehend vom Jahr 2002 über MODPATH (forward/backward partikel tracking) die Strömungsbahn der MCB-Teilchen berechnet. Damit war es möglich MCB-Messungen anderer Stichtagsmessungen entsprechend der Transformation (Gl. 6.1) mit zu berücksichtigen.

Die Datenbasis umfasst damit MCB-Messungen an 42 quartären Pegeln (Anhang VI). Die entsprechende MCB-Verteilung ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

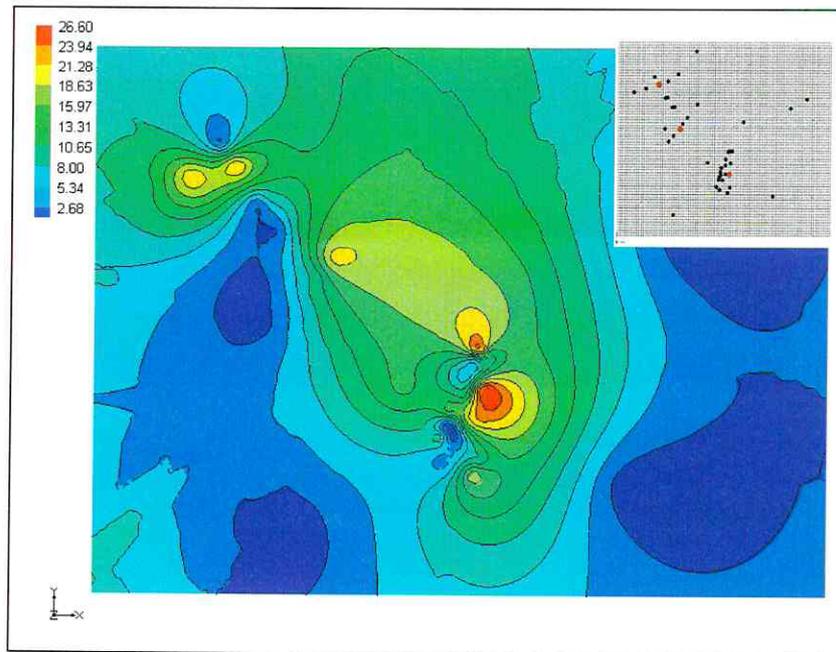


Abb. 6.2: MCB-Verteilung [mg/l] im quartären Grundwasserleiter. Datenpunkte der Stichtagsmessung 2002 sind im Ausschnitt oben rechts als schwarze Punkte dargestellt. Transformierte Stichtagsmessungen entsprechend Gleichung 6.1 sind als rote Punkte dargestellt.

Für alle Berechnungen wurde die TVD-Methode (nähere Details siehe Kapitel 4.1.3) verwendet, da diese Methode nahezu frei von numerischer Dispersion ist (im Gegensatz zur upstream-Methode) und massenkonservativ (im Gegensatz zu MOC-Methode) arbeitet.

Auf der Grundlage der in Abbildung 6.2 dargestellten Anfangsverteilung wurde der konservative MCB-Transport für die folgenden vier verschiedene k_f -Felder berechnet:

- i) PEST-Feld (siehe Abbildung 5.9a, im Folgenden auch als deterministisches Feld bezeichnet)
- ii) Pilot-Point-Feld (siehe Abbildung 5.9b)
- iii) Kriging-Feld (siehe Abbildung 5.11, im Folgenden auch als stochastisches Feld bezeichnet)
- iv) Gauss-Feld: das mittels sequentieller Gauss'scher Simulation erzeugte k_f -Feld (siehe Abbildung 6.3, im Folgenden auch als stochastisches Feld bezeichnet)

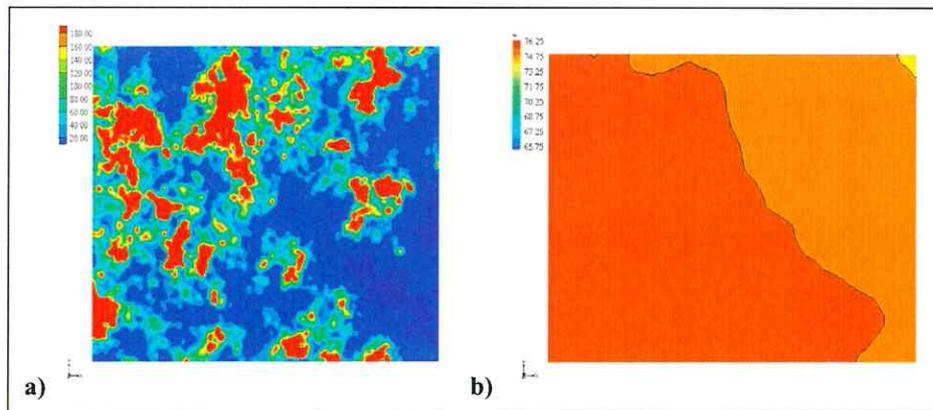


Abb. 6.3: a) Mittels sequentieller Gauss'scher Simulation (GCOSIM3D, GOMEZ-HERANDEZ, 1992) erzeugte k_f -Feld, b) Strömungsfeld der Gauss'schen Simulation für das lokale 1-Schicht Modell.

Auf die geostatistischen Methoden soll im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Im Rahmen der Diplomarbeit (GROBMANN, 2003) wurden alle notwendigen Algorithmen zu Erzeugung von konditionierten Gauss'schen und Nicht-Gauss'schen Felder und deren Einfluss auf das Transportverhalten untersucht. Die Algorithmen für die sequentielle Gauss'sche Simulation (GCOSIM3D; GOMEZ-HERANDEZ, 1992) wurden für diese Arbeit übernommen.

Wesentlich dabei ist, dass das Kriging-Feld eher ein mittleres Transportverhalten beschreibt, da es kleinskalige Heterogenitäten „wegmittelt“. Diese kleinskaligen Heterogenitäten werden durch das Gauss-Feld berücksichtigt. Wichtig ist weiterhin, dass sowohl das Kriging-Feld, als auch das Gauss-Feld, wie bereits erwähnt, an 47 experimentellen k_f -Werten konditioniert wurde, d.h. die erzeugten Felder weisen an den Messpunkten die experimentellen k_f -Werte auf. Es sei daran erinnert, dass die experimentelle Information der deterministischen, großskaligen PEST- und Pilot-Point-Felder auf 3 kalibrierten k_f -Werte basieren. Grob gesprochen bedeutet dies, dass die Modellergebnisse der deterministischen Felder mit wesentlich größerer Unsicherheit verknüpft sind.

Um diese Unsicherheit quantitativ zu fassen, sind Monte-Carlo-Simulationen notwendig. Über ein Ensemble gleichwahrscheinlicher Gauss-Felder (= Aquiferrealisierungen) wurden für das Modellgebiet mit GCOSIM3D insgesamt 100 verschiedene gleichwahrscheinliche Aquiferrealisierungen erzeugt.

Für die vergleichenden Rechnungen (deterministisches Feld – stochastisches Feld) wurde aus den 100 verschiedenen gleichwahrscheinlichen Aquiferrealisierungen das Gauss-Feld mit

dem geringsten Fehler (Abb. 6.3, Tabelle 6.1) entsprechend dem H-Kriterium (Gl. 5.1-5.3) ausgewählt.

Tabelle 6.1: Δh des Strömungsfeldes der Gauss'schen Simulation für das lokale 1-Schicht-Modell.

	Δh [m]
Mean Error	-0.014
Absolut Mean Error	0.073
Root Mean Square	0.108

Es sei bemerkt, dass sowohl der konvektive, dispersionsfreie Transport (MODPATH; particle-tracking), als auch der advective Transport durch deterministische Differentialgleichungen beschrieben wird und folglich die entsprechenden Transport-Parameter, wie z.B. K_d -Wert, nicht als Zufallsfunktionen behandelt werden. Es wird quasi analog zur Regelungstechnik eine Antwort des stochastischen k_f -Feldes auf eine vorgegebene Eingangsfunktion (= Anfangsverteilung) berechnet. Deshalb nennt man diese Methode auch Transfer-Funktions-Methode (RUBIN, 2003).

Für alle nachfolgenden Berechnungen gelten die gleichen Anfangs- und Randbedingungen. In Abbildung 6.4 ist die MCB-Verteilung nach einer Simulationszeit von 3650 Tagen (10 Jahren) für die vier verschiedenen k_f -Felder dargestellt. Dabei zeigt sich, dass MCB in deterministischen Strömungsfeldern (PEST-Feld, Pilot-Point-Feld) schneller transportiert wird als in stochastischen Strömungsfeldern (Kriging-Feld, Gauss-Feld).

Ursache hierfür ist offenbar, dass es in stochastischen Feldern zur Ausbildung von Clustern hoher Leitfähigkeit und „Inseln“ geringer Leitfähigkeit kommt. In diesen Inseln verweilt MCB wesentlich länger, wie aus den Abbildungen 6.4c und 6.4d zu erkennen ist.

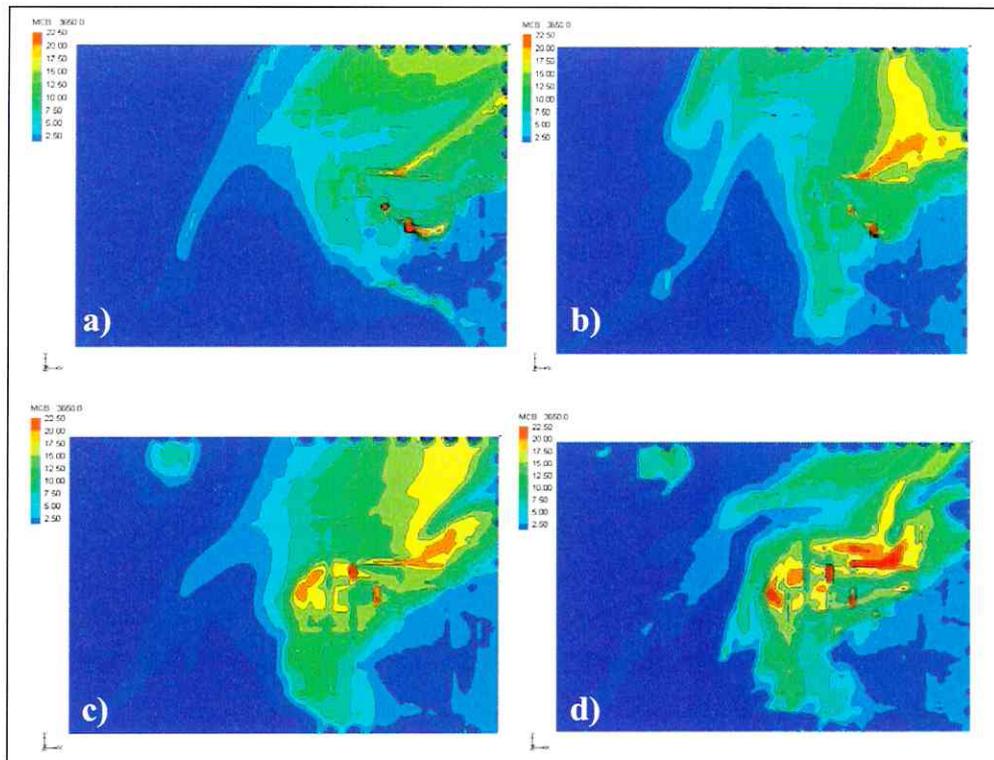


Abb. 6.4: Vergleich des konservativen Transportsverhaltens im Abhängigkeit vom k_f -Feldtyp nach einer Simulationszeit von 3650.0 a: Deterministische Felder: a) PEST-Feld, b) Pilot-Point-Feld; Stochastische Felder: c) Kriging-Feld, d) Gauss-Feld (Konzentrationsbereich zwischen 0.0 mg/l (blau) – 22.5 mg/l (rot)).

Um dieses Transportverhalten besser verstehen zu können, betrachten wir die zeitliche Änderung der Gesamtmasse im Modellgebiet. Entsprechend dem obigen Bild erwarten wir, dass die Gesamtmasse für die deterministischen Felder schneller abnimmt (nur durch Transport aus dem Modellgebiet, da wir rein konservativen Transport betrachten), als für stochastische Felder. Dazu ist eine Massenbilanz notwendig (Abb. 6.5).

Es gilt:

$$\sum_{i=1}^{6300} m_{MCB_i}(t) = C_{MCB_i}(t) \cdot V_i \cdot \varphi_{eff} \quad (6.2)$$

$m_{MCB}(t)$ Masse von MCB zum Zeitpunkt t (mg)

$C_{MCB_i}(t)$ berechnete MCB-Konzentration zum Zeitpunkt t in der Zelle i (mg/l)

V_i Volumen der Zelle i (l)

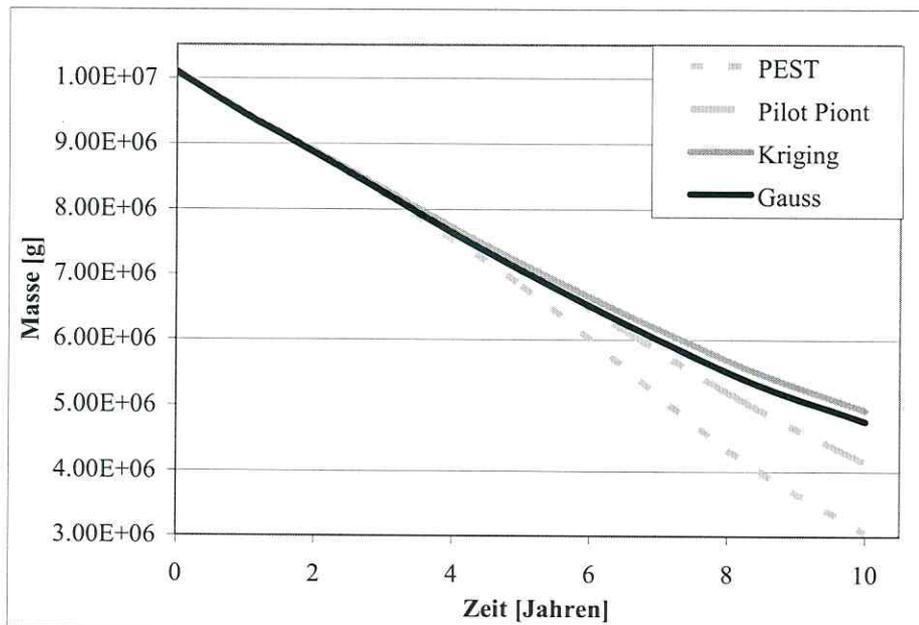


Abb. 6.5: Zeitliche Entwicklung der MCB-Masse [g] im betrachteten Modellgebiet.

Wie aus Abbildung 6.5 ersichtlich, ergibt sich nach 10 Jahren für das PEST-Feld die geringste MCB-Masse, d.h. im Vergleich zu den anderen 3 Feldern wird mehr MCB aus dem Modellgebiet transportiert. Die Ursache hierfür liegt in dem nahezu homogenen k_f -Feld (Tabelle 5.9), bestehend aus drei k_f -Wert-Zonen.

Im Vergleich dazu besitzen die anderen Felder heterogenere k_f -Wertverteilungen. Wie der zeitliche Verlauf der MCB-Masse in Abbildung 6.5 zeigt, wird MCB umso langsamer aus dem Modellgebiet transportiert, je heterogener die Verteilung ist. Dies entspricht dem eingangs entwickelten Bild: Über Cluster hoher Leitfähigkeit wird MCB transportiert und in Inseln geringer Leitfähigkeit zurückgehalten.

Da die stochastischen Felder (Kriging- und Gauss-Feld) an einem Datensatz von ca. 100 Daten („hard“ & „soft“ Daten, siehe Anhang V) konditioniert wurden, sind die Modellaussagen der Transferfunktionen dieser Felder wesentlich sicherer, als die der deterministischen Felder. Da Kriging-Felder zu einer Reihe von Fehlern führen (GOOVAERTS, 1997) und wir nicht am mittleren Transportverhalten interessiert sind, diskutieren wir im Folgenden nur die wesentlichen Charakteristika des verwendeten Gauss-Feldes.

Als Maß für die vorliegende Heterogenität wurde die Standardabweichung bzw. die sich daraus ergebene Sigma-Umgebung verwendet. Für das betrachtete Gauss-Feld soll das

Intervall berechnet werden, in welchem sich 90.4 % der k_f -Werte befinden (Abb. 6.6). Dieses Intervall bezeichnen wir als Heterogenitätsintervall.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\log k_{f_i} - \overline{\log k_f})^2} \quad \text{mit } i=1,2, \dots, 6300 \quad (6.3)$$

$$\overline{\log k_f} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{6300} \log k_{f_i}$$

Das Heterogenitätsintervall ergibt nach:

$$\left[\overline{\log k_f} - (1.64 \cdot \sigma)_{\text{untere Grenze}}; \overline{\log k_f} + (1.64 \cdot \sigma)_{\text{obere Grenze}} \right] \quad (6.4)$$

- σ Standardabweichung des k_f -Wertes
 $\log k_{f_i}$ Dekadischer logarithmischer k_f -Wert der Zelle i
 $\overline{\log k_f}$ Mittelwert.

Nach der Gleichung 6.4 ergibt sich für das Heterogenitätsintervall:

$$[-3.54 - (1.64 \cdot 0.856)_{\text{unterer Grenze}}; -3.54 + (1.64 \cdot 0.856)_{\text{obere Grenze}}] = [-4.94; 2.14].$$

Es gilt:

$$\text{für die untere Grenze: } \log k_f = -4.94; k_f = (10^{-4.94}) \cdot 86400 = 0.98 \frac{m}{d},$$

$$\text{für die obere Grenze: } \log k_f = -2.14; k_f = (10^{-2.14}) \cdot 86400 = 631.06 \frac{m}{d}.$$

Das stochastisch mittels GCOSIM3D erzeugte hydraulische Leitfähigkeitsfeld beinhaltet somit ein k_f -Wertspektrum zwischen ca. 1.0 m/d –630.0 m/d , d.h. die hydraulischen Leitfähigkeiten variieren um 2 ½ Größenordnungen.

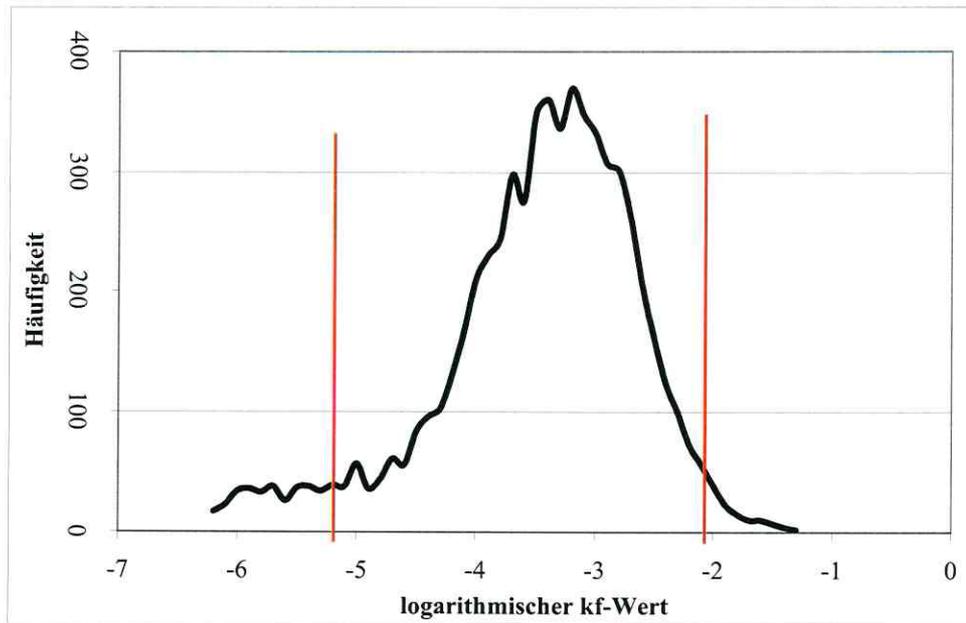


Abb. 6.6: Darstellung der Häufigkeit der logarithmischen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit im Heterogenitätsintervall (Begrenzungslinien).

In einer West-Ost-Transekte wurden die experimentellen k_f -Werte (Slug & Bail Werte) in Abbildung 6.7 dargestellt. Diese weisen eine hohe räumliche Variabilität und eine Varianz über $2 \frac{1}{2}$ Größenordnungen auf. Da diese Werte die Grundlage für die Konditionierung der Gauss-Felder darstellen, spiegeln die Gauss-Felder (Abb. 6.3a, Abb. 6.6) die experimentelle Varianz wider.

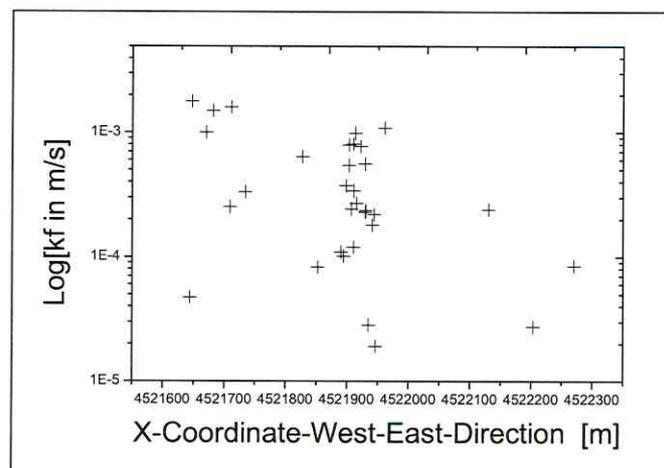


Abb. 6.7: Experimentelle k_f -Werte (Slug & Bail Tests) der 4. Schicht am SAFIRA-Standort in logarithmischer Darstellung.

Im Vergleich zu anderen Testfeldern, wie dem Borden-Testfeld (Varianz: $\sigma^2 = 0.3$; SUDICKY, 1986), handelt es sich beim betrachteten SAFIRA-Testfeld „Bitterfeld“ (Varianz: $\sigma^2 = 0.732$) um ein heterogeneres Testfeld.

Die minimalen, sowie die stark erhöhten hydraulischen Leitfähigkeiten sind Inhomogenitäten im Aquifer, wie z.B. Ton- und Schlufflinsen oder Hohlräume, sie treten nur kleinskalig auf und haben somit auch nur einen lokalen Einfluss auf das Strömungsfeld.

Wie aus der Literatur bekannt ist, bestimmen die Heterogenität des Aquifers die Makrodispersion. Die Makrodispersion wird durch Fließgeschwindigkeitsvariation verursacht, sie erfasst im Unterschied zur Mikrodispersion, Durchlässigkeitsvariationen im größeren Maßstab und kann sich bereits nach wenigen Metern Fließstrecke einstellen, wenn aufgrund einer Anhäufung von schlecht durchlässigen Zellen, diese umflossen werden müssen. Dieser Sachverhalt wird bei dem deterministischen PEST-Strömungsfeld kaum berücksichtigt, wie sich aus der nahezu homogenen Verteilung der geologischen Ansprachen entsprechend der Abbildung 5.8 ableiten lässt.

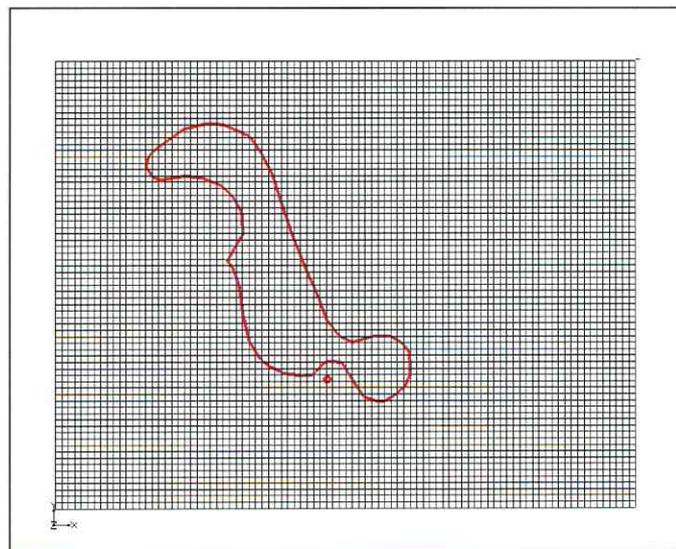


Abb.6.8: Anfangsverteilung von MCB, dargestellt ist die 10 mg/l Isochrone.

Im Folgenden diskutieren wir den Einfluss der Makrodispersion auf das Transportverhalten und vergleichen die Makrodispersion im kleinskaligen Gauss-Feld mit der im großskaligen PEST-Feld. Dazu betrachten wir den zeitlichen Verlauf der 10 mg/l Isochrone von MCB, im Folgenden auch kurz als Isochrone bezeichnet (vergleiche Abbildung 6.8 mit Abbildung 6.9). Die longitudinale Dispersivität beträgt 1.0 m.

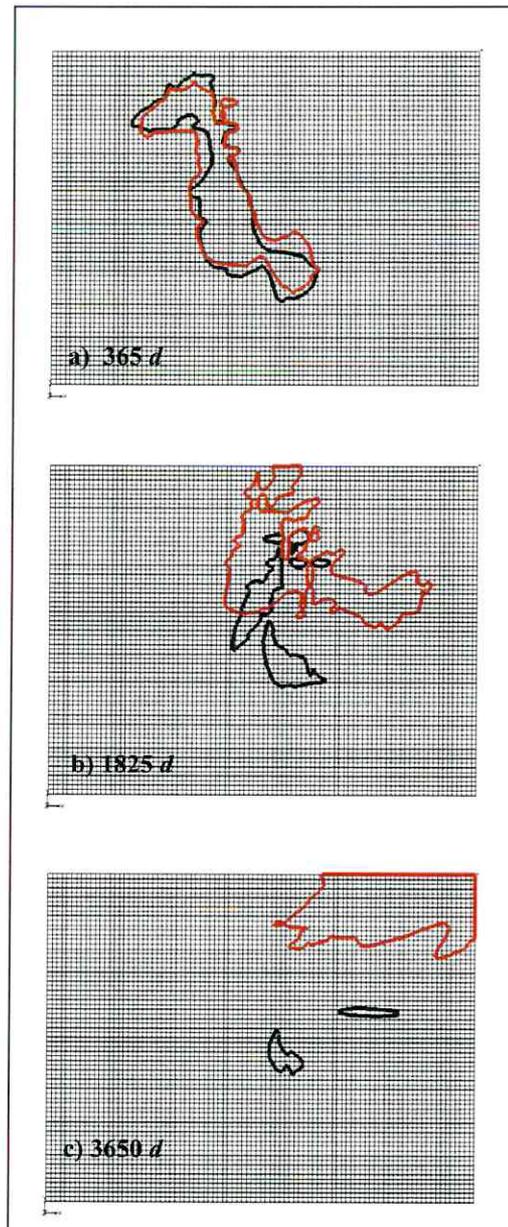


Abb. 6.9: Einfluss der Makrodispersion auf das Transportverhalten: Zeitliche Entwicklung der 10mg/l-MCB-Isochrone nach a) 365.0 d, b) 1825.0 d, c) 3650.0 d
rote Linie: PEST-Feld, schwarze Linie: Gauss-Feld

Die Isochrone für das Gauss-Feld wurde i.R. einer Monte-Carlo-Simulation als Mittelwert über die Isochronen von 30 verschiedenen gleichwahrscheinlichen Aquiferrealisierungen berechnet. Daher wird im Folgenden von der mittleren Isochrone des Gauss-Feldes

gesprochen. Die zeitliche Entwicklung dieser mittleren Isochrone zeigt deutlich, dass im PEST-Feld die MCB-Fahne nahezu kohärent transportiert wird und wegen des homogenen Geschwindigkeitsfeldes und der geringen longitudinalen und transversalen Dispersion kaum auseinander fließt. Im Gegensatz dazu führt das heterogene Geschwindigkeitsfeld also die Makrodispersion zum Zerfließen der Anfangsisochrone. Nur in Inseln geringer Leitfähigkeit wird MCB zurückgehalten. Für eine reaktive Transportmodellierung ist eine realistische Modellierung der „Fahngrenzfläche“ wesentlich, da diese Gebiete oft die eigentlichen Reaktionszonen darstellen: Reaktant A „überlappt“ mit Reaktant „B“ (siehe Diskussion Kapitel 2.3)

6.1.1 Ankunftszeiten

Das bereits erwähnte MODPATH-Modul (POLLOCK, 1994) wurde verwendet, um den Weg der MCB-Partikel entlang der Strömungsbahnen zu berechnen. Es wird weder der Einfluss von Dispersion noch von reaktiven Abbauprozessen, Sorption oder Retardation, welche zu einer Verzögerung der Ankunftszeiten der Partikel am nordöstlichen Modellrand führen, betrachtet. Somit stellt diese Berechnung das „worst-case“ Szenario dar.

Die Umgebung des Pegels SafBit 14/97 mit ihrer über Jahre kontinuierlich gemessenen hohen Konzentrationen von MCB (hot spot) stellt den Ausgangspunkt der Untersuchungen dar. Es soll geklärt werden, wie lange die MCB-Teilchen benötigen, bis sie das lokale 1-Schicht-Modell in nordöstliche Richtung verlassen. Die Strombahnen werden wieder für die vier verschiedenen Strömungsfelder berechnet.

Alle berechneten Teilchenbahnen – dargestellt in Abbildung 6.10 – zeigen eine eindeutige nordöstliche Fließrichtung.

Aus den Daten der Tabelle 6.2 lässt sich schließen, dass eine auf dem PEST-Feld basierende Risikoanalyse für nordöstliche Gebiete ein zu hohes Risiko prognostizieren würde, da die MCB-Fahne in einem Drittel der Zeit – im Vergleich zum Gauss-Feld – den Nord-Ost-Rand des Modellgebietes erreicht. Die physikalischen Gründe für dieses Verhalten wurden ausführlich in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert.

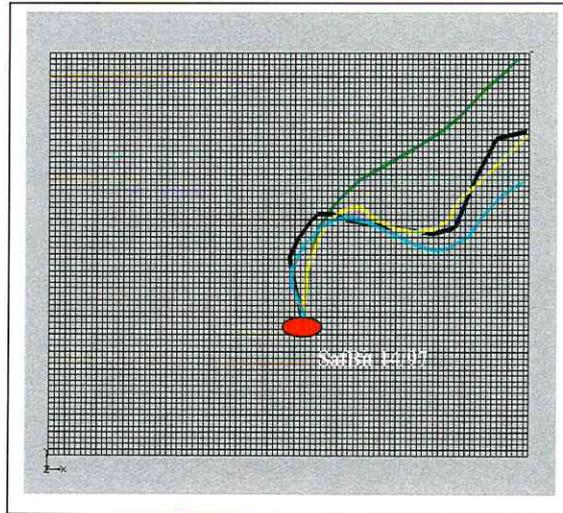


Abb. 6.10: MCB-Strombahnen, die vom „hot spot“ SafBit 14/97 ausgehen und für vier verschiedene k_f -Felder berechnet wurden: gelb: PEST, grün: Pilot Point, hellblau: Kriging, schwarz: Gauss.

Tabelle 6.2: Charakteristika der in der Abbildung 6.10 dargestellten MCB-Strombahnen.

k_f -Felder	Länge [m]	Fliesszeit [d]	mittlere Porenwassergeschwindigkeit [m/d]
PEST	649.307	3160.14	0.205
Pilot-Point	654.512	6293.76	0.104
Kriging	648.123	7116.53	0.091
Gauss	713.306	9727.71	0.073

6.2 Reaktiver Transport

6.2.1 Problemstellung

Um den wichtigen Einfluss der Makrodispersion auf reaktive Prozesse zu erfassen, bildet das Gauss-Feld die Grundlage für die folgenden Simulationen. In diesem Kapitel stehen eine praxisorientierte Anwendung der programmierten Reaktionsmodule und deren Anwendung unter GMS-MODFLOW-RT3D im Vordergrund.

Primäre Quellen der Grundwasserkontamination im Raum Bitterfeld sind das breite Spektrum der End- und Zwischenprodukte des ehemaligen Chemiekombinates Bitterfeld, eine erhebliche Zahl von Havarien an Produktionsanlagen und den Rohrleitungssystemen, sowie nicht oder unzureichend gesicherte Altablagerungen. Im Produktspektrum hatten Chlorbenzene eine zentrale Bedeutung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von

Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln und anderen Produktlinien. Daher liegt eine regionale Basiskontamination durch Monochlorbenzenen und Dichlorbenzene vor. Die historische Situation wird durch das Belastungsprofil des Grundwassers am Standort der SAFIRA-Pilotanlage und im südöstlichen Abstrom des ehemaligen Betriebsgeländes des Chemiekombinates Bitterfeld wieder (RÜCKERT, WEIß, 2004) bestätigt. Dabei gilt MCB am SAFIRA-Standort (bzw. Pilotstandort oder Mikro-Standort), welcher sich ca. 450 m südöstlich des Chemieparks Bitterfeld befindet, als Hauptkontamination des quartären Grundwasserleiters.

Um zu demonstrieren, dass die im Rahmen der Dissertation neu entwickelte Herangehensweise geeignet ist, die zeitliche Änderung des geochemischen Milieus – insbesondere des pH-Wertes – für heterogene Strömungsfelder und relevante Zeitskalen zu berechnen, werden in diesem Kapitel folgende anwendungsrelevante Beispiele betrachtet:

- A) Reaktive (Large-Scale-) Sauerstoffwand (Kapitel 6.2.2)
- B) Natural Attenuation I (Kapitel 6.2.3)
- C) Natural Attenuation II (Kapitel 6.2.4)

6.2.2 In-situ-Sanierungsmaßnahmen: Reaktive Large-Scale-Sauerstoffwand

Mögliche Sanierungskonzepte basieren auf der Fähigkeit, dass MCB aerob abgebaut werden kann. Sauerstoff kann durch verschiedene Verfahren in das Grundwasser eingebracht werden:

- durch Verwendung von oxygen release compounds (ORC's),
- durch Injektion von H₂O₂-Lösungen,
- durch Direkte Gasinjektion.

Da im Rahmen des SAFIRA-Teilprojektes C1.1 „Direkte Gasinjektion (DGI)“ (Krauss et al., 2005) die physiko-chemischen und hydraulischen Prozesse, die infolge der DGI auftreten, untersucht worden sind, beschäftigen sich die folgenden Ausführungen, mit der modellmäßigen Umsetzung dieser Ergebnisse.

Die Beschreibung des aeroben Abbaus von MCB infolge des direkten Sauerstoffgaseintrages in den Aquifer („Reaktive Sauerstoffwand“) wurde durch das vollständige Reaktionssystem (Gl. 3.5) im Kapitel 3.3 beschrieben und diskutiert.

Um die Effekte deutlich zu zeigen, wurde eine akademische, homogene Anfangsverteilung von MCB von 20 mg/l angenommen. Die residuale Anfangsgassättigung beträgt 10% des Porenraumes und ist homogen im Bereich der reaktiven Sauerstoffwand verteilt.

Dabei ist zu beachten, dass die Menge eines in Flüssigkeit gelösten Gases abhängig von der Temperatur und dem Druck ist. Da die Temperatur vereinfachend als konstant betrachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass sich mit steigendem Druck bzw. mit zunehmender Tiefe mehr Sauerstoff im Aquifer löst. Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes kann die maximale Gelöst-Sauerstoffkonzentration abgeschätzt werden:

$$C_{O_2}(w) = \frac{C_{O_2}(g)}{H} = \frac{p_{O_2}}{H \cdot RT} = \frac{p_w + p_{atm}}{H \cdot RT} \quad (6.4)$$

$C_{O_2}(g)$	Sauerstoffkonzentration in der Gasphase	[mol/l]
$C_{O_2}(w)$	Gelöst-Sauerstoffkonzentration	[mol/l]
p_{O_2}	O_2 -Partialdruck	[bar]
p_w	hydrostatischer Druck	[bar]
p_{atm}	atmosphärischer Druck	[bar]
R	Gaskonstante	[J/mol/K]
T	absolute Temperatur	[K]
H	Henry-Koeffizient	[-]

Da wir im Folgenden nur eine reine Sauerstoffgasphase betrachten, ist der Sauerstoffpartialdruck durch die Summe aus hydrostatischen und atmosphärischen Druck gegeben. Bei einer angenommenen Injektionstiefe von 15 m ergibt sich ein Sauerstoffpartialdruck von ca. 2.5 bar und entsprechend der gewählten Parameter der Tabelle 6.3 eine maximale Gelöst-Sauerstoffkonzentration von 130 mg/l.

Tabelle 6.3: Parameter für das Beispiel „Reaktive Sauerstoffwand“.

Parameter	Dimension	num. Wert
p_{O_2}	bar	2.50
$C_{O_2(g)}$	mol/l	$1.06 \cdot 10^{-1}$
φ	[-]	0.348
H	[-]	26.01
α	m/d	0.00585
$\theta_w(0)$	[-]	0.3132
T	K	283.15

α Massentransferkoeffizient [m/d]

$\theta_w(0)$ volumetrischer Wasserphasenanteil zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ d}$ [-]

Grundwasser zeichnet sich im Allgemeinen durch einen pH-Wert im neutralen Bereich aus, daher wurde als Anfangsbedingung ein homogener pH-Wert von 7.0 verwendet. Die Alkalinität bzw. die totale Konzentration der Karbonatspezies zum Anfangszeitpunkt wurde 0 mg/l gesetzt und diente, somit ähnlich wie Chlorid als Indikatorspezies, für den aeroben Abbau.

In den folgenden Abbildungen werden die berechneten Ergebnisse dargestellt, d.h. es wird der aerobe Abbau von Monochlorbenzen mit den entsprechenden Folgereaktionen diskutiert. Der aerobe Abbau von MCB dominiert aufgrund der direkten Gasinjektion, wie zu erwarten war, im Bereich der reaktiven Wand, einer so genannten „Large-Scale-Sauerstoffwand“ (Abb. 6.11a). Sauerstoffgas wird dabei über Injektionslanzen in einer Tiefe von 15 m , welche beispielsweise über Rammkernsondierung in den Untergrund eingebracht wurden, in den quartären Grundwasserleiter (4. Schicht) über das gesamte Feld in y-Richtung injiziert.

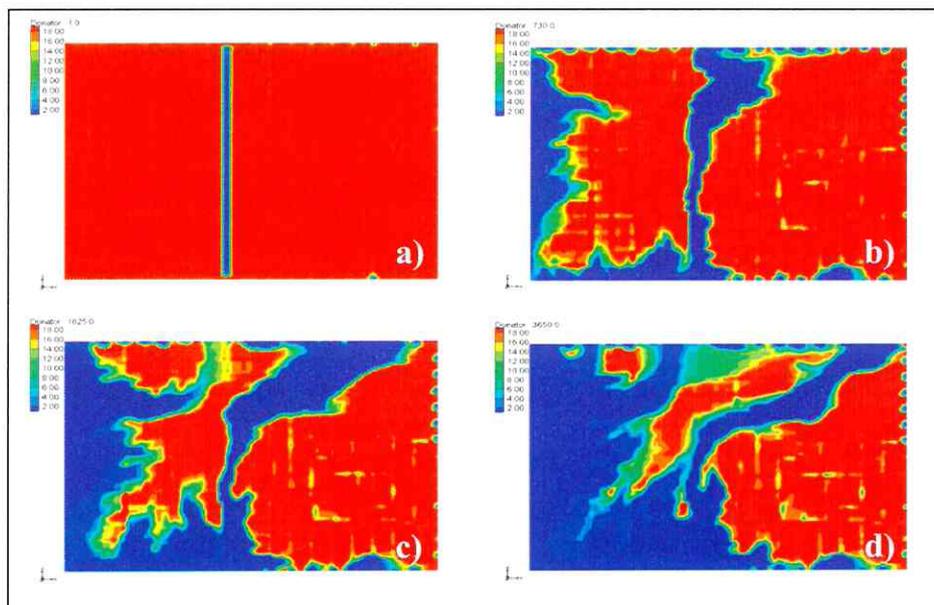


Abb. 6.11: Wirkung der reaktiven Large-Scale-Sauerstoffwand und zeitliche Änderung der MCB-Konzentration [mg/l] nach a) 0.0 d , b) 365.0 d , c) 1825.0 d , d) 3650.0 d .

Die dazugehörige Gelöst-Sauerstoff-Verteilung ist in der Abbildung 6.12 dargestellt. Diese zeigt das Zerfließen der reaktiven Wand unter dem Einfluss kleinskaliger Heterogenitäten, dies ist wichtig für die technologische Umsetzung. Kleinskalige Heterogenitäten führen zu keiner homogenen Verteilung der reaktiven Wand. Im Gegensatz zu großskaligen PEST-

Feldern bildet die reaktive Wand keine homogene Barriere über das gesamte Feld. Wie gezeigt wurde, sind jedoch die Modellaussagen der betrachteten konditionierten Gauss-Felder aufgrund ihrer umfangreicheren Datenbasis, im Vergleich zu den großskaligen PEST-Feldern, als zuverlässiger einzuschätzen. Dieser Sachverhalt sollte bei der Modellierung mit großskaligen PEST-Feldern beachtet werden.

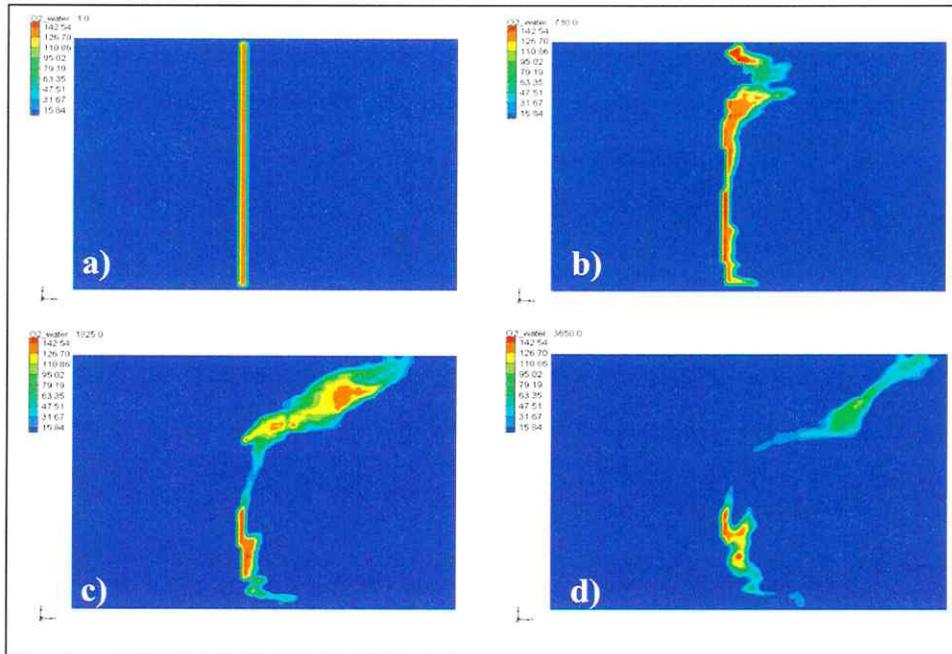


Abb. 6.12: Reaktive Sauerstoffwand; Gelöst-Sauerstoffkonzentration [mg/l] a) 0.0 d, b) 365.0 d, c) 1825.0 d, d) 3650.0 d.

Die Abbildung 6.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Gelöst-Sauerstoffkonzentration einer Zelle innerhalb der reaktiven Wand. Durch eine abgeschätzte Porenwassergeschwindigkeit von 0.1 m ergibt sich eine Zeit von ca. 100 Tagen, die benötigt wird, um das Wasservolumen einer Zelle einmal auszutauschen bzw. um die Gelöst-Sauerstoffkonzentration auszutragen. Nach ca. 100 Tagen (Abb. 6.13) kommt es jedoch nur zu einem kontinuierlichen Abfall der Gelöst-Sauerstoffkonzentration in der Zelle. Dieser kontinuierliche Abfall ist auf die Auflösung der immobilen Gasphase zurückzuführen. Der volumetrische Gasphasenanteil (= immobile Gasphase) beträgt 10 % des volumetrischen Phasenanteils. Nach der Gleichung 6.4 gilt, dass die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase um den Faktor des Henry-Koeffizienten höher liegt als die Gelöst-Sauerstoffkonzentration. Über eine Massenbilanz zwischen Sauerstoff in der Gasphase und Gelöst-Sauerstoff in der wässrigen Phase lässt sich berechnen,

dass sich in der immobilen Gasphase ca. die dreifache Menge Sauerstoff befindet, als in der wässrigen Phase. Dies bedeutet, dass das Wasservolumen einer Zelle mindestens dreimal ausgetauscht werden muss, bis der gesamte Gelöst-Sauerstoff infolge der residualen Gasauflösung ausgetragen wird, was einer Zeit von ca. 300 Tagen (Abb. 6.13) entspricht. Dabei handelt es sich um eine einfache Gleichgewichtsabschätzung, die aber die kinetische Berechnung gut erklärt.

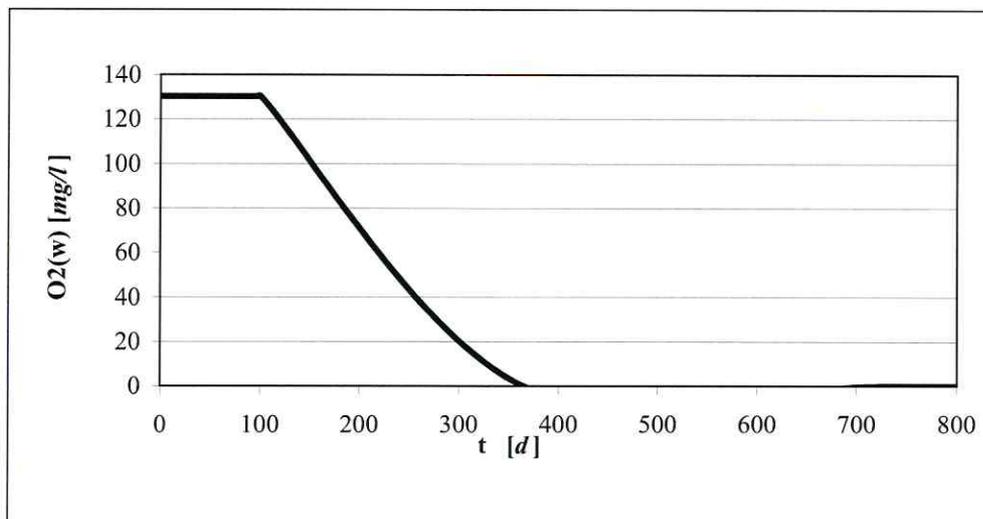


Abb.6.13: Gelöst-Sauerstoffkonzentration $[mg/l]$ innerhalb einer Zelle der reaktiven Sauerstoffwand.

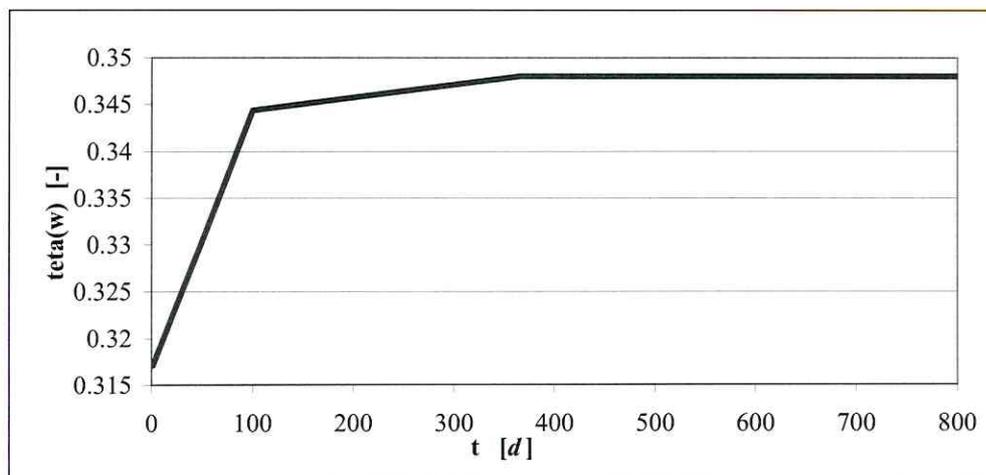


Abb. 6.14: Volumetrischer Wasserphasenanteil, zeitliche Aufsättigung des Porenraumes.

Der Einfachheit halber wurde eine kontinuierliche residuale Gasphase zu Beginn ($t = 0$ d) angenommen (Abb.6.14). Abbildung 6.14 zeigt, dass die im Porenraum gespeicherte residuale Gasmenge sich erst nach ca. einem Jahr vollständig aufgelöst hat.

Simulationen des geochemischen Impacts einer in-situ-Sanierungsmaßnahme – z.B. der pH-Wert-Änderung infolge des aeroben MCB Abbaus – konnten bisher mit MODFLOW basierten reaktiven Transportmodellen nicht durchgeführt werden. Die in RT3D vordefinierten Reaktionsmodule beschreiben z.B. nur die zeitliche Entwicklung der Elektronenakzeptoren bzw. -donatoren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für das VRS (Gl.3.5-3.10) „Reaktive Sauerstoffwand“ ein Reaktionsmodul in FORTRAN programmiert, welches auch die zeitliche pH-Wert Änderung beschreibt. In Abbildung 6.15 ist die räumliche Verteilung des pH-Wertes im heterogenen Strömungsfeld für sanierungsrelevante Zeitskalen dargestellt. Die Abbildungen 6.15 a-d korrespondieren zu den in Abbildung 6.12 dargestellten Gelöst-Sauerstoffverteilungen.

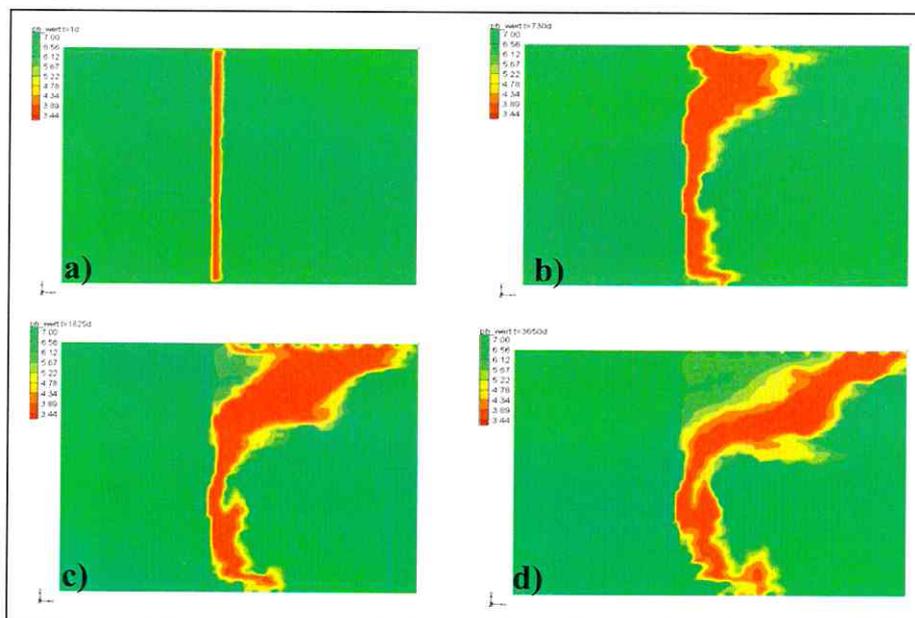


Abb. 6.15: Reaktive Sauerstoffwand ohne pH-Puffer Kalzit: Geochemischer Impact einer Direkt-Sauerstoffgas-Injektion. Dargestellt ist der pH-Wert für verschiedene Zeiten (grün: pH = 7 (neutral), rot: pH = 3.4 (sauer), a) 0.0 d, b) 365.0 d, c) 1825.0 d, d) 3650.0 d.

Die Abbildung 6.15 spiegelt deutlich das im Kapitel 3.3 erläuterte geochemische Bild wider. In einer ersten Simulation wurde die Pufferwirkung des Kalzits ($CaCO_3 = 0$) nicht

berücksichtigt. Entsprechend der Reaktionsgleichung 6.5 gilt, dass infolge des aeroben Abbaus von Monochlorbenzen neben Chloridionen auch Wasserstoffionen freigesetzt werden.



Zwischen der Konzentration der Wasserstoffionen $[H^+]$ und dem pH-Wert gilt folgende, ebenfalls im Kapitel 3.3 erwähnte Beziehung:

$$pH = -\log[H^+]. \quad (6.6)$$

Nimmt also aufgrund des aeroben Abbaus die Konzentration der Wasserstoffionen zu, so sinkt der pH-Wert. Das Wasser im Aquifer wird in diesem Bereich des Modellgebietes, entsprechend der Gleichung 6.6 sauer (pH-Wert im Durchschnitt ca. 4).

Der Einfluss der Kalzit-Auflösung wurde in einer zweiten Simulation berücksichtigt und ist in Abbildung 6.16 dargestellt, wobei der Skalenbereich dem der Abbildung 6.15 entspricht.

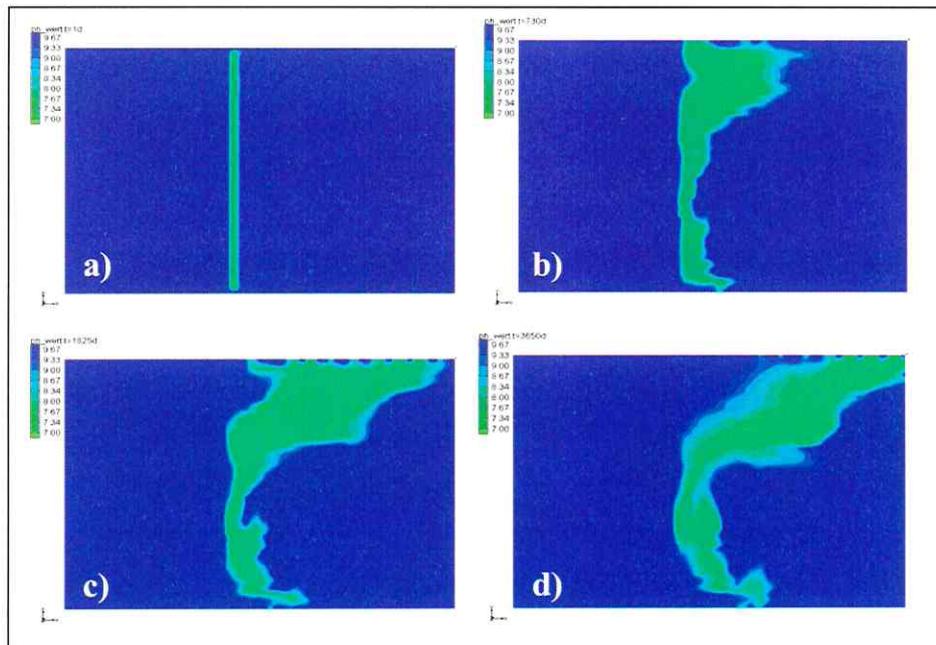


Abb. 6.16: Reaktive Sauerstoffwand mit pH-Puffer Kalzit: pH-Wert-Verteilung für verschiedene Zeiten: (gleiche Skala wie in Abb. 6.15: grün: pH = 7 (neutral), blau: pH = 9.7 (basisch), a) 0.0 d, b) 365.0 d, c) 1825.0 d, d) 3650.0 d.

Da als Anfangsbedingung eine homogene Kalzitverteilung angenommen wurde (heterogene Mineralverteilungen können ohne Schwierigkeit berücksichtigt werden), wird der pH-Wert im gesamten Gebiet in den basischen Bereich angehoben (Gleichgewichts-pH-Wert = 9.7). Nur im Bereich des aeroben Abbaus ist der pH-Wert deutlich abgesenkt.

6.2.3 Natural Attenuation I: intrinsischer mikrobieller Abbau von MCB

Neben dem Eintrag von Sauerstoff zur Unterstützung des aeroben MCB-Abbaus (in der Literatur auch als Enhanced Natural Attenuation (ENA) bezeichnet) finden auch natürliche Abbauprozesse statt, die in der Literatur als Natural Attenuation (NA) bezeichnet werden (Abb. 6.17).

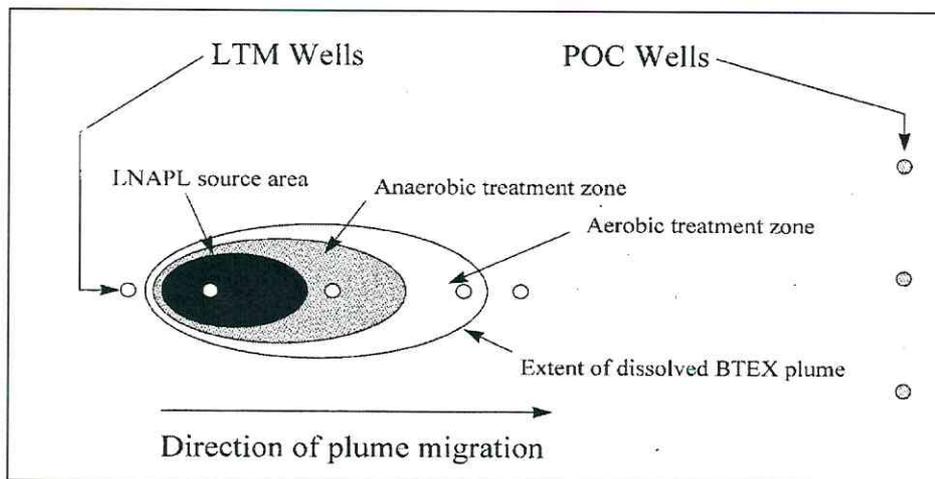


Abb. 6.17: Langzeit Monitoring für natürliche Abbauprozesse (WIEDEMEIER et. al, 1995).

Laut einer EPA-Richtlinie (US-Environmental Protection Agency) umfasst der Nachweis, dass NA als Sanierungstechnologie in Frage kommt, 3 Nachweislinien (Lines of Evidence):

1. Nachweis der Konzentrationsabnahme im Feld
2. Mikrobiologischer Labornachweis, dass der im Feld vermutete Prozess unter grundwassertypischen Bedingungen abläuft
3. Prognosemodellierung, die in der Lage ist, die standortspezifischen Prozesse zu beschreiben, und die eine Massenbilanzierung im Reaktionsraum durchführt, um den Zeithorizont der NA-Sanierung abzuschätzen.

Entsprechend der in Abbildung 6.17 dargestellten Redoxzonierung muss ein NA-Programmmodul anaerobe und aerobe Abbauprozesse umfassen. Dies ist ohne weiteres im Rahmen des neu entwickelten Modellierungskonzeptes möglich. Der Einfachheit halber soll aber nur der intrinsische aerobe MCB-Abbau betrachtet werden. Dabei nehmen wir einen geringen Gelöst-Sauerstoffgehalt im Grundwasser von ca. 1 mg/l an, der über Grundwasserneubildung bzw. über Quervermischungseffekte (siehe Kapitel 2.3) konstant gehalten wird. Dies ist für den SAFIRA-Standort tatsächlich belegbar, das zeigen die Stichtagsmessungen der vergangenen Jahre. Die Konzentration des Sauerstoffs bleibt dabei auf dem konstant niedrigen Niveau von ca. 1 mg/l.

Um den Eintrag von Gelöst-Sauerstoff in einem realen Szenario zu simulieren, muss das in Kapitel 5.3 diskutierte lokale 10-Schicht-Modell verwendet werden. Dies würde aber den Rahmen der Arbeit sprengen, da hier nur Demonstrationsbeispiele vorgestellt und diskutiert werden sollen. Prinzipiell sind alle notwendigen Voraussetzungen (lokales Strömungsmodell, getestete Reaktionsmodule) vorhanden, um NA-Prozesse am SAFIRA-Standort Bitterfeld zu prognostizieren. Im Unterschied zum vorangegangenen Kapitel, wo homogene Anfangsbedingungen verwendet wurden, demonstriert dieses Kapitel, dass mit dem entwickelten Modellierungskonzept auch mit heterogenen Anfangsverteilungen (im Allgemeinen durch ein NA-Monitoring gemessen und dann interpoliert) eine Prognose-Modellierung durchgeführt werden kann.

Um im lokalen 1-Schicht-Modell diese ständige Sauerstoffnachlieferung infolge Grundwasserneubildung (im Folgenden kurz als Recharge bezeichnet) zu realisieren, sind einige technische Tricks notwendig, die kurz erläutert werden:

Pro Jahr ($t = 365 \text{ d}$) wurde jedem Liter Grundwasserneubildung 1 mg Gelöst-Sauerstoff dem Aquifer zugeführt. Da sich das Strömungsfeld infolge dieser Grundwasserneubildung nicht ändern darf, wurde eine äußerst geringe Neubildungsrate von 10^{-6} m/d verwendet. Dies konnte nur über eine unphysikalisch hohe Gelöst-Sauerstoffmasse (m_{O_2}) ausgeglichen werden. Die zugeführte Masse steigt mit dem Volumen der Zelle (Gl. 6.8). Um die genaue Recharge-Rate für jede Zelle berechnen zu können, wird folgende Mischungsgleichung verwendet:

$$C_R \cdot V_R = C_z \cdot V_P \quad (6.7)$$

C_R	über Recharge eingetragene Konzentration	[mg/l]
C_z	Konzentration im Aquifer	[mg/l]

V_R	Aufnahmevermögen für die über Recharge eingetragene Konzentration	$[m^3]$
V_P	Volumen des Porenraums	$[m^3]$

Da C_R die Konzentration ist, welche über die definierte Simulationszeit in den Aquifer sukzessiv eingetragen wird, gilt:

$$C_{Ri} = \frac{m_{O_2}}{V_{Ri}} = \frac{C_{zi} \cdot V_{Pi}}{V_{Ri}} = \frac{C_{zi} \cdot V_i \cdot \varphi_{eff}}{q_{Ri} \cdot A_i \cdot t} \quad (6.8)$$

C_{Ri}	über Recharge eingetragene Konzentration für die Zelle i	$[mg/l]$
m_{O_2}	Masse Gelöst-Sauerstoff	$[mg]$
V_i	Volumen der Zelle i	$[m^3]$
A_i	Oberfläche der Zelle i	$[m^2]$
q_{Ri}	Recharge-Rate/ Neubildungsrate für die Zelle i	$[m/d]$

Aus Gleichung 6.8 lässt sich ableiten, dass sich infolge unterschiedlicher Diskretisierung bzw. heterogener Strukturen auch das Zellvolumen ändert. Besteht das Ziel eine konstante Konzentration im gesamten Aquifer aufrechtzuerhalten, so muss die Masse des eingetragenen Gelöst-Sauerstoffs entsprechend dem Zellvolumen variieren.

Nachdem die heterogene Recharge-Randbedingung für Gelöst-Sauerstoff über die Mischungsgleichung abgeleitet wurde, müssen jetzt noch die Anfangsbedingungen der Ionen, z.B. für Kalzium, Chlorid und Hydrogenkarbonat so gewählt werden, dass die Ladungsneutralität erfüllt ist, d.h. es ist nicht möglich, unabhängige Anfangsbedingungen für geladene Spezies vorzugeben.

Die Ladungsneutralität fordert entsprechend der Ionenladung, dass gilt:

$$2 \cdot [Ca^{2+}]_{mol} + [H^+]_{mol} - 2 \cdot [CO_3^{2-}]_{mol} - [HCO_3^-]_{mol} - [OH^-]_{mol} - [Cl^-]_{mol} = 0. \quad (6.9)$$

$[Ca^{2+}]_{mol}$	molare Konzentration von Kalzium	$[mol/l]$
$[H^+]_{mol}$	molare Konzentration von Wasserstoffionen	$[mol/l]$
$[CO_3^{2-}]_{mol}$	molare Konzentration von Karbonat	$[mol/l]$
$[HCO_3^-]_{mol}$	molare Konzentration von Hydrogenkarbonat	$[mol/l]$
$[OH^-]_{mol}$	molare Konzentration von Hydroxidionen	$[mol/l]$

$[Cl^-]_{mol}$ molare Konzentration von Chlorid $[mol/l]$

Da wir für die entsprechenden Spezies heterogene Anfangsbedingungen verwenden, die Stichtagsmessung 2002 aber keine Ladungsneutralität aufweist, muss diese nachträglich erzwungen werden. Diese Korrektur erfolgt wie in der geochemischen Simulation üblich (MERKEL, PLANER-FRIEDRICH, 2002), an der höchsten gemessenen Konzentration. Im Anwendungsbeispiel ist dies Kalzium (Abb. 6.18).

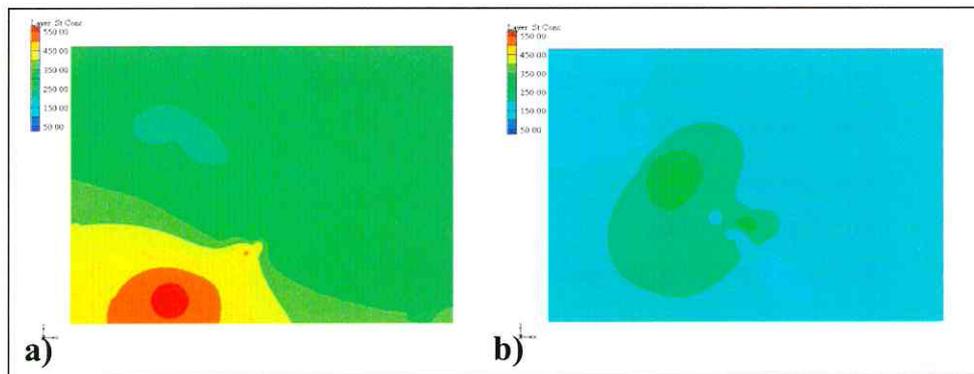


Abb. 6.18: Anfangskonzentration von Kalzium $[mg/l]$, a) Interpolierte Anfangskonzentration aus der Stichtagsmessung 2002, b) korrigierte Anfangskonzentration, entsprechend der Ladungsneutralität

Zur Wiederherstellung der Ladungsneutralität wurde folgende Transformation der gemessenen Kalzium-Konzentration durchgeführt:

$$[H^+]_{mol} - 2 \cdot [CO_3^{2-}]_{mol} - [HCO_3^-]_{mol} - [OH^-]_{mol} - [Cl^-]_{mol} = -(2 \cdot [Ca^{2+}]_{mol}) \cdot x, \quad (6.10)$$

$$x = \frac{[H^+]_{mol} - 2 \cdot [CO_3^{2-}]_{mol} - [HCO_3^-]_{mol} - [OH^-]_{mol} - [Cl^-]_{mol}}{(-2 \cdot [Ca^{2+}]_{mol})}. \quad (6.11)$$

x Korrekturfaktor

Zur Quantifizierung des aeroben Abbaus von Monochlorbenzen infolge von NA-Prozessen wurde die Massenbilanz zwischen den Ergebnissen des konservativen Transports und den Ergebnissen des reaktiven Transportes verglichen (Abb. 6.20).

Die Konzentrationsverteilung nach 3650 Tagen (Abb. 6.19) und der zeitliche Verlauf der Massenbilanz (Abb. 6.20) zeigen deutlich, im Vergleich zum nicht reaktiven, konservativen

Transport, die Wirkung des intrinsischen aeroben Abbaus. Unter den getroffenen Annahmen kann prognostiziert werden, dass sich die MCB-Masse im betrachteten Ausschnitt des quartären Grundwasserleiters infolge von NA-Prozessen halbiert.

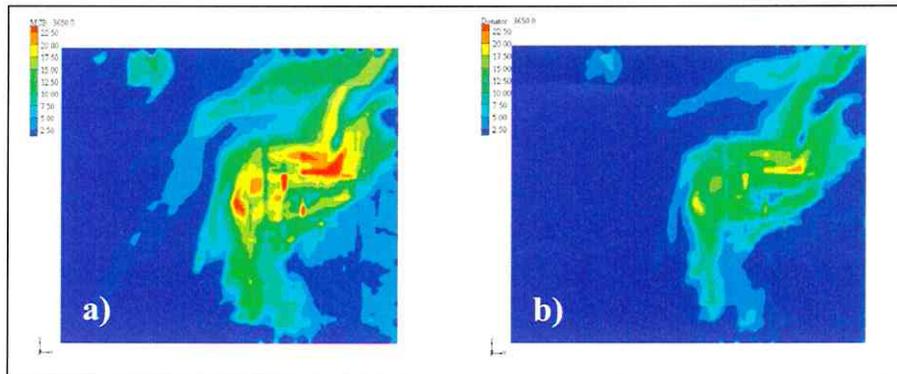


Abb. 6.19: Vergleich der Konzentrationsverteilung von Monochlorbenzenen [mg/l] nach 3650 Tagen, zwischen a) konservativer Transport (ohne Zuführung von gelöstem Sauerstoff über Grundwasserneubildung) b) reaktiver Transport (Neubildung von Gelöst-Sauerstoff $1.0\ mg/l/a$)

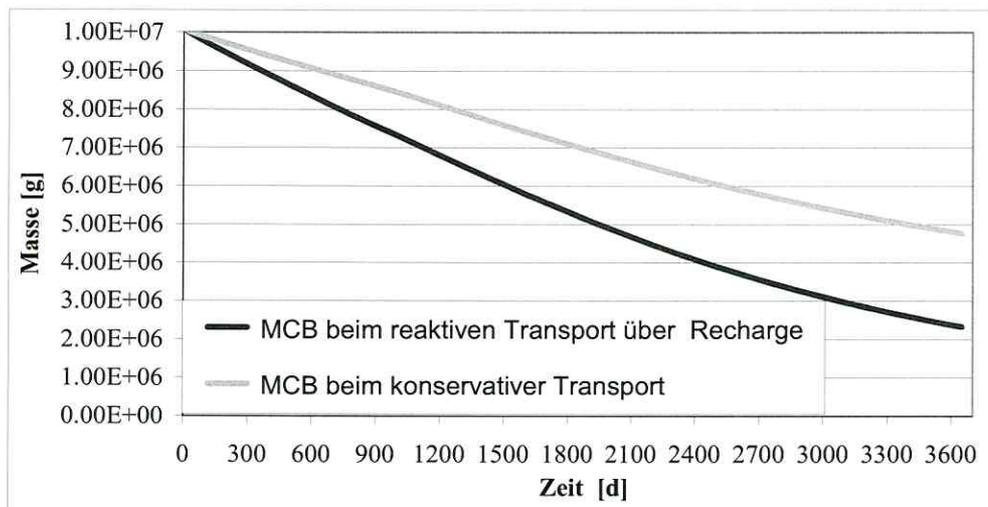


Abb. 6.20: Vergleich der Massenbilanzen [g] von Monochlorbenzenen unter den Gesichtspunkt des aeroben Abbaus und dem Einfluss sukzessiv zugeführten Gelöst-Sauerstoff (Recharge).

Wir bemerken, dass zu beachten ist, dass im Reaktionsgleichungssystem keine abiotischen Sauerstoff-zehrenden Prozesse, wie Sulfidoxidation, berücksichtigt wurden. Ein entsprechendes Reaktionsmodul wurde aber im Rahmen der Arbeit erarbeitet und gegenüber MIN3P getestet.

6.2.4 Natural Attenuation II: Rückhalteprozesse von MCB am Braunkohleflöz.

Eine immer wieder kontrovers diskutierte Frage ist, ob die Kohle gegenwärtig als Schadstoffsенke oder Schadstoffquelle agiert. Im Vorfeld der reaktiven Transport-Modellierung soll die entsprechende Literatur zu dieser wichtigen Frage diskutiert werden.

Es ist bekannt, dass kohlenstoffreiche Ablagerungen wie Braunkohle oder Torf besonders aufnahmefähig für organische Schadstoffe sind. Vor allem in mitteldeutschen Braunkohlengebieten wurden in unmittelbarer Nachbarschaft chemische Betriebe angesiedelt. Daher ist es kein Zufall, dass kontaminiertes Grundwasser mit Braunkohlenflözen in Kontakt kommt. Die Besonderheit des Bitterfelder Standortes liegt darin, dass die Kohle als Sperrschicht (Kohle-Aquitard) fungiert. Sie trennt den quartären vom tertiären Grundwasserleiter.

Aus einer Veröffentlichung im Rahmen des SAFIRA Projektes (SanierungsForschung In Reional kontaminierten Aquiferen) von DERMIETZEL & CHRISTOPH aus dem Jahr 1997 geht hervor, dass die maximale Chlorbenzenkonzentration nur um den Faktor 3 bis 4 höher ist als die zuletzt nachgewiesene Konzentration im Grundwasser über der Kohle. Die experimentell ermittelte Konzentrationsverteilung für dieses Konzentrationsniveau liegt um mehr als eine Größenordnung zugunsten der Kohle verschoben. Bei einem allgemein akzeptierten Verteilungskoeffizienten (K_d -Wert) von 30 l/kg (SPITZ, MORENO, 1996) besteht folglich eine Adsorptionssituation, dies bedeutet, dass die Aufnahmekapazität der Kohle noch nicht erschöpft ist. Auf diesen Sachverhalt deuten auch zwei Bohrungen am östlichen Rand (Abstrom) des Flözes hin. Diese erwiesen sich als praktisch frei von Kontaminationen im Grundwasser, sowie in der Kohle.

Im Gegensatz dazu zeigt sich das Flöz im westlichen Bereich (Anstrom) nahezu vollständig mit Schadstoffen kontaminiert. In diesen Fall kann davon ausgegangen werden, dass unter den gegebenen Voraussetzungen die Aufnahmekapazität der Kohle erschöpft ist.

Aktuelle Untersuchungen von GRATHWOHL, KRAFT & LAMPROU (2004) zeigen, dass die Akkumulation der in Bitterfeld relevanten Schadstoffe in den regional verbreiteten Braunkohlehorizonten in der Vergangenheit zunächst zu einer Reduktion der Schadstoffkonzentrationen im Abstrom der Kontaminationsquellen geführt hat. Jedoch unter Annahme eines Szenarios von lokal deutlich reduzierten Schadstoffkonzentrationen im quartären Aquifer ergibt sich aufgrund eines umgekehrten Konzentrationsgradienten aktuell ein Sekundäreintrag aus der Braunkohle zurück ins Grundwasser durch desorbierende Schadstoffe. Eine wichtige Voraussetzung für realistische Schadstoffmodellierungen ist deshalb die Berücksichtigung der diffusionslimitierten Schadstofffreisetzung aus den

kontaminierten Horizonten des Bitterfelder Braunkohleflözes und der angrenzenden Aquiferbereiche.

Aufgrund der ausgesprochen inhomogenen Schadstoffverteilungen im Braunkohleflöz, sowie der stark wechselnden Randbedingungen des Grundwasserregimes, ist eine Prognose der zukünftigen Entwicklung der Schadstoffkonzentrationen in den angrenzenden Grundwasserleitern entsprechend schwierig (GRATHWOHL, KRAFT & LAMPROU 2004).

6.2.4.1 K_d -Konzept zur Risikoabschätzung der potentiellen MCB-Freisetzung aus dem Kohleflöz

In der Arbeit von GRATHWOHL et al. (2004) wurden aufgrund der Ergebnisse der kohlenpetrographischen Bestimmung an Braunkohle-Material Sorptionsisothermen mit Chlorkohlenwasserstoffen aufgenommen. Mit einen Freundlich-Exponenten von 0.75 wurden für durchweg alle Substanzen noch relativ lineare Sorptionsisothermen bestimmt. Für die nichtlineare Freundlich-Isotherme, gilt folgende Beziehung:

$$C_{\text{immobil}} = k_{Fr} C_{\text{mobil}}^{1/n} \quad (6.12)$$

k_{Fr} Freundlich – Sorptionskoeffizient [l/kg]

$1/n$ Freundlich – Exponent [-].

Bei einem Freundlich-Exponenten von 1 wird nach Gleichung 6.12 die Freundlich-Isotherme zur linearen Henry-Isotherme. Die Abbildung 6.21 stellt vergleichend beide Isothermen am Beispiel von 1,2 Dichlorbenzen dar.

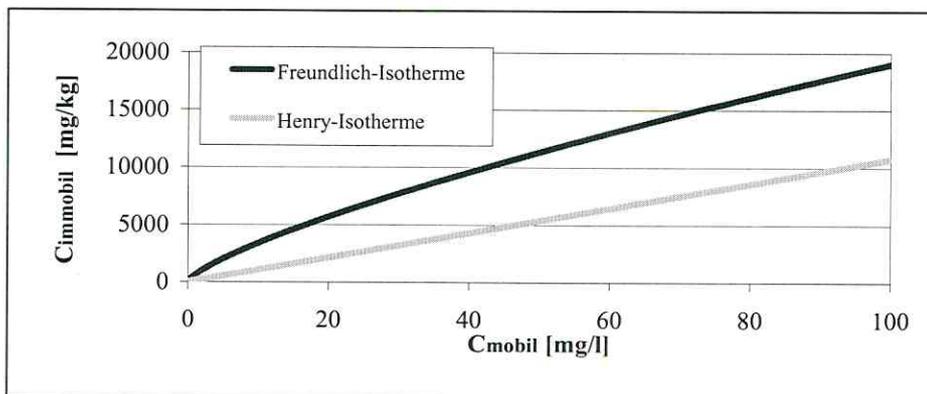


Abb. 6.21: Vergleich zwischen Freundlich-Isotherme und Henry-Isotherme am Beispiel von 1,2 Dichlorbenzen.

Kleinedam et al. (1998) zeigten bei Untersuchungen an Bitterfelder Braunkohlen mit Phenanthren lineares Sorptionsverhalten und stellten keinen signifikanten Einfluss von unterschiedlichen Kohle-Fazies und Reifegraden auf die Linearität der Sorption fest.

Die Abbildung 6.21 zeigt weiterhin am Beispiel von 1,2 Dichlorbenzen (K_d -Werte-Bereich von 89 l/kg–126 l/kg, Mittelwert: 107,5 l/kg; DERMIETZEL & CHRISTOPH (2001)), dass das Gleichgewicht zu Gunsten der Kohle verschoben ist. Weiterhin gilt, dass die Implementierung der Freundlich-Isotherme in das Reaktionsmodul zu einer größeren Aufnahme bzw. Schadstoffsorptionskapazität führen würde.

Die im Folgenden vorgestellten Modellierungen basieren ausschließlich auf dem K_d -Konzept (lineare Henry-Isotherme). Eine Berücksichtigung der Freundlich-Isotherme wäre ohne weiteres möglich. Zum besseren Verständnis dieses Kapitels sei daher noch einmal wiederholt, dass der Verteilungskoeffizient K_d der Quotient aus dem Gehalt der Substanz in der Bodenphase und der Massenkonzentration der Substanz in der wässrigen Lösung ist. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Wahl des K_d -Wertes vom Gehalt der organischen Substanz abhängt. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient K_{oc} setzt den Verteilungskoeffizienten K_d in Beziehung zum Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Bodenprobe, es gilt:

$$K_{oc} = K_d \cdot \frac{100}{\%oc} \quad (6.13)$$

K_{oc}	Adsorptionskoeffizient	[l/kg]
$\%oc$	Anteil an organischem Kohlenstoff in der Bodenprobe	[-]
K_d	Verteilungskoeffizient	[l/kg]

Der K_{oc} -Koeffizient steht für einen einzigen Wert, der die Verteilung hauptsächlich von nichtpolaren organischen Chemikalien zwischen organischem Kohlenstoff im Sediment und Wasser charakterisiert.

Tabelle 6.4: MCB-Feststoff-Konzentrationen und Koeffizienten (K_d , K_{oc} , $\%oc$) am SAFIRA-Standort aus DERMIETZEL/STRENGE, 1999.

Bohrung	$\%oc$	K_{oc} [l/kg]	k_d [l/kg]	Entnahmetiefe
SafBit 28/98	2.2	408.0	9.0	21.0 m – 21.8 m
SafBit 30/98	5.5	223.0	12.0	20.0 m – 21.0 m

Im Feld wurde der K_{oc} -Koeffizient und K_d -Wert (Tabelle 6.4) für den schwarzen Kies an den Bohrungen SafBit 28/98 und SafBit 30/98 bestimmt. Also jener geologischen Schicht die sich zwischen quartärem Grundwasserleiter und der Kohle befindet und somit einen geringeren organischen Anteil von Kohlenstoff als Kohle besitzt. Obwohl beide Bohrungen unterschiedliche K_{oc} -Koeffizienten aufweisen und sich daraus schlussfolgern lässt, dass der K_{oc} -Koeffizient lokalen Schwankungen unterworfen ist, wurde aufgrund der geringen Datendichte ein einheitlicher K_{oc} -Koeffizient verwendet. Das bedeutet, dass sich bei einem konstanten Anteil an organischem Kohlenstoff in der Bodenprobe ($\%oc$), ein konstanter K_d -Wert ergibt.

6.2.4.2 Konzeptionelles Prozessmodell zur Sorption/Desorption

Sorptions- und Desorptionsprozesse im porösen Medium führen dazu, dass ein Teil der mobilen Spezies infolge der Adsorption immobil und ein Teil der immobilen Spezies infolge der Desorption mobil wird.

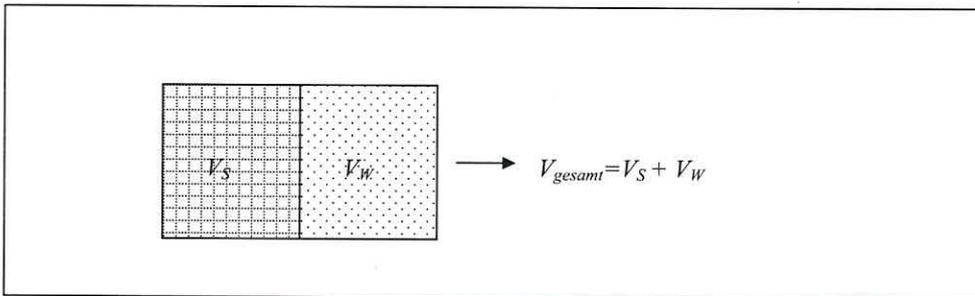


Abb. 6.22: Schematische Aufteilung des Gesamtvolumens V_{gesamt} in das Volumen der Feststoffmatrix (Kohle) V_S und dem Volumen der wässrigen Phase V_W .

Die Anzahl der mobilen bzw. immobilen MCB-Moleküle wird als N_{mobil} bzw. als $N_{immobil}$ bezeichnet. Deren Konzentrationen, bezogen auf die jeweiligen Volumina (Abb. 6.22), sind wie folgt definiert:

$$C_{mobil} = \frac{N_{mobil}}{V_w} \quad (6.14)$$

$$C_{immobil} = \frac{N_{immobil}}{V_S} \quad (6.15)$$

N_{mobil}	Anzahl der mobilen Schadstoffmoleküle	[-]
$N_{immobil}$	Anzahl der immobilen Schadstoffmoleküle	[-]
V_w	molares Wasservolumen	[l/mol]
V_S	molares Volumen der Feststoffphase	[m ³ /mol]

Äquivalent dazu gilt für die RT3D Nomenklatur (alle mobilen Konzentrationen sind, auf die wässrige Phase bezogen, Massenkonzentrationen):

$$\tilde{C}_{mobil} = \frac{m_{mol}}{1000} \cdot C_{mobil} \quad (6.16)$$

$$\tilde{C}_{immobil} = \frac{M_{immobil}}{M_S} = \frac{m_{mol}}{1000 \cdot \rho_S} \cdot \frac{N_{immobil}}{V_S} = \frac{m_{mol}}{1000 \cdot \rho_S} \cdot C_{immobil} \quad (6.17)$$

\tilde{C}_{mobil}	Konzentration der wässrigen MCB-Phase	[mg/l]
$\tilde{C}_{immobil}$	Konzentration der MCB-Festphase	[mg/kg]
m_{mol}	molare Masse	[mg/mol]
$M_{immobil}$	molare Masse der immobilen Spezies	[mg/mol]
ρ_S	Dichte des Feststoffes	[kg/l]

Wechselwirkungen mit der Festkörperoberfläche führen dazu, dass ein mobiles Teilchen adsorbiert werden kann. Wenn die bei der Adsorption freiwerdende Energie nicht effizient an den Festkörper abgeführt werden kann, führt dies wieder zur Desorption des Teilchens. Diese Übertragung von Energie und Impuls bestimmt die Dynamik des Adsorptionsprozesses.

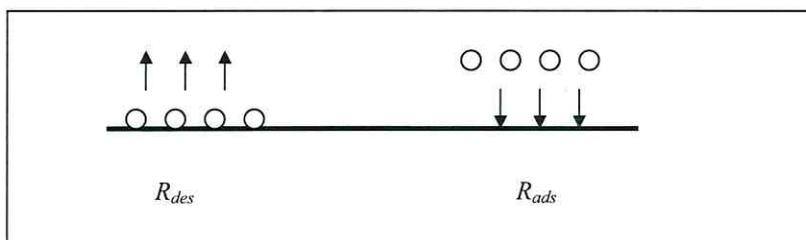


Abb. 6.23: Kinetisches Bild zur Beschreibung der Desorptionsrate R_{des} und der Adsorptionsrate R_{ads} .

Entsprechend der Abbildung 6.23 gilt für die zeitliche Änderung der mobilen MCB-Konzentration folgender Zusammenhang:

$$\Delta \tilde{C}_{mobil} = \frac{\rho_b}{\varphi} (R_{des} \cdot \Delta t - R_{ads} \cdot \Delta t) \quad (6.18)$$

bzw. als Differentialgleichung ($\Delta t \rightarrow 0$):

$$\frac{d\tilde{C}_{mobil}}{dt} = \frac{\rho_b}{\varphi} (R_{des} - R_{ads}). \quad (6.19)$$

Äquivalent definiert sich die zeitliche Änderung der immobilen MCB-Spezies folgendermaßen:

$$\Delta \tilde{C}_{immobil} = -R_{des} \cdot \Delta t + R_{ads} \cdot \Delta t \quad (6.20)$$

bzw. als Differentialgleichung ($\Delta t \rightarrow 0$):

$$\frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt} = -R_{des} + R_{ads}. \quad (6.21)$$

R_{des}	Desorptionsrate	[mg/kg/d]
R_{ads}	Adsorptionsrate	[mg/kg/d]
ρ_b	Gesamtdichte (bulk)	[kg/l]
φ	Porosität	[-]

Die Einhaltung der Massenbilanz, ist eine notwendige Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichungen 6.17-6.20. Die Massenerhaltung fordert, dass die Anzahl der adsorbierten Teilchen gleich der Zunahme der immobilen Teilchen auf der Feststoffmatrix für einen entsprechenden Zeitraum Δt entspricht.

Es muss daher gelten:

$$\Delta N_{mobil} = -\Delta N_{immobil}, \quad (6.22)$$

$$\frac{\Delta N_{mobil} \cdot m_{mol}}{1000 \cdot \Delta t \cdot V_w} + \frac{\rho_b}{\varphi \cdot \Delta t} \cdot \left(\frac{m_{mol}}{1000 \cdot \rho_s} \cdot \frac{N_{immobil}}{V_s} \right) = 0 \quad /m_{mol}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{d\tilde{C}_{mobil}}{dt} = -\frac{\rho_b}{\varphi} \cdot \frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{C}_{mobil}}{dt} &= -\frac{\rho_b}{\phi} \cdot \frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt} = -\frac{\rho_b}{\phi} \cdot (-R_{des} + R_{ads}) \\
&= \frac{\rho_b}{\phi} \cdot R_{des} - \frac{\rho_b}{\phi} R_{ads} \\
&= \hat{R}_{des} - \hat{R}_{ads}
\end{aligned} \tag{6.23}$$

Mit der Gleichung 6.23 wird die Einhaltung der Massenbilanz bestätigt. Sie zeigt ausgehend von der Gleichung 6.22, dass die zeitliche Änderung der mobilen Spezies gleich 0 ist, wenn gleich viele Teilchen von der mobilen in die immobile und von der immobil in die mobilen Phase übergehen. Für die Desorptions- und Adsorptionsrate gilt:

$$\hat{R}_{des} = \frac{\rho_b}{\phi} R_{des}, \quad \hat{R}_{ads} = \frac{\rho_b}{\phi} R_{ads} \tag{6.24}$$

Im nächsten Schritt wird das lineare Ratengesetz definiert, d.h. eine Kinetik 1. Ordnung. Es lautet:

$$R_{des} = k_{des} \cdot \frac{m_{mol}}{1000 \cdot \rho_s} \cdot C_{immobil} = k_{des} \cdot \tilde{C}_{immobil} \tag{6.25}$$

$$R_{ads} = k_{ads} \cdot \frac{m_{mol}}{1000} \cdot C_{mobil} = k_{ads} \cdot \tilde{C}_{mobil} \tag{6.26}$$

k_{des}	Desorptionsratenkonstante	[l/s]
k_{ads}	Adsorptionsratenkonstante	[l/kg/s].

Im Gleichgewicht müssen Adsorptions- und Desorptionsrate gleich sein.

$$\begin{aligned}
R_{des} &= R_{ads}, \\
k_{des} \cdot \tilde{C}_{immobil} &= k_{ads} \cdot \tilde{C}_{mobil} \\
\tilde{C}_{immobil} &= \frac{k_{ads}}{k_{des}} \cdot \tilde{C}_{mobil} = K_d \cdot \tilde{C}_{mobil} = K_d \cdot \frac{m_{mol}}{1000} \cdot C_{mobil}
\end{aligned} \tag{6.27}$$

$$k_{ads} = K_d \cdot k_{des} \tag{6.28}$$

K_d	Verteilungskoeffizient	[l/kg].
-------	------------------------	---------

Das bisher existierende Modell wird um eine weitere immobile Spezies erweitert. Dieser Schritt ist notwendig, da sich nach DERMIETZEL (2003) der Gesamtvorgang der Desorption in einen schnelleren und einen langsameren Teilprozess unterteilt. Nach DERMIETZEL (2003) handelt es sich bei dem langsameren Teilprozess mit größter Wahrscheinlichkeit um eine diffusionskontrollierte Freisetzung.

Das physikalische Bild ist in Abbildung 6.24 dargestellt: Teilchen können von der äußeren Oberfläche (Kompartiment 1, Grenzfläche zur mobilen Phase) und von der inneren Oberfläche (Kompartiment 2, z.B. Mikroporen) desorbieren. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Adsorptionsplätze der äußeren und inneren Oberfläche energetisch. Das Energieniveau der äußeren Oberfläche wird in der Abbildung 6.24 mit $E_{ads\ 1}$ und das der inneren Oberfläche mit $E_{ads\ 2}$ bezeichnet. Dies hat zur Folge, dass die Desorptionsrate als Summe zweier Terme ($k_1C_1 + k_2C_2$) beschrieben werden muss, die die unterschiedlichen Kompartimente 1 und 2 repräsentieren (DERMIETZEL, 2003).

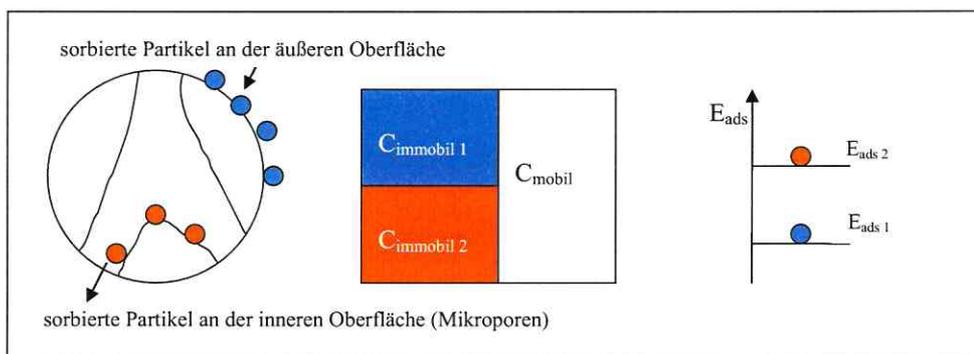


Abb. 6.24: Physikalisches Bild zur Unterteilung der Desorption in zwei unabhängige Teilprozesse: eine lockere Bindung an der äußeren Oberfläche ($E_{ads\ 1}$) und einer festen Bindung an der inneren Oberfläche ($E_{ads\ 2}$).

Die diffusionskontrollierte Freisetzung der Teilchen von der inneren Oberfläche wurde als der langsamere Teilprozess identifiziert. Es gilt:

$$k_{des\ 2} \ll k_{des\ 1} \quad (6.28)$$

Die Darstellung des Energieniveaus in Bezug auf die Adsorption (Abb. 6.24) veranschaulicht die stärkere Bindung der Teilchen durch die innere Oberfläche und weist damit auf eine intensivere Wechselwirkung der immobilen Teilchen in den Mikroporen mit der Festkörperoberfläche hin. Es ist ersichtlich, dass die höhere Adsorptionsenergie direkt mit der kleineren Desorptionsrate korreliert.

In der Programmierung des Desorptionsprozesses wurde sich auf die Freisetzung der immobilen Spezies aus der inneren Oberfläche konzentriert. Bei der Desorption von der äußeren Oberfläche kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um einen viel schnelleren Prozess handelt (Desorptionsraten um bis zu 10^5 Größenordnungen größer), demzufolge wurde der Schadstoff bereits desorbiert.

Die programmierten Differentialgleichungen für die zeitliche Änderung der mobilen

$\left(\frac{d\tilde{C}_{mobil}}{dt}\right)$ und immobilen Spezies $\left(\frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt}\right)$ lauten wie folgt:

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{C}_{mobil}}{dt} &= \frac{\rho_b}{\varphi} \cdot k_{des} \cdot \tilde{C}_{immobil} - \frac{\rho_b}{\varphi} \cdot k_{des} \cdot K_d \cdot \tilde{C}_{mobil} \\ &= \frac{\rho_b}{\varphi} \cdot (R_{des} - R_{ads})\end{aligned}\quad (6.29)$$

$$\frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt} = -R_{des} + R_{ads}\quad (6.30)$$

Adsorptions- und Desorptionsverhalten gilt für die zeitliche Änderung der an der Kohle adsorbierten, d.h. immobilen MCB-Spezies folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt} = -R_{des} + R_{ads}\quad (6.31)$$

Werden die Raten über eine Kinetik 1.Ordnung beschrieben, so gilt:

$$\frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt} = k_{des} \left(-\tilde{C}_{immobil} + K_d \cdot \tilde{C}_{mobil} \right)\quad (6.32)$$

Je nachdem, ob die Konzentration von Monochlorbenzen in der Kohle kleiner oder größer ist als in dem darüber liegenden Aquifer, wird zwischen Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten unterschieden. Mathematisch gelten nach Gleichung 6.32 zwei Fälle:

Adsorption:

$$\frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt} = k_{des} \left(-\tilde{C}_{immobil} + K_d \cdot \tilde{C}_{mobil} \right) > 0\quad (6.33)$$

Desorption:

$$\frac{d\tilde{C}_{immobil}}{dt} = k_{des} \left(-\tilde{C}_{immobil} + K_d \cdot \tilde{C}_{mobil} \right) < 0.\quad (6.33)$$

Zu beachten ist, dass der Koeffizient K_d , mit der physikalischen Einheit Volumen/Masse, nicht nur stoff-spezifisch ist; er hängt auch vom Anteil des organischen Kohlenstoffs ab (Gl. 6.13).

Basierend auf den Gleichungen 6.33 und 6.34 wirkt sich das Verhältnis von mobiler Konzentration zu immobilter Konzentration auf das Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten wie folgt aus:

Adsorption:

$$\frac{\tilde{C}_{immobil}}{\tilde{C}_{mobil}} < K_d, \quad (6.35)$$

Desorption:

$$\frac{\tilde{C}_{immobil}}{\tilde{C}_{mobil}} > K_d. \quad (6.36)$$

Als Berechnungsgrundlage für die mobile Schadstoffkonzentrationen (\tilde{C}_{mobil}) wurde die Stichtagsmessung des Jahres 2002 angenommen und für die immobilen Schadstoffkonzentrationen ($\tilde{C}_{immobil}$) wurde die interpolierte Konzentration entsprechend der gemessenen Schadstoffkonzentrationen (schwarze Punkte, Abb. 6.25) in der Kohle verwendet.

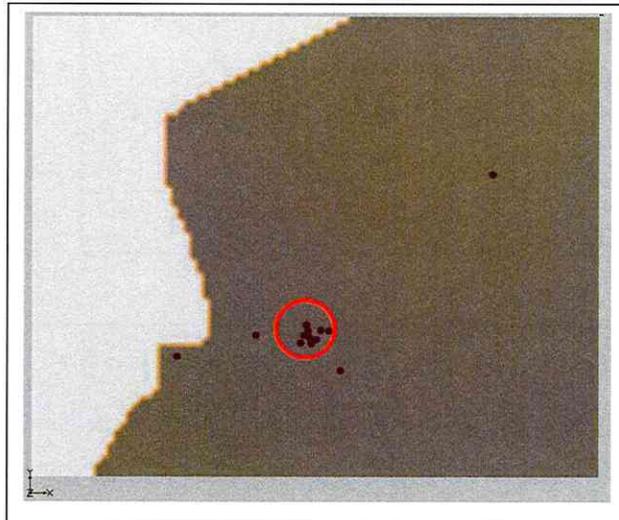


Abb. 6.25: Ausbreitung der Kohle im Tertiär und die Verteilung der gemessenen Schadstoffkonzentrationen in der Kohle im lokalen 1-Schicht-Modell, Kreis kennzeichnet den SAFIRA-Standort.

Bezogen auf den SAFIRA-Standort (roter Kreis, Abb. 6.25) ist die Datendichte hoch, jedoch bezogen auf den gesamten übrigen Ausbreitungsbereich herrscht eine geringe Datendichte, welche zu einer unsicheren Dateninterpolation führt. Entsprechend dieser Unsicherheiten müssen auch diese Aussagen gewertet werden. Die Arbeit unternimmt jedoch erstmals den Versuch alle verfügbaren Daten in ein quantifiziertes Modell zu integrieren und daraus Prognosen abzuleiten.

Bereiche für die das Verhältnis $\tilde{C}_{mobil} / \tilde{C}_{immobil}$ kleiner als ein vorgegebener K_d -Wert ist, stellen Adsorptionsbereiche dar (Gl. 6.34). Der weiße Restbereich (Komplementärbereich) innerhalb des schwarzen Polygons wirkt als Desorptionsbereich, d.h. als Schadstoffquelle. Die Grenzkurve zwischen beiden Bereichen wird durch $\tilde{C}_{mobil} / \tilde{C}_{immobil} = K_d$ beschrieben. Wir betrachten ein best-case-Szenario ($K_d = 9 \text{ l/kg}$, Abb. 6.26) und ein worst-case-Szenario ($K_d = 5 \text{ l/kg}$, Abb. 6.27).

Der Adsorptionsbereich des best-case-Szenarios ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

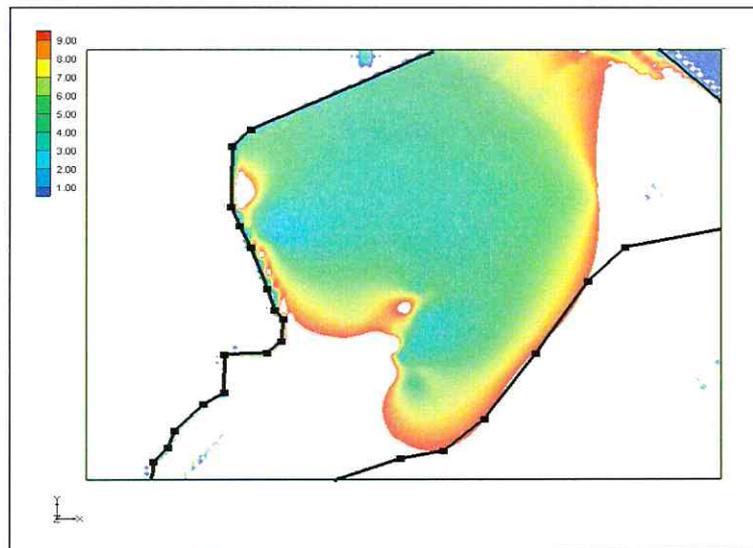


Abb. 6.26: Best-case-Szenario ($K_d = 9 \text{ l/kg}$), flächenhafte Darstellung des Adsorptionsbereiches.

Im Adsorptionsbereich (Verbreitungsgrenze – schwarze Linie) wirkt die Kohle als Schadstoffsenke. Zur Minimierung der Unsicherheiten wurde die Interpolation nur für den in der Abbildung 6.26 und 6.27 dargestellten Bereich (schwarzes Polygon) durchgeführt. Der immobilen Schadstoffinterpolation im südöstlichen Teil des lokalen 1-Schicht-Modells liegen keine Messdaten zu Grunde. Unter Berücksichtigung der Historie (Abstrombereich) wurde dieser Bereich daher als unbelastet ($\tilde{C}_{immobil} = 0 \text{ mg/kg}$) angenommen.

Aufgrund der Historie der chemischen Industrie in Bitterfeld und den sich daraus über Jahrzehnte ergebenden Schadstoffstrom kann davon ausgegangen werden, dass die Obergrenze der Aufnahmekapazität der Kohle von 500 mg/l stellenweise erreicht wurde. Dies gilt besonders im Umkreis der ehemaligen Chemie AG. Daher ist es absehbar, dass es nach der Einstellung der Produktion und der damit verbundenen Abnahme des Kontaminationszuflusses zu einer stetigen und lang andauernden Freisetzung von Schadstoffen aus der Kohle kommt. Die Annahme von lokal deutlich reduzierten Schadstoffkonzentrationen im quartären Aquifer, sowie infolge diffusiver Prozesse auftretende vertikale Zonierung des Schadstoffes innerhalb der Kohle, führt zu einem umgekehrten Konzentrationsgradienten (GEISTLINGER, 2000). Dieser in Richtung des mobilen Schadstoffs verschobene Gradient bewirkt einen Sekundäreintrag aus der Braunkohle zurück ins Grundwasser durch desorbierende Schadstoffe (GRATHWOHL et al., 2004). Dieses Bild versucht die folgende Abbildung des worst-case-Szenarios mit einem deutlich kleineren Adsorptionsbereich zu vermitteln.

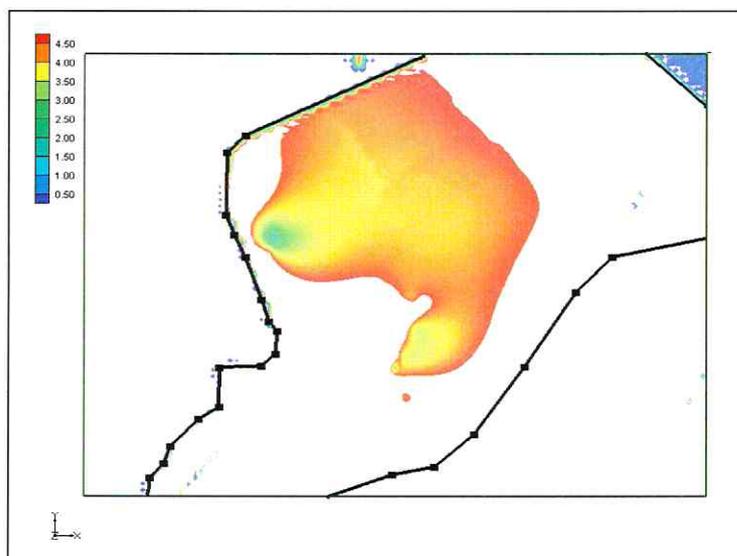


Abb. 6.27: Worst-case-Szenario ($K_d = 5 \text{ l/kg}$), flächenhafte Darstellung des Adsorptionsbereiches.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für beide untersuchte Szenarien Bereiche existieren die als Schadstoffsenke wirken. Für zuverlässige Prognosen müssen aber $\%OC$ – Werte und K_{OC} – Werte gemessen und in das Modell integriert werden.

6.2.4.3 Kinetische Modellierung der Sorptions- und Desorptionsvorgänge am Kohleflöz

Grundlage der kinetischen Modellierung bilden die Reaktionsgleichungen (Gl. 6.29–6.30), welche die Adsorption bzw. Desorption an bzw. von der inneren Oberfläche beschreiben. Diese Prozesse werden durch die jeweiligen Ratenkonstanten bestimmt. Da sich für eine Kinetik 1. Ordnung und einer Henry'schen Gleichgewichtsverteilung ein Zusammenhang zwischen Desorptionsratenkonstante und Sorptionsratenkonstante ableiten lässt (Gl. 6.27), benötigt das reaktive Transportmodell neben dem K_d -Wert nur die Desorptionsratenkonstante. Plausible Wertintervalle für die Ratenkonstanten und K_d -Werte wurden aus den Arbeiten von DERMIETZEL (2001, 2003) und GRATHWOHL et al. (2004) entnommen.

In den Arbeiten von DERMIETZEL (2003) und GRATHWOHL et al. (2004) wurden Desorptionsraten für die Bitterfelder Braunkohle im Labor bestimmt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei den entnommenen Proben um aus der Kohle heraus gebrochene Bruchstücke handelt. Das Material kann zwar heterogen zusammengesetzt sein, sollte aber homogen kontaminiert sein, d.h. es sollten sich keine Schadstoffnester in den Proben befinden. Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass bei den jeweiligen Versuchsanordnungen im Labor zur Bestimmung der Desorptionsraten keine in-situ Bedingungen vorherrschen. Gering permeable Bereiche, beispielsweise wie die Kohle, werden in der Natur, im Gegensatz zum Säulenversuch, vom Wasser eher umströmt als durchströmt.

Wie bereits erwähnt, geht DERMIETZEL davon aus, dass der Schadstoff in der Feststoffmatrix unterschiedlich stark fixiert ist. In dieser Arbeit werden Freisetzungsratenkonstanten (Desorptionsratenkonstanten) entsprechend der Fixierung an der inneren oder äußeren Oberfläche bestimmt. Aus der Gleichung 6.37 bestimmt DERMIETZEL die Abhängigkeiten der Freisetzungsratenkonstante vom Kornradius a .

$$k_{des} = \frac{\pi^2 D_a}{a^2} \quad (6.37)$$

k_{des}	Freisetzungsratenkonstante bzw. Desorptionsrate	$[1/d]$
D_a	effektiver Diffusionskoeffizient	$[m^2/d]$
a	Kornradius	$[m]$

Tabelle 6.5: Diffusionslimitierte Desorptionsratenkonstanten in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße (DERMIETZEL 2000).

Korngröße a	10.8 mm	5.2 mm	2.5 mm	< 0.1 mm
k_{des} für Monochlorbenzen [l/d]	0.168	0.264	0.312	0.288

Tabelle 6.6: diffusionslimitierte Desorptionsratenkonstanten für kugelförmig angenommene Partikel aus dem Kurvenanpassungen des Diffusionsmodells (GRATHWOHL et al. 2004).

Probe	DI	DII	BI	BII
k_{des} für Monochlorbenzen [l/d]	0.1023	0.1023	0.0767	0.0145

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen von DERMIETZEL und GRATHWOHL et al. in den Tabellen 6.5 bzw. 6.6 zeigen, dass die von DERMIETZEL bestimmten Desorptionsratenkonstanten zu einer schnelleren Schadstofffreisetzung führen.

Im nächsten Schritt werden im relevanten Konzentrationsbereich und unter der gegebenen Datengrundlage, das best-case- und worst-case-Szenario diskutiert. Die ausgewählten Werte des best-case- und worst-case-Szenarios sind in Tabelle 6.7 aufgeführt.

Tabelle 6.7: Sorption-/ Desorptionparameter, ⁽¹⁾ GRATHWOHL et al. (2004); ⁽²⁾ DERMIETZEL (2000)

	best-case	worst-case
k_{des}	0.0145 l/d ⁽¹⁾	0.10233 l/d ⁽¹⁾
K_d	9.0000 l/kg ⁽²⁾	5.00000 l/kg
ρ_{bulk}	1.7000 kg/l	1.70000 kg/l

Bevor die räumliche MCB-Verteilung diskutiert wird, soll der instruktive Vergleich der zeitlichen Entwicklung der integralen MCB-Masse in der 4. Schicht, d.h. im quartären Grundwasserleiter diskutiert werden (Abb. 6.28).

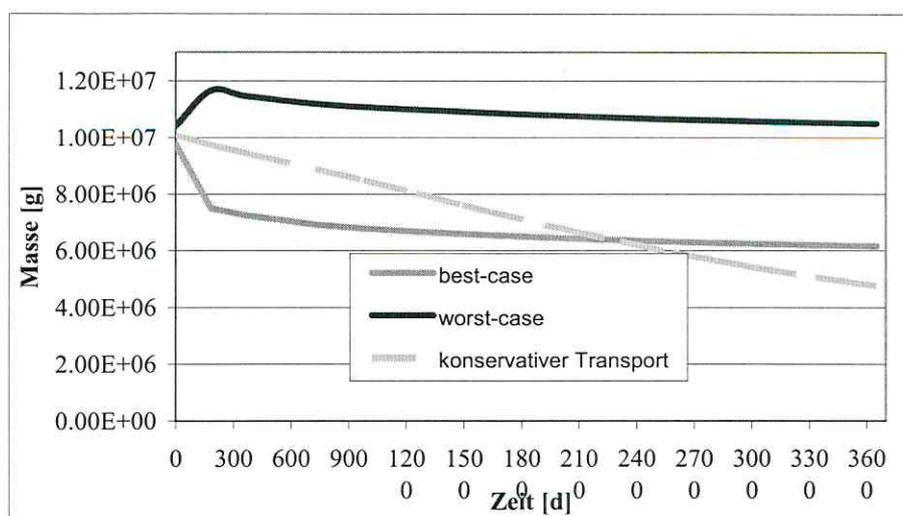


Abb. 6.28: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der MCB-Massen [g] für drei verschiedene Szenarien.

In der Abbildung 6.28 werden drei Szenarien verglichen:

- worst-case-Szenario
- best-case-Szenario
- konservativer Transport.

Da allen 3 Szenarien die gleiche MCB-Anfangsverteilung zugrunde liegt, liefert die Kurve des konservativen Transports eine Referenzkurve. Positive Abweichungen von dieser Kurve müssen durch Desorption und negative Abweichungen durch Adsorption verursacht sein.

Wie zu erwarten war, steigt zunächst die MCB-Masse im best-case-Szenario infolge der verstärkten Schadstoffdesorption aus der Kohle/Schwarzen Kies an. Im worst-case-Szenario nimmt sie ab. Nach ungefähr 300 Tagen bleiben die Kurven konstant, d.h. Bereiche der Desorption werden durch Bereiche der Adsorption kompensiert. Es ist zu beachten, dass die Kohle infolge der heterogenen immobilen und mobilen MCB-Verteilungen auch ein heterogenes Adsorptionsverhalten aufweist. Nach einer Simulationszeit von 300 Tage verlaufen beide Kurven nahezu parallel.

Die worst-case-Kurve zeigt im gesamten Zeitbereich eine positive Abweichung von der Referenzkurve und liefert auch eine obere Grenzkonzentration für MCB.

Interessant ist der Vergleich best-case-Kurve mit der Referenzkurve. Wie erwartet, führt die Adsorption zur Erniedrigung der MCB-Konzentration im Modellgebiet. Nach einer Simulationszeit von 2300 Tage liegt die best-case-Kurve oberhalb der Referenz-Kurve.

Während beim konservativen Transport kontinuierlich MCB, entsprechend dem Strömungsfeld aus dem Aquifer ausgetragen wird, ist dies beim best-case-Szenario wegen der starken Retardation ($K_d = 9 \text{ l/kg}$) nicht der Fall. Die Abbildung 6.26 zeigt zwar, dass ein Grossteil der Kohle bzw. des schwarzen Kiesel im Modellgebiet als Schadstoffsenke wirkt, dies gilt jedoch nicht für den Südteil und auch nicht für den Bereich des Mikrostandortes. Nach einer Simulationszeit von ca. 300 Tagen (Abb. 6.28) hält sich der kontinuierliche Schadstoffeintrag infolge der Schadstoffdesorption mit dem Schadstoffaustrag im best-case, sowie auch im worst-case, nahezu die Waage. Dadurch bleibt die Gesamtschadstoffmasse im Modellgebiet nahezu konstant. Unter der Bedingung, dass das Volumen auf welches sich die Schadstoffmasse bezieht, konstant bleibt (entspricht der Konzentration), korreliert diese Aussage mit den Ergebnissen von WEIß et al. (2001). WEIß et al. stellten keine signifikanten Veränderungen der Schadstoffkonzentrationen seit Beginn der Grundwasseranalysen fest.

6.2.4.4 Ergebnisse

Im Folgenden soll diskutiert werden, in welchen Bereichen die Braunkohlelagen im Untersuchungsgebiet als Schadstoffquellen oder Schadstoffsenken wirken. In der Abbildung 6.30 wird die MCB-Konzentration im Aquifer räumlich dargestellt. Deutlich bildet sich, im Vergleich zum konservativen Transport, das Verbreitungsgebiet der Kohle bzw. des schwarzen Kiesel ab.

Sowohl beim worst-case-Szenario als auch beim best-case-Szenario (Abb. 6.29c, d) wird der Bereich des SAFIRA-Standortes als Schadstoffsenke und als Schadstoffquelle identifiziert. Speziell die Umgebung SafBit 1/96, SafBit 5/97, SafBit 6/97 (siehe blauer Pfeil, Abb. 6.29) weisen geringe Konzentrationen von MCB (Anhang VI) auf. Die Aufnahmekapazität der Kohle ist in diesen Bereich noch nicht erschöpft, das bedeutet hier wirkt die Kohle als MCB-Senke. Das Gebiet um die Bohrung SafBit 28/98, SafBit 29/98 und SafBit 35/98 (roter Pfeil, Abb. 6.29) zeigt eine deutliche Erhöhung der MCB-Konzentration, hier wirkt die Kohle als Schadstoffquelle. Im nordöstlichen Gebiet (schwarzer Pfeil, SafBit 33/98) des lokalen 1-Schicht-Modells befindet sich ein Konzentrationsminimum in der wässrigen, sowie in der Festphase. Aufgrund der gemessenen Konzentration von Monochlorbenzen gilt daher der nähere Umkreis der SafBit 33/98 als nahezu unbelastet (Abb. 6.29c, d). Basierend auf den bereits vorgestellten Ergebnissen des konservativen Transportes, wird für den bisher unbelasteten nordöstlichen Bereich des 1-Schicht-Modells ein hohes Kontaminationsrisiko prognostiziert. Es wird erwartet, dass die Kohle bzw. der schwarze Kies in absehbarer Zeit

(minimal 10 Jahre, maximal 30 Jahre) mit dem bis dato nicht abgebauten Monochlorbenzen kontaminiert und dieser Bereich somit als Schadstoffsenke anzusehen ist.

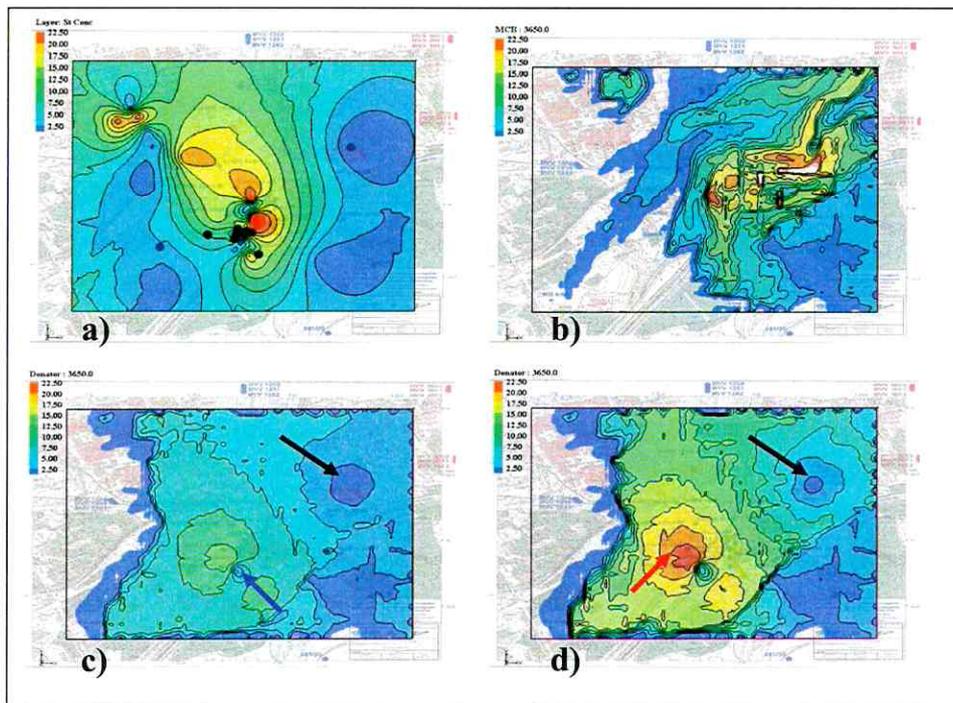


Abb. 6.29: Vergleich der verschiedenen Szenarien auf Basis der Konzentrationsverteilung von MCB [mg/l], a) $t = 0.0 d$ (Ausgangssituation), b) $t = 3650.0 d$ (konservativer Transport), c) $t = 3650.0 d$ (best-case), d) $t = 3650.0 d$ (worst-case)

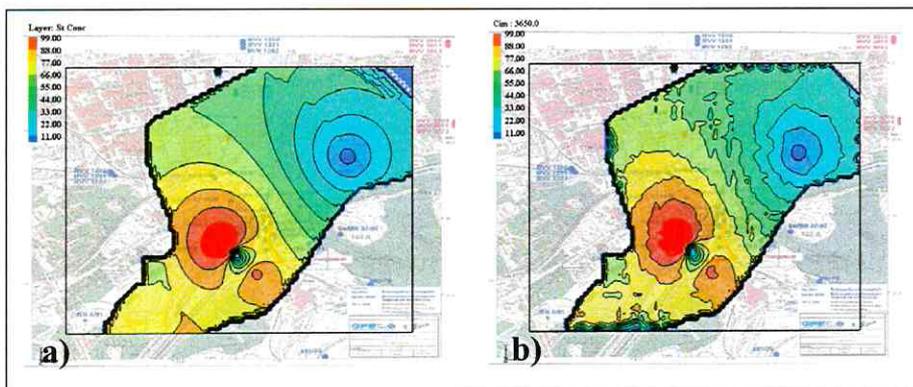


Abb. 6.30: Verteilung der Konzentration von MCB in der Festphase [mg/kg] bei einem Verhältnis von $C_{immobil}/C_{mobil} \leq 9$ (Schadstoffsenke, best-case-Szenario) a) $0.0 d$, b) $3650.0 d$

Die Abbildung 6.30 betrachtet den Einfluss der Schadstoffadsorption (Übergang mobil → immobil) beim best-case-Szenario auf die MCB-Konzentration in der Festphase. Der Einfluss im betrachteten Konzentrationsspektrum ist jedoch wenig signifikant.

Deswegen wird in Abbildung 6.31 die prozentuale Änderung der integralen MCB-Masse von Monochlorbenzenen der Festphase für die beiden Szenarien betrachtet. Die Abbildung 6.31 ist wie folgt zu verstehen: das best-case-Szenario wirkt verstärkt als Schadstoffsенке, der Schadstoff in der wässrigen Phase wird demzufolge verstärkt adsorbiert. Es kommt somit zur Zunahme der Schadstoffmasse in der Festphase.

Das worst-case-Szenario beschreibt, wie bereits erwähnt, den Fall der geringeren Schadstoffadsorption. Die Abbildung 6.31 zeigt, dass in den ersten 300 Tagen die integrale MCB-Masse abnimmt. Das bedeutet, in diesen Zeitraum überwiegt die Schadstoffdesorption, die Kohle/schwarzer Kies wirkt somit als Schadstoffquelle.

Nach einer Simulationszeit von ca. 300 Tagen kommt es jedoch in beiden Szenarien zu einem Massenverlust des immobilen MCB's. Im best-case-Szenario beträgt dieser Massenverlust nach 3650 Tagen ungefähr 1.0 %. Dieser geringe Massenverlust wird auf numerische Effekte bzw. numerische Ungenauigkeiten zurückgeführt. Eine ähnliche Aussage gilt auch für das worst-case-Szenario. Zusammenfassend lässt sich jedoch feststellen, dass basierend auf der Abbildung 6.31 und den getroffenen Annahmen, der Einfluss der Adsorption/Desorption auf die Schadstoffmasse und somit auch auf die MCB-Konzentration (Masse bezogen auf Wasservolumen) in der Festphase einen geringen Einfluss besitzt.

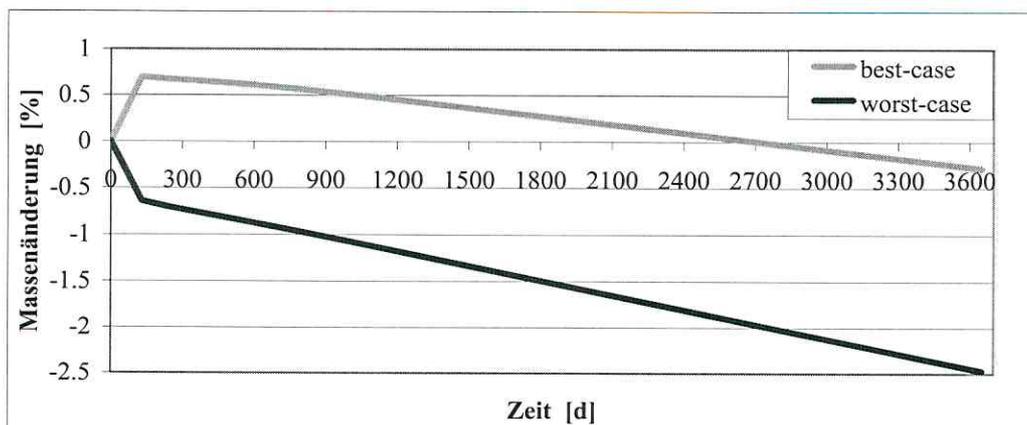


Abb. 6.31: Zeitliche prozentuale Massenänderung von MCB in der Festphase bezogen auf das Wasservolumen

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Kohle/Schwarzer Kies, speziell in den hoch kontaminierten Bereichen der Pegel SafBit 28/98, SafBit 29/98 und SafBit 35/98, ein

erhebliche Kontaminationsgefahr für den quartären Grundwasserleiter darstellt. Mit der Abnahme der MCB-Konzentration in der wässrigen Phase erhöht sich diese Gefahr.

Da wie bereits erläutert, die Schadstoffinterpolation aufgrund der geringen Datenlage mit Unsicherheiten belegt ist, wurde bewusst auf die Darstellung verzichtet, an konkreten Zahlen die genaue Masse, des Schadstoffes in der Festphase zu quantifizieren. Eine konkrete Angabe, welche Masse dem Aquifer infolge von Sorptions- bzw. Desorptionsprozessen aus der Festphase zugeführt bzw. abgeführt wird, wäre daher unseriös. Die in der Abbildung 6.31 getroffene Aussage soll daher nur dem Prozessverständnis dienen und eine Vorstellung davon vermitteln, welchen Einfluss Sorption-/Desorptionprozesse unter den gegebenen Anfangs- und Randbedingungen auf den Aquifer haben.

7. Zusammenfassung

Im Fokus dieser Arbeit stand die anwendungsbezogene Multi-Spezies-Modellierung für den SAFIRA-Standort in Bitterfeld. Die Ansprüche an ein Modell werden von den geologischen und ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen anders definiert als von Geochemikern, Geophysikern und Mathematikern. Sie umfassen das folgende Spektrum:

- Abbildung detaillierter geologischer Strukturen von der lokalen bis regionalen Skala
- Beschreibung der hydraulischen Prozesse auf verschiedenen Skalen
- Berücksichtigung wesentlicher geochemischer Prozesse
- Abbildung der Laborprozesse und Upscaling auf die Feldskala
- Beschreibung der standortspezifischen Reaktionen auf der Mikro- und Porenskala
- Entwicklung schneller, stabiler und genauer numerischer Lösungsalgorithmen
- Sanierungsrelevante Szenarien.

Die vorliegende Arbeit hat sich diesen Ansprüchen gestellt und versucht, sich dabei am internationalen Stand zu orientieren. Das wesentliche Ergebnis ist ein Ablaufschema oder eine Richtlinie, wie man für einen realen Feldstandort ein Strömungs- und Transportmodell aufbaut, dieses kalibriert, testet und anwendet. Dabei wurden Methodik und Vorteile der geochemischen Programme (PHREEQC und MIN3P) mit den Vorteilen von MODFLOW-basierten Programmen vereint. Dies hatte eine Beschränkung der Anzahl reagierender Spezies zur Folge. Die Entwicklung konzeptioneller Modelle wurde für SAFIRA-relevante Fragestellungen auf der Basis vollständiger Reaktionssysteme, wie es in der Geochemie üblich ist, durchgeführt. Damit war es möglich, mit dem MODFLOW-basierten Programm RT3D auch die zeitliche Entwicklung des geochemischen Milieus in heterogenen 3D-Strukturen zu simulieren. Dazu sind geochemische Komplex-Programme nicht in der Lage. Aufbauend auf der Methodik der Geochemie – kanonische Transformation der spezies-basierten auf eine komponenten-basierte Beschreibung von Reaktionssystemen im partiellen Gleichgewicht – konnte RT3D so weiterentwickelt werden, dass mit Hilfe eigener FORTRAN-Programme standortspezifische Reaktionen behandelt werden können. Die Anzahl der Komponenten sollte in der Größenordnung von 10 liegen. Eine größere Anzahl führt zu Konvergenzproblemen und sehr langen Rechenzeiten.

Die reaktive Transportmodellierung der standortspezifischen Reaktionen kann aufgrund des numerischen Aufwandes nur auf der lokalen Skala beschrieben werden. Beim Übergang von der regionalen zur lokalen Skala waren folgende Schwierigkeiten zu bewältigen:

- feinere Diskretisierung des lokalen Strömungsmodells
- Erhaltung des Strömungsfeldes
- Belegung der Modellränder mit Randbedingungen 2. Art
- Berücksichtigung von lokalen Heterogenitäten und
- Berücksichtigung von experimenteller Information.

Für diese Arbeit wurde erstmals ein vollständiges Reaktionsgleichungssystem (VRS) für den aeroben Abbau sowie die induzierten Folgereaktionen (Gl. 3.5-3.10) entwickelt. Die Testung der numerischen RT3D-Lösung mit Hilfe des etablierten geochemischen Komplex-Programms MIN3P stellte die kritische Stelle der gesamten Arbeit dar. Es zeigte sich, dass der Standard-Lösungsalgorithmus von RT3D bei der Berechnung von vollständigen geochemischen Reaktionssystemen einen numerischen Fehler im Transportschritt begeht, wenn sich die Spezieskonzentrationen um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Durch die Entwicklung eines neuen Lösungsalgorithmus, der auf der kanonischen Transformation (LICHTNER, 1996) von Spezies – zu totalen Konzentrationen beruht, konnte dieses Problem gelöst werden. Erst nach der vollständigen Übereinstimmung der Ergebnisse zwischen MIN3P und RT3D, insbesondere des sensitivsten geochemischen Parameters, dem pH-Wert, konnte von einer seriösen reaktiven Transportmodellierung im kalibrierten, lokalen 1-Schicht-Modell (quartärer Grundwasserleiter) ausgegangen werden.

Die Ergebnisse des konservativen Transportes zeigten deutlich, dass die an 47 experimentellen k_f -Werten konditionierten stochastischen k_f -Felder (Kriging-, Gauss-Feld) in der Lage sind kleinskalige Heterogenitäten in der hydraulischen Leitfähigkeit zu berücksichtigen. Dies ist ein entscheidender Vorteil an geologischer Information gegenüber dem deterministischen PEST-Feld, welches lediglich auf 3 kalibrierten k_f -Werten basiert. Da das Kriging-Feld jedoch eher ein mittleres Transportverhalten beschreibt und kleinskalige Heterogenitäten „wegmittelt“, wurde die Berechnung des reaktiven Stofftransports mit dem Gauss-Feld durchgeführt.

Die Hauptaufgabe der Arbeit bestand darin, den reaktiven Transport für heterogene Strömungsfelder, relevante Zeitskalen (3650 Tage) und für anwendungsrelevante Beispiele zu beschreiben. Folgende Beispiele wurden betrachtet:

- A) Prognose-Modellierung einer in-situ Sanierung (Bioremediation, Enhanced Natural Attenuation): Large-Scale-Sauerstoffwand zur Stimulierung des aeroben mikrobiellen Abbaus von Monochlorbenzen,
- B) Natural Attenuation-Beispiel I: intrinsischer mikrobieller Abbau von Monochlorbenzen,
- C) Natural Attenuation-Beispiel II: Rückhalteprozesse von Monochlorbenzen am Braunkohleflöz.

Dabei wurde der Transport der Reaktanden und Reaktionsprodukte beschrieben und die zeitliche Entwicklung des pH-Wertes berechnet. Dies ist neu und konnte bisher mit MODFLOW-basierten reaktiven Transportmodellen nicht durchgeführt werden.

Intensiv beschäftigte sich die Arbeit mit der immer wieder kontrovers diskutierten Frage, ob die Kohle gegenwärtig als Schadstoffsенke oder Schadstoffquelle agiert. Die zusätzliche Implementierung einer Sorptions-/Desorptionskinetik in das vollständige Reaktionsgleichungssystem ermöglichte es, erstmalig die Wirkung der Kohle auf der Grundlage aller verfügbaren Daten im Rahmen eines Modells quantitativ zu diskutieren. Dabei wurden Bereiche des lokalen 1-Schicht-Modells, in dem die Kohle als Schadstoffquelle (Umgebung SafBit 28/98, SafBit 29/98 und SafBit 35/98) und als Schadstoffsенke (SafBit 33/98) wirkt, identifiziert. Insbesondere in dem bisher unbelasteten nordöstlichen Bereich des lokalen 1-Schicht-Modells besteht um die Bohrung SafBit 33/98 die Gefahr der Kontamination, da sich die Schadstofffahne unter den angenommenen Randbedingungen (Stand 2000) in diese Richtung bewegt.

Ein Modell stellt immer ein Kompromiss zwischen realen Feldbedingungen und dem entsprechend der Fragestellung vertretbaren Modellierungsaufwand dar. Die Optimierung dieses Kompromisses führt zum Ausblick dieser Arbeit. Die Übertragung der Erfahrungen und Kenntnisse in Form einer Modifikation der bereits programmierten Reaktionsmodule auf andere sanierungsrelevante Fragestellungen (z.B. andere Schadstoffe) stellt dabei ein weites Aufgaben- und Anwendungsspektrum dar.

8. Literaturverzeichnis

- BAEDECKER, M.J.; COZZARELLI, I.M.; EGANHOUSE, R.P.; SIEGEL, D.I.; BENETT, P.C. (1993): Crude Oil in a shallow sand and gravel aquifer- III. Biogeochemical reactions and mass balance modelling in anoxic groundwater, *Appl. Geochem.* 8:569-586
- BAERENBLATT, G.E.; ZHELTOV, I.P. & KOCHINA, I.N. (1960): Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks. *J. Appl. Math. Mech.*, 24:1286–1303
- BAIN, J.G., MAYER, K.U.; BLOWES, D.W., FRIND, E.O.; MOLSON J.W.H.; KAHNT, R.; JENK U. (2001): Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine, *Journal of Contaminant Hydrology* 52, 109-135
- BAKKER, L.M., TONNAER, H.; MICHELBERGER, H.S., PIJLS, C.G., FILIPPONI, P. (2000): Full scale operation of aerobic biobarriers.- In: *Proc. CONSOIL-Conference*, Leipzig, Sept. 2000: 932–938.
- BAVEYE, P.; VALOCCI, A. (1989): An evaluation of mathematical models of the transport of biologically reacting solutes in saturated soils and aquifers. *Water Res. Res.*, 25(6):1413–1421
- BEAR, J. (1972): *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier, New York
- BECKMANN, A.; LAZIK, D.; GEISTLINGER, H. (2004): Direct Gas Injection Experiments and Mass Transfer Kinetics between Multi Component Phases; submitted to *Environ. Sci. Technol.*
- BERCOVIER, M.; PIRONNEAU, O.; SASTRI, V. (1983) : Finite elements and characteristics for some parabolic-hyperbolic problems. *Appl. Math. Modelling* 7(2), S. 89-96
- BORKERT, M (1998): Stationäre mesoskalige hydraulische Modellierung des Standortes SAFIRA, Geologische Forschung und Erkundung (GFE) Consult GmbH, Halle/Saale, unveröffentlicht
- BÖHME, O.; FALKE P. (1999): „SAFIRA - Bitterfeld“, Bericht zum Kenntnisstand im Rahmen des Geo-Standortmanagements, Geologische Forschung und Erkundung (GFE) Consult GmbH, Halle/Saale, unveröffentlicht
- BORKERT, M (2002): Mathematisches Grundwasserströmungsmodell, Einbeziehung von Neuaufschlüssen, Verifizierung sowie Simulation des Hochwassers August 2002, Geologische Forschung und Erkundung (GFE) Consult GmbH, Halle/Saale, unveröffentlicht
- BORDEN, R.C.; GOMEZ, C.A.; BECKER, M.T. (1995): Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. *Ground Water* 33, no.2: 180-189.
- BORDEN, R.C.; DANIEL R.A.; LEBRUN IV L.E.; DAVIS, C.W. (1997): Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer, *Water Resources Research*, 33/5, 1105-1115
- BOUWER, H.; RICE, R.C. (1976): A slug test for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells, *Water Resources Research*, Vol. 12, No. 3, S. 423-428
- BOUWER, H. (1989): The Bouwer and Rice Slug Test – An Update, *Ground Water*, Vol. 27, No. 3, S. 304-309
- BRADY, P.V.; BRADY, M.V.; BURNS, D. J. (1998): *Natural Attenuation, CERCLA, RBCA's, and the Future of Environmental Remediation*, Lewis Publishers
- BRENAN, K.E.; CAMPBELL, S.L.; PETZOLD, L.R. (1989): Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations. Elsevier Science Publishing Co., New York

- BROWN, P.N.; HINDMARSH, A.C.; PETZOLD, L.R. (1994): Using Krylov methods in the solution of large-scale differential-algebraic systems. *SIAM J.Sci.Comput.*, 15(6):1467–1488
- BUSCH, K.F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): *Geohydraulik, Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 3*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart
- CELIA, M.A.; LI, G.; FERRAND, L.A.; EWING, R.E. (1994): A C 1 ELLAM method for simulating reactive and non-reactive transport. *Technischer bericht*, Princeton University
- CELIA, M.A.; RUSSELL, T.F.; HERRERA, I.; EWING, R.E. (1990): An Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for the advection-diffusion equation. *Adv. Water Res.*, 13(4):187–206
- CHAPELLE, F. H. (2001): *Groundwater Microbiology and Geochemistry*, 2. Aufl.; John Wiley & Sons, New York
- CHRYSIKOPOULOS, C.V.; KITANIDIS, P.K.; ROBERTS, P.V.(1992): Macrodispersion of sorbing solutes in heterogeneous porous formations with spatially periodic retardation factor and velocity field. *Water Res. Res.*, 28(6):1517–1529
- CIRPKA, O. (1997): *Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponenten im Grundwasser*, Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart
- CLEMENT, T.P., HOOKER, B.S.; SKEEN, R.S.(1996): Macroscopic models for predicting changes in saturated porous media properties caused by microbial growth. *Ground Water*, 34(5):934–942
- CLEMENT, T.P. (1997): *RT3D- A Modular Computer Code for Simulating Reactive Multispecies Transport in 3-Dimensional Groundwater Systems*, Prepared for the U.S. Department of Energy
- CLEMENT, T. P.; SUN, Y.; HOOKER, B. S.; PETERSEN, J. N (1998). *Modeling Multispecies Reactive Transport In Groundwater*. *Groundwater Monit. Remed.* 18(2), 79–92
- CLEMENT, T.P. (2001): Generalized solution to multispecies transport equations coupled with a first order reaction network, *Water Resourced Research*, 37/1, 157-163
- CORAPCIOGLU, M.Y.; KIM, S. (1995): Modeling facilitated contaminant transport by mobile bacteria. *Water Res. Res.*, 31(11):2639–2647
- COX, D.L.; LINDQUIST, S.J.; BARGAS, C.L.; HAVHOLM, K.G.; SRIVASTAVA, R.M. (1994): Integrated modeling for optimum management of a giant gas condensate reservoir, Jurassic Eolian Nugget Sandstone, Anschutz Ranch East Field, Utah Overthrust (U.S.A.). In J.M. Yarus & R.L. Chambers (Hrsg.), *Stochastic Modeling and Geostatistics*, AAPG Comput. Appl. Geol. 3, S. 287–321
- CUNNINGHAM, A.B.; CHARACKLIS, W.G.; ABEDEN, F.A.; CRAWFORD, D. (1991): Influence of biofilm accumulation on porous media hydrodynamics. *Environ.Sci.Technol.*, 25:1305–1311
- DAGAN, G. (1988): Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers. *Water Res. Res.*, 24(9):1491–1500
- DAGAN, G. (1989): *Flow and transport in porous formations*. Springer Verlag, New York
- DAGAN, G. (1990): Transport in heterogeneous porous formations: Spatial moments, ergodicity, and effective dispersion.. *Water Res. Res.*, 26:1281–1290
- DAGAN, G.; NEUMAN, S.P. (1997): *Subsurface Flow and Transport: A Stochastic Approach*. International Hydrology Series, Cambridge University Press, 241 p.

- DAVIS, G.B.; BARBER, C.; POWER, T.R.; THIERRIN, J., PATERSON, B.M.; RAYNER, J.L.; WU, Q. (1999): The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater, *J. Contamin. Hydrol.* 36:265-290
- DERMIETZEL, J.; CHRISTOPH G. (1997): Untersuchungen zur Wechselwirkung Braunkohle/Grundwasser, UfZ-Bericht 27/97, Eigenverlag, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
- DERMIETZEL, J.; CHRISTOPH G. (2001): The impact of a lignite seam on contaminated groundwater in the aquifer system of the Bitterfeld Region, *Water, Air and Soil Pollution* 125, 157-170
- DERMIETZEL, J., VIETH A. (2002): Chloroaromatics in groundwater chances of bioremediation, *Environmental Geology* 41, 683-689
- DERMIETZEL, J. (2003): Zur Kinetik der Schadstoffdesorption aus kontaminierter Braunkohle in das Grundwasser, *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 2/2003, 75-80
- DEUTSCH, C.V.; JOURNEL A.G. (1992): GSLIB: Geostatistical software library and user's guide. Oxford University Press, New York
- DOHERTY, J. (2003): Groundwater model calibration using Pilot Points and Regularisation. *Ground Water*. Vol 41 (2): 170-177
- DREVER, J.L. (1997): The Geochemistry of natural water. Surface and Groundwater environments, 3rd edition. Prentice Hall, New Jersey
- DYKAAR, B.D.; KITANIDIS, P.K. (1997): Macrotransport of a biologically reacting solute through porous media. *Water Res. Res.*, 32(4):307-320
- EISWIRTH, M., HÖZL, H. (1998): Attenuation and biodegradation processes in leachate plumes in three different hydrogeologic settings in Germany, Brahana et al. (Hrsg): *Gambling with groundwater – physical, chemical and biological aspects of aquifer-stratum relations*: 249-255, Proceedings of IAH XXVII Congress, Las Vegas, Nevada/USA, Sept.27-Oct.2 1998
- FABRIOL, R.; SAUTY, J.-P.; OUZOUNIAN, G. (1993): Coupling geochemistry with a particle tracking transport model. *J. Contam. Hydrol.*, 13:117-129
- FETTER, C.W. (1999): *Contaminant Hydrogeology*, Second Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458
- FEEHLEY, C.E., ZHENG, C., MOLZ, F.J. (2000): A dual-domain mass transfer approach for modelling solute transport in heterogeneous aquifers: Application to the Macrodispersion Experiment (MADE) site, *Water Resources Research*, 36/9, 2501-25015
- FITZER, E.; FRITZ, W.; EMIG G. (1995): *Technische Chemie, Einführung in die Reaktionstechnik*, 4. Aufl., Springer-Verlag Berlin
- FRANKE, H.-J. (1995): Stochastische Modellierung eines flächenhaften Stoffeintrages und Transports im Grundwasser am Beispiel der Pflanzenschutzproblematik. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 84. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. (1979): *Groundwater*. Prentice Hall, Englewood Cliffs
- FRESEN, I. (2001): Experimentelle Untersuchungen, deterministische Modellierung und Monte-Carlo-Simulation zur Emulsionspolymerisation von Styrol und n-BMA, Dissertation, Universität Paderborn

- FRIND, E.O.; MATANGA, G.B. (1985): The dual formulation of flow for contaminant transport models, 1, review of theory and accuracy aspects. *Water Res. Res.*, 21(2):159–169
- FRIND, E.O.; MOLSON, J. W.; SSCHIRMER M. (1999): Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The Borden emplaced source, *Water Resourced Research* 35/3, 683-694
- FRY, V.A.; SELKER, J.S.; GORELICK, S.M. (1997): Experimental investigations for trapping oxygen gas in saturated porous media for in situ bioremediation.- *Wat. Resour. Res.* 33: 2687–2696
- GELHAR, L. (1976). Effects of hydraulic conductivity variations on groundwater flows. In *Proc. of 2nd Int. Symp. on Stochastic Hydraulics*, Lund, Sweden, Int. Ass. of Hydraulic Research.
- GEISTLINGER, H.; LAZIK, D. (2000): Pore-scale modeling of diffusion-limited contaminant release, unveröffentlicht
- GEISTLINGER, H.; LAZIK, D.; BECKMANN, A.; EISERMANN, D., KRAUSS, G.; MAYER, U. (2002) Experimental and Theoretical Investigations of Oxygen Release by a Trapped Gas Phase, *ModelCARE'2002*, 17-20 June, Prag, Acta Universitatis Carolinae, Geologica, 458 - 461.
- GEISTLINGER, H.; LAZIK, D; EISERMANN, D. & WEIß, H. (2002): Process Modelling of Oxygen Supply for Aerobic Biodegradation in the Presence of an Oxygen Bubble Wall.- In: GEISTLINGER, H.; EISERMANN, D.; SCHIRMER, M.; MAYER, U.; CLEMENT, T.P (2003): Development of new Modeling Tools for Designing and Optimizing Reactive Gas Walls
- GEISTLINGER, H.; BECKMANN, A.; LAZIK, D. (2004): Mass Transfer Kinetics between Multi Component trapped Gas Phase and a mobile Water Phase: Experiment and Theory; submitted to *Water Resour. Res.*
- GLÄBER, W.; DIETHARD, E.; WOHNLICH, S.(1995): *Handbuch für die Umweltsanierung: Hydro- und ingenieurgeologische Methoden bei der Boden- und Grundwassersanierung im Altlastenbereich*, Ernst & Sohn, Verlag für Architektur und techn. Wissenschaften, Berlin
- GOOVAERTS, P. (1997). *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. Oxford Univ. Press, New-York, 483 p.
- GRATHWOHL, P (1998): *Diffusion in Natural Porous Media*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London
- GRATHWOHL, P (2000): *Gefahrgutbeurteilung "Grundwasser" bei kontaminierten Böden/ Materialien/ Altlasten: Methoden zur Sickerwasserprognose*, Boden- und Altlastensymposium, Berlin-Schöneberg
- GRATHWOHL, P; KRAFT, S; LAMPROU, A (2004): Beeinflussung von in-situ Reaktoren durch grundwasser-spezifische Parameter am Beispiel der in-situ Aktivkohlefiltration, In: Weiß, H.; Teutsch, G.; Daus, B.(Hrsg.): *Zusammenfassender Abschlußbericht – Projektverbund SAFIRA*, UFZ-Bericht 13/2004, S. 19-40
- GRIGORIEFF, R.D.(1972): *Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen.*, Band 1. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart
- GROßMANN, J.; LÜHR, H.P. (1994): *Sanierungsrahmenkonzept für Großprojekt Bitterfeld-Wolfen*, unveröffentlicht

- GROßMANN, K. (2003): Stochastische Modellierung zur Beschreibung von heterogenen Aquiferen an einem „Monitored Natural Attenuation“ Standort, Diplomarbeit, Fachbereich Wasserwirtschaft, Technische Universität Dresden, unveröffentlicht
- GÖDEKE, S.; WEIß, H.; GEISTLINGER, H.; FISCHER, A.; RICHNOW, H.H.; SCHIRMER, M.: Strömungs- und Tracer-Transportmodellierung am Natural Attenuation-Standort Zeitz, Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 1/2004, 3-11
- GOMEZ-HERANDEZ, J. J.; JOURNAL, A. G.(1992): Joint Simulation of MultiGaussian random Variables. In: Soars, A. (Hrsg.): Geostatistics Tróia 1992, Volume 1, Kluwer Academic Publisher
- HAGGERTY, R.; GORELICK S.M. (1994): Design of multiple contaminant remediation: Sensitivity to rate-limited mass transfer, Water Resources Research, 30/2, 435-446
- HAMILTON, D. A.; WIGGERT, D.C.; WRIGHT, S. (1985): Field comparison of three mass transport models. Journal of the Hydraulic Division, Proceedings of the ASCE, 111(1), S. 1-11
- HARTMANN, L.(1983): Biologische Abwasserreinigung. Springer-Verlag, Berlin
- HARBAUGH, A. W.; McDONALD, M.G. (1996): User's Documentation for MODFLOW-96, anupdate to the U.S. Geological Survey Modular Finite-Difference Ground-Water Flow Model, Office of Ground Water U.S. Geological Survey U.S. Geological Survey, 411 National Center Box 25286 Reston, VA 20192
- HARBAUGH, A. W.; BANTA, E.R.; HILL, M.C.; McDONALD, M.G. (2000): MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Flow Model -User Guide to Modularization Concepts and the Ground-Water Flow Process, USGS, Reston, VA
- HELMIG, R. (1997): Multiphase flow and transport processes in the subsurface. Environmental Engineering. Springer, Heidelberg
- HERR, M. (1987): Grundlagen der hydraulischen Sanierung verunreinigter Porengrundwasserleiter. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 63. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart
- HINDMARSH, A.C. (1974): GEAR: Ordinary differential equation system solver, revision 3. Technischer Bericht UCID-30001, Lawrence Livermore National Laboratory, California, U.S.A.
- HÖLTING, B. (1995) : Hydrogeologie, Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, 5. Auflage, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart
- HOLZBECHER, E. (1996): Modellierung dynamischer Prozesse in der Hydrogeologie, Grundwasser und ungesättigter Zone, Springer-Verlag, Berlin
- HORNIG, E.-D. (1996): Experimentelle Bestimmung von Längs- und Querdispersivitäten. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart
- HUESEMANN, M.H.; MOORE, K.O. (1994): The effects of soil type, crude oil type and loading, oxygen, and commercial bacteria on crude oil bioremediation kinetics as measured by soil respirometry. In: HINCHEE, R.E. (ed.): Hydrocarbon bioremediation. Bioremediation 2 (2): 58-71.
- INDELMAN, P.; DAGAN, G. (1993): Upscaling of permability of anisotropic heterogeneous formations : 1. The general framework. Water Res. Res., 29(4):917-923

- INDELMAN, P.; DAGAN, G. (1993): Upscaling of permeability of anisotropic heterogeneous formations : 2. General structure and small perturbation analysis. *Water Res. Res.*, 29(4):925–933
- KARICKHOFF, S.W.; BROWN, D.S., SCOTT, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, 13, 241-248
- KARICKHOFF, S.W. (1980): Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in natural sediments, Baker, R.A. (Hrsg.), *Contaminants and sediments*, Vol.II, S. 193-205
- KELSON, V.A. (1998): Practical Advances in Groundwater Modeling with Analytic Elements, Ph.D. dissertation, Indiana University, Bloomington (H. Haitjema, advisor).
- KINZELBACH, W.; SCHÄFER W.; HERZER, J. (1991). Numerical modeling of natural and enhanced denitrification processes in aquifers. *Water Res. Res.*, 27(6):1123–1135
- KINZELBACH, W. (1992): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser, R. Oldenbourg Verlag, München Wien
- KINZELBACH, W.; RAUSCH, R. (1995): Grundwassermodellierung eine Einführung mit Übungen, Gebrüder Bornträger, Berlin Stuttgart, S.274
- KINZELBACH, W.; ATTINGER, S.; CIRPKA, O.; FRANSSSEN, H.-J. H.; STAUFFER, F. (2003): 20th International Courses: Stochastic Tools for Groundwater Modelling, Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft, ETH Zürich, E-Mail: stauffer@ihw.baug.ethz.ch
- KLEINEDAM, S.; HEINZ, J.; AIGNER, T. (1998): Sedimentologische und hydrogeologische Aquifer-Charakterisierung. LAG-Forschungsbericht 98-01/0460
- KOBUS, H.; SCHÄFER, G.; SPITZ, K.-H.; HERR, M. (1992): Schadstoffe im Grundwasser. Band 1 : Wärme und Schadstofftransport im Grundwasser., Kapitel 2: Dispersive Transportprozesse und ihre Modellierung., S. 17–79. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Weinheim
- KOLTERMANN, C.E.; GORELICK, S.M. (1992). Paleoclimate signature in terrestrial flood deposits. *Science*, 256:1775–1782
- KOLTERMANN, C.E.; GORELICK, S.M. (1992): Heterogeneity in sedimentary deposits: A review of structureimitating, process-imitating, and descriptive approaches. *Water Res. Res.*, 32(9):2617–2658
- KONIKOW, L. F.; BREDEHOEFT, J. D. (1978): Computer model of twodimensional solute transport and dispersion in groundwater. *Techniques of Water Resources Investigations of the U.S. Geological Survey* 7, Washington, D.C.
- KRAUSS, G.; GEISTLINGER, H; LAZIK, D.; EISERMANN, D.; BECKMANN, A. (2005): Direkte Sauerstoff-Gasinjektion in natürliche Aquiferausschnitte und künstliche poröse Medien: Gas-Wasser-Dynamik und heterogene Reaktionen zwischen den fluiden Mischphasen.- Schlussbericht zum SAFIRA-Teilprojekt C1.1, BMBF Förder-Kennzeichen 02WT9947/8, 112 S.
- KRESSIC, N (1997): *Quantitative Solutions in Hydrogeology and Groundwater Modeling*, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, New York, 461 p.
- LANGMUIR, D. (1997): *Aqueous environmental geochemistry*, Prentice Hall, New Jersey
- LAZIK, D.; GEISTLINGER, H.; BECKMANN, A.; KRAUSS, G; SCHIRMER M. (2002): Untersuchungen zum Strömungsverhalten und zur Lösungskinetik von Gasen im Mehrphasensystem „Aquifer“, *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 2/2003, 146-155

- LEGE, T.; KOLDITZ, O.; ZIELKE W. (1995): Strömungs- und Transportmodellierung, Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Band 2, Springer-Verlag Berlin
- LEEDER-KAMANDA, G. (2001): Auszüge einer Vorabversion der Dissertation, TU Freiberg
- LENDA A. & ZUBER A. (1970): Tracer dispersion in groundwater experiments. In: Isotope Hydrology 1970. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- LENSING, H.H. (1995) Numerische Modellierung mikrobieller Abbauprozesse im Grundwasser. Dissertation, Universität Karlsruhe - Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Institut für Hydrologie und Wasserwirtschaft, Karlsruhe
- LICHTNER, P. C. (1996): Continuum Formulation of Multicomponent-Multiphase Reactive Transport, Ch. 1 in: Reactive Transport in Porous Media, Eds.: Lichtner, P. C.; Steefel, C. I., and Oelkers, E. H., Reviews in Mineralogy, Vol. 34, Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- LICHTNER, P. C.; STEFFEL, C. I.; OELKERS, E.H. (1996): Reactive Transport in Porous Media., Reviews in Mineralogy, Vol. 34, Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- LIN, H. J.; RICHARDS, D. R.; TALBOT, C. A.; YEH, G. T.; CHENG, J. R.; CHENG, H. P., and JOHNSON, P.C.; DAS, A.; BRUCE, C. (1999): Effect of flow rate changes and pulsing on the treatment of source zones by in situ air sparging, Environmental Science & Technology 33 (10): 1726–1731.
- JONES, N. L. (1997). "FEMWATER: A three-dimensional finite element computer model for simulating density-dependent flow and transport in variably saturated media," Technical Report CHL-97-12, U.S. Army Engineer Research and Development Center (ERDC), Vicksburg, MS.
- LINDNER, H. (1955): Lehrbuch der Physik für Ingenieur- und Fachschulen, 3Aufl., VEB Fachbuchverlag Leipzig
- LINDSTROM F.T. (1992): A Mathematical Model for the One-Dimensional Transport and Fate of Oxygen and Substrate in a Water-Saturated Sorbing Homogeneous Porous Medium, Water Resour. Res. 28, 2499–2511.
- LINDQUIST, R.; CHO, J.S.; ENFIELD, C.G.(1994): A kinetic model for cell density dependent bacterial transport in porous media. Water Res. Res., 30(12):3291–3299
- LUCKNER, L.; SCHESTAKOW, W.M. (1991): Migration Processes in the Soil and Groundwater Zone, Lewis Pubs., Chelsea, MI, 485 p.
- LUCKNER, L. (2001): Wirkung von Gasen auf den reaktiven Stofftransport im Mehrphasensystem Untergrund.- Grundwasser 6 (4): 155–162.
- LUCKNER, L.; WEBER, L.; GIESE, R. (2001): Untersuchung des vertikalen und horizontalen Gastransport im Grundwasserleiter im Bench- Scale, UFZ-Report 08/99
- MADSON, E.L. (1991): Determining in situ biodegradation. Env. Sci. Tech., 25(10):1663–1673
- MAIER, U.; EBERHARDT, Ch.; EBERHARDT, P.; GRATHWOHL, P. (2001): Ausbreitungsverhalten von PAK in der gesättigten Bodenzone: Ausbildung stationärer Schadstofffahnen im Grundwasser, Workshop: Sanierung und Entwicklung teerkontaminierter Standorte, 20/21.3.2001, Dresden

- MARTUS, P.; PÜTTMANN, W. (2000): Anforderungen bei der Anwendung von „Natural Attenuation“ zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. *altlasten spektrum* 2/2000 S. 87-106
- MAYER, K.U.(1999): MIN3P V1.1, User Guide, Department of Earth Science, University Waterloo, Ontario
- MAYER, K.U., BLOWES, D.W., FRIND E.O. (2001): Reactive transport modelling of an in situ reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in groundwater, *Water Resourced Research* 37, 3091-3103
- MCCARTY, P. (1996): Biotic and abiotic transformations of chlorinated solvents in groundwater. – Proceedings of the symposium on Natural attenuation of chlorinated organics in Groundwater, Dallas, TX, Sept. 11-13; EPA/540/R-96/509:5-9
- MEHL, S.; HILL, M.C. (2001): A comparison of solute-transport solution techniques and their effect on sensitivity analysis and inverse modeling results, *Ground Water* 39 (2): 300–307.
- MEHLDORN, H. (1982): Temperaturveränderungen im Grundwasser durch Brauchwassereinleitungen, *Mittlung des Instituts für Wasserbau, Universität Stuttgart*
- MERKEL, B.; LEEDER, G (1999): Untersuchungen zum BTX-Verhalten in der ungesättigten Bodenzone. In: *Natural Attenuation - Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27.-28. Oktober 1999, DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a. M.: 235.*
- MERKEL, B.J.; PLANER-FRIEDRICH, B. (2002): *Grundwasserchemie, Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme*, Springer-Verlag Berlin
- MILLER, C.T.; PEDIT, J.A. (1992): Use of a reactive surface-diffusion model to describe apparent sorption-desorption hysteresis and abiotic degradation of lindane in a subsurface material. *Environ. Sci. Technol.* 26:1417–1427.
- MOLZ, F.J.; WIDDOWSON, M.A.; BENEFIELD, L.D. (1986): Simulation of microbial growth dynamics coupled to nutrient and oxygen transport in porous media. *Water Res. Res.*, 22(8):1207–1216
- MOREL, F.M.M.; HERING, J.G. (1993): *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, INC
- MORSHED, J.; KALUARACHCHI J.J. (1995): Critical assesment of the operator splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: Double Monod kinetics and coupled transport, *Advances in Water Resources* 18(2): 101-111
- MORTON, K.W. (1996). *Numerical solution of convection-diffusion problems. Applied Mathematics and Mathematical Computation*, Band 12. Chapman & Hall, London
- MORTIMER, C.E. (1996): *Chemie, Das Basiswissen der Chemie*, 6.Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart
- NEUENDORF, O. (1999): *Numerische 3D-Simulation des Stofftransportes in einem heterogenen Aquifer*, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4: Erdöl und Organische Chemie: Forschungszentrum Jülich
- NEUMAN, S. P.; SOREK, S. (1982): Eulerian-Lagrange methods for advection- dispersion. In: *Finite Elements Water Resources*, Proceedings of the 4th International Conference , Springer-Verlag Berlin, S. 14/41-14/68

- PARKHUST, D.L.; THORNSTENSON, D.C.; PLUMMER, L.N. (1980): PHREEQE - A computer program for geochemical calculations. Water Res. Inv. 80-96, US Geological Survey
- PARKHUST, 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. Water Resources Investigations. Report 99-4959 U.S. Geological Survey
- PETER, H.; GROßMANN, J.; SCHULZ-TERFLOTH, G. (1995): Ramensanierungskonzept des Großprojektes „Bitterfeld-Wolfen“. In: Lühr, H.P. (Hrsg.): Grundwassersanierung 1995, IWS Schriftenreihe, 23:123-138, Erich-Schmidt Verlag, Berlin
- PETZOLD, L.R.(1982): A description of DASSL: A differential/algebraic system solver. Technischer Bericht SAND 82-8637, SANDIA Nat. Lab.
- PICKENS, J.F.; GRISAK, G.E. (1981): Modeling of scale-dependent dispersion in hydrogeologic systems. Water Res. Res., 17:1701-1711
- PINDER, G.F.; GRAY W.G. (1977): Finite element simulation in surface and subsurface hydrology, Academic Press, New York
- POLLOCK, D. W. (1994): User's guide for modpath/modpath-plot, version 3: A particle tracking post-processing package for modflow, the u.s. geological survey finite-difference ground-water flow model, Of 94-464, U.S. Geol. Survey, Washington, D.C.
- PRESS, W.H.; TEUKOLSKI, S.A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B.P. (1996): Numerical Recipes in Fortran 77, The Art of Scientific Computing, Second Edition, Volume 1, Press Syndicate of the Cambridge University
- PROMMER, H. (1999): Modelling Reactive Multicomponent Transport in Contaminated Aquifers, Dissertation, Department of Environmental Engineering, University of Western Australia
- PTAK, T. (1993): Stofftransport in heterogenen Porenquiferen: Felduntersuchungen und stochastische Modellierung. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 80. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart
- RASHID, M.; KALUARACHCHI J.J. (1999): A simplified numerical algorithm for oxygen- and nitrate based biodegradation of hydrocarbons using Monod expressions, Journal of Contaminant Hydrology 40, 53-77
- RAUSCH, R.; SCHÄFER, W.; WAGNER, C. (2002): Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser, Gebrüder Borntraeger, Stuttgart.
- REDDY, H.L.; FORD, R.M. (1996): Analysis of biodegradation and bacterial transport: Comparison of models with kinetic and equilibrium bacterial sorption. J. Contam. Hydrol., 22:271-287
- REDDELL, D.L.; SUNADA, D.K. (1970): Numerical simulation of dispersion in groundwater aquifers: Colorado State University, Ft. Collins, CO, Hydrology Paper 41, 79 p.
- REICHERT, P. (1994): Concepts underlying a computer program for the identification and simulation of aquatic systems. In Schriftenreihe der EAWAG Nr. 7. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology, Dübendorf, Switzerland
- REINKE, W. (2001): Aerobic and Anaerobic Biodegradation Potentials of Microorganisms, Springer Verlag, Berlin
- RIEDEL, E. (1990): Allgemeine und Anorganische Chemie, 5. Aufl., Walter de Gruyther, Berlin

- RUBIN, J. (1983): Transport of reaction solutes in porous media: Relationship between mathematical nature of problem formation and chemical nature of reactions, *Water Resources Research* 19, no. 5: 1231-1252
- RUBIN, Y. (2003): Applied stochastic hydrogeology, Department of Civil & Environmental Engineering, University of California, Berkeley, Oxford University Press
- RÜCKERT, M.; WEIß, H. (2004): Abbauprodukte der in-situ Sanierungsverfahren, In: Weiß, H.; Teutsch, G.; Daus, B. (Hrsg.): Zusammenfassender Abschlußbericht – Projektverbund SAFIRA, UFZ-Bericht 13/2004, S. 170-198
- RUSKE, R.; FALKE, P.; BÖHME, O. (1997): Standortspezifische Machbarkeitsstudie SAFIRA Bitterfeld.- GFE GmbH Halle, Juni 1997
- RUSKE, R.; FALKE, P.; BÖHME, O. (1998a): Erstellung und Bewertung von 2 Bohrungen mit Ausbau zu Grundwassermeßstellen (SafBit 17/97 u. SafBit 18/97), SAFIRA (2), Bitterfeld.- GFE GmbH Halle, März 1998
- RUSKE, R.; FALKE, P.; BÖHME, O. (1998b): Erstellung und Bewertung von Bohrungen mit Ausbau zu Grundwassermeßstellen im Anstrom des Mikrostandortes (SafBit 19/97 – 21/97 und SafBit 22/98) SAFIRA (3) Bitterfeld, GFE GmbH Halle, März 1998
- RUSKE, R.; BÖHME, O.; FALKE, P. (1999): Ergebnisse der erweiterten geologisch-hydrogeologischen Standorterkundung. In: Weiß, H.; Daus, B.; Teutsch, G. (Hrsg.): SAFIRA (2. Statusbericht). UFZ-Bericht 17/1999, Leipzig, S.15-22
- SAALTINK, M. W.; CARRERA, J.; AYORA, C. (2001): On the behavior of approaches to simulate reactive transport, *J. Contam. Hydrol.*, 48(3–4), 213–235.
- SCHÄFER, G. (1991): Einfluß von Schichtenstrukturen und lokalen Einlagerungen auf die Längsdispersion in Porengrundwasserleitern. *Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart*, Band 75. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart
- SCHÄFER, W., 2002. Multi-Spezies Models for Assesment of Natural Attenuation, *Proc. European Conf. on Natural Attenuation* Oct. 15 – 17, 2002, Heidelberg, Germany, p. 97-100
- SCHEIBE, T.D.; FREYBERG, D.L. (1995): The use of sedimentological information for geometric simulation of natural porous media structure. *Water Res. Res.*, 31(12):3259–3270
- SCHEIDEGGER, A.E. (1961): General theory of dispersion in porous media. *J. Geophys. Res.*, 66(10):3273–3278
- SCHIRMER, M.; MOLSON, J.W.; FRIND, O.E.; BARKER, J.F. (2000): Biodegradation modelling of a dissolved gasoline plume applying independent laboratory and field parameters, *Journal of Contaminant Hydrology*, 339-374
- SCHLEGEL, H.G. (1985): *Allgemeine Mikrobiologie*. G. Thieme Verlag, Stuttgart, 6 edition,
- SCHRÖTER, J. (1983): Der Einfluß von Textur- und Struktureigenschaften poröser Medien auf die Dispersivität., *Diss. Univ. Kiel*, 152 S., Kiel.
- SCHULZ-TERFLOTH, G.; WALKOW, F. (1996): Maßnahmen zur Sanierung des Grundwassers unter Berücksichtigung der wasserwirtschaftlichen und bergbaulichen Situation im Großprojekt „Bitterfeld/Wolfen“. In: Lühr, H.P. (Hrsg.): *Grundwassersanierung 1996*, IWS Schriftenreihe, 27:307-320, Erich-Schmidt Verlag, Berlin
- SCHWARZENBACH, R.P.; GESCWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. (1993): *Environmental organic chemistry*, second edition, Wiley-Interscience, John Wiley & Son, Inc., Hobrocken, New Jersey

- SIGG, L.; STUMM, W. (1996): Aquatische Chemie, eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer, 4 Aufl, Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, B.G. Teubner, Stuttgart
- SÖLL, T.; KOBUS, H. (1992): Schadstoffe im Grundwasser. Band 1 : Wärme und Schadstofftransport im Grundwasser., Kapitel 3: Modellierung des großräumigen Wärmetransports im Grundwasser, S.81–133. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Weinheim
- SPITZ, K. (1985): Dispersion in porösen Medien: Einfluss von Inhomogenitäten und Dichteunterschieden. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 60. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart
- SPITZ, K.; MORENO, J. (1996): A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling, John Wiley & Sons, INC
- STEFFEL, C.I.; LASAGA, A.C., 1994, A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems: American Journal of Science, v. 294, p. 529–592.
- STEFFEL, C.I.; MACQUARRIE, K. T. B. (1996), Approaches to modeling reactive transport, in Reactive Transport in Porous Media, edited by P. C.Lichtner, C. I. Steefel, and E. H. Oeklers, Rev. Mineral., 34, 83–129.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1996): Aquatic chemistry. John Wiley & Sons, New York, 3rd edition
- SUDICKY, E.A. (1986): A natural gradient experiment of solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process, Water Resour. Res., 22(13), 1833-1846
- TAN, Y.; GANNON, J.T.; BAVEYE, P.; ALEXANDER, M. (1994): Transport of bacteria in an aquifer sand: Experiments and model simulations. Water Res. Res., 30(12):3243–3252
- TAYLOR, S.W.; JAFFÉ, P.R. (1990): Biofilm growth and the related changes in the physical properties of a porous medium: I. Experimental. Water Res. Res., 26(9):2153–2159
- TAYLOR, S.W.; JAFFÉ, P.R. (1990): Substrate and biomass transport in a porous medium. Water Res. Res., 26(9):2181–2194.
- THIEKEN, A. H.(2001): Schadstoffmuster in der regionalen Grundwasserkontamination der mitteldeutschen Industrie- und Bergbauregion Bitterfeld-Wolfen, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- TEUTSCH, G.; GRATHWOHL, P.; SCHIEDECK, T. (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/ Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Bericht des Lehrstuhls für Angewandte Geologie, Universität Tübingen, im Auftrag der LfU Baden-Württemberg
- TEUTSCH, G.; RÜGNER, H. (1999): Quantifizierung von Natural Attenuation im Feldmaßstab - Möglichkeiten und Grenzen. In: Kreysa, G., Track, T. Michels, J. und Wiesner, J. (Hrsg.): Natural Attenuation - Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien – Resümee zum 1. Symposium Natural Attenuation, 27.-28. Okt. 1999 in Frankfurt, S. 43-58.
- TUCKER, M.E. (1985): Einführung in die Sedimentpetrologie. Enke Verlag, Stuttgart
- TYLER, K.A.; HENRIQUEZ, A.; SVANES, T. (1994): Modeling heterogeneities in fluvial domains: A review of the influence on production profiles. In J.M. Yarus & R.L. Chambers (Hrsg.), Stochastic Modeling and Geostatistics, AAPG Comput. Appl. Geol. 3, S. 77–89

- UNGER, A.J.A.; FORSYTH, P.A.; SUDICKY (1996): Variable spatial and temporal weighting schemes for use in multi-phase compositional problems, *Advances in Water Resource*, Vol. 19, No 1, S. 1-27
- US-EPA (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents of Chlorinated solvents in Groundwater, EPA/600/R98/128, Washington D.C.
- US-EPA (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, United States Environment Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER), OSWER-Directive 9200.4-17-P, April 1999, Washington D.C.
- VIGOUROUX, P. (1981): Conception d'un modèle de propagation de pollution en nappe auifère. Dissertation. Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 87 S.
- VROBLESKY, D.A.; CHAPPELLE, F.H. (1994): Temporal and spatial changes of tellurine electron accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for cotaminant biodegradation. *Water Resources Research* 30, 561-1570. concentrations in groundwater. *Environmental Science & Technology* 31, 2873-2877.
- VOIGT, H.-J. (1990): Hydrogeochemie, Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers, Springer-Verlag Berlin
- VOIGT, H.-J.; WIPPERMANN, Th. (1998): Geochemie, Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Band 6, Springer-Verlag Berlin
- WADDILL, D. W.; WIDDOWSON, M. A. (2000): "SEAM3D: A Numerical Model for Three-Dimensional Solute Transport and Sequential Electron Acceptor-Based Bioremediation in Groundwater", U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.
- WAN, J.M.; VEERAPANENI, S.; GADELLE, F.; TOKUNAGA, T.K. (2001): Generation of stable microbubbles and their transport through porous media. *Wat. Resour. Res.* 37 (5): 1173–1182
- WEIß, H.; TEUTSCH, G.; DAUS, B. (1997). SAFIRA, Sanierungsforschung in regionalen kontaminierten Aquiferen, UFZ-Bericht 27/97, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
- WEIß, H.; TEUTSCH, G. (1998): SAFIRA - Modellstandort Bitterfeld, Ergebnisse der Vorstudie und Stand der Planung zur Pilotanlage, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig
- WEIß, H.; TEUTSCH, G.; DAUS, B. (1999). SAFIRA, 2. Statusbericht, Modellstandort, Mobile Testeinheit, Pilotanlage, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
- WEIß, H.; TEUTSCH, G.; FRITZ, P et al. (2001): Sanierungsforschung in regionalen kontaminierten Aquiferen (2001)- 1. Information zum Forschungsschwerpunkt am Standort Bitterfeld, Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 3/2001, 113-122
- WEIß, H.; TEUTSCH, G.; DAUS, B. (2004): Zusammenfassender Abschlußbericht – Projektverbund SAFIRA, UFZ-Bericht 13/2004, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig
- WIEDEMEIER, T.H.; SWANSON, M.A.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N.; HANSEN, J.E. (1995a): Technical protocol for implementing intrinsic bioremediation at two U.S. AIR Force Bases, Hinchee, R.E., Wilson, J.T., Downey, D.C. (Hrsg.), *Intrinsic Bioremediation*: 31-51; Columbus, OH
- WIEDEMEIER, T.H.; SWANSON, M.A.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N.; HANSEN, J.E. (1995a): Technical protocol for implementing intrinsic bioremediation at two

- U.S. AIR Force Bases, Hinchee, R.E., Wilson, J.T., Downey, D.C. (Hrsg.), *Intrinsic Bioremediation*: 31-51; Columbus, OH
- WILSON, J.L. (1996): *Groundwater and subsurface remediation: research strategies for in-situ technologies.*, Kapitel *Visualization experiments on the pore scale.*, S. 89–98. *Environmental Engineering*. Springer, Berlin
- WOLTERS, F. (2000): *Natural Attenuation – Grundlagen und Erfahrungen aus den USA*, Fortbildungsveranstaltung „Gefährdungsabschätzung und Sanierung von Altlasten“
- WYSICK, P.; FABRITIUS H.; RUSKE, R.; WEIß H. (2002): *Das digitale geologische Strukturmodell Bitterfeld als neuer Baustein in der Sanierungsforschung*, *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 3/2002, 165-171
- WOLLSCHLÄGER, U. (2003): *Kopplung zwischen Oberflächengewässer und Grundwasser: Modellierung und Analyse von Umwelttracern*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation
- ZHENG, C.; BENNETT, G.D. (2002): *Applied contaminant transport modeling*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 621 S.
- ZHENG, C., WANG, P.P. (1999): *MT3DMS: A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems; Documentation and User's Guide*, Department of Geological Sciences University of Alabama Tuscaloosa, AL 35487

9. Internetquellenverzeichnis

adilbo Ltd.: adLexikon

(zuletzt besucht am 15.05.2004)

URL_1: <http://makrokinetik.adlexikon.de/Makrokinetik.shtml>

BALCKE, G.: Versuchsreaktor 5/14a SAFIRA, Konzept für Feldversuch Bioventing

(zuletzt besucht am 15.05.2004)

URL_2: <http://www.halle.ufz.de/data/reaktor51.pdf>

BRAUN, N.; BEEKER, A.: Stochastik: Beurteilende Statistik

(Stand: 04.12.2002, zuletzt besucht am 23.11.2004)

URL_3: <http://www.learn-line.nrw.de/angebote/selma/foyer/projekte/koelnproj4/framesetgrund.htm>

CHAPELLE, F.H. et al. GROUND WATER 40, no; 4: 353-360:Rapid evolution of redox processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer.

(Stand: 08.2002, zuletzt besucht am 21.10.2004)

URL_4: <http://www.geobacter.org/publications/12113353.pdf>

FELDER, G.: Partielle Differenzialgleichungen für Ingenieurinnen und Ingenieure

(Stand: 16.03.2003, zuletzt besucht am 10.05.2004)

URL_5: <http://www.math.ethz.ch/~felder/PDG/A3.pdf>

Freie Universität Berlin: Massenerhaltung und das 2. Fick'sche Gesetz

(zuletzt besucht am 20.10.2004)

URL_6: http://userpage.fu-berlin.de/~hydrogeo/lehr_html/TransModel/page2.htm

Geoteam: Geohydraulische und bohrlochgeophysikalische Untersuchungen in geklüfteten Grundwasserleitern

(Stand: 08.08.2003 zuletzt besucht am 25.06.2004)

URL_7: http://www.geoteam.at/de/Seiten/referenz/fwf_e30/inc/Methodik.htm

HETTWER, K.; WARRELMANN, J.; HEYSER, W.; WALTER, U.; VEHLHABER, D.; MARTUS, P.; PÜTTMANN, W.: Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften

(Stand: 12.2001, zuletzt besucht am 12.09.2004)

URL_8: http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/berichte/selma/selma_t.htm

KRUMMEN, M.: Experimentelle Untersuchung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung bei ausgewählten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen als Grundlage für die Synthese thermischer Trennprozesse

(zuletzt besucht am 07.11.2003)

URL_9: <http://docserver.bis.uni-oldenburg.de/publikationen/dissertation/2003/kruexp02/pdf/titel.pdf>

KRYWKOW, J.: Kriging, Geostatik

(zuletzt besucht am 15.11.2004)

URL_10: <http://www.geog.fu-berlin.de/~jkrywkow/gis2/sem9/kriging.html>

NEUMANN, M.: Computational Physics I: Grundlagen

(zuletzt besucht am 01.04.2004)

URL_11: <http://www.exp.univie.ac.at/~mn/cp1-3/cp1-3.html>

Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung: Erkundungsmethoden online

(Stand: 13.08.2002, zuletzt besucht am 10.10.2004)

URL_12: <http://www.nlfb.de/grundwasser/produkte/alahabu/hbr-contents.html>

ODENSAB, M: Beurteilung von „Natural Attenuation“- Prozessen im Grundwasser

(zuletzt besucht am 20.08.2004)

URL_13: <http://www.lua.nrw.de/altlast/odna.pdf>

OHLENBUSCH, R.: Numerische Modellrechnungen zur Ausbreitung von Inhaltsstoffen aus Weichgelinjektionssohlen

(zuletzt besucht am 10.01.2005)

URL_14: <http://www.ubka.uni-karlsruhe.de/cgi-bin/psview?document=2000/bio-geo/2&format=1&search=%2f2000%2fbio-geo%2f2>

PÜTTMANN, W.: Recherche zum Stand der Technik bei der Sicherung und Sanierung ehemals genutzter Tanklager insbesondere in den USA

(Stand: 12.1998 zuletzt besucht am 04.12.2003)

URL_15: http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/berichte/tanklager/tankan_t.htm

ROLLAND, W.: Theoretische Grundlagen zur Durchführung von Pumpversuchen

(zuletzt besucht am 10.08.2004)

URL_16: http://www.hydrologie.tu-cottbus.de/deutsch/skripte_d/Pumpversuch/theorie_pumpversuch.pdf

SCHÄFER, W.: Modellierung des Stofftransports im Grundwasser

(zuletzt besucht am 31.01.2005)

URL_17: http://www.schaefer-gwm.de/downloads/mod_sttp.pdf

SCHNEIDER, W.: Schadstoffe im Grundwasser- Transport- und Reaktionsmechanismen

(Stand: 20.01.2004 zuletzt besucht am 28.12.2004)

URL_18: http://www.tu-harburg.de/www/skripte/Geologen/Geo_UniHH_06.pdf

STEINRÜCK, H.: Grundlagen der numerischen Strömungsmechanik

(zuletzt besucht am 15.10.2003)

URL_19: <http://cdlab2.fluid.tuwien.ac.at/LEHRE/322012/HTML/vo2000-0.html>

UHLENHUT, F.: Modellierung biologischer Abbauprozesse in Kläranlagen

(Stand: 09.1999, zuletzt besucht am 12.12.2004)

URL_20: <http://docserver.bis.uni-oldenburg.de/publikationen/dissertation/2000/uhlmod99/inhalt.html>

Universität Münster: Teil II: Das Variogramm - Modellierung räumlicher Autokorrelationen

(zuletzt besucht am 07.12.2004)

URL_21: http://ifgivor.uni-muenster.de/vorlesungen/Num_Modellierung/Raum_Interpol/KrigingSemiar_2_Teil.html

Universität Rostock: Simulation von Transportprozessen in Böden

(Stand: 9.2004, zuletzt besucht am 29.10.2004)

URL_22: <http://www.auf.uni-rostock.de/ibp/Bodenphysikpraktikum/Literatur/Simulationskurs.pdf>

WIKIPEDIA – Die freie Enzyklopädie

(Stand: 18.11.2000, zuletzt besucht am 19.11.2004)

URL_23: <http://de.wikipedia.org/wiki/Standardabweichung>

WITTHÜSER, K.T.: Untersuchungen zum Stofftransport in geklüfteten Festgesteinen unter besonderer Berücksichtigung der Matrixdiffusion

(zuletzt besucht am 12.01.2005)

URL_24: <http://www.ubka.uni-karlsruhe.de/cgi-bin/psview?document=2001/bio-geo/2&format=1&search=%2f2001%2fbio-geo%2f2>

WOLTERS, F.: „Natural Attenuation“ -Grundlagen und Erfahrungen aus den USA

(Stand: 06.2001, zuletzt besucht am 25.08.2004)

URL_25: <http://www.lua.nrw.de/altlast/nawolters.pdf>

Anhang I: Herleitung der Elementarraten

Die Elementarrate zum aeroben Abbau von Monochlorbenzol wird über die Monod-Kinetik beschrieben. Auf die Monod-Kinetik wurde im Kapitel 2.2 eingegangen. Der aerobe Abbau von MCB führt zu einer Konzentrationsverringern. Elementarraten, die Abbaureaktionen beschreiben, erhalten ein negatives Vorzeichen. Es gilt:

$$R_{C_6H_5Cl} \equiv -I_9 = -\left(\frac{\partial[C_6H_5Cl]}{\partial t}\right),$$

$$= -k_{eff} \cdot M(MCB) \cdot M(O_2(aq)) \cdot Th(MCB) \cdot Th(O_2(aq)), \quad (I.1)$$

mit

$$M(MCB) = \left[\frac{[MCB]}{K_{MCB} + [MCB]} \right] \quad Th(MCB) = \left[\frac{[MCB]}{K_{Th_MCB} + [MCB]} \right]^2 \quad (I.2)$$

$$M(O_2(aq)) = \left[\frac{[O_2(aq)]}{K_{O_2} + [O_2(aq)]} \right] \quad Th(O_2(aq)) = \left[\frac{[O_2(aq)]}{K_{Th_O_2} + [O_2(aq)]} \right]^2. \quad (I.3)$$

Zu den bereits bekannten Monod – Termen wurden Threshold Terme beigefügt. Diese Terme verwendet ebenfalls das geochemischen Programm MIN3P mit dem Ziel die numerische Abweichung der Lösung zu verringern.

Während GMS mit SI-Einheiten rechnet, werden bei RT3D die Parameter sowie die Masse und Konzentration der chemischen Spezies auf das Molare Volumen bezogen. Weiterhin ändert sich die Zeitdimension von Tag in Sekunde. Bei der Programmierung müssen diese interne Umrechnung beachtet um implementiert werden.

Tabelle I.1: Parameter für die Monod-Kinetik zum aeroben Abbau von Monochlorbenzol

Parameter	Dimension	numerische Wert
k_{eff}	$mol/(l_{bulk} \cdot s)$	$2.500 \cdot 10^{-9}$
K_{MCB}	mol/l	$8.880 \cdot 10^{-6}$
K_{O_2}	mol/l	$3.125 \cdot 10^{-6}$
K_{Th_MCB}	mol/l	$1.000 \cdot 10^{-10}$
$K_{Th_O_2}$	mol/l	$1.000 \cdot 10^{-10}$

Die Elementarrate I_{10} beschreibt die Auflösung des sich im Boden befindlichen Kalzits. Diese Konzentrationsverringering (negative Elementarrate) wurde wie folgt in das Reaktionsgleichungssystem implementiert.

$$R_{CaCO_3(s)} \equiv -I_{10} \equiv -\tilde{I}_{10} = -\left(\frac{d\varphi_{CaCO_3}}{dt}\right) = -V_{CaCO_3}^{mol} \cdot R_{CaCO_3}^{MIN3P} \quad (I.4)$$

$$\varphi_{CaCO_3} = \frac{V_{CaCO_3}}{V} \quad (I.5)$$

φ_{CaCO_3}	mineral volume fraction	[-]
V_{CaCO_3}	molares Kalzitvolumen	[l/mol]
V	Gesamtvolumen	[l/mol]

Die Auflösungsrate R_{CaCO_3} , die in MIN3P-Definition äquivalent definiert ist, wird berechnet über

$$R_{CaCO_3} = -k_{eff}(t) \left(1 - \frac{IAP}{K_{CaCO_3}}\right) \quad (I.6)$$

$$k_{eff}(t) = \alpha \cdot \left(\frac{A_g(t)}{V}\right)^* = \alpha \cdot \varphi_{eff} \cdot \left(\frac{A_g(t)}{V}\right)^0 \quad (I.7)$$

R_{CaCO_3}	Auflösungsrate	[mol/l/s]
k_{eff}	Ratenkonstante	[mol/l/s]
IAP	Ionenaktivitätsprodukt	[mol/l]
K_{CaCO_3}	Gleichgewichtskonstante	[mol ² /l ²]
$A_g(t)/V$	spezifische Grenzfläche Kalzit-/Wasserphase	[mol/l]
α	mikroskopischer Transferkoeffizient	[1/s]

Das Verhältnis der Ratenkonstanten ist durch das Verhältnis der Grenzflächen gegeben:

$$\frac{k_{eff}(t)}{k_{eff}(0)} = \frac{A_g(t)}{A_g(0)} \quad (I.8)$$

Unter der Annahme, dass sich das Kalzitvolumen in der Mineralphase aus N_K sphärischen, homogenen und gleichförmigen Kalziteilchen (Kugeln) mit dem gleichen Radius (single-particle-model) zusammensetzt, die ihre Anzahl mit der Zeit nicht verändern aber durchaus ihren Radius, gilt das „Two-Third-Update“. Ausgehend von (I.8) gilt:

$$\frac{A_g(t)}{A_g(0)} = \frac{N_K \cdot 4\pi \cdot r^2(t)}{N_K \cdot 4\pi \cdot r^2(0)} = \left(\frac{r^3(t)}{r^3(0)} \right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{N_{CaCO_3} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3(t)}{N_{CaCO_3} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3(0)} \right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{V_{CaCO_3}(t)}{V_{CaCO_3}(0)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (I.9)$$

Nach der Division des Zählers und des Nenners in (I.9) durch das Gesamtvolumen V_{bulk} , lässt sich das „Two-Third-Update“ wie folgt schreiben

$$\frac{A_g(t)}{A_g(0)} = \left(\frac{\varphi_{CaCO_3}(t)}{\varphi_{CaCO_3}(0)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (I.10)$$

Eingesetzt in die Gleichung (I.8) und umgestellt nach der Ratenkonstante, folgt

$$k_{eff}(t) = k_{eff}(0) \cdot \left(\frac{\varphi_{CaCO_3}(t)}{\varphi_{CaCO_3}(0)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (I.11)$$

Die Dimension, die MIN3P für die Ratenkonstante verwendet, ist:

$$[k_{eff}] = \frac{mol}{l_{bulk} \cdot s}. \quad (I.12)$$

Während MIN3P mit den auf das Gesamtvolumen (V_{bulk}) bezogenen Mineral-Volumen-Anteilen arbeitet, definiert RT3D die Konzentration je Volumen der wässrigen Phase V_w :

$$[CaCO_3] = \frac{N_{CaCO_3}}{V_w} = \frac{\varphi_{CaCO_3}}{\theta_w \cdot V_{CaCO_3}^{mol}}, \quad (I.13)$$

N_{CaCO_3} Anzahl der Kalzit-Moleküle

[-]

$V_{CaCO_3}^{mol}$	molares Kalzitvolumen	[l/mol]
θ_w	volumetrischer Wasserphasenanteil	[-]
φ_{CaCO_3}	mineral – volume – fraction	[-]

RT3D arbeitet mit Reaktionsraten, welche die zeitliche Änderung der Konzentrationen beschreiben:

$$\begin{aligned}
 I_{10} &= -\frac{d[CaCO_3]}{dt} = -\frac{1}{V_{CaCO_3}^{mol}} \cdot \frac{d\varphi_{CaCO_3}}{dt} \cdot \theta_w \\
 &= -\frac{1}{V_{CaCO_3}^{mol} \cdot \theta_w} \cdot \frac{d\varphi_{CaCO_3}}{dt} + \frac{\varphi_{CaCO_3}}{V_{CaCO_3}^{mol} (\theta_w)^2} \cdot \frac{d\theta_w}{dt}.
 \end{aligned} \tag{I.14}$$

Für die Programmierung wurde der 2. Term in (I.14) nicht berücksichtigt, so dass sich für die zeitliche Änderung folgender Term ergibt:

$$I_{10} = -\frac{1}{V_{CaCO_3}^{mol} \cdot \theta_w} \cdot \frac{d\varphi_{CaCO_3}}{dt} = -\frac{k_{eff}(0)}{\theta_w} \cdot \left(\frac{\varphi_{CaCO_3}(t)}{\varphi_{CaCO_3}(0)} \right)^{\frac{2}{3}} \left(1 - \frac{IAP}{K_{CaCO_3}} \right) \tag{I.15}$$

Tabelle I.2: Parameter für die Kalzit-Auflösungskinetik

Parameter	Dimension	numerische Wert
$k_{eff}(0)$	$mol/(L_{bulk} \cdot s)$	$5.0 \cdot 10^{-8}$
φ_{CaCO_3}	-	$4.97 \cdot 10^{-4}$
$V_{CaCO_3}^{mol}$	l/mol	$3.694 \cdot 10^{-2}$
K_{CaCO_3}	$mol^2 l^2$	$3.3497 \cdot 10^{-9}$

Sauerstoffstoffgas wird beispielsweise über Injektionslanzen in den quartären Grundwasserleiter angebracht. Die residuale Gasphase wird indirekt über den volumetrischen Wasserphasenanteil als immobile Spezies in RT3D eingeführt. Dieser ergibt sich aus dem Quotienten zwischen dem Wasser- und dem Gesamtvolumen, es gilt:

$$\theta_w = \frac{V_w}{V} \quad . \quad (I.16)$$

V_w	molares Wasservolumen	[l/mol]
V	molares Gesamtvolumen	[l/mol].

Äquivalent dazu gilt für den volumetrischen Gasphasenanteil θ_g :

$$\theta_g = \frac{V_g}{V} \quad . \quad (I.17)$$

V_g	molares Gasvolumen	[l/mol]
-------	--------------------	---------

Die residuale Gasphase wird über folgende Beziehung eingeführt.

$$\theta_g + \theta_w = \varphi \quad (I.18)$$

φ	Porosität	[-]
-----------	-----------	-----

Innerhalb der Sauerstoffwand wurde ein residuale Gasphasenanteil von 10 % angenommen bzw. eine um 10 % verminderte Porosität. Somit steht dieser Prozentsatz zum Sauerstoff-Wasser – Transfer zur Verfügung. Der räumlich definierte Transferkoeffizient α [m/d] gibt an, mit welcher Geschwindigkeit die Gasmoleküle des Sauerstoffes in die wässrige Phase übergehen und somit den Gasvolumenanteil im Aquifer verringern. Dieser Sachverhalt soll nun kurz in Formeln hergeleitet werden. Im vollständigen Reaktionsgleichungssystem, wird die Kinetik nur in eine Richtung (Übergang der Sauerstoffgasphase zu Gelöst-Sauerstoff) betrachtet.

Das ideale Gasgesetz sagt über die Gaskonzentration C_g bezogen auf das Gasvolumen aus:

$$C_g = \frac{P_{O_2}}{R \cdot T} \quad (I.19)$$

$C_{O_2}(g)$	Sauerstoffkonzentration in der Gasphase	[mol/l]
R	Gaskonstante	[J/mol/K]

p_{O_2}	O_2 -Partialdruck	[bar]
T	Temperatur	[K].

Im „constant pressure“ (konstanter Druck) Ansatz, wird davon ausgegangen, dass während des Gas-Wasser-Transfers, keine Druckänderung stattfindet. Dadurch kann ebenfalls, vorausgesetzt werden, dass während des Transfers die Höhenänderung der Gasblasen vernachlässigbar klein bleibt. Dieser Ansatz beschreibt den physikalischen Vorgang besser, im Gegensatz zur Annahme, es findet keine Volumenänderung („constant volume“) statt. Der „constant pressure“ Ansatz hingegen, impliziert eine Änderung des volumetrischen Gasphasenanteils θ_g und somit auch des volumetrischen Wasserphasenanteils θ_w , infolge der Direkten Gasinjektion. Die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase $C_{O_2(g)}$ bleibt, im Unterschied zum „constant volume“ Ansatz, konstant. Dies ist auch logisch, da entsprechend des Gas-Wasser-Transfers, ein Übergang von der Gas- in die Wasserphase erfolgt, was zu einer zeitabhängigen Veränderung der Gassättigung führt. Leider gestaltet sich die mathematische Umsetzung beim „constant pressure“ Ansatz schwieriger.

Neben den Druck, wird auch die Temperatur T mit 283.15 K als konstant angenommen. Da es sich bei der spezifischen Gaskonstante um eine Konstante handelt, ist die Gaskonzentration $C_{O_2(g)}$, wie bereits geschildert, ebenfalls als Konstante anzusehen.

Auf Grundlage des MIN3P Handbuchs, gilt für die Transferrate $R_{C_{O_2(g)}}$:

$$R_{C_{O_2(g)}} = k_{eff} \left(1 - \frac{IAP}{K_{eq}} \right) = -\frac{k_0}{\theta_w} (C_{O_2(g)} - H \cdot [C_{O_2(w)}]), \quad (I.20)$$

$$-\frac{\partial}{\partial t}(\theta_w) = \frac{\partial}{\partial t}(C_{O_2(g)} \cdot \theta_g) = k_0 (C_{O_2(g)} - H \cdot [C_{O_2(w)}])$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_w) = \frac{\partial}{\partial t}(\theta_g) = -\frac{\theta_w}{\theta_w C_{O_2(g)}} \frac{k_0}{\theta_w} (C_{O_2(g)} - H \cdot [C_{O_2(w)}]). \quad (I.21)$$

Daraus ergibt sich für die Elementarrate für die zeitliche Aufsättigung des Porenraumes beschreibt:

$$I_{11} = \frac{\partial[\theta_g]}{\partial t} = -\frac{\theta_w}{C_{O_2}(g)} \cdot |R_{C_{O_2}(g)}| \quad (I.22)$$

Äquivalent dazu gilt für den in RT3D programmierten volumetrischen Wasserphasenanteil

$$\frac{\partial[\theta_w]}{\partial t} = \frac{\theta_w}{C_{O_2}(g)} \cdot |R_{C_{O_2}(g)}| \quad (I.23)$$

$C_{O_2}(w)$	Gelöst-Sauerstoff	[mol/l]
H	Henry-Konstante	[-]
k_0	Ratenkonstante	[l/s]

Die Herleitung der Ratenkonstante k_0 wird an dieser Stelle nicht näher erläutert, da das Schema der bereits beschriebenen Herleitung zur Kalzitratenkostante gleicht.

$$k_{eff}(\theta_w) = \alpha \cdot \left(\frac{A_g}{V}\right)^* = \alpha \varphi_{eff} \cdot \frac{3 \cdot (\varphi - \theta_w(0))}{r_b} \cdot \left(\frac{(\varphi_{eff} - \theta_w)}{(\varphi_{eff} - \theta_w(0))}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (I.24)$$

r_b	Gasblasenradius	[m]
A_g	spezifische Oberfläche	[l/m].

Anhang II: Kriging⁴

Ein Prinzip der Regionalisierung von Daten besteht in der Bildung von gleitenden Mittelwerten. Das Interpolationsverfahren Kriging ist ein geostatistisches Verfahren, das auf Grundlage der im theoretischen Variogramm beschriebenen räumlichen Zusammenhänge die räumliche Verteilung der betrachteten Daten schätzt. Kriging ist ein lineares Schätzverfahren, das erwartungstreu und mit Effizienz die Werte an den Unbeprobten Orten schätzt. Der Suchradius oder Umkreis definiert den Bereich in dem diejenigen Nachbarpunkte in die Schätzung des Wertes eines Unbeprobten Orts einbezogen werden, die einen Zusammenhang zu diesem Wert aufweisen. Das sind diejenigen beobachteten Werte, die sich innerhalb der durch das Variogramm festgelegten Aussageweite (Range) befinden. Im Fall eines isotropen Variogramms sind das die Werte, die innerhalb eines Kreises mit Radius = Aussageweite und Mittelpunkt = Unbeprobter Orte liegen. Ist das Variogramm anisotrop, wird eine Ellipse mit Mittelpunkt = Unbeprobter Ort mit den Achsen minimalen und maximalen Zusammenhangs genommen.

In den nichtstatistischen Interpolationsverfahren wird der Wert der Beobachtungsvariablen an einem Unbeprobten Ort durch ein gewichtetes Mittel der benachbarten gemessenen Werte geschätzt. Auch im Interpolationsverfahren Kriging wird ein unbekannter Wert durch ein gewichtetes Mittel der bekannten Nachbarwerte geschätzt. Bei der Mittelwertbildung innerhalb eines Umkreises, werden diejenigen Messpunkte, die näher am zu schätzenden Mittelwert liegen höher gewichtet, als weiter ab liegende Punkte. Die Gewichte werden im geostatistischen Modell aber so optimiert, dass der Schätzer im Mittel den wahren Wert schätzt und keinen systematischen Fehler macht. Grundlage für den Schätzer ist dabei das geostatistische Modell und das Variogramm, das den räumlichen Zusammenhang des Prozesses beschreibt.

Die wichtigste Aufgabe beim Kriging ist die Bestimmung des Variogramms. Dieses hat einen entscheidenden Einfluss auf das Interpolationsergebnis. Wie die Form des Variogramms das Interpolationsergebnis beeinflusst, wird im Folgenden dargestellt:

⁴ Quelle: Uni Münster (URL_21)

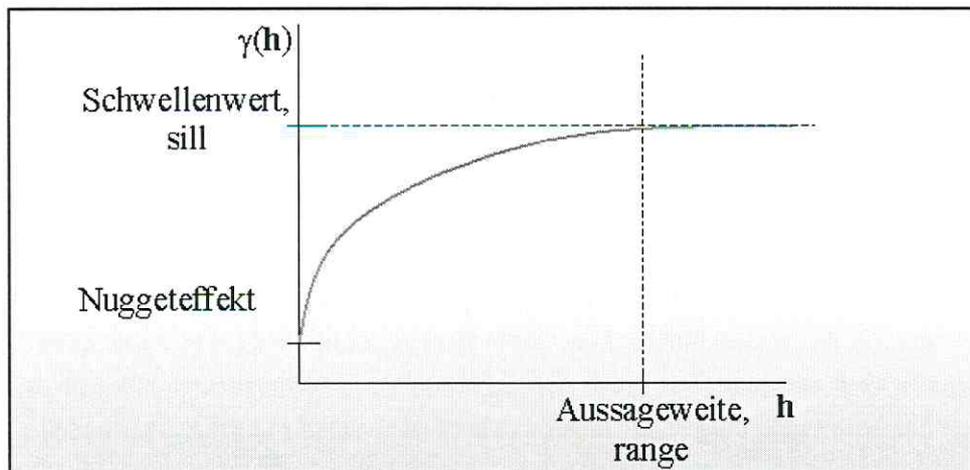


Abb. II.1: isotropes Variogramm, es gilt $\gamma(h) = \gamma(|h|)$ (Quelle: URL_21)

Einfluss des Schwellenwertes

Unterscheiden sich zwei Variogramme nur durch ihren Schwellenwert, so hat dies keinen Einfluß auf das Schätzergebnis. Die Kriging-Varianz steigt allerdings mit zunehmendem Schwellenwert.

Einfluss der Aussageweite

Unterscheiden sich zwei Variogramme durch ihre Aussageweite, so hat dies sowohl einen Einfluss auf das Schätzergebnis als auch auf die Kriging-Varianz. Ist die Aussageweite sehr klein, so sind die betrachteten Werte quasi unabhängig voneinander, der Krige-Schätzer nähert sich dem arithmetischen Mittelwert. Je größer die Aussageweite wird, desto kleiner wird die Kriging-Varianz. Die Werte liegen im statistischen Abstand näher beieinander.

Einfluss der Variogramm-Form

Durch Variogramme mit parabolischem Verhalten am Ursprung werden räumliche Zusammenhänge modelliert, die im kleinen Bereich stark ausgeprägt sind. In einer Interpolation geben diese den nächstgelegenen Werten höhere Gewichte als Variogramme mit linearem Verhalten am Ursprung.

Der „nugget effect“ wurde vernachlässigt, d. h. das Variogramm verläuft durch den Ursprung, da zu jeder Stichtagsmessungen, jeweils nur Probe an einen Ort bestimmt wurde.

Anhang III: Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit am SAFIRA-Standort

Aus der Arbeit von NEUENDORF zur „Numerische 3-D Simulation des Stofftransportes in einem heterogenen Aquifer“ (1999), wurden Teile für dieses Kapitel übernommen. Weitere Quellen sind u. a. FREEZE & CHERRY (1979), LANGGUTH & VOIGT (1980), HÖLTING (1984) und KRESIC (1997).

Der Pumpversuch

Beim Pumpversuch handelt es sich um eine in-situ Messung, d.h. die Messung wird vor Ort durchgeführt. Dazu wird ein gut ausgebauter Brunnen mit hoher Leistung angepumpt und auf diese Weise ein Absenkungstrichter induziert bzw. der Wasserpegel abgesenkt. Die Größe des Absenkungstrichters ist abhängig von der Pumprate, der Dauer des Versuchs, der Durchlässigkeit des Sediments und dem Speicherkoeffizienten. In den benachbarten Pegeln kann die Absenkung über die Zeit beobachtet werden. Es lassen sich somit Rückschlüsse auf die Permeabilität und den Speicherkoeffizienten treffen.

Im konkreten Fall wurde darauf verzichtet mehrere Pegel in die Messung einzubeziehen. Die angewandte Wideranstiegsmethode beruht auf dem Prinzip, dass nach dem Abschalten der Pumpe der Wideranstieg beginnt, welcher in der völligen Auslöschung des Absenktrichters endet.

Die Auswertung des Pumpversuchs nach der Wideranstiegsmethode von THEIS & JACOB beruht auf folgenden notwendigen theoretischen Grundlagen, die kurz angerissen werden.

Vorausgesetzt, dass zurzeit $t=0$ die Grundwasserförderung aus dem Brunnen beginnt, gilt die THEISSCHE Brunnengleichung für den gespannten Aquifer

$$s = \frac{Q}{4\pi T} W(u). \quad (\text{III.1})$$

Die Funktion $W(u)$ wird als „Brunnenfunktion“ bezeichnet. Die Lösung der Brunnenfunktion ist gegeben durch

$$W(u) = \ln \frac{1}{\nu u} - \sum_{n=1}^{\infty} (-u)^n \frac{1}{n \cdot n!} \quad (\text{III.2})$$

mit

$$u = \frac{r^2 S}{4Tt} \quad (\text{III.3})$$

dabei ist

s	Absenkung	$[m]$
Q	konstant bleibende Pumprate während des Pumptests	$[m^3/d]$
T	Transmissivität	$[m^2/d]$
S	Speicherkoeffizient	$[1/m]$
r	Abstand des Beobachtungspunktes vom Brunnen	$[m]$.
ν	Eulerkonstante ($\nu=1.781$)	

Zum Zeitpunkt $t'=0$ mit dem Abschalten der Pumpen beginnt der Wideranstieg, es gilt:

$$s = \frac{Q}{4\pi T} W(u'). \quad (\text{III.4})$$

Aus der Differenz der Gleichungen (III.1) und (III.4) ergibt sich die verbleibende oder residuale Absenkung s_r . Diese beträgt folglich:

$$s_r = \left[\frac{Q}{4\pi T} W(u) + \left(-\frac{Q}{4\pi T} W(u') \right) \right] \quad (\text{III.5})$$

mit

$$u = \frac{r^2 S}{4Tt} \quad \text{bzw.} \quad u' = \frac{r^2 S'}{4Tt'} \quad (\text{III.6})$$

S'	Speicherkoeffizient des Wideranstieges	$[m]$
------	----------------------------------------	-------

Die Gleichung (III.5) lässt sich durch Reihenentwicklung lösen:

$$s_r = \frac{Q}{4\pi T} \left[-0.5772 - \ln u + u - \frac{u^2}{2 \cdot 2!} + \dots - \left(-0.5772 - \ln u' + u' - \frac{(u')^2}{2 \cdot 2!} + \dots \right) \right] \quad (\text{III.7})$$

Mit wachsender Zeit t' (es gilt $t \gg t'$) können beide Reihen jeweils nach den ersten beiden Gliedern abgebrochen werden. Unter der Bedingung, dass S und S' gleich groß sind ergibt sich:

$$s_r = \frac{Q}{4\pi T} \ln \frac{u'}{u}$$

bzw.

$$s_r = \frac{Q}{4\pi T} \ln \frac{t'}{t} = \frac{2.3 \cdot Q}{4\pi T} \log \frac{t'}{t} = \frac{0.183}{T} \log \frac{t'}{t} \quad (\text{III.8})$$

mit

t	gesamte, seit dem Pumpbeginn vergangene Zeit	[d]
t'	seit Pumpstopp vergangenen Zeit	[d].

Bei der „Wideranstiegsmethode von THEIS & JACOB“ wird auf logarithmischem Papier die gemessene verbleibende Absenkung s_r im Brunnen oder Pegel als Funktion des Logarithmus des Quotienten $\frac{t}{t'}$ aufgetragen. Beträgt das Verhältnis zwischen $\frac{t_2}{t'_2}$ und $\frac{t_1}{t'_1}$ den Faktor 10, so wird vom logarithmischen Zyklus gesprochen. Der $\log\left(\frac{t}{t'}\right)$ nimmt den Zahlenwert 1 an. Die Transmissivität berechnet sich für diesen Fall dann nach

$$T = \frac{0.183 \cdot Q}{\Delta s_r} \quad (\text{III.9})$$

Für die Berechnung der hydraulischen Leitfähigkeit k_f aus der gegebenen Transmissivität gilt folgende Beziehung,

$$k_f = \frac{T}{M} \quad (\text{III.10})$$

M	Aquifermächtigkeit	[m]
T	Transmissivität	[m ² /d].

Die Transmissivität ist also nichts anderes als die auf die Aquifermächtigkeit bezogene Permeabilität.

Handelt es sich um freie Oberflächen mit einer stärkeren Absenkung muss eine Korrektur vorgenommen werden, die von JACOB als korrigierte Absenkung bezeichnet. Nach der Methode von JACOB müssen mindestens zwei Pegel gemessen werden. Der Ausdruck für die korrigierte Absenkung lautet:

$$s' = \left(s - \frac{s^2}{2 \cdot m} \right) \quad (\text{III.11})$$

m unbeeinflusste wassererfüllte Mächtigkeit des Aquifers. [m]

Für die Transmissivität ergibt sich:

$$T = \frac{0.366 \cdot Q}{(s'_1 - s'_2)} \log \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \quad (\text{III.12})$$

r Abstand zum Förderbrunnen [m].

Unter der Bedingung, dass $\log \left(\frac{r_2}{r_1} \right) = 1$ (logarithmischer Zyklus) und $\Delta s' = s'_1 - s'_2$ vereinfacht sich (III.12) zu

$$T = \frac{0.366 \cdot Q}{\Delta s'} \quad (\text{III.13})$$

Das Ingenieurbüro für Geologische Forschung und Erkundung (GFE-Consult) wurde mit der Auswertung der Pumpversuche betraut. Die Auswertung wurde mit dem Programm HYDROTEC vorgenommen. In der folgenden Beispielrechnung werden die Computer basierenden Ergebnisse vom Datenblatt grafisch nachvollzogen. Entsprechend der Gleichung (III.13) gilt für die Transmissivität, bezogen auf die Ergebnisse des Pegels SafBit 26/98:

$$T = \frac{0.183 \cdot Q}{\Delta s_r} = \frac{0.183 \cdot 0.62 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.682 \text{ m s}} = 1.66 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}},$$

und für die hydraulische Leitfähigkeit bzw. Permeabilität k_f

$$k_f = \frac{T}{M} = \frac{1.66 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2}{2 \text{ m s}} = 8.32 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

In der folgenden Tabelle werden die grafischen und Computer basierenden Ergebnisse für die einzelnen Pegel mit gegebener Datengrundlage dargestellt

Tabelle III.1: Vergleich zwischen gegebenen und grafisch ermittelter hydraulischen k_f -Werten

Pegel	k_f -Wert berechnet nach HYDROTEC [m/s]	k_f -Wert [m/s] grafisch ermittelt aus Datenblatt (logarithmisches Papier $\Delta s_r - \log(\frac{t}{t'})$)
SafBit 23/98	$2.35e^{-4}$	$2.33e^{-4}$
SafBit 24/98	$1.80e^{-4}$	$0.86e^{-4}$
SafBit 25/98	$2.40e^{-4}$	$2.40e^{-4}$
SafBit 26/98	$8.47e^{-5}$	$8.32e^{-5}$

Die Korngrößenanalyse

Die Zusammensetzung der Korngrößen eines Lockergesteins wird durch die Korngrößenanalyse bestimmt. Dabei wird die zu untersuchende Bodenprobe in Siebsätzen unterschiedlicher Maschenweiten geschüttelt und auf diese fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen werden ausgewogen und somit ihr Gewichtsanteil an der Gesamtmasse ermittelt. Die Ergebnisse werden über ein Diagramm in einer sog. Summenkurve eingetragen. Aus dem Diagramm kann abgelesen werden, welchen Durchmesser z.B. 10 % der Gesamtmasse der Körner nicht überschreiten. Dieser Durchmesser wird mit d_{10} bezeichnet. Offensichtlich ist dann d_{100} der Durchmesser des größten überhaupt gefundenen Korns. Die Einteilung der Korngröße ist in der DIN 4022 festgelegt.

HAZEN leitete erstmalig auf empirische Weise eine Formel zur Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit aus der Kornverteilung von Mittelsanden her. Unter der Annahme, dass zwischen dem wirksamen Korndurchmesser (d_w) und den Korngrößendurchmesser bei 10 % Siebdurchgang (d_{10}) folgende Beziehung gilt: $d_w \sim d_{10}$, lautet die Formel in seiner gebräuchlichsten Form:

$$k_f = C \cdot d_{10}^2, \text{ mit } C = \frac{0.7 + 0.03T}{86.4} \quad (\text{III.14})$$

T ····· Wassertemperatur [°C].

Bei einer Wassertemperatur von 10°C, wie sie in Deutschland größenordnungsmäßig vorliegt, ergibt sich:

$$k_f = 0.116 \cdot d_{10}^2. \quad (\text{III.15})$$

Die Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit aus der Sieblinienanalyse nach BEYER basiert auf den Erkenntnissen der HAZEN - Formel (III.14). Bei BEYER wird im Unterschied zu HAZEN der Proportionalitätsfaktor (C) je nach den Ungleichförmigkeitsgrad (U) variiert. Der Ungleichförmigkeitsgrad U berechnet sich aus

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (\text{III.16})$$

d_{60} Korngröße im Schnittpunkt der 60 % Linie mit der Summenkurve.

Nach BEYER gilt demnach:

$$k_f = C(U) \cdot d_{10}^2 \quad (\text{III.17})$$

Für die tabellarische Auflistung des Zusammenhanges zwischen den Proportionalitätsfaktor (C) und den Ungleichförmigkeitsgrad (U) wird auf die gängige Literatur verwiesen.

Bei der Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit aus der Sieblinienauswertung nach BEYER, muss beachtet werden, dass keinerlei Informationen über die Lagerung des Sedimentes berücksichtigt wird, was zu einen beträchtlichen Fehler führt. Es sei nochmals erwähnt, dass es sich hierbei um empirische Formeln handelt, die aus langen Testreihen an Lockergesteinen meist durch Säulenversuche gewonnen wurden.

Ähnlich wie bei der Auswertung des Pumpversuches, wird versucht die bereits berechneten hydraulischen Leitfähigkeiten aus den Datenblättern (Korngrößenverteilung nach Nass-/Trockensiebung entsprechend der DIN 18123) grafisch zu verifizieren.

Am Beispiel der SafBit 23/98 geschieht dies etwas ausführlicher. Basierend auf einer Summenkurve ergibt sich ein Ungleichförmigkeitsgrad von 3.2, dies wird dem Proportionalitätsfaktor von 0.009 zugeordnet. Nach (III.17) berechnet sich die hydraulische Leitfähigkeit:

$$k_f = 0.009 \cdot (0.22)^2 = 4.36e^{-4} \frac{m}{s}.$$

Tabelle III.2: Vergleich zwischen gegebenen und grafisch ermittelten k_f -Werten aus der Siebanalyse

Pegel (Entnahmetiefe [m])	k_f -Wert berechnet [m/s]	k_f -Wert [m/s] grafisch aus Korngrößenverteilung verifiziert
SafBit 23/98 (18.3-19.9)	5.10e ⁻⁴	4.36e ⁻⁴
SafBit 24/98 (18.3-19.8)	16.00e ⁻⁴	22.23e ⁻⁴
SafBit 25/98 (13.0-14.6)	3.80e ⁻⁴	3.60e ⁻⁴
SafBit 26/98 (9.0-10.8)	1.70e ⁻⁴	1.82e ⁻⁴

Slug & Bail Test nach der Methode von BOUWER and RICE (1976)

Das Prinzip der Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit über einen Slug and Bail Test beruht auf einer instantanen Erhöhung der Standrohrspiegelhöhe mittels eines Verdrängungskörper (Slug Test) oder der umgekehrte Vorgang, bewirkt einen Zufluss aus dem umgebenden Gestein, welcher durch das Entfernen des Verdrängungskörpers aus dem Brunnen erzeugt wird (Bail Test).

Nach dem Erfassen der Wasserspiegeländerungen, erfolgt die Auswertung auf dem Rechner, im speziellen Fall mit dem Programm „SuperSlug“.

Die Auswertung des Slug & Bail Tests nach der Methode von BOUWER and RICE beruht auf der Gleichung von Thiem, die umgestellt nach der hydraulischen Leitfähigkeit k_f lautet:

$$k_f = \frac{r^2 \ln \frac{R_e}{r_w}}{2 \cdot L_e} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{s_0}{s_t} \quad (\text{III.18})$$

r	Radius des Pegels im Bereich des Filters	[m]
L_e	Länge des verfilterten Pegelabschnittes	[m]
s_0	Absenkung zum Zeitpunkt $t=0$	[m]
s_t	Absenkung zurzeit t	[m]
r_w	Radius vom Pegelmittelpunkt zum ungestörten Filtermaterial	[m]
R_e	effektiver Radius über welche sich die Absenkung s sich erstreckt.	[m]

Da R_e selten bekannt ist, entwickelten BOUWER and RICE (1976) empirische Kurven zur Bestimmung des Radius über jene drei Koeffizienten (A, B, C), welche alle eine Funktion des Verhältnisses zwischen der Länge des verfilterten Pegelabschnittes (L) und dem Radius des

Pegelmittelpunktes zum ungestörten Filtermaterial (r_w) sind. Während sich die Koeffizienten A und B auf Brunnen/ Pegel beziehen die nur teilweise verfiltert sind, bezieht sich C auf voll verfilterte Brunnen.

Bei den betrachtenden Pegel handelt es sich ausschließlich um partiell verfilterte Pegel. Es gilt:

$$\ln \frac{R_e}{r_w} = \left[\frac{1.1}{\ln \left(\frac{L_w}{r_w} \right)} + \frac{A + B \cdot \ln(H - L_w) / r_w}{\frac{L_e}{r_w}} \right]^{-1} \quad (\text{III.19})$$

L_w Länge Filterunterkante - Wasserspiegel [m]

H Länge Brunnenunterkante – Wasserspiegel. [m]

Die Zeit t und die Absenkung s sind die einzigen Variablen in (III.18). Das Auftragen der Zeit als Funktion der Absenkung auf halblogarithmischem Papier sollte eine gerade Linie aufzeigen. Diese Beziehung, welche die Absenkung (Slug) bzw. den Anstieg (Bail) als Funktion der Zeit beschreibt, wird am besten über die folgende Funktion angepasst und später in (III.18) eingesetzt. Es gilt:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s_t} = \frac{\ln \left(\frac{s_0}{s_t} \right)}{t - t_0} \quad (\text{III.20})$$

Nach dem Einsetzen von (III.20) in (III.18) ergibt sich

$$k_f = \frac{r^2 \ln \frac{R_e}{r_w} \ln \left(\frac{s_0}{s_t} \right)}{2 \cdot L_e \cdot (t - t_0)} \quad (\text{III.21})$$

Auf der Gleichung (III.21) basieren alle nachfolgenden Rechnungen. Diese Rechnungen haben das Ziel, die über „SuperSlug“ bestimmten Ergebnisse manuell nachzuvollziehen. Für das spezielle Beispiel der SafBit 23/98 (Slug Test) muss daher gelten:

$$\ln \frac{R_c}{r_w} = 1.843256 \quad (\text{gegeben})$$

$$\frac{\ln(s_1/s_2)}{(t_2 - t_1)} = \frac{\ln(0.2\text{m}/0.05\text{m})}{(9-4)\text{s}} = 0.277 \frac{1}{\text{s}}$$

$$k_f = \frac{(0.055\text{m})^2 \cdot 1.843256}{2 \cdot 2\text{m}} \cdot 0.277 \frac{1}{\text{s}} = 3.86 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Alle gegebenen und die dazugehörigen berechneten Ergebnisse für den Slug & Bail Test sind in den folgenden beiden Tabellen dargestellt.

Tabelle III.3: Vergleich zwischen gegebenen und grafisch ermittelten k_f -Wert aus dem Slug & Bail test

Pegel	k_f -Wert berechnet [m/s] (Slug Test)	k_f -Wert [m/s] grafisch verifiziert (Slug Test)
SafBit 23/98	3.61e^{-4}	3.86e^{-4}
SafBit 24/98	7.31e^{-4}	5.41e^{-5}
SafBit 25/98	2.97e^{-4}	2.01e^{-4}
SafBit 26/98	1.70e^{-4}	1.20e^{-4}

Pegel	k_f -Wert berechnet [m/s] (Bail Test)	k_f -Wert [m/s] grafisch verifiziert (Bail Test)
SafBit 23/98	4.35e^{-4}	3.26e^{-4}
SafBit 24/98	4.00e^{-4}	2.91e^{-5}
SafBit 25/98	4.74e^{-4}	3.58e^{-4}
SafBit 26/98	1.50e^{-4}	1.08e^{-4}

Anhang IV: Massenbilanzen**Tabelle IV.1:** Masse [g] im Modellgebiet in Abhängigkeit von der Zeit

	t=0 d	t=365 d	t=730 d	t=1825 d	t=2920 d	t=3650d
TVD	5548805.76	5269550	4970500	3854010	2662340	1883220
Upstream	5548805.76	5261970	4953630	3823860	2632360	1865750
MOC	5548805.76	5269860	4965650	3826440	2644130	1868420

Tabelle IV.2: Massenverlust [g] über die Ränder des Modellgebietes in Abhängigkeit von der Zeit

	t=0 d	t=365 d	t=730 d	t=1825 d	t=2920 d	t=3650d
TVD	0	-279251	-578288	-1694790	-2886450	-3665590
Upstream	0	-286822	-595151	-1724920	-2916430	-3683060
MOC	0	-290867	-603775	-1803670	-3135940	-4036240

Tabelle IV.3: Massenbilanz [g] in Abhängigkeit von der Zeit

	t=0 d	t=365 d	t=730 d	t=1825 d	t=2920 d	t=3650d
TVD	5548805.76	5548801	5548788	5548800	5548790	5548810
Upstream	5548805.76	5548792	5548781	5548780	5548790	5548810
MOC	5548805.76	5560727	5569425	5630110	5780070	5904660

Tabelle IV.4: Massenbilanzfehler in % in Abhängigkeit von der Zeit

	t=0 d	t=365 d	t=730 d	t=1825 d	t=2920 d	t=3650d
TVD	0.000000	0.000086	0.000320	0.000104	0.000284	-0.000076
Upstream	0.000000	0.000248	0.000446	0.000464	0.000284	-0.000076
MOC	0.000000	-0.214843	-0.371598	-1.465257	-4.167820	-6.413168

Anhang V: Datengrundlage für die stochastischen k_f -Felder

Tabelle V.1: k_f -Werte „hard data“ [m/d], grau unterlegte Werte wurden verwendet (Quelle: Stichtagsmessung im Auftrag des UfZ Leipzig-Halle GmbH)

Pegel	Rechtswert	Hochwert	lithologische Ansprache	Slug & Bail [m/d]	kf-Wert Pumpversuch [m/d]
SafBit 1/96	4521913	5719892	Feinsand-Grobkies		207.023
SafBit 3/97	4521903	5719895	Feinsand-Grobkies		171.54
SafBit 4/97	4521910	5719902	Feinsand-Grobkies		170.2
SafBit 5/97	4521915	5719882	Feinsand-Grobkies		40.844
SafBit 6/97	4521923	5719889	Feinsand-Grobkies		89.12
SafBit 7/97	4521911	5719928	Grobsand	71.712	29.376
SafBit 8/97	4521910	5719926	Grobsand	10.368	
SafBit 9/97	4521910	5719924	Mittelsand-Grobkies	34.128	
SafBit 10/97	4521909	5719922	Mittelsand (schw. schluffig)	1.9008	
SafBit 11/97	4521890	5719860	Feinkies	75.2544	9.504
SafBit 12/97	4521894	5719872	Mittel-Grobsand	8.49312	
SafBit 14/97	4521944	5719904	Mittel-Grobsand (kohlig)	84.24	18.9216
SafBit 15/97	4521852	5719946	Mittel-Grobsand (kohlig)	17.28	7.15392
SafBit 17/97	4521935	5719800	Grobsand-Feinkies(Schluff)	16.416	2.44512
SafBit 18/97	4521938	5719755	Feinkies-Mittellekies	11.43936	8.64
SafBit 19/97	4521734	5720068	Mittelsand	23.1552	28.6848
SafBit 20/97	4521644	5720228	Feinsand-Grobsand	4.9464	4.08672
SafBit 21/97	4521709	5719757	Feinkies-Mittellekies	7.56432	21.8592
SafBit 22/98	4521671	5720069	Grobsand-Grobkies		86.4
SafBit 23/98	4521930	5719959	Mittelsand	42.984	20.304
SafBit 24/98	4521941	5719984	Grobsand	4.89024	15.552
SafBit 25/98	4522130	5719824	Mittelsand	33.3072	20.736
SafBit 26/98	4522270	5720175	Mittelsand	13.824	7.31808
SafBit 27/98	4521903	5719848	Grobsand (Tonlinse)	46.8288	
SafBit 28/98	4521898	5719883	Grobsand	32.184	
SafBit 29/98	4521907	5719911	Mittelsand	20.9952	
SafBit 30/98	4521929	5719904	Grobsand	48.168	
SafBit 31/98	4521929	5719937	Mittelsand-Grobsand	19.7856	
SafBit 32/98	4521946	5719856	Grobsand	1.65024	
SafBit 33/98	4522203	5720141	Feinkies/Braunkohle	2.37168	
SafBit 35/98	4521827	5719896	Grobsand	54.97632	
SafBit 36/98	4521961	5719841	Grobsand	93.744	
SafBit 38/98	4521647	5720225	Mittelsand-Grobsand		136.216
SafBit 40/01	4521681	5720182			148.555
SafBit 41/01	4521711	5720147			143.468
BVV3050	4522352	5720322	Schluffsand	1.9	
BVV506	4522352	5720374	Flusskies	36.705	
BVV507	4521986	5719979	Schluffsand	3.695	
BVV540	4521672	5720333		0.3158	
BVV541	4521487	5720210		49.2366	
BVV5560	4522049	5720088		12.92545	
BVV5561	4522048	5720087		23.8655	
BVV5570	4522004	5720047		0.79205	
BVV5571	4522003	5720047		13.43	
bb001	4522018.1	5720002.2			1.6416
bb005	4522103.7	5720062.1			75.168
bb009	4522100.3	5719973.8			6.048
bb011	4522115.3	5719985.4			28.512

Tabelle V.2: k_f -Werte „soft data“ [m/d]

Pegel	Rechtswert	Hochwert	lithologische Ansprache	kf-Wert [m/d]
softdata1	4521489	5720357	Rinne	127.697
softdata2	4521557.5	5720159.5	Rinne	206.333
softdata3	4521655	5719962	Rinne	243.136
softdata4	4521838	5720047.5	Rinne	109.023
softdata5	4522204	5720003	Rinne	126.062
softdata6	4522267.5	5720046.5	Rinne	171.408
softdata7	4522263.5	5719918.5	Rinne	163.156
softdata8	4521883	5720257	Rinne	104.5
softdata9	4521739.5	5720295	Rinne	209.088
softdata10	4521510	5719992.5	Niederterrasse	40.2823
softdata11	4521692	5719841	Niederterrasse	48.2757
softdata12	4521515.5	5719727.5	Niederterrasse	40.7725
softdata13	4521555	5719816	Niederterrasse	25.2274
softdata14	4522336	5720129.5	Niederterrasse	17.1509
softdata15	4522230.5	5720254.5	Niederterrasse	26.7556
softdata16	4522175	5720325.5	Niederterrasse	38.5984
softdata17	4522033	5720317.5	Niederterrasse	41.4364
softdata18	4522349	5719937	Kohle	0.086
softdata19	4522353	5719717	Kohle	0.086

Anhang VI: Relevante gemessene Konzentrationen der einzelnen chemischen Spezies

Tabelle VI.1: Für Dateninterpolation relevante gemessene MCB-Konzentrationen [mg/l] der Jahre 1998, 2000, 2001, 2002 (Frühjahr), 2003, 2004 (Quelle: Stichtagsmessung im Auftrag des UfZ Leipzig-Halle GmbH)

Pegel	Rechtswert	Hochwert	MCB [mg/l]
SafBit03_2002	4521903	5719895	0.001
SafBit04_2002	4521910	5719902	0.303
SafBit05_2002	4521915	5719882	0.22
SafBit07_2002	4521911	5719928	16.67
SafBit11_2002	4521890	5719859	5.6
SafBit14_2002	4521944	5719904	23.78
SafBit15_2002	4521852	5719946	16.98
SafBit19_2002	4521735	5720068	10.93
SafBit20_2002	4521644	5720228	25.06
SafBit21_2002	4521709	5719757	0
SafBit22_2002	4521671	5720069	0.941
SafBit23_2002	4521930	5719959	5.83
SafBit24_2002	4521942	5719984	6.18
SafBit25_2002	4522130	5719824	0.211
SafBit26_2002	4522270	5720175	0
SafBit27_2002	4521904	5719849	4.08
SafBit28_2002	4521899	5719884	12.83
SafBit29_2002	4521907	5719912	15.08
SafBit30_2002	4521929	5719904	19.13
SafBit31_2002	4521929	5719937	12.52
SafBit32_2002	4521947	5719856	10.65
SafBit33_2002	4522203	5720142	0
SafBit40_2002	4521681	5720182	7.72
SafBit41_2002	4521711	5720147	8.52
SafBit42_2002	4521625	5720256	1.82
SafBit44_2002	4521673	5720180	1.63
SafBit45_2002	4521703	5720146	3.17
SafBit14_1998	4522003.03	5720092.93	16
SafBit14_2000	4521955.4	5719988.46	12.32
SafBit14_2001	4521950.45	5719943.95	31.69
SafBit14_2003	4521943.7	5719988.46	32.9
SafBit14_2004	4521937.91	5719837.41	20.9
SafBit19_1998	4521807.58	5720158.22	18.5
SafBit19_2000	4521764.47	5720109.78	22.78
SafBit19_2003	4521707.23	5720043.16	4.83
SafBit19_2004	4521687.22	5720022.51	2.43
SafBit20_1998	4521802.67	5720348.3	14.3
SafBit20_2000	4521725.57	5720266.17	12.24
SafBit20_2001	4521683.31	5720240.67	15.87
SafBit20_2003	4521590.03	5720213.52	24.3
SafBit20_2004	4521540.93	5720201.22	12.9

Tabelle VI.2: Für Dateninterpolation relevante gemessene Konzentrationen von Chlorid, Sauerstoff, Kalzium und Hydrogenkarbonat [mg/l] sowie den pH-Wert von der Stichtagsmessung Frühjahr 2002 (Quelle: Stichtagsmessung im Auftrag des UfZ Leipzig-Halle GmbH)

Pegel	Rechtswert	Hochwert	Chlorid [mg/l]	O2 [mg/l]	Kalzium [mg/l]	H2CO3 [mg/l]	pH-Wert
SafBit03	4521903	5719895	40.5	1.21	297	311	6.6
SafBit04	4521910	5719902	54.3	1.03	283	311	6.5
SafBit05	4521915	5719882	49.1	1.2	464	305	6.8
SafBit07	4521911	5719928	364	1.2	330	262	6.2
SafBit11	4521890	5719859	88.6	0	557	549	6.6
SafBit14	4521944	5719904	266	0.8	288	281	6.2
SafBit15	4521852	5719946	149	0.1	275	281	6.8
SafBit19	4521735	5720068	450	0.7	254	281	5.9
SafBit20	4521644	5720228	166	0.6	266	232	6.1
SafBit21	4521709	5719757	28.4	0.15	589	561	6.7
SafBit22	4521671	5720069	85.2	1.7	310	397	6.7
SafBit23	4521930	5719959	203	0.6	281	293	6.7
SafBit24	4521942	5719984	141	0	258	275	6.6
SafBit25	4522130	5719824	117	0.1	326	281	7
SafBit26	4522270	5720175	105	0.05	294	287	7
SafBit27	4521904	5719849	122	0.2	402	433	6.6
SafBit28	4521899	5719884	237	–	354	287	–
SafBit29	4521907	5719912	154	0	286	275	6.7
SafBit30	4521929	5719904	263	0.9	317	287	6.3
SafBit31	4521929	5719937	330	0	327	317	6.5
SafBit32	4521947	5719856	179	0.2	313	323	6.4
SafBit33	4522203	5720142	106	0.1	347	354	6.8
SafBit35a	4521826.8	5719895.6	217	0.3	328	354	6.7
SafBit36	4521961.27	5719841.06	16	0	315	323	6.7
SafBit40	4521681	5720182	82.7	0.5	245	256	6.5
SafBit41	4521711	5720147	148	0.6	249	287	6.4
SafBit42	4521625	5720256	38.4	1	265	305	6.5
SafBit44	4521673	5720180	43.7	0.6	180	238	6.6
SafBit45	4521703	5720146	65.5	0.5	249	281	6.6

Tabelle VI.3: Für Dateninterpolation relevante gemessene Monochlorbenzenkonzentrationen in der Festphase [mg/kg] (Quelle: Dermietzel/Streng, 2000)

Pegel	Rechtswert	Hochwert	MCB [mg/kg]
SafBit01	4521913	5719892	21
SafBit03	4521903	5719895	78
SafBit04	4521910	5719902	99
SafBit05	4521915	5719882	0.7
SafBit06	4521923	5719889	42
SafBit13	4521943	5719902	74.4
SafBit28	4521898	5719883	106.4
SafBit29	4521907	5719911	122.7
SafBit30	4521929	5719904	74.1
SafBit33	4522203	5720141	4.3
SafBit34	4521702	5719862	69.4
SafBit35	4521827	5719896	111
SafBit36	4521961	5719841	104

Anhang VII: Pegelstände 4. Quartal/ 2000

Tabelle VII.1: Vergleich zwischen gemessenen (Quelle: Stichtagsmessung 4. Quartal 2000, im Auftrag des UFZ Leipzig-Halle GmbH) und berechneten Pegelständen (nach der Kalibrierung) im regionalen geologischen Strukturmodell

Pegel	Rechtswert	Hochwert	Layer	gemessener Wert [m]	berechneter Wert [m]	Abweichung [m]
GOI819	4523963	5720221	8	66.24	66.2514	0.0114
GOI816	4523827	5720197	8	67.49	67.55283	0.06283
GOI814	4523689	5720187	8	68.44	68.7318	0.2918
SafBIT 2/96	4521942.97	5719900.32	5	75.5	75.63519	0.13519
SafBIT 6/97	4521922.92	5719888.96	4	75.64	75.67497	0.03497
SafBIT 7/97	4521910.97	5719927.5	4	75.62	75.66575	0.04575
SafBIT 8/97	4521910.36	5719925.56	4	75.64	75.66637	0.02637
SafBIT 9/97	4521909.87	5719923.6	4	75.65	75.66698	0.01698
SafBIT 10/97	4521909.44	5719921.61	3	75.66	75.66788	0.00788
SafBIT 11/97	4521889.75	5719859.03	4	75.62	75.68594	0.06594
SafBIT 12/97	4521894.21	5719872.07	4	75.63	75.68211	0.05211
SafBIT 13/97	4521943.42	5719901.98	5	75.61	75.63438	0.02438
SafBIT 14/97	4521943.9	5719903.73	4	75.63	75.66928	0.03928
SafBIT 15/97	4521851.76	5719945.68	4	75.67	75.66869	-0.00131
SafBIT 16/97	4521852.68	5719948.14	8	75.59	75.64484	0.05484
SafBIT 17/97	4521935.37	5719800.41	4	75.61	75.69223	0.08223
SafBIT 18/97	4521937.69	5719754.81	4	75.54	75.6976	0.1576
SafBIT 19/97	4521734.42	5720068.2	4	75.71	75.66254	-0.04746
SafBIT 20/97	4521643.46	5720227.51	4	75.87	75.65019	-0.21981
SafBIT 21/97	4521708.99	5719756.98	4	75.78	75.748	-0.032
SafBIT 23/98	4521929.99	5719958.71	4	75.64	75.65427	0.01427
SafBIT 24/98	4521941.42	5719984.11	4	75.64	75.64396	0.00396
SafBIT 25/98	4522129.8	5719823.76	4	75.52	75.6703	0.1503
SafBIT 26/98	4522270.05	5720174.58	4	75.4	75.19071	-0.20929
SafBIT 27/98	4521903.34	5719848.43	4	75.63	75.68656	0.05656
SafBIT 28/97	4521898.42	5719883.42	4	75.62	75.67876	0.05876
SafBIT 29/98	4521906.98	5719911.36	4	75.63	75.67077	0.04077
SafBIT 30/98	4521928.51	5719903.74	4	75.9	75.67078	-0.22922
SafBIT 31/98	4521929.1	5719936.91	4	75.64	75.66098	0.02098
SafBIT 32/98	4521946.36	5719855.9	4	75.63	75.68077	0.05077
SafBIT 33/98	4522202.9	5720141.36	5	75.42	75.2172	-0.2028
SafBIT 34/98	4521701.92	5719862.04	5	75.79	75.72407	-0.06593
SafBIT 35A/98	4521826.85	5719895.6	4	75.66	75.68619	0.02619
SafBIT 36/98	4521961.27	5719841.06	4	75.62	75.68256	0.06256
SafBIT 37/98	4522263.12	5719817.1	8	74.47	75.12055	0.65055
BVV 1240/98	4521742	5720781	4	75.53	75.43669	-0.09331
LK351	4523480	5719355	8	69.66	70.38233	0.72233
LK341	4523010	5720670	8	72.72	72.35526	-0.36474
LK19	4521728	5720618	8	75.56	75.50583	-0.05417
GOI809	4522225	5719006	8	76.48	76.47424	-0.00576
BVV3072	4522984	5720597	8	72.77	72.45146	-0.31854
BVV3071	4522987	5720601	8	72.84	72.44012	-0.39988
BVV3062	4522735	5721072	8	72.44	73.13643	0.69643
BVV3061	4522733	5721075	8	72.46	73.14143	0.68143
BVV3052	4522348	5720331	8	74.83	74.62244	-0.20756

Pegel	Rechtswert	Hochwert	Layer	gemessener Wert [m]	berechneter Wert [m]	Abweichung [m]
BVV3042	4521710	5720465	8	75.5	75.56799	0.06799
BVV3041	4521709	5720461	8	75.61	75.56962	-0.04038
BVV3031	4521902	5721434	7	74.71	74.8741	0.1641
BVV3022	4521717	5721870	8	74.89	74.98647	0.09647
BVV3021	4521716	5721875	7	74.89	74.97974	0.08974
BVV1311	4521191	5720742	5	75.72	75.7253	0.0053
BVV1301	4521059	5720862	8	75.58	75.76359	0.18359
BVV1292	4520875	5720445	8	75.86	76.08611	0.22611
BVV1291	4520871	5720444	6	75.92	76.08994	0.16994
BVV1251	4521787	5721164	8	75.03	75.19605	0.16605
BVV1242	4521742	5720782	8	75.24	75.43053	0.19053
BVV1241	4521745	5720786	8	75.54	75.42504	-0.11496
BVV1232	4521177	5720224	8	75.99	75.89276	-0.09724
BVV1231	4521173	5720227	6	75.98	75.88577	-0.09423
BVV100	4520805	5719121	7	76.31	76.03564	-0.27436
BVV093	4521972	5719919	7	75.51	75.55955	0.04955
BVV092	4522232	5721212	6	74.71	74.30348	-0.40652
BVV088	4521044	5719234	6	76.05	76.14429	0.09429
BVV211	4520686	5720176	4	75.87	75.937	0.067
BVV076	4521506	5720468	8	75.96	75.65009	-0.30991
BVV073	4520937	5720546	8	76.23	75.96168	-0.26832

Anhang VIII: Programmieres 9 Spezies Reaktionsmodul

```

C*****C
C      SAFIRA - MODELIERUNG: BITTERFELD
C
C      9 - Spezies - Modell: Desorption von MCB (Donator) aus der Kohle
C
C-----C
C
C      Programmierregeln: 1. rate_RT3D = rate_MIN3P/tetaw
C                        2. Mol_Konzentration = fi_min/V_mol_min/tetaw
C                        3. fi_min = Mol_Konzentration*V_mol_min*tetaw
C                        4. Ag_V = 3*fi_min/radius
C
C      Dimensionen:  Mineral-Volumen-Anteil [fi_min]=l_min/l_bulk
C                    rate_Min3P = mol/l_bulk/sec
C                    rate_RT3D = mol/l_w/sec
C
C      Reaction model: # Dissolution of an Oxygen Bubble Wall
C                    # Donator: Chlorbenzol
C                    # Akzeptor: Oxygen
C                    # Calcit-Auflösung, lokales EQ mit H2CO3 und HCO3
C                    # Dissoziation (Aufspaltung, Zerfall von Molekülen in ihre
C                    Einzelbestandteile) von Wasser
C                    # Temperatur = 25°C
C
C      - Volumenänderung wird explizit wie in MIN3P berücksichtigt
C      - sättigungsabhängige Ratenkonstante k0(tetaw) wird im Rahmen
C      des single-bubble-Modells berücksichtigt
C      - Gas-Wasser-Grenzfläche: (Ag/V)* = por*(Ag/V)0
C      - Radius der Gasblasen ändert sich, Zahl der Gasblasen bleibt konstant
C      - Achtung: Einführung von totalen Konzentrationen für Karbonat und H+
C      -> Grund: H+ Konzentration sehr sensitive Größe, umgehen des numerischen
C      Fehler im Transportschritt
C      - verwenden des Unterprogramm zbrent
C      -> Berechnung der Nullstelle, die äquivalent zum pH-Wert ist, siehe Script
C
C      Sorption
C-----C
C      1 immobile Spezies: Cim      [mg/kg]
C      1 mobile Spezies:  Donator  [mg/Liter]
C      Rate für immob. Spez.: Rim   [mg/kg/d]
C      Rate für mob. Spez.: Rm     [mg/Liter/d]
C      Desorptionsrate Rdes        [mg/kg/d]
C      Adsorptionsrate Rads        [mg/kg/d]
C      Ratenkonstante kads         [Liter/kg/d]
C      Ratenkonstante kdes         [1/d]
C      Verteilungskoeffizient     [Liter/kg]
C      rhob - RT3D                 [mg/m^3]
C      rho_bulk                     [kg/Liter]
C-----C
C      im Gleichgewicht gilt: Rdes = Rads --> Cads = kdes/kads*Cw
C      --> kdes/kads = Kd
C      kads = kdes*Kd
C
C      Differentialgleichung für immobile Spezies
C
C      dCim/dt = Rim - Rdes + Rads

```

```

C   Rdes   = kdes*Cim
C   Rads   = kads*Cm
C   kads   = kdes*Kd

C   Differentialgleichung für mobile Spezies
C
C   dCm/dt = Rm = - rho_bulk/poros*Rim,
C
C-----
C**** oxwall:   Variable-Volume-Modell   *****C
c
c   set ncomp = 9 (total number of species)
c   mcomp = 6 (number of mobile species)
C
C
MODULE RxnsData
  IMPLICIT NONE

!   Kontrollparameter

      DOUBLE PRECISION, Parameter :: pHstart = 1.0 ! Nullstellensuche beginnt
      ! bei pHstart

!   Massenwirkungskonstanten in [mol]

      DOUBLE PRECISION, Parameter ::K_H2CO3 = 4.7973e16 ! = K3 [l/mol^2]
      DOUBLE PRECISION, Parameter ::K_HCO3 = 2.1380e10 ! = K4 [l/mol]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: K_H2O = 1e-14 ! Ionenaktivitätsprodukt
      ! des Wassers

C   UNIVERSAL PARAMETERS
C
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: day = 86400.00 ! [s]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mO2 = 32.00 ! mol masses [g/mol]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mCalcite = 100.09
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mClBz = 112.00
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mH2CO3 = 62.01
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mHCO3 = 61.01
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mChlor = 35.00
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mCO3 = 60.01
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mHplus = 1.00
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mCa = 40.08
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: mOH = 17.00
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: porosity = 0.348
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: rho_bulk = 1.7 ! [kg/Liter]
C   O2-VARIABLEN
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: pO2 = 1.0 ! part. pressure [atm]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: bubble_radius = 0.359e-3 ! [m]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: O2_gas = 0.1062 ! [mol/l]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: Sg = 0.1 ! [-]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: Sw = 1.0 - Sg ! [-]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: Henry = 26.01 ! [-]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: teta_w0 = 0.3132
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: teta_g0 = 0.0348
C   DONATOR VARIABLEN

```

```

      DOUBLE PRECISION, Parameter :: k_Monod      = 2.5e-9  ! [mol/lw/sec]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: K_half_O2   = 3.125e-6  ! [mol/l]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: K_half_ClBz = 8.88e-6  ! [mol/l]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: K_thres_O2  = 1.0e-10  ! [mol/l]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: K_thres_ClBz = 1.0e-10  ! [mol/l]
C   CALCITE PARAMETER
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: K_Calcite   = 3.3497e-9 ! [mol^2/l^2]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: V_Calcite_mol = 0.03694  ! [l/mol]
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: phi_Calcite0 = 4.97e-4
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: keff_Calcite = 5.0e-8    ! [mol/l_bulk/]
C   Debye-Hückel-Parameter
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: A_Debye     = 0.5085    ! at 25°C,
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: B_Debye     = 0.3281    ! at 25°C,
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: aCa        = 6.0        ! Ionenradius
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: aCO3       = 5.0        ! Ionenradius
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: aHCO3      = 4.0
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: aHplus     = 9.0
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: aOH        = 3.0
      DOUBLE PRECISION, Parameter :: aCl        = 3.0

      END MODULE RxnsData

C
C*****C
c*****c

      SUBROUTINE Rxns(ncomp,nvrndata,j,i,k,y,dydt,
&      poros,rhob,reta,rc,nlay,nrow,ncol,vrc)
C*Block 1:*****
c List of calling arguments
c ncomp - Total number of components
c nvrndata - Total number of variable reaction parameters to be input via RCT file
c J, I, K - node location (used if reaction parameters are spatially variable)
c y - Concentration value of all component at the node [array variable y(ncomp)]
c dydt - Computed RHS of your differential equation [array variable dydt(ncomp)]
c poros - porosity of the node
c reta - Retardation factor [ignore dummy reta values of immobile species]
c rhob - bulk density of the node
c rc - Stores spatially constant reaction parameters (can dimension upto 100 values)
c nlay, nrow, ncol - Grid size (used only for dimensioning purposes)
c vrc - Array variable that stores spatially variable reaction parameters
C*End of block 1*****

C-----

      USE RxnsData

C*Block 2:*****
c* *Please do not modify this standard interface block*
      !MSSATTRIBUTES DLLEXPORT :: rxns
      IMPLICIT NONE
      INTEGER ncol,nrow,nlay
      INTEGER ncomp,nvrndata,j,i,k
      INTEGER, SAVE :: First_time=1
      DOUBLE PRECISION y,dydt,poros,rhob,reta
      DOUBLE PRECISION rc,vrc
      DIMENSION y(ncomp),dydt(ncomp),rc(50)
      DIMENSION vrc(ncol,nrow,nlay,nvrndata),reta(ncomp)
C*End of block 2*****

```

```

c-----
c
c
c
C*Block 3:*****
c  *Declare your problem-specific new variables here*
c
C
C  UNIVERSAL PARAMETERS

      DOUBLE PRECISION rate_I9,rate_I12,rate_I14,rate_I16  ! rates [mol/lw/sec]
      DOUBLE PRECISION rate_I13

c
C  HILFSVARIABLEN
C
      DOUBLE PRECISION h1

C  H2O-VARIABLEN
C
      DOUBLE PRECISION Htot,Hplus,OH          ! [mol/l]
      DOUBLE PRECISION rate_Htot              ! rates [mol/lw/sec]

C  O2-VARIABLEN
C
      DOUBLE PRECISION O2_water,teta_w        ! components [mol/l]
      DOUBLE PRECISION rate_O2w,rate_teta_w   ! rates [mol/lw/sec]
      DOUBLE PRECISION rate_O2g
      DOUBLE PRECISION k_O2                   ! rate constant [1/sec]
      DOUBLE PRECISION alpha                   ! transf. coeff. [m/sec]
      DOUBLE PRECISION AgV_stern, AgV_0        ! specific interface [1/m]

C  DONATOR VARIABLEN
C
      DOUBLE PRECISION Donator,Chlorid        ! [mol/l]
      DOUBLE PRECISION rate_Don, rate_Cl      ! rates [mol/lw/sec]
      DOUBLE PRECISION Monod1,Monod2,Threshold1,Threshold2, rate_monod

C
C  CALCITE-CARBONATE VARIABLEN
C
      DOUBLE PRECISION Calcite,H2CO3,HCO3,CO3,Ca,CO3_tot
      DOUBLE PRECISION rate_Calcite,rate_CO3_tot
      DOUBLE PRECISION rate_Ca,K3,K4
      DOUBLE PRECISION phi_Calcite            ! mineral volume fraction
      DOUBLE PRECISION keff_Calcite_Min3p     ! [mol/l_bulk/s]
      DOUBLE PRECISION IAP_Calcite

      DOUBLE PRECISION Ion
      DOUBLE PRECISION GammaCa,GammaCO3,LogGaCa,LogGaCO3
      DOUBLE PRECISION GammaHCO3, LogGaHCO3   ! Aktivitätskoeff.
      DOUBLE PRECISION GammaH2CO3, LogGaH2CO3
      DOUBLE PRECISION GammaHplus, LogGaHplus ! Aktivitätskoeff.
      DOUBLE PRECISION GammaOH, LogGaOH       ! Aktivitätskoeff.
      DOUBLE PRECISION GammaCl, LogGaCl       ! Aktivitätskoeff.

C  Sorption
C
      DOUBLE PRECISION Cim
      DOUBLE PRECISION Kd
      DOUBLE PRECISION kads, kdes, dummy1, dummy2

```

```

DOUBLE PRECISION Rads, Rdes, Rm, Rim
DOUBLE PRECISION rate_desorption, rate_Rim

C  Nullstellen-Variablen
INTEGER :: w
DOUBLE PRECISION x,x1,x2,p,q,xstart,xalt,xnew,deltax
DOUBLE PRECISION test,test1,test2,y3
DOUBLE PRECISION eps1,UG,OG,Nullst
Character(10) :: yes
DOUBLE PRECISION, EXTERNAL :: zbrent,func
C*End of Block 3 *****
c
c
c
c-----
C*Block 4:*****
c  *Initilize reaction parameters here, if required*
c-----
C-----

C*End of Block 4 *****
c
c-----
c
C*Block 5:*****
c  * Assign or compute values for new variables, if required*
c  *** Definition of other variable names ***
c
c-----
C
C  *** Umrechnung von RT3D-Units [mg/l/day] auf MIN3P-Units [mol/l/sec]
C
Donator      = (1.0e-3)*y(1)/mClBz
Chlorid      = (1.0e-3)*y(2)/mChlor
Ca           = (1.0e-3)*y(3)/mCa
CO3_tot      = (1.0e-3)*y(4)/mCO3
Htot         = (1.0e-3)*y(5)/mHplus
O2_water     = (1.0e-3)*y(6)/mO2
Cim          = y(7)                ! immobil [mg/kg]
teta_w       = y(8)                ! immobil
Calcite      = (1.0e-3)*y(9)/mCalcite ! immobil

alpha        = vrc(j,i,k,1)/day      ! [m/sec], für transport
Kd           = vrc(j,i,k,2)          ! distribution Coefficient [Liter/kg]
kdes         = vrc(j,i,k,3)/day      ! desorption rate constant [1/s]

!-----
C  Calculation of the Donator rate:
C  Double-Monod Kinetik

Monod1 = Donator/(K_half_ClBz + Donator)
Monod2 = O2_water/(K_half_O2 + O2_water)
Threshold1 = Donator/(K_thres_ClBz + Donator)
Threshold1 = Threshold1*Donator/(K_thres_ClBz + Donator)
Threshold2 = O2_water/(K_thres_O2 + O2_water)
Threshold2 = Threshold2*O2_water/(K_thres_O2 + O2_water)
rate_I9 = -k_Monod*Monod1*Monod2*Threshold1*Threshold2

```

```

C  Desorption-Adsorption Rate
C  RT3D-rhob umrechnen --> rho_bulk
    kads = kdes*Kd  ! [Liter/kg/sec]
    Rdes = kdes*Cim ! [mg/kg/sec]
    Rads = kads*Donator*1000*mClBz ! [mg/kg/sec]
    Rim = -Rdes+Rads
    Rm = (-rho_bulk/poros*Rim)/1000/mClBz ! [mol/Liter/sec]
    rate_desorption = Rm

C  Totale Donator-Rate

    rate_monod = rate_I9
    rate_don = rate_monod + rate_desorption
!-----
C  Calculation of the O2w-rate
    h1 = ((porosity - teta_w)/(porosity - teta_w0))**(2.0/3.0)
    AgV_0 = 3.0*(porosity - teta_w0)/bubble_radius*h1
    AgV_stern = porosity*AgV_0 ! [1/m] specific surface
    k_O2 = alpha*AgV_stern ! Calculation of the rate consta
    rate_O2g = -k_O2/teta_w*(O2_gas - Henry*O2_water)
    rate_I16 = rate_O2g
    rate_O2w = -1.0*rate_O2g + 7.0*rate_monod
!-----
C  Calculation of the teta_w-rate

    rate_teta_w = teta_w/O2_gas*(-rate_O2g)
!-----
C  Sekanten-Methoden: Intervallsuche, in der Nullstelle liegt
    xalt = pHstart
    xnew = pHstart
    deltax = 1.0

    test1 = SQRT((func(xalt,CO3_tot,Htot)*
& func(xnew,CO3_tot,Htot)**2)
    test2 = func(xalt,CO3_tot,Htot)*
& func(xnew,CO3_tot,Htot)

    DO WHILE (test1 .EQ. test2 )

    xalt = xnew
    xnew = xalt + deltax

    test1 = SQRT((func(xalt,CO3_tot,Htot)*
& func(xnew,CO3_tot,Htot)**2)
    test2 = func(xalt,CO3_tot,Htot)*
& func(xnew,CO3_tot,Htot)

c  Abbruch der Nullstellenberechnung, wenn diese über 14 liegt,
c  -> unrealistische pH-Wert

    IF(xnew > 14) THEN
    PRINT *, ' pH-Wert > 14: Keine Nullstelle im Intervall
& [pHstart, 14]. Ändere pHstart!'
    CALL WAIT()
    ENDIF

    END DO ! While-Schleife

    eps1 = 1e-6

    UG = xalt

```

```

OG = xnew

Nullst = zbrent(func,UG,OG,eps1,CO3_tot,Htot)
Hplus = 10**(-Nullst)
CO3 = (CO3_tot)/(1+K_HCO3*Hplus+K_H2CO3*Hplus**2.0)

HCO3= K_HCO3*CO3*Hplus
OH= K_H2O/Hplus

```

C Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach der Debye-Hueckel-Theorie

```

Ion = (1.0*Chlorid + 4.0*Ca + 4.0*CO3 + 1.0*HCO3 + 1.0*Hplus)
Ion = 0.5*(Ion +1.0*OH)

LogGaCa    =-A_Debye*4.0*Sqrt(Ion)/(1.0+aCa*B_Debye*Sqrt(Ion))
LogGaCO3   =-A_Debye*4.0*Sqrt(Ion)/(1.0+aCO3*B_Debye*Sqrt(Ion))
LogGaHCO3  =-A_Debye*1.0*Sqrt(Ion)/(1.0+aHCO3*B_Debye*Sqrt(Ion))
LogGaHplus =-A_Debye*1.0*Sqrt(Ion)/(1.0+aHplus*B_Debye*Sqrt(Ion))
LogGaOH    =-A_Debye*1.0*Sqrt(Ion)/(1.0+aOH*B_Debye*Sqrt(Ion))
LogGaCl    =-A_Debye*1.0*Sqrt(Ion)/(1.0+aCl*B_Debye*Sqrt(Ion))
LogGaH2CO3 = 0.1*Ion

GammaCa    =10**LogGaCa
GammaCO3   =10**LogGaCO3
GammaHCO3  =10**LogGaHCO3
GammaH2CO3 =10**LogGaH2CO3
GammaHplus =10**LogGaHplus
GammaOH    =10**LogGaOH
GammaCl    =10**LogGaCl

```

C Calculation of the Calcite-rate

```

IAP_Calcite = GammaCa*GammaCO3*Ca*CO3
phi_Calcite = teta_w*V_Calcite_mol*Calcite
rate_I12    = keff_Calcite*((phi_Calcite/phi_Calcite0)**(0.66667))
rate_I12    = -rate_I12/teta_w*(1.0 - IAP_Calcite/K_Calcite)
rate_Calcite = rate_I12

```

C Calculation of the Calcium-rate

```

rate_Ca    = -rate_Calcite

```

C Calculation of the CO₃ tot-rate

```

rate_CO3_tot = -rate_Calcite-6*rate_monod
rate_Htot    = -13*rate_monod

rate_Cl      = -rate_monod

```

```

!-----
C*End of block 5*****
c
c
c-----
c
C*Block 6:*****
c
c ***** Differential Reaction Equations *****
c
c Umrechnung der MIN3P-rates [mol/l/sec] in RT3D-rates [mg/l/day]

```

```

c
rate_Don      = (1.0e3)*mClBz*day*rate_Don
rate_Cl       = (1.0e3)*mChlor*day*rate_Cl
rate_Ca       = (1.0e3)*mCa*day*rate_Ca
rate_CO3_tot  = (1.0e3)*mCO3*day*rate_CO3_tot
rate_Htot     = (1.0e3)*mHplus*day*rate_Htot
rate_O2w      = (1.0e3)*mO2*day*rate_O2w

rate_Rim      = Rim*day
rate_teta_w   = day*rate_teta_w
rate_Calcite  = (1.0e3)*mCalcite*day*rate_Calcite

c Reaction kinetic expressions (for constant rxn parameters)
c
dydt(1) = rate_Don/reta(1)
dydt(2) = rate_Cl/reta(2)
dydt(3) = rate_Ca/reta(3)
dydt(4) = rate_CO3_tot/reta(4)
dydt(5) = rate_Htot/reta(5)
dydt(6) = rate_O2w/reta(6)
dydt(7) = rate_Rim           ! immobil
dydt(8) = rate_teta_w       ! immobil
dydt(9) = rate_Calcite      ! immobil

C*End of block 6*****

END SUBROUTINE RXNS

!*****
C Zbrent-Algorithmus zur Berechnung der Nullstelle, im vorgegebenen Bereich
c Nullstelle entspricht den pH Wert des Reaktionsgleichungssystem

FUNCTION zbrent(func,x1,x2,tol,CO3_tot,Htot)

IMPLICIT NONE
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: x1,x2,tol,CO3_tot,Htot
DOUBLE PRECISION :: zbrent

!-----
INTERFACE
FUNCTION func(x,CO3_tot,Htot)
IMPLICIT NONE
DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: x
DOUBLE PRECISION :: func,CO3_tot,Htot
END FUNCTION func
END INTERFACE

!-----
INTEGER, PARAMETER :: ITMAX=1000
DOUBLE PRECISION, PARAMETER :: EPS=epsilon(x1)
INTEGER :: iter
DOUBLE PRECISION :: a,b,c,d,e,fa,fb,fc,p,q,r,s,tol1,xm
a = x1
b = x2
fa = func(a,CO3_tot,Htot)
fb = func(b,CO3_tot,Htot)
if ((fa > 0.0 .and. fb > 0.0) .or. (fa < 0.0 .and. fb < 0.0))
& then
write(*,*) ('root must be bracketed for zbrent: STOP')
end if

```

```

c = b
fc = fb
do iter = 1,ITMAX
  if ((fb > 0.0 .and. fc > 0.0) .or. (fb < 0.0 .and. fc < 0.0))
    then
      c = a
      fc = fa
      d = b-a
      e = d
    end if
  if (abs(fc) < abs(fb)) then
    a = b
    b = c
    c = a
    fa = fb
    fb = fc
    fc = fa
  end if
  tol1 = 2.0*EPS*abs(b)+0.5*tol
  xm = 0.5*(c-b)
  if (abs(xm) <= tol1 .or. fb == 0.0) then
    zbrent = b
    RETURN
  end if
  if (abs(e) >= tol1 .and. abs(fa) > abs(fb)) then
    s = fb/fa
    if (a == c) then
      p = 2.0*xm*s
      q = 1.0-s
    else
      q = fa/fc
      r = fb/fc
      p = s*(2.0*xm*q*(q-r)-(b-a)*(r-1.0))
      q = (q-1.0)*(r-1.0)*(s-1.0)
    end if
    if (p > 0.0) q=-q
    p = abs(p)
    if (2.0*p < min(3.0*xm*q-abs(tol1*q),abs(e*q))) then
      e = d
      d = p/q
    else
      d = xm
      e = d
    end if
  else
    d = xm
    e = d
  end if
  a = b
  fa = fb
  b = b+merge(d,sign(tol1,xm), abs(d) > tol1 )
  fb =func(b,CO3_tot,Htot)
end do

write(*,*) ('zbrent: exceeded maximum iterations')
zbrent = b

END FUNCTION zbrent
!*****
FUNCTION func(pH,CO3_tot,Htot)

```

```
USE RxnsData

      IMPLICIT NONE
      DOUBLE PRECISION, INTENT(IN) :: pH
      DOUBLE PRECISION :: func
      DOUBLE PRECISION :: x
      DOUBLE PRECISION CO3_tot, Htot
      x = 10**(-pH)

      func = (K_HCO3*x**2.0+2.0*K_H2CO3*x**3.0)*(CO3_tot)
      func = func-(x*Htot-x**2.0+K_H2O)*(1+K_HCO3*x+K_H2CO3*x**2.0)

      END FUNCTION func

!*****
SUBROUTINE Wait()
character(10) WaitCheck

      WaitCheck = 'yyy'

      print *, ' Press any key to continue ...'

      do while (WaitCheck=='yyy')
      read *,WaitCheck
      enddo

      END SUBROUTINE Wait
!*****
```

Lebenslauf:

persönliche Daten:

Name	Eisermann
Vorname	Danny
Geburtsdatum	06. Dezember 1975
Geburtsort	Weißenfels
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Bildungsweg und wissenschaftlicher Werdegang:

1982 – 1990	Realschule in Weißenfels
1990 – 1994	Goethe-Gymnasium in Weißenfels (Abitur)
1994 – 2000	Studium der Geophysik/ Diplom an der Universität Leipzig
2000 – 2004	Promotionsstelle am Department Hydrogeologie in Halle/Saale am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle
01.02.2005	wissenschaftlicher Mitarbeiter des Departments Hydrogeologie am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle

Abschlüsse:

17.06.1994	Allgemeine Hochschulreife, Note „gut“ (2.2)
17.01.2000	Diplom im Fach Geophysik, Note „gut“ (2.1)

Bibliografische Beschreibung:

Eisermann, Danny

Multi-Spezies-Modellierung sanierungsrelevanter Fragestellungen für einen heterogenen Feldstandort: SAFIRA-Bitterfeld

Universität Leipzig

214 S., 182 Lit., 67 Abb., 25 URL, 24 Tab., 8 Anlagen

Referat:

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes „Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen“ angefertigt. Das Ziel der Arbeit war es, für einen gut erkundeten Sanierungsstandort (SAFIRA-Bitterfeld) eine Multi-Spezies-Modellierung für den Leitschadstoff im quartären Grundwasserleiter Monochlorbenzen (MCB) durchzuführen. Dabei stand die Entwicklung konzeptioneller Modelle für sanierungsrelevante Fragestellungen im Mittelpunkt. Da mögliche Sanierungskonzepte die Fähigkeit autochtoner Mikroorganismen ausnutzen, MCB aerob abzubauen, wurde erstmals ein vollständiges Reaktionsgleichungssystem für diese Sanierungsmethode sowie für die induzierten Folgereaktionen entwickelt. Dieses Prozessmodell wurde mit der Programmiersprache FORTRAN in entsprechende Reaktionsmodule transformiert. Die Implementierung der entwickelten Reaktionsmodule in das verwendete RT3D-Programm (Reactive Transport in 3D), ist eine Weiterentwicklung von RT3D und die Kopplung mit dem Grundwasser-Modellierungs-System GMS (Groundwater Modeling System) ermöglicht es das standortspezifische geochemische Milieu in heterogenen 3D-Strukturen zu simulieren. Dazu sind geochemische Komplex-Programme, wie PHREEQC und MIN3P nicht in der Lage. Heterogene Strukturen wurden auf der Basis von 47 experimentellen k_f -Werten durch konditionierte stochastische k_f -Felder erzeugt. Es zeigte sich, dass stochastische k_f -Felder im Gegensatz zu deterministischen k_f -Feldern, kleinskalige Heterogenitäten in der hydraulischen Leitfähigkeit berücksichtigen. Dies führt zu einem heterogenen Geschwindigkeitsfeld und beschreibt das Transportverhalten realistischer.

Die Beschreibung des reaktiven Transports für relevante Zeitskalen (3650 Tage) kann aufgrund des numerischen Aufwandes nur auf der lokalen Skala beschrieben werden. Neben dem aeroben Abbau von MCB (Direkte Gas-Injektion und intrinsischer mikrobieller Abbau) wurde erstmals versucht die Frage zu beantworten, ob die Kohle als Schadstoffsенke oder – quelle wirkt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich entsprechend der Promotionsordnung § 7, Abschnitt 2, die vorliegende Dissertation ohne unzulässige Hilfe und ohne andere als den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommen Gedanken sind als solche gekennzeichnet.

Weiterhin versichere ich, dass die vorgelegte Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt und in ihrer Gesamtheit noch nicht veröffentlicht wurde.

Danny Eisermann