

Berichte
aus dem Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Bremen

Nr. 40

Sieger, Rainer

**Modellierung des Stofftransports in
porösen Medien unter Ankopplung
kinetisch gesteuerter Sorptions- und
Redoxprozesse sowie thermodynamischer
Gleichgewichte**

1993

Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, Nr. 40
158 S., 24 Abb., 22 Tab., Bremen 1993

ISSN 0931-0800

<http://www.pangaea.de/home/rsieger>

Modellierung des Stofftransports in
porösen Medien unter Ankopplung
kinetisch gesteuerter Sorptions- und
Redoxprozesse sowie thermodynamischer
Gleichgewichte

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
am Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Bremen

vorgelegt von
Rainer Sieger
Bremen, im Mai 1993

„Wir können uns in der Umweltpolitik Feldversuche nach dem Prinzip „Versuch und Irrtum“ oft nicht leisten, weil sie selbst oft erhebliche Eingriffe in die Natur bedeuten würden. Vielmehr sollten wir in vielen Fällen verstärkt auf Computermodelle als Umweltbewertungsinstrumente zurückgreifen. Dies ist selbst bei einfachen, nicht ganz der Komplexität des Umweltschutzes entsprechenden Modellen besser, als ohne jede alternative Modellrechnung entscheiden zu müssen“.

(Der schleswig-holsteinische Minister für Natur, Umwelt und Landesentwicklung, Prof. Dr. B. Heydemann, am 29. Sept. 1992 in Kiel anlässlich einer internationalen Konferenz über ökologisch-mathematische Modellentwicklungen an der Christian-Albrecht-Universität.)

Vorwort

Die in der hier vorliegenden Arbeit beschriebene Entwicklung des Computerprogramms *CoTAM* konnte nur dank der finanziellen Unterstützung durch den Senator für Umwelt und Stadtentwicklung des Landes Bremen erfolgen. Gefördert wurde das Gesamtprojekt als Forschungsvorhaben FV 028 „Computer-Simulation des Transports von Schwermetallen im Sickerwasser und Grundwasser“ im Rahmen des Programms „Arbeit und Umwelt“.

Vergehen und betreut wurde die Arbeit von Herrn Prof. Dr. H.D. Schulz. Ihm sei für viele fruchtbare Diskussionen und Anregungen gedankt. Frau Dr. M. Isenbeck-Schröter danke ich für ihre stete Diskussionsbereitschaft vor allen Dingen in der Endphase dieser Arbeit.

Bei der Entwicklung des Modells *CoTAM* war der ständige Kontakt zu meinem Kollegen Herrn Dipl. Geol. Kay Hamer und seine unermüdliche Tätigkeit als Beta-Tester und Anwender äußerst hilfreich und letztlich Voraussetzung für die Realisierung der vorliegenden Arbeit. Ihm sei daher an dieser Stelle besonders gedankt.

Weiter möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe „Numerische Hydrogeologie“ im Fachbereich Mathematik der Universität Bremen und hier besonders bei Herrn Prof. Dr. R. Schäfer und Herrn Dipl. Phys. H. Barnewitz für ihre vielen sehr hilfreichen Anregungen und ihre oft sehr kritische Begutachtung fertiggestellter Teilprojekte bedanken.

Dr. K. Wallmann gab mit seinen grundlegenden Überlegungen den Anstoß für die Entwicklung des Modells *REDOX*. Dafür danke ich ihm und hoffe, daß diese für beide Seiten fruchtbare Zusammenarbeit noch einige Zeit fortgesetzt werden kann.

Den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Geochemie – hier seien stellvertretend Frau R. Henning, Frau S. Hinrichs und Frau I.-D. Graß genannt – danke ich für das angenehme soziale Umfeld, in dem ich mich dreieinhalb Jahre bewegen durfte.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mich in all den Jahren meiner Ausbildung finanziell und ideell unterstützt haben. Meiner Frau Frauke danke ich für die während der Endphase dieser Arbeit mit unermüdlichem Eifer durchgeführte Korrektur des Textes. Für die abschließende Enddurchsicht bedanke ich mich bei E. Gerlach.

Vorwort zur PDF-Version

Als ich Mitte 1993 die vorliegende Arbeit abschloss war das World Wide Web nur Insidern bekannt. Ich gehörte nicht dazu. Mittlerweile betreue ich selbst mehrere Websites und da lang es nahe, meine Dissertation in das PDF-Format zu bringen und über unseren Webserver (<http://www.pangaea.de>) verfügbar zu machen.

Die Arbeit wurde damals mit \LaTeX gesetzt und war daher heute noch verarbeitbar. Doch inzwischen hat sich auch bei \LaTeX einiges getan. So benutze ich heute das MiKTeX 2-Paket und auch \LaTeX hat sich zu $\LaTeX 2_{\epsilon}$ weiterentwickelt. Man benutzt heute statt der cm- die etwas besser zu handhabenden ec-Schriften. Die ec-Schriften bieten zusammen mit $\LaTeX 2_{\epsilon}$ einen besseren Trennalgorithmus. Aus diesem Grund wird der Umbruch an einigen Stellen nicht mit dem Original übereinstimmen. Ich habe jedoch versucht, den Seitenumbruch mit wenigen Ausnahmen so hinzubekommen, dass die Bezüge auf Formeln und Abbildungen erhalten blieben.

Große Probleme machten mir zunächst die eingebundenen Abbildungen. Ich hatte seinerzeit eine proprietäre Erweiterung des damals verwendeten TeX-Systems (em-TeX unter OS/2) benutzt. Die Abbildungen wurden mit Lotus Freelance erstellt und mittels des HP-Laserjet Druckertreibers in eine Datei gedruckt. Ein kleines Konverterprogramm von Eberhard Mattes überführte diesen Ausdruck später in das MSP-Format von Microsoft Paint. Leider kann das heutige Paint dieses Format nicht mehr lesen. Zum Glück kann jedoch das Programm DVIPS nach wie vor die Abbildungen mit den damaligen Befehlen einbinden. Die PS-Datei des Dokuments konnte dann mit Ghostscript in das PDF-Format überführt werden. Das Ergebnis ist die vorliegende Datei. Da die ec-Schriften noch nicht in einer Postscript-Version verfügbar sind, ist die Darstellung nicht so super toll, reicht aber meiner Meinung nach zum Lesen der Arbeit aus.

Rainer Sieger im Mai 2001

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	X
Abkürzungen	XII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Stand der Forschung	3
2 Transportbestimmende Prozesse	4
2.1 Grundwasserströmung	6
2.2 Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser	8
2.2.1 Advektion	8
2.2.2 Diffusion und Dispersion	9
2.3 Sorptions- und Desorptionsprozesse	12
2.3.1 Henry-Isotherme	13
2.3.2 Freundlich-Isotherme	13
2.3.3 Langmuir-Isotherme	14
2.3.4 Sorptionskinetik	15
2.4 Herleitung der Transportgleichung	16
2.5 Geochemische Prozesse und ihre Modellierung	20
2.5.1 Prozesse der Frühdiagenese	20
2.5.2 Modellierung frühdiagenetischer Prozesse	21
2.5.3 Modellierung thermodynamischer Gleichgewichtsreaktionen – dargestellt am Beispiel des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts	24

3	Numerische Verfahren	28
3.1	Analytische Lösungen	28
3.2	Differenzenverfahren	30
3.2.1	Differenzenapproximation	30
3.2.2	Explizites Differenzschema	35
3.2.3	Implizites Differenzschema	38
3.2.4	Crank-Nicolson-Differenzschema	41
3.2.5	Randbedingungen	43
	Randbedingung am Säuleneinlauf	43
	Randbedingung am Säulenauslauf	45
3.3	Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme mit tridiagonalen Koeffizientenmatrizen	49
3.4	Newton-Raphson-Verfahren	52
4	Algorithmen	55
4.1	Algorithmus des Transportmodells unter Berücksichtigung kinetisch gesteuerter Sorptionsprozesse	55
4.2	Modellierung von Desorptionsprozessen	60
4.3	Algorithmische Kopplung geochemischer Modelle mit dem Modell <i>CoTAM</i>	62
4.3.1	Algorithmus des Modells <i>REDOX</i>	64
4.3.2	Kopplung von <i>CoTAM</i> und <i>PHREEQE</i>	67
4.4	Schematische Darstellung des Programms <i>CoTAM</i>	68
	Ausblick auf mögliche Erweiterungen des Modells <i>CoTAM</i>	68

5	Anwendungsbeispiele	69
5.1	Modellparameter	71
5.2	Modellierung des hydrodynamischen Transports bei gleichzeitiger Berücksichtigung vollständig reversibler Sorptionsprozesse	71
5.3	Modellierung des Phosphattransports	75
5.3.1	Vergleich der Modelle <i>DISPER</i> und <i>CoTAM</i>	75
5.3.2	Anpassung an einen realen Säulenversuch	78
5.4	Modellierung des Arsen- und Schwermetalltransports für ausgewählte Beispiele	81
5.5	Stofftransport, Redox- und Gleichgewichtsreaktionen in marinen Sedimenten	84
6	Zusammenfassung	91
7	Literatur	93
A	Parametersätze für die Beispiele 1-5	102
A.1	Beispiel 1: Hydrodynamischer Transport	102
A.2	Beispiel 2: Vergleich zwischen <i>DISPER</i> und <i>CoTAM</i>	103
A.3	Beispiel 3: Anpassung an einen realen Säulenversuch	105
A.4	Beispiel 4: Modellierung des Arsen- und Schwermetalltransports für ausgewählte Beispiele	106
A.5	Beispiel 5: Stofftransport, Redox- und Gleichgewichtsreaktionen in marinen Sedimenten	110
B	Quellcode	114
B.1	Unterprogramm <code>Simulation</code>	114
B.2	Unterprogramm <code>Analyt</code>	131

B.3	Unterprogramm <code>Matrix_G</code>	134
B.4	Unterprogramm <code>G_calc</code>	138
B.5	Unterprogramm <code>DG_const</code>	139
B.6	Unterprogramm <code>DG_var</code>	140
B.7	Unterprogramm <code>W_calc</code>	141
B.8	Unterprogramm <code>Sorption</code>	142
B.9	Isothermenfunktionen	143
B.10	Unterprogramm <code>Tridiag</code>	145
B.11	Unterprogramm <code>Check_Desorption</code>	146
B.12	Unterprogramm <code>Redox</code>	147
C	Änderungen am Programm <i>PHREEQE</i>	153

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung unterschiedlicher Isothermen.	15
2.2	Darstellung eines repräsentativen Elementarvolumens (REV) in einem dreidimensionalen Koordinatensystem.	16
3.1	Örtlich diskretisierte Säule und Notation.	31
3.2	Schematische Darstellung der Interpolation der Konzentration auf der Grenze zweier benachbarter REV.	35
3.3	Kurvenverläufe der analytischen und numerischen Lösung beim expliziten Schema.	38
3.4	Numerische Dispersion	41
3.5	Auswirkungen eines zu kleinen Speicherfeldes auf die numerische Lösung.	46
3.6	Vergleich der Kurvenverläufe zwischen den numerischen Lösungen für verschiedene Randbedingungen und der analytischen Lösung der Transportgleichung.	49
4.1	Hauptalgorithmus des Modells <i>CoTAM</i>	59
4.2	Darstellung von Durchgangskurven für unterschiedliche Fälle bei der Modellierung von Desorptionsversuchen.	61
4.3	Darstellung von Durchgangskurven für unterschiedliche Fälle bei der Modellierung von Desorptionsversuchen unter Verwendung des Desorptions-Algorithmus.	63
4.4	Gesamtstruktur des Modells <i>CoTAM</i>	69
5.1	Absolutbeträge der Abweichungen zwischen den numerisch bzw. analytisch berechneten Durchgangskurven.	74
5.2	Durchgangskurven für unterschiedliche Verteilungskoeffizienten bei grober Ortsdiskretisierung.	74

5.3	Mit <i>DISPER</i> und <i>CoTAM</i> berechnete Durchgangskurven für unterschiedliche Randbedingungen, Orts- und Zeitdiskretisierungen.	78
5.4	Phosphat-Durchgangskurven für verschiedene Modellierungen. Daten und Parametersatz aus ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck)	80
5.5	Phosphat-Durchgangskurven für verschiedene Modellierungen. Daten und Parametersatz aus ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck)	81
5.6	Gemessene und mit <i>CoTAM</i> modellierte Durchgangskurve für im Wasser gelöstes Kupfer in einer mit Quarzsand und Goethit gefüllten Säule.	83
5.7	Gemessene und mit <i>CoTAM</i> modellierte Durchgangskurve für im Wasser gelöstes Blei in einer mit Quarzsand gefüllten Säule.	83
5.8	Gemessene und mit <i>CoTAM</i> modellierte Durchgangskurve (Desorption) für im Wasser gelöstes Arsenat in einer mit Quarzsand gefüllten Säule.	84
5.9	Rein diffusiver Stofftransport für unterschiedliche Stoffe und unterschiedliche Diffusionskoeffizienten.	87
5.10	Ergebnis der Beispiel-Modellierung mit <i>CoTAM</i> und <i>REDOX</i> . Kurve <i>a</i> : Zustand nach 0.1 Jahren; Kurve <i>b</i> : Zustand nach 3 Jahren. Die Berechnung erfolgte ohne Berücksichtigung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes.	88
5.11	Konzentrationsprofile als Ergebnis der Beispiel-Modellierung mit <i>CoTAM</i> , <i>REDOX</i> und <i>PHREEQE</i> . Dargestellt ist der stationäre Zustand ($T = 5$ a).	90
5.12	Gemessene Konzentrationsprofile der Stationen GeoB 1043, GeoB 1508 und GeoB 1702.	90

Tabellenverzeichnis

2.1	Thermodynamische Gleichgewichte für unterschiedliche Partialdrucke CO ₂	27
5.1	Parameter im Modell <i>CoTAM</i>	72
5.2	Beispiel-Parametersatz für eine Modellierung hydrodynamischer Transportvorgänge	73
5.3	Parameter für die Modellierung des Phosphattransports mit dem Mo- dell <i>DISPER</i> (FLÜHLER und JURY, 1983). Parametersatz aus DÖ- RING (1990).	76
5.4	Parameter für die Modellierung des Phosphattransports mit dem Mo- dell <i>CoTAM</i> . Angepaßter Parametersatz aus DÖRING (1990).	77
5.5	Parameter für die Modellierung des Phosphattransports in Säule 3 mit dem Modell <i>CoTAM</i> . Parametersatz aus ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck).	79
5.6	Numerische Parameter für die Modellierung des Phosphattransports in Säule 3 mit dem Modell <i>CoTAM</i>	79
5.7	Allgemeine und numerische Parameter für eine hypothetische Bei- spiel-Modellierung des Stofftransports in marinen Sedimenten mit dem Modell <i>CoTAM</i>	85
5.8	Stoffspezifische Parameter für eine hypothetische Beispiel-Modellie- rung des Stofftransports in marinen Sedimenten mit dem Modell <i>CoTAM</i>	86
A.1	*.DAT-File zum Beispiel 1.	102
A.2	*.DAT-File zum Beispiel 2 für das Modell <i>DISPER</i> . Parametersatz aus DÖRING (1990).	103
A.3	*.DAT-File zum Beispiel 2 für das Modell <i>CoTAM</i> . Angepaßter Pa- rametersatz aus DÖRING (1990).	103

A.4	*.PAR-File zum Beispiel 2 in verkürzter Darstellung.	104
A.5	*.DAT-File zum Beispiel 3. Parametersatz aus ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck)	105
A.6	*.DAT-File für die Modellierung des Kupfertransport in einer gesät- tigten Quarzsand/Goethit-Säule. Parametersatz aus HAMER (1993). .	106
A.7	*.DAT-File für die Modellierung des Bleitransports in einer gesättigten Quarzsand-Säule. Parametersatz aus HAMER (1993).	107
A.8	*.DAT-File für die Modellierung der Desorption von Arsenat in einer gesättigten Quarzsand-Säule. Parametersatz aus HAMER (1993). . . .	107
A.9	*.DAT-File für die Modellierung der Desorption von Arsenat in einer gesättigten Quarzsand-Säule.	108
A.10	*.DAT-File zum Beispiel 5 in verkürzter Darstellung.	110
A.11	*.PAR-File zum Beispiel 5 in verkürzter Darstellung.	111
A.12	*.UMS-File zum Beispiel 5 in verkürzter Darstellung.	112
A.13	*.PHR-File zum Beispiel 5.	113

Abkürzungen

A	durchströmte Fläche, cm^2
a	stöchiometrische Faktoren im Modell <i>REDOX</i>
α	Dispersivität, cm
α_L	longitudinale Dispersivität, cm
C	Konzentration in Lösung, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_0	Zustromkonzentration in Lösung, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C_a	sorbierte Stoffmenge, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
$C_{a,\max}$	Bindungskapazität (Langmuir-Isotherme), $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
C_0	Courant-Zahl, dimensionslos
<i>CoTAM</i>	Column Transport and Adsorption Model
C_{total}	Gesamtkonzentration im REV, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
D_B	Biodiffusionskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_I	Irrigationskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_i	longit. Dispersionskoeff. in inhomogenen Modellgebieten, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_L	longitudinaler Dispersionskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_{mD}	molekularer Diffusionskoeffizient, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
D_S	Diffusionskoeffizient im porösen Medium, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau
f	Formationsfaktor, $\Omega \cdot \Omega^{-1}$
q_b	Feuchtraumdichte, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
I	Isothermenfunktion, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
J_A	advektiver Stofffluß, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
J_D	dispersiver Stofffluß, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
J_{mD}	molekularer Diffusionsfluß, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
J_{sD}	Diffusionsfluß in einem porösen Medium, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
k	stoffspezifische Konstante der Freundlich-Isotherme, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
K	Bindungsaffinität (Langmuir-Isotherme), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
K_d	Verteilungskoeffizient (Henry-Isotherme), $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Δm_A	Massendifferenz hervorgerufen durch Advektion, mol
Δm_D	Massendifferenz hervorgerufen durch Dispersion, mol
Δm_x	Massenbilanz für ein REV in X-Richtung, mol
M	Grundwasserleitermächtigkeit, cm
MS	Anzahl der an einem geochemischen System beteiligten Spezies
$1/n$	stoffspezifische Konstante der Freundlich-Isotherme
n_f	durchflußwirksame Porosität, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$
Pe	Gitter-Peclet-Zahl, dimensionslos
ϕ	Porosität als Funktion der Tiefe, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$
<i>PHREEQE</i>	pH-redox-equilibrium-equations , Computerprogramm zur Lösung thermodynamischer Gleichgewichte (PARKHURST et al., 1980)
q	Quellen- und Senkenterm in der Strömungsgleichung, $\text{cm}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
h	Standrohrspiegelhöhe, cm
Δh	Standrohrspiegelhöhendifferenz, cm
Δl	durchströmte Strecke, cm

r	Sorptions-/Desorptionsratenkonstante, d^{-1}
R	Retardationsfaktor, dimensionslos
REV	repräsentatives Elementar-Volumen
S	sorbierte Stoffmenge bezogen auf ein Elementarvolumen, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
SI	Sättigungsindex, dimensionslos
θ	Tortuosität, $\text{cm}^1 \cdot \text{cm}^{-1}$
Θ	Zeitwichtungparameter, dimensionslos
t	Zeit, d
Δt	Zeitintervall, d
v_a	Abstandsgeschwindigkeit, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
v_f	Filtergeschwindigkeit, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
v_i	Abstandsgeschwindigkeit in inhomogenen Modellgebieten, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
U	Umsatzraten (im Modell <i>REDOX</i>), $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$
ω	Sedimentationsrate, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
Δx	durchströmte Strecke in X-Richtung, cm
Δy	durchströmte Strecke in Y-Richtung, cm
Δz	durchströmte Strecke in Z-Richtung, cm
x	Ortskoordinate

1 Einleitung und Zielsetzung

Bedingt durch das wachsende Umweltbewußtsein in der Bevölkerung und die hohe Umweltrelevanz diverser organischer und anorganischer Schadstoffe und Verbindungen (z.B. Nitrat, Phosphat, CKW, Schwermetalle), die insbesondere aus Altlasten (z.B. aus Deponien oder alten Industriestandorten) in das Sickerwasser und Grundwasser gelangen können, ist heute die Untersuchung des Transportverhaltens dieser Schadstoffe im Boden und Grundwasserleitern eine der Hauptfragestellungen in der modernen Hydrogeologie. So führte z.B. die Deutsche Forschungsgemeinschaft in den Jahren 1984 bis 1991 ein Schwerpunktprogramm zu diesem Thema durch (DFG, 1992). Bei der Vorhersage der Schadstoffausbreitung im Sickerwasser und Grundwasser sowie bei der Sanierung von Schadensfällen gewinnen computer-gestützte Reaktions- und Transportmodelle in zunehmendem Maße an Bedeutung (z.B. KÖLLING, 1990; ECKERT und RÜBER, 1992; SCHÄFER, 1992). Während die Simulation der Grundwasserströmung und die des rein hydrodynamischen Stofftransports heute keine grundsätzlichen Probleme mehr bereitet (z.B. KINZELBACH, 1986), stehen ähnliche Modelle, die den hydrodynamischen Stofftransport zusammen mit gleichzeitig ablaufenden geochemischen Reaktionen simulieren, nicht im gleichen Umfang zur Verfügung.

Zielsetzung dieser Arbeit war deshalb die Entwicklung eines Modells, das zumindest in kleinräumigen Modellgebieten (Säulenversuchen) eine Modellierung des Transports von im Wasser gelösten Schwermetallen erlaubt. Die Validierung des Modells und die Bestimmung der für eine Modellierung benötigten physikalischen und geochemischen Eingabeparameter sollte dabei durch die Entwicklung standardisierter Laborversuche erfolgen. Dieses Teilvorhaben wurde von Herrn Dipl. Geol. K. Hamer bearbeitet (HAMER, 1993).

Gefördert wurden beide Arbeiten durch die Stadt Bremen, vertreten durch den Senator für Umwelt und Stadtentwicklung des Landes Bremen, im Rahmen des Forschungsvorhabens „Computer-Simulation des Transports von Schwermetallen im Sickerwasser und Grundwasser“ FV028 des Programms „Arbeit und Umwelt“.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell *CoTAM* (*CoTAM*: Column transport and adsorption model), ist eine Weiterentwicklung des von Flühler und Jury vorgestellten Programms *DISPER* (FLÜHLER und JURY, 1983). Das Modell *CoTAM* ermöglicht

dem Anwender die Modellierung des Stofftransports für unterschiedliche hydrogeologische und geochemische Randbedingungen.

Das Modell *DISPER* wurde als Ausgangspunkt eigener Arbeiten benutzt, da es zum einen mit dem ausführlich dokumentierten Quellcode auf Datenträger vorlag (FLÜHLER und JURY, 1983; FLÜHLER et al., 1989) und zum anderen von DÖRING (1990) für den Transport von im Wasser gelösten Phosphaten validiert und einer umfangreichen Sensitivitätsanalyse unterzogen wurde. Die von Flühler und Jury im Modell *DISPER* eingesetzte two-site-Langmuir-Isotherme beschreibt zudem das Transportverhalten verschiedener im Wasser gelöster Schwermetalle (HAMER et al., 1992). Es stand damit schon am Anfang des Forschungsvorhabens ein Programmkonzept zur Verfügung, das für die Modellierung der von HAMER et al. (1992) und HAMER (1993) zu diesem Zeitpunkt noch durchzuführenden Säulenexperimente gute Ergebnisse erwarten ließ. Für die Modellierung der im Modell *DISPER* nicht berücksichtigten geochemischen Reaktionen (Redox-Reaktionen, Lösungs-/Fällungsreaktionen) wurde das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Programm *CoTAM* dem Ansatz von SCHULZ und REARDON (1983) folgend mit einem Modell zur Berechnung von Redox-Reaktionen (*REDOX*) und dem thermodynamischen Gleichgewichts-Modell *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) gekoppelt.

Es werden in dieser Arbeit alle im Modell *CoTAM* verwendeten Gleichungen vorgestellt und in die für deren Lösung eingesetzten numerischen Verfahren eingeführt. Dabei stehen mathematische Überlegungen im Vordergrund. Die über eine kurze Einführung hinausgehenden geochemischen Grundlagen sowie die Bestimmung der benötigten Eingabeparameter sind in der Arbeit von HAMER (1993) ausführlich dargestellt. Erste Zwischenergebnisse wurden darüberhinaus in HAMER et al. (1992) veröffentlicht.

Im Anhang A dieser Arbeit sind die vollständigen Parametersätze der in Kapitel 5 vorgestellten Beispiele dokumentiert. Der Anhang B enthält den ausführlich dokumentierten Quellcode der implementierten Algorithmen. Das Programm *PHREEQE* mußte für die Kopplung mit *CoTAM* als Unterprogramm formuliert werden. Die dafür durchgeführten Änderungen sind im Anhang C aufgeführt.

Das Programm *CoTAM* kann auf Diskette incl. Handbuch und Quellcode über den Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, Arbeitsgruppe Geochemie und Hydrogeologie bezogen werden (SIEGER, 1993).

1.1 Stand der Forschung

Für die Modellierung des Transports von im Wasser gelösten Stoffen werden heute Modelle eingesetzt, die in drei große Klassen zu unterteilen sind.

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

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

Eine Modellklasse für sich bilden hier numerische Modelle auf der Basis finiter Elemente oder finiter Differenzen, die das gekoppelte System aus Strömungsgleichung und Transportgleichung in mehreren räumlichen Dimensionen lösen. Ein Vertreter dieser Klasse ist z.B. das an der Universität Bochum entwickelte Programmpaket *SICK 100* (AGM, 1987). Diese Modelle können leicht an unterschiedliche Rand- und Rahmenbedingungen angepaßt werden. Der Stofftransportteil geht dabei in der Regel von Stoffen aus, die sich beim Transport wie ideale Tracer verhalten oder die vollständig reversibel einer Gleichgewichtskinetik folgend sorbiert werden. Die Auswirkungen geochemischer Prozesse auf die Stoffkonzentration werden durch einfache Quellen- und Senkenterme modelliert. Das Modell *MOC* (KONIKOW und BREDEHOEFT, 1978), das die Transportgleichung mit Hilfe der „Method of Characteristics“ löst, kann ebenfalls dieser Klasse von Verfahren zugeordnet werden.

In einer Teilklasse lassen sich die Modelle zusammenfassen, die kinetisch gesteuerte Sorptionsprozesse für unterschiedliche Sorptionsansätze (Henry-, Freundlich-, Langmuir-Isothermen) berücksichtigen. Diese Modelle wurden in der Regel für eng umrissene wissenschaftliche Fragestellungen entwickelt und validiert. Sie sind daher nicht ohne weiteres für die Modellierung des Stofftransports in anderen geochemischen Milieus oder für andere Stoffgruppen einsetzbar. Vertreter dieser Modellklasse sind z.B. bei FLÜHLER und JURY (1983), BRUSSEAU et al. (1989) und SELIM et al. (1990) beschrieben.

In die dritte Klasse fallen die Transportmodelle, die den hydrodynamischen Stofftransport mit mehr oder weniger komplexen geochemischen Reaktionen verbinden. Eine weitverbreitete Algorithmusidee ist die Entkopplung der Berechnung der hydrodynamischen Transportgleichung von der Berechnung der geochemischen Reaktionen. Dieses Vorgehen wird in der Literatur als Misch-Zellen-Ansatz (z.B. SCHULZ und REARDON (1983); DAHMKE et al. (1991)) bzw. als „operator splitting“ (z.B. NOYE, 1987) bezeichnet. Mit dieser Art von Modellen – z.B. *PORWAT* (DAHMKE et al., 1991), *TraBi* (SCHÄFER, 1992) oder dem bei LENSING et al. (im Druck) beschriebenen – lassen sich bereits relativ komplizierte geochemische Wechselwirkungen der transportierten Stoffe untereinander mit hydrodynamischen Transportvorgängen verbinden.

2 Transportbestimmende Prozesse

In der vorliegenden Arbeit wird ein Computerprogramm entwickelt, das in der Lage ist, den Transport von im Wasser gelösten Stoffen für unterschiedliche geochemische Systeme (Säulenversuche, gesättigte Grundwasserleiter, Stoffflüsse in marinen Sedimenten) zu modellieren. Die folgenden Abschnitte behandeln die einzelnen Prozesse, die in die Beschreibung der zu beobachtenden Transportvorgänge eingehen.

Ausführliche Darstellungen der transportbestimmenden Prozesse finden sich unter anderem bei DVWK (1989), HÖLTING (1989), MATTHESS (1990), HÄFNER et al. (1992) und KOBUS et al. (1992).

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

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

Der Transport von im Wasser gelösten Schwermetallen wird neben den hydrodynamischen Effekten wesentlich durch Sorptionsprozesse beeinflusst (z.B. STUMM et al., 1976). Im Modell *CoTAM* werden diese Prozesse durch Isothermenfunktionen beschrieben. Dargestellt werden diese Funktionen und ihre Parameter im dritten Abschnitt.

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

Der vierte und fünfte Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Modellierung von Redox-Reaktionen bzw. der Modellierung thermodynamischer Gleichgewichtsprozesse. Bei den von HAMER et al. (1992) durchgeführten Säulenversuchen wurden die geochemischen Randbedingungen so gewählt, daß entsprechende grundwasserverändernde geochemische Reaktionen nicht beobachtet wurden. Die Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Teilmodells *REDOX* basiert daher auf Reaktionen, wie sie z.B. in marinen Sedimenten bei der Frühdiagenese ablaufen. Am Beispiel des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts wird die Berechnung eines thermodynamischen Gleichgewichts auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes dargestellt. Im Modell *CoTAM* sind diese Reaktionen durch Kopplung mit dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) berechenbar.

2.1 Grundwasserströmung

Die Herleitung und Lösung der Strömungsgleichung wurde vielfach beschrieben. Einen guten Überblick über die Entwicklung numerischer Verfahren zur Lösung der Strömungsgleichung geben die Arbeiten von REMSON et al. (1971), RUSHTON und REDSHAW (1979) und KINZELBACH (1986).

Unter stationären Bedingungen in einem isotropen gespannten Grundwasserleiter hat die Strömungsgleichung bei einer horizontalebene Betrachtungsweise die in der Gleichung (2.1) dargestellte Form (z.B. KINZELBACH, 1986):

$$\operatorname{div}(k_f \cdot M \cdot \operatorname{grad} h) + q = 0 \quad \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \quad (2.1)$$

mit

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

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

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

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

$$v_f = -k_f \cdot \frac{\Delta h}{\Delta l} \quad \frac{\text{cm}}{\text{d}} \quad (2.2)$$

mit

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

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

$$v_a = \frac{v_f}{n_f} \frac{\text{cm}}{\text{d}} \quad (2.3)$$

mit

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

Die Strömungsgleichung (2.1) ist mit der den Transport von im Wasser gelösten Stoffen beschreibenden Transportgleichung, die im Abschnitt 2.4 dargestellt wird, über die Dichte und die Viskosität der transportierenden Flüssigkeit sowie über das Strömungsfeld im betrachteten Modellgebiet verbunden. Dabei tritt eine Veränderung der physikalischen Parameter der Flüssigkeit durch den zu transportierenden Stoff nur bei sehr hohen Konzentrationen desselben auf. In der Regel läßt sich daher annehmen, daß die Dichte und Viskosität des Grundwassers im betrachteten Zeitintervall konstant bleiben. Dadurch können in stationären Fließfeldern die Strömungs- und die Transportgleichung entkoppelt und separat gelöst werden (SCHÖPFER, 1989).

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

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

2.2 Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser

Der Transport von Inhaltsstoffen, die im Grundwasser gelöst sind, wird neben den geochemischen Vorgängen wie z.B. Sorption, Lösung/Fällung, Reduktion/Oxidation ganz wesentlich durch *Advektion*, hydrodynamische *Dispersion* und *Diffusion* beeinflusst. In marinen Sedimenten dominiert die Diffusion aufgrund des sehr kleinen advektiven Anteils über die Effekte der hydrodynamischen Dispersion. Der advektive Transportanteil beschreibt hier die Sedimentationsrate. Die ebenfalls konzentrationsverändernden mikrobiologischen Abbauprozesse, die z.B. beim Transport organischer Schadstoffe von Bedeutung sind, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht behandelt. Im folgenden Abschnitt werden die o.g. Prozesse beschrieben und anschließend zu der dann im weiteren betrachteten eindimensionalen hydrodynamischen Transportgleichung zusammengefügt.

Die einzelnen Transporteffekte werden dabei in einem makroskopischen Maßstab betrachtet, d.h., die Effekte werden über eine große Anzahl einzelner Poren gemittelt. Man geht also von einem repräsentativen Elementar-Volumen aus, das erheblich größer als die typische Größe einer Einzelpore ist (z.B. BACHMAT und BEAR, 1964; BEAR, 1972).

2.2.1 Advektion

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

$$J_A = v_f \cdot C \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.4)$$

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

Ersetzt man die Filtergeschwindigkeit v_f gemäß der Gleichung (2.3) durch das Produkt aus Abstandsgeschwindigkeit v_a und durchflußwirksamer Porosität n_f , so ergibt sich für den advektiven Stofffluß in porösen Medien

$$J_A = n_f \cdot v_a \cdot C \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}. \quad (2.5)$$

2.2.2 Diffusion und Dispersion

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

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

$$J_{\text{mD}} = -D_{\text{mD}} \cdot \frac{\partial C}{\partial l} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.6)$$

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

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

$$D_s = \frac{D_{\text{mD}}}{\theta^2} \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{d}}. \quad (2.7)$$

Die Tortuosität kann nicht direkt gemessen werden (SCHLÜTER, 1990). Ein indirektes Maß für die Tortuosität läßt sich jedoch mit Hilfe des Formationsfaktors f angeben. Dieser kann aus dem Verhältnis des elektrischen Widerstandes des Porenwassers im gesättigten Medium zum elektrischen Widerstand des zuströmenden

Wassers bzw. des überstehenden Bodenwassers bestimmt werden. Die Einheit des Formationsfaktors ($\Omega \cdot \Omega^{-1}$) ergibt sich somit aus der Meßgröße Ohm (Ω) des elektrischen Widerstandes.

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

$$D_S = \frac{D_{mD}}{f \cdot n_f} \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{d}}. \quad (2.8)$$

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

$$J_{sD} = -n_f \cdot D_S \cdot \frac{\partial C}{\partial l} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}. \quad (2.9)$$

Unter der korngerüstbedingten *Dispersion* versteht man einen durch Geschwindigkeitsvariationen nach Betrag und Richtung innerhalb der Poren hervorgerufenen Transporteffekt. Die von einem Punkt ausgehenden Stoffteilchen werden damit im betrachteten Zeitintervall Δt zum einen in Fließrichtung unterschiedlich weit transportiert und zum anderen unterschiedlich weit vom mittleren Weg abgelenkt (DVWK, 1989).

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

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

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

$$J_D = -n_f \cdot (\alpha_L \cdot v_a + D_S) \frac{\partial C}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.10)$$

beschrieben werden.

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

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

$$D_L = \alpha_L \cdot |v_a|^\mu + D_S \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{d}} \quad (2.11)$$

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

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

Die Gleichung (2.10) läßt sich nun durch Einführung des Dispersionskoeffizienten (2.11) zusammenfassen und für $\mu = 1$ in ihrer Schreibweise vereinfachen. Im eindimensionalen Fall ergibt sich schließlich für den dispersiven Stofffluß in einem porösen Medium

$$J_D = -n_f \cdot D_L \frac{\partial C}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}. \quad (2.12)$$

2.3 Sorptions- und Desorptionsprozesse

Mit *Sorption* bezeichnet man die physikalische oder chemische Bindung von im Wasser gelösten Stoffteilchen an der Oberfläche fester Stoffe. Die physikalische Sorption ist reversibel, ihre Umkehrung wird als *Desorption* bezeichnet. Findet eine Anlagerung der Inhaltsstoffe an die Festphase unter Bildung einer chemischen Verbindung statt, so ist der Prozeß in der Regel irreversibel (DVWK, 1989).

Herrscht zwischen der Konzentration der gelösten Wasserinhaltsstoffe und der an der Festphase sorbierten Stoffmenge ein Gleichgewicht, so kann dieses durch einen funktionalen Zusammenhang beschrieben werden. Die den Zusammenhang beschreibende Funktion wird als *Isotherme* bezeichnet. Das Sorptionsgleichgewicht ist im allgemeinen von der Umgebungstemperatur abhängig (MATTHESS, 1990).

Die in der Literatur (z.B. MATTHESS, 1990; SELIM et al., 1990) am häufigsten zitierten Isothermen sind

- die Henry-Isotherme (HENRY, 1803),
- die Freundlich-Isotherme (FREUNDLICH, 1909) und
- die Langmuir-Isotherme (LANGMUIR, 1918).

Diese Isothermen sind im später dargestellten Modell *CoTAM* wählbar und sollen daher im folgenden kurz beschrieben werden.

2.3.1 Henry-Isotherme

Die Henry-Isotherme beschreibt das Verhältnis zwischen der Konzentration der gelösten Wasserinhaltsstoffe, im weiteren abkürzend als Konzentration in Lösung bezeichnet, und der an der Festphase sorbierten Stoffmenge durch einen linearen Zusammenhang. Es gilt (HENRY, 1803)

$$C_a = K_d \cdot C \quad \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (2.13)$$

mit

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

Dieser Zusammenhang ist aus den Gassorptions-Gesetzen abgeleitet und gilt eingeschränkt nur für sehr kleine Konzentrationen in Lösung (MATTHESS, 1990).

2.3.2 Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme ist eine empirisch gewonnene Beziehung zwischen der sorbierten Stoffmenge und der freien Konzentration in Lösung (FREUNDLICH, 1909). Sie lautet

$$C_a = k \cdot C^{1/n} \quad \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (2.14)$$

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

Für $n = 1$ ergibt sich die oben beschriebene Henry-Isotherme. Zu beachten ist außerdem, daß der empirisch zu gewinnende Parameter n keinen Einfluß auf die Einheit der Gleichung (2.14) hat. Bei praktischen Anwendungen der Freundlich-Isotherme ist $1/n$ meist kleiner 1 (SELIM et al., 1990).

2.3.3 Langmuir-Isotherme

Wie die Henry-Isotherme ist auch die Langmuir-Isotherme (LANGMUIR, 1918) aus den Gassorptions-Gesetzen abgeleitet (MATTHESS, 1990). Es gilt

$$C_a = \frac{C_{a,\max} \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (2.15)$$

mit

$$\begin{array}{ll} C_{a,\max} & \text{Bindungskapazität, mol} \cdot \text{g}^{-1} \\ K & \text{Bindungsaffinität, cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}. \end{array}$$

Die Funktionswerte der Langmuir-Isotherme erreichen für hohe Konzentrationen in Lösung ein Plateau, das nicht überschritten wird. Dieses Sorptionsmaximum kann als ein Maß für die Anzahl der zur Verfügung stehenden Bindungsplätze interpretiert werden.

Auf der Grundlage der Langmuir-Isotherme entwickelten BENJAMIN und LECKIE (1981) ein Mehr-Lagen-Modell (Multiple-site-model). Dabei gehen die Autoren davon aus, daß es mehrere Sorptionsplatzvarianten an der Oberfläche eines sorbierenden Feststoffes gibt. Mit der Gleichung (2.15) folgt dann

$$C_a = \sum_{k=1}^{k_{\max}} \frac{C_{a,\max,k} \cdot K_k \cdot C}{1 + K_k \cdot C} \quad \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (2.16)$$

mit

$$\begin{array}{ll} k & \text{Zählindex der einzelnen Bindungsvarianten} \\ k_{\max} & \text{maximale Anzahl der Bindungsvarianten.} \end{array}$$

Wählt man für k_{\max} den Wert 2, so erhält man eine Überlagerung aus zwei unabhängigen Langmuir-Isothermen. Zur Vereinfachung des Sprachgebrauchs wird die durch diese Überlagerung entstehende Isothermenfunktion im weiteren als two-site-Langmuir-Isotherme bezeichnet (SPOSITO, 1982).

Die Abbildung 2.1 zeigt typische Kurvenverläufe der o.a. Isothermen. Aufgetragen ist die sorbierte Stoffmenge C_a gegen die Konzentration in Lösung C . Es wird deutlich, daß die durch die Henry- bzw. die Freundlich-Isotherme bestimmten sorbierten

Stoffmengen bei steigender Konzentration in Lösung immer weiter anwachsen. Im Gegensatz dazu erreicht die Langmuir-Isotherme eine maximale sorbierbare Stoffmenge.

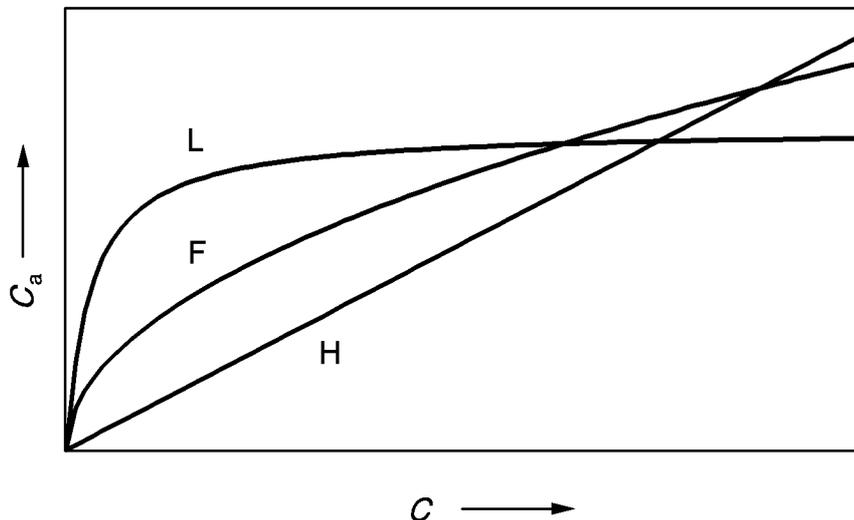


Abb. 2.1: Schematische Darstellung unterschiedlicher Isothermen (C_a = sorbierte Stoffmenge, C = Konzentration in Lösung, H = Henry-Isotherme, F = Freundlich-Isotherme, L = Langmuir-Isotherme).

2.3.4 Sorptionskinetik

Die Geschwindigkeit, mit der Sorptions- und Desorptionsvorgänge ablaufen, ist vom Angebot an freien Sorptionsplätzen abhängig (MATTHESS, 1990). Die Einstellung des Gleichgewichtes kann dabei durch die partielle Differentialgleichung (2.17) beschrieben werden, wenn sie als eine Kinetik 1. Ordnung angenommen wird.

Es gilt (FLÜHLER und JURY, 1983)

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = r \cdot (I(C) - C_a) \quad \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{d}} \quad (2.17)$$

mit

- r Sorptions-/Desorptionsratenkonstante, d^{-1}
- $I(C)$ Isothermenfunktion (z.B. Henry, Freundlich, Langmuir), $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
- t Zeit, d .

Andere Kinetiken (z.B. Kinetik 0. Ordnung, Kinetiken höherer Ordnung, Langmuir-Kinetik, Elovich-Kinetik) sind z.B. bei KINZELBACH (1987) und SELIM et al. (1990) beschrieben. In das Modell *CoTAM* floß nur die durch die Gleichung (2.17) beschriebene Kinetik 1. Ordnung ein.

2.4 Herleitung der Transportgleichung

Für die Herleitung der Transportgleichung wird hier die Massenbilanz in einem repräsentativen Elementarvolumen (REV) mit den Kantenlängen Δx , Δy und Δz (cm) aufgestellt. Die Abbildung 2.2 zeigt ein solches Elementarvolumen innerhalb eines dreidimensionalen Koordinatensystems. Die durch die Seitenflächen des REVs während eines Zeitintervalls Δt (d) ein- und austretenden Massen m_x , m_y und m_z (mol) werden dabei durch die zugehörigen Massenflüsse bestimmt. Die einzelnen Massenflüsse werden durch die Summe aus advektivem Massenfluß (J_A) und diffusivem/dispersivem Massenfluß (J_D) gebildet.

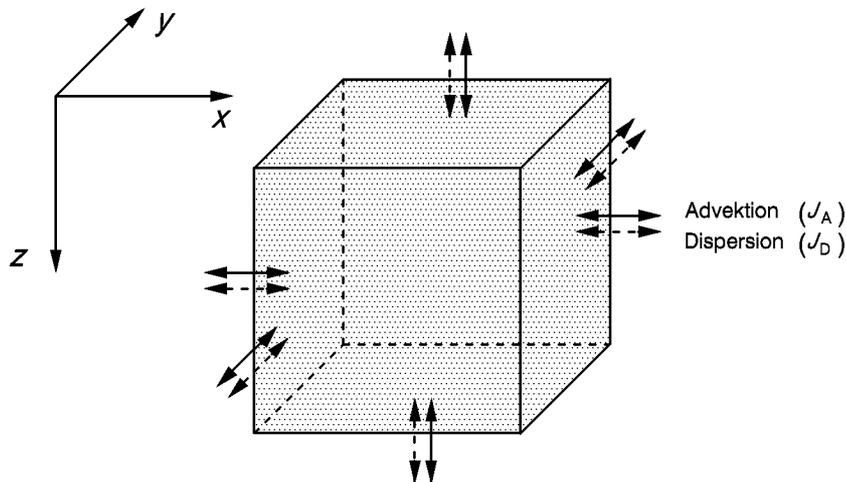


Abb. 2.2: Darstellung eines repräsentativen Elementarvolumens (REV) in einem dreidimensionalen Koordinatensystem (nach KINZELBACH, 1987).

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

$$\Delta J = J|_{x+\Delta x} - J|_x \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \quad (2.18)$$

beschreiben. Gilt nun

$$J|_{x+\Delta x} > J|_x \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}, \quad (2.19)$$

so überwiegt der Stoffaustrag aus dem REV gegenüber dem Stoffeintrag, und die Stoffbilanz erhält einen positiven Wert. Da die Stoffbilanz jedoch in diesem Fall negativ sein soll, wird in Gleichung (2.20) ein negatives Vorzeichen eingeführt.

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

$$\Delta m_x = -[\Delta J_D + \Delta J_A] \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t \quad \text{mol}. \quad (2.20)$$

Durch Division mit Δx , Δy , Δz und Δt erhält man daraus die Gleichung (2.21)

$$\frac{\Delta m_x}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t} = -\frac{\Delta J_D}{\Delta x} - \frac{\Delta J_A}{\Delta x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.21)$$

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

$$\frac{\Delta C_{\text{total}}}{\Delta t} = -\frac{\Delta J_D}{\Delta x} - \frac{\Delta J_A}{\Delta x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.22)$$

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

$$C_{\text{total}} = n_f \cdot C + \varrho \cdot C_a \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (2.23)$$

mit ϱ Feuchtraumdichte, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Unter der in Gleichung (2.23) eingeführten Feuchtraumdichte ϱ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) versteht man den Quotienten aus Gesamtmasse und Gesamtvolumen des betrachteten REV.

Damit folgt aus Gleichung (2.22), unter der Voraussetzung, daß die durchflußwirksame Porosität und die Feuchtraumdichte im Zeitintervall Δt konstant bleiben,

$$n_f \cdot \frac{\Delta C}{\Delta t} + \varrho \cdot \frac{\Delta C_a}{\Delta t} = -\frac{\Delta J_D}{\Delta x} - \frac{\Delta J_A}{\Delta x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.24)$$

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

$$n_f \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \varrho \cdot \frac{\partial C_a}{\partial t} = -\frac{\partial J_D}{\partial x} - \frac{\partial J_A}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.25)$$

Ersetzt man anschließend in der Gleichung (2.25) die Massenflüsse J_A und J_D durch die Ausdrücke der Gleichung (2.5) bzw. der Gleichung (2.12), so folgt im eindimensionalen Fall für den Stofftransport in einem porösen Medium

$$n_f \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \varrho \cdot \frac{\partial C_a}{\partial t} = n_f \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - n_f \cdot \frac{\partial}{\partial x} (v_a(x) \cdot C) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.26)$$

bzw. nach Division mit n_f

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\varrho}{n_f} \cdot \frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v_a(x) \cdot C) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.27)$$

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

$$S = \frac{\varrho}{n_f} \cdot C_a \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}, \quad (2.28)$$

so folgt schließlich

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v_a(x) \cdot C) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.29)$$

Die Massenbilanzen in Y- und Z-Richtung werden analog betrachtet.

In der vorliegenden Arbeit soll im weiteren nur der eindimensionale Stofftransport in X-Richtung (bzw. bei der Betrachtung mariner Fragestellungen in Z-Richtung) betrachtet werden. In diesem Fall wird der hydrodynamische Transport durch die bereits vorgestellte Gleichung (2.27) bzw. (2.29) beschrieben.

Die Gleichung (2.29) gilt für über die Strecke X variierende Werte von D_L und v_a . Für homogene Situationen, d.h. $D_L(x) = D_L$ und $v_a(x) = v_a$, läßt sich diese Gleichung vereinfachen. Es gilt dann

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.30)$$

Diese Form der Transportgleichung ist in der Literatur für die eindimensionale Beschreibung von Transportvorgängen in gesättigten Grundwasserleitern weit verbreitet. Wird die Sorption als eine Gleichgewichtsreaktion interpretiert, so kann nach entsprechender Umformung der linken Seite der Gleichung (2.30) und Einführung des dimensionslosen Retardationsfaktors R (HASHIMOTO et al., 1964) die Schreibweise dieser Gleichung weiter vereinfacht werden. Es gilt dann

$$R \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.31)$$

mit

$$R = 1 + \frac{q}{n_f} \cdot \frac{\partial I(C)}{\partial C}.$$

Für $I(C)$ können an dieser Stelle die in Abschnitt 2.3 dargestellten Isothermenfunktionen (Henry, Freundlich, Langmuir) eingesetzt werden.

Nimmt man nun an, daß die Sorptions-/Desorptionsprozesse einer Kinetik 1. Ordnung folgen, so ist das aus der Gleichung (2.29) abgeleitete Transportgleichungssystem

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

mit

(2.32)

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

als ein gekoppeltes System partieller Differentialgleichungen zu lösen.

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

2.5 Geochemische Prozesse und ihre Modellierung

2.5.1 Prozesse der Frühdiagenese

Der Stofftransport in Grundwasserleitern und marinen Sedimenten wird außer durch Advektion, Dispersion und Diffusion ganz wesentlich durch geochemische Reaktionen beeinflusst (z.B. DAHMKE et al., 1991; SIGG und STUMM, 1991). So werden beim mikrobiellen Abbau der organischen Substanz in Grundwasserleitern und Sedimenten Oxidationsmittel verbraucht und Abbauprodukte der organischen Substanz freigesetzt. Die dabei auftretenden Veränderungen in der Zusammensetzung der Porenlösung, die Beeinflussung wichtiger Milieuparameter wie pH- und Eh-Wert sowie die induzierten Mineral-Lösungs- und Fällungsreaktionen werden unter dem Begriff *Frühdiagenese* zusammengefaßt. Die in der Literatur häufig zitierten grundlegenden Arbeiten zu den dabei ablaufenden geochemischen Reaktionen finden sich bei FROEHLICH et al. (1979) und BERNER (1980).

Für die Charakterisierung unterschiedlicher frühdiagenetischer Reaktionshorizonte in Sedimenten führten FROEHLICH et al. (1979) die Unterteilung in oxische, suboxische und anoxische Zonen ein. Die Klassifizierung der unterschiedlichen Sedimentmilieus kann dabei entweder nach BERNER (1981) über die Konzentration des freien Sauerstoffs bzw. der H_2S -Konzentration im Porenwasser oder nach FROEHLICH et al. (1979) durch die dominierenden terminalen Elektronenakzeptoren erfolgen. Nach dieser Klassifizierung erfolgt der Abbau der organischen Substanz im oxischen Milieu durch den freien Sauerstoff, im suboxischen durch Nitrat, Mangan- und Eisenoxide und in der anoxischen Zone durch Sulfat. Nach dem Aufbrauch aller Oxidationsmittel wird die Fermentation (Methanbildung) zum vorherrschenden Prozeß. Die einzelnen Prozesse drücken sich in einer Abnahme der Sauerstoff-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen bzw. durch eine Zunahme der Eisen- und Mangangehalte im Porenwasser aus (z.B. DAHMKE et al., 1991; LÜCKE, 1991; SCHULZ et al., im Druck). Für diese Prozesse ist die Menge und die Zusammensetzung der organischen Substanz von wesentlicher Bedeutung (FROEHLICH et al., 1979).

2.5.2 Modellierung frühdiagenetischer Prozesse

Für die Modellierung der o.a. frühdiagenetischen Prozesse verwendeten DAHMKE et al. (1991) das von ihnen entwickelte Mischzellen-Modell *PORWAT*. Dieses Modell koppelt die semianalytische Modellierung des diffusiven Transports mit einer Modellierung der bei der Frühdiagenese ablaufenden Redox-, Komplexierungs- und Fällungs-/Lösungsreaktionen. Die dem Modell *PORWAT* zugrundeliegende Programmidee wurde dabei von SCHULZ und REARDON (1983) veröffentlicht. Für die Bestimmung der bei der Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte benötigten Spezies-Verteilung sowie die Berechnung der ebenfalls benötigten Aktivitäten benutzten DAHMKE et al. (1991) entsprechende Teile des geochemischen Modells *WATEQ2* (BALL et al., 1979).

Für den Transport gelöster Stoffe in marinen Geosystemen gelten dabei ähnliche Formen der Transportgleichungen, wie sie für den Stofftransport in gesättigten Grundwasserleitern aufgestellt wurden (s. Abschnitt 2.4). Nach BERNER (1980) kann eine allgemeine Transportgleichung für den überwiegend diffusiven Transport in marinen Sedimenten unter Berücksichtigung umsatzgesteuerter Prozesse wie folgt angegeben werden

$$\frac{\partial(\phi \cdot C)}{\partial t} + \frac{\partial(\varrho \cdot C_a)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_B(z) \frac{\partial(\phi \cdot C)}{\partial z} + \phi \cdot (D_I(z) + D_S(z)) \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.33)$$

$$- \omega \cdot \frac{\partial}{\partial z}(\phi \cdot C) + \phi \cdot \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}$$

mit

z	Tiefe bezogen auf die Sedimentoberfläche, cm
ϕ	Porosität als Funktion der Tiefe, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$
D_B	Biodiffusionskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_I	Irrigationskoeffizient, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
D_S	Diffusionskoeffizient im Sediment, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
ω	Sedimentationsrate, $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$
a	stöchiometrische Faktoren der betrachteten Reaktion
U	Umsatzraten aller Reaktionen die C beeinflussen, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Werden die Porosität ϕ (in durchströmten porösen Medien entspricht ϕ der durchflußwirksamen Porosität n_f) und die Feuchtraumdichte ϱ als konstant über die Tie-

fe angenommen, so vereinfacht sich die Gleichung (2.33) zur bereits dargestellten Transportgleichung (2.29), die jetzt um einen Reaktionsterm erweitert ist

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(z) \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \omega \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.34)$$

mit $D = D_B + D_I + D_S$.

Trennt man nun für die Lösung der Gleichung (2.34) den reinen Transportteil des Algorithmus vom Reaktionsteil, so sind nach dem Ansatz von SCHULZ und REARDON (1983) in einem numerischen Zeitschritt nacheinander die Transportgleichung und die Reaktionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}} \quad (2.35)$$

unabhängig voneinander zu lösen.

Die Reaktionsgleichung (2.35) wird durch Diskretisierung in der Zeit in eine Differenzenform überführt (siehe auch Abschnitt 3.2)

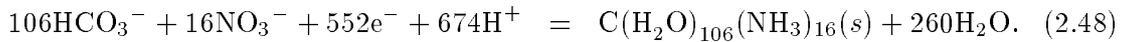
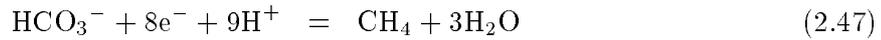
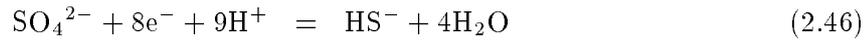
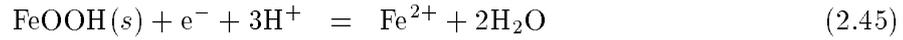
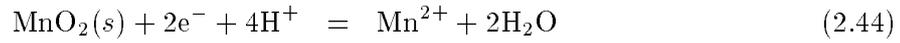
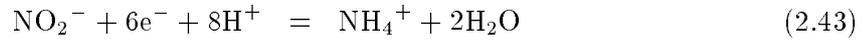
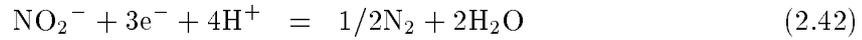
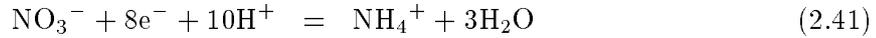
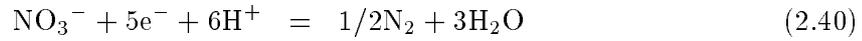
$$\frac{C(z, t + \Delta t) - C(z, t)}{\Delta t} + E(\Delta t) = \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{d}}. \quad (2.36)$$

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

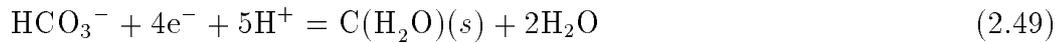
$$C(z, t + \Delta t) = C(z, t) + \Delta t \cdot \sum a \cdot U(z) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}. \quad (2.37)$$

Die Berechnung der Konzentration der neuen Zeitstufe ($t + \Delta t$) kann damit als *Polygonzug*-Verfahren von EULER (STOER und BULIRSCH, 1978) angesehen werden.

Für die in marinen Geosystemen ablaufenden Prozesse müssen eine Fülle von Reaktionsgleichungen aufgestellt werden. Neben den Komplexbildungs- und Lösungs-/Fällungsreaktionen (s. Abschnitt 2.5.3) sind dies vor allem Redox-Reaktionen. Diese Redox-Reaktionen werden im Modell *CoTAM* mit dem Teilmodell *REDOX* behandelt. Sie lassen sich als Reduktions-Halbreaktionen unter Beteiligung von Elektronen formulieren. Für das Modell *REDOX* wurden die folgenden wichtigsten Halbreaktionen berücksichtigt (2.38) - (2.48) (SIEGER und WALLMANN, 1993):



Die in der Gleichung (2.48) dargestellte Reaktion beschreibt die Bildung der organischen Substanz. Das C:N-Verhältnis entspricht dabei dem REDFIELD-Verhältnis ohne Berücksichtigung des Phosphatanteils (REDFIELD, 1958). Die Reaktionsgleichung (2.48) läßt sich in die beiden Teilreaktionen



und



zerlegen.

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

Die Umsetzung dieser Reduktions-Halbreaktionen in einen Computeralgorithmus wird im Abschnitt 4.3.1 dargestellt.

2.5.3 Modellierung thermodynamischer Gleichgewichtsreaktionen – dargestellt am Beispiel des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts

Bei chemischen Reaktionen wird im allgemeinen zwischen Ausgangsstoffen (*Reaktanden*) und Reaktionsprodukten (*Produkten*) unterschieden. Damit verbindet sich zunächst die Vorstellung, daß die betrachtete chemische Reaktion in einer bestimmten Richtung, nämlich von den Ausgangsstoffen zu den Reaktionsprodukten, abläuft. Theoretisch können chemische Reaktionen jedoch in beide Richtungen ablaufen (SCHRÖTER et al., 1973). Halten sich die umgesetzten Stoffmengen pro Zeit, bezogen auf ein Volumenelement, der Hin- und Rückreaktion die Waage, so kommt, von außen betrachtet, die Reaktion zum Stillstand. Dieser Zustand wird als *Gleichgewichtszustand* bezeichnet. Da Hin- und Rückreaktion weiterhin ablaufen, handelt es sich bei diesem Zustand um ein *dynamisches Gleichgewicht* (SCHRÖTER et al., 1973). Die Lage des dynamischen Gleichgewichts ist von Temperatur, Druck und Konzentration der beteiligten Ionen beeinflusst (z.B. SIGG und STUMM, 1991). Häufig spricht man hier auch von einer *thermodynamischen Gleichgewichtsreaktion*.

Thermodynamische Gleichgewichtszustände einzelner Reaktionen können mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden (STUMM und MORGAN, 1981). Dabei gilt allgemein für eine Reaktion vom Typ



mit

A, B, C, D an der Reaktion beteiligte Ionen
 a, b, c, d stöchiometrische Koeffizienten.

im Gleichgewichtszustand

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.52)$$

mit

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

Die in der Gleichung (2.52) eingesetzten *Aktivitäten* $[\cdot]$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) der betrachteten Ionen berechnen sich aus ihren Konzentrationen in Lösung (\cdot) ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) und einem zugehörigen dimensionslosen *Aktivitätskoeffizienten* γ . Es gilt (z.B. STUMM und MORGAN, 1981)

$$[A] = \gamma_a \cdot (A) \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}. \quad (2.53)$$

Die Aktivitätskoeffizienten sind i. a. kleiner gleich 1 (SIGG und STUMM, 1991) und lassen sich mit Hilfe einfacher Gleichungen (z.B. DEBYE und HÜCKEL (1923) oder DAVIES (1938)) abschätzen.

Für den Fall einer Lösungs-/Fällungs-Reaktion des Typs



mit $A_a B_b$ Festphase,

ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz (2.52):

$$K = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[A_a B_b]}. \quad (2.55)$$

Handelt es sich bei $A_a B_b$ um eine reine feste Phase, so wird die Aktivität dieser Festphase gleich 1 gesetzt (SIGG und STUMM, 1991). Es ergibt sich damit aus Gleichung (2.55) das *Löslichkeitsprodukt* K_L zu

$$K_L = [A]^a \cdot [B]^b. \quad (2.56)$$

Durch Umstellen und Logarithmieren dieser Gleichung kann der *Sättigungsindex* SI für diese Reaktion definiert werden. Es gilt

$$SI = \log \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{K_L}. \quad (2.57)$$

Der Sättigungsindex bestimmt drei Stabilitätsbereiche der betrachteten Reaktion (SIGG und STUMM, 1991):

$$SI = 0 \quad \text{Gleichgewicht ist erreicht,} \quad (2.58)$$

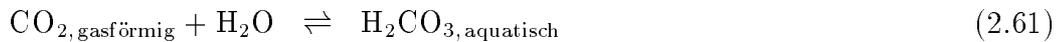
$$SI > 0 \quad \text{die Ionen in Lösung können gefällt werden und} \quad (2.59)$$

$$SI < 0 \quad \text{die Festphase kann gelöst werden.} \quad (2.60)$$

Mit diesen Vorbetrachtungen kann nun am Beispiel des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes die Berechnung eines thermodynamischen Gleichgewichtes eines geochemischen Systems dargestellt werden.

Für ein nach CO_2 offenes Kalk-Kohlensäure-System – d.h., der Vorrat an CO_2 kann als unendlich groß und damit der Partialdruck des Kohlendioxids (P_{CO_2}) als konstant angenommen werden – lassen sich fünf Reaktionsgleichungen (2.61) - (2.65) sowie eine Ladungsbilanzgleichung (2.66) aufstellen.

Die sechs Gleichungen lauten (z.B. SIGG und STUMM, 1991)



Die ersten fünf Gleichungen dieses Systems können nun durch das Massenwirkungsgesetz mit Hilfe ihrer Gleichgewichtskonstanten (z.B. aus STUMM und MORGAN, 1981) beschrieben werden

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad (2.67)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (2.68)$$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2.69)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.70)$$

$$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}. \quad (2.71)$$

Die Aktivitäten des Calcits $[\text{CaCO}_3]$ und des Wassers $[\text{H}_2\text{O}]$ sind definitionsgemäß identisch 1 und brauchen im weiteren nicht mehr mitgeführt zu werden.

Durch Umstellen der Gleichungen läßt sich dieses System zu einem Nullstellenproblem mit 6 Unbekannten und ebensovielen Gleichungen umformen. Es ergibt sich schließlich

$$0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] - K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (2.72)$$

$$0 = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] - K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (2.73)$$

$$0 = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+] - K_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] \quad (2.74)$$

$$0 = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] - K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.75)$$

$$0 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] - K_{\text{CaCO}_3} \quad (2.76)$$

$$0 = (\text{OH}^-) + (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) - 2(\text{Ca}^{2+}) - (\text{H}^+) \quad (2.77)$$

Dieses als Nullstellenproblem definierte Gleichungssystem kann nun mit dem aus der numerischen Mathematik bekannten NEWTON-RAPHSON-Verfahren (s. Abschnitt 3.4) gelöst werden.

Implementiert wurde das oben vorgestellte System im Rahmen dieser Arbeit in einem an dieser Stelle nicht weiter dokumentierten Programm *KALKKOHL*. Die Tabelle 2.1 zeigt die Ergebnisse einzelner Modellierungen für unterschiedliche Partialdrucke CO_2 .

Tab. 2.1: Thermodynamische Gleichgewichte für unterschiedliche Partialdrucke CO_2 . Berechnet wurden die Konzentrationen der am Kalk-Kohlensäure-System beteiligten Spezies mit dem Programm *KALKKOHL*.

	$P_{\text{CO}_2} = 0.03$	$P_{\text{CO}_2} = 0.01$	$P_{\text{CO}_2} = 0.001$	$P_{\text{CO}_2} = 0.00035$
pH	6.98	7.3	7.96	8.26
H_2CO_3 , mol/l	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$3.39 \cdot 10^{-4}$	$3.39 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-5}$
HCO_3^- , mol/l	$4.67 \cdot 10^{-3}$	$3.23 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$
CO_3^{2-} , mol/l	$2.61 \cdot 10^{-6}$	$3.77 \cdot 10^{-6}$	$8.07 \cdot 10^{-6}$	$1.14 \cdot 10^{-5}$
Ca^{2+} , mol/l	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$7.57 \cdot 10^{-4}$	$5.38 \cdot 10^{-4}$

Für die Modellierung der oben dargestellten sowie vieler anderer Lösungs- und Fällungsreaktionen wurde das Modell *CoTAM* mit dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) gekoppelt. Auf diese Weise kann das Modell sehr flexibel an unterschiedliche geochemische Randbedingungen und Anforderungen angepaßt werden. Die programmiertechnische Kopplung von *CoTAM* und *PHREEQE* ist im Abschnitt 4.3.2 dargestellt.

3 Numerische Verfahren

Für die Lösung der in Abschnitt 2.4 dargestellten Transportgleichungen werden heutzutage aufgrund der hohen Komplexität der Fragestellungen verstärkt numerische Verfahren eingesetzt. Dem prinzipiellen Nachteil der approximativen Lösung des gestellten Problems steht die relativ einfache Anpassung der Verfahren an sich verändernde Randbedingungen gegenüber. Im Gegensatz dazu lassen sich analytische Lösungen in der Regel nur für bestimmte Randbedingungen und vereinfachte Modellvorstellungen angeben. Aus diesen Gründen können analytische Lösungen der Transportgleichung nur zur Abschätzung des Transportverhaltens konservativer Tracer bzw. zur Verifikation numerischer Lösungen herangezogen werden.

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

Nach der Darstellung einer analytischen Lösung der eindimensionalen Transportgleichung (2.29) für spezielle Rand- und Anfangsbedingungen wird in das Verfahren der finiten Differenzen zur numerischen Bearbeitung dieser Gleichung eingeführt. Die dabei durch den Einsatz nichtlinearer Sorptions-Isothermen entstehenden ebenfalls nichtlinearen Gleichungssysteme werden mit dem NEWTON-RAPHSON-Verfahren (z.B. STOER, 1989) bearbeitet. Bei Anwendung dieses Verfahrens muß für eindimensionale Fälle ein tridiagonales lineares Gleichungssystem gelöst werden. Als Gleichungslöser kann daher der THOMAS-Algorithmus (z.B. PRESS et al., 1992) eingesetzt werden.

3.1 Analytische Lösungen

Für die Berechnung einer Startkonzentrationsverteilung zu Beginn einer Modellierung bzw. für die Verifizierung der verwendeten numerischen Verfahren und die Auswertung von Durchgangskurven konservativer Tracer in Säulenversuchen wurde im Modell *CoTAM* eine analytische Lösung der Transportgleichung implementiert. Die angegebene Lösung gilt für den Sonderfall einer unendlich langen, homogenen Säule, die zu Beginn der Tracereingabe vollständig mit Wasser – ohne Tracer – gesättigt ist. Der eingegebene Tracer kann innerhalb der Säule sorbiert werden. Eine

analytische Lösung für die Transportgleichung (2.31) läßt sich jedoch nur angeben, wenn der Sorptionsprozeß vollständig reversibel ist und durch eine lineare Isothermenfunktion (Henry-Isotherme) beschreibbar ist. Der in Abschnitt 2.4 eingeführte Retardationsfaktor ergibt sich in diesem Fall durch (DE MARSILY, 1986)

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n_f} \cdot K_d. \quad (3.1)$$

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

Unter diesen Rand- und Anfangsbedingungen läßt sich bei kontinuierlichem Zustrom des im Wasser gelösten Stoffes die folgende analytische Lösung der eindimensionalen hydrodynamischen Transportgleichung (2.31) angeben (OGATA und BANKS, 1961):

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

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

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

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

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

Die analytische Lösung der Transportgleichung (2.29) ist im Modell *CoTAM* implementiert und kann zur interaktiven Auswertung von Tracerversuchen in Säulen angewendet werden. Die dabei aufzurufende Routine ist im Anhang B dokumentiert.

3.2 Differenzenverfahren

Für das Modell *CoTAM* wurde für die Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung ein numerisches Verfahren aus der Klasse der finiten Differenzenverfahren gewählt. In diesem Abschnitt wird zunächst ein allgemeines Differenzenverfahren für die Lösung der rein hydrodynamischen Transportgleichung (2.29) ohne Berücksichtigung der Sorptionsprozesse ($\partial S/\partial t$) eingeführt. Aus dem allgemeinen Differenzenverfahren werden dann drei spezielle Differenzenschemata entwickelt und diskutiert.

3.2.1 Differenzenapproximation

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

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

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

Die Konzentrationen C_i ($i = 1, \dots, n$) werden jeweils als Mittelwert der Konzentrationsverteilung im REV_i angesehen. Die Abstandsgeschwindigkeiten v_i ($i = 1, \dots, n$) und die Dispersionskoeffizienten D_i ($i = 1, \dots, n$) sind jeweils im Übergang zwischen zwei REV definiert. Dabei bezeichnen v_i bzw. D_i die entsprechenden Werte im Übergang zwischen REV_{i-1} und REV_i . Analog beschreiben v_{i+1} bzw. D_{i+1} die Werte im Übergang zwischen REV_i und REV_{i+1} . Die Konzentration C_0 im REV_0 repräsentiert den Vorratsbehälter bei Säulenexperimenten bzw. bei marinen Fragestellungen das Bodenwasser. Zu beachten ist hier, daß die Konzentration im gesamten REV den Wert C_0 hat. Das REV_{n+1} mit der zugehörigen Konzentration C_{n+1} liegt außerhalb des betrachteten Modellgebiets. Es repräsentiert bei der Modellierung von

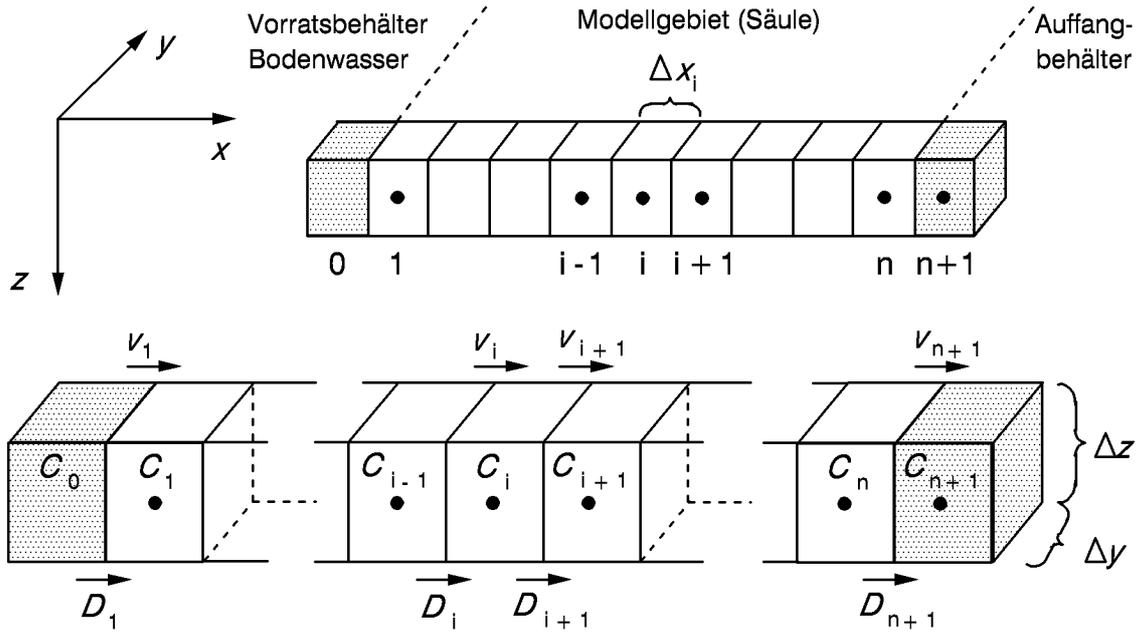


Abb. 3.1: Örtlich diskretisierte Säule und Notation.

Säulenversuchen den Auffangbehälter, in dem das aus der Säule austretende Porenwasser gesammelt wird. Bei der Modellierung von Transportvorgängen in marinen Sedimenten wird das betrachtete Modellgebiet durch die Einführung dieses REV's entsprechend verlängert. Da man hier in der Regel an Konzentrationsprofilen interessiert ist, fällt der dadurch gemachte Fehler nicht ins Gewicht.

Für eine homogene Säule, d.h. $v_i = v_a$ und $D_i = D_L$ für alle i , und bei Wahl einer äquidistanten Diskretisierung ($\Delta x_i = \Delta x$ für alle i) können bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Sorptionsprozesse ($R = 1$) die einzelnen partiellen Ableitungen der hydrodynamischen Transportgleichung (2.31) nach dem Satz von Taylor über die Reihenentwicklung einer Funktion (z.B. in BRONSTEIN und SEMENDAJAJEW, 1981) durch Differenzen approximiert werden. Es ergibt sich

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

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

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

Die Verfahrensordnung der jeweiligen Differenzenapproximation wird durch den Exponenten am Restglied (bzw. Fehlerterm) E beschrieben. So trägt die Differenzenapproximation der Ableitung nach der Zeit die Verfahrensordnung 1. Die Differen-

zenapproximation der Ableitungen nach x erhalten dagegen die Verfahrensordnung 2. Die Güte eines Verfahrens wächst mit seiner Ordnung.

Wird in die Differenzenapproximation (3.5) und (3.6) einmal t und einmal $t + \Delta t$ für t' eingesetzt, so kann durch Einführung eines Zeitwichtungsparameters Θ eine gewichtete Überlagerung der Approximation der örtlichen Ableitungen zu verschiedenen Zeitpunkten erreicht werden. Bei Vernachlässigung der Restglieder E und Wahl von $R = 1$ kann jetzt ein Differenzenverfahren zur Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung (2.31) angegeben werden.

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

für $i = 2, \dots, n$.

Für die Berechnung der gesuchten Konzentrationen C_i ($i = 2, \dots, n$) im REV $_i$ zum Zeitpunkt $\Delta t + t$ werden Kenntnisse über die Konzentrationen zum Zeitpunkt t bzw. zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ in den REV $i - 1$, i und $i + 1$ benötigt. Die Differenzgleichung für die Berechnung der Konzentration C_1 am Anfang des Modellgebiets bzw. der Konzentration C_{n+1} im Auffangbehälter werden durch die an diesen Orten zu wählenden Randbedingungen bestimmt. Diese werden im Abschnitt 3.2.5 gesondert betrachtet.

Für eine inhomogene Säule, d.h., die Abstandsgeschwindigkeit und die Dispersion kann von REV zu REV variieren, läßt sich ein ähnliches Differenzschema mit der im Abschnitt 2.4 benutzten Vorgehensweise zur Herleitung der Transportgleichung entwickeln (KINZELBACH, 1986). Der im folgenden dargestellte Ansatz erlaubt darüberhinaus auch die Wahl einer nicht äquidistanten Ortsdiskretisierung.

Für den Massenaustausch Δm_A (mol) durch Advektion folgt aus der Gleichung (2.5)

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

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

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

Für die durch Dispersion ausgetauschte Masse Δm_D (mol) folgt aus der Gleichung (2.12)

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

für $i = 2, \dots, n$.

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

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

für $i = 2, \dots, n$.

Führt man die Gleichungen (3.8) - (3.10) unter Beachtung der Vorzeichenkonvention für Gleichung (2.20) zusammen, so entsteht schließlich ein Differenzenverfahren zur Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung für inhomogene Modellgebiete (Gl. (2.29)). Sorptionsprozesse werden in diesem Ansatz zunächst noch nicht berücksichtigt. Es ergibt sich für $i = 2, \dots, n$

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

Durch Umstellen ergibt sich daraus

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

für $i = 2, \dots, n$.

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

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

für $i = 2, \dots, n$

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

Der zur gemittelten Konzentration gehörende Ort \tilde{x} liegt nicht auf der Grenze der beiden beteiligten REV. Die so durch die Wahl einer nichtäquidistanten Ortsdiskretisierung hervorgerufenen Fehler führen zu einer Verschlechterung der Verfahrensordnung. Sie können minimiert werden, wenn die Variation der Δx_i klein gehalten bzw. auf eine nichtäquidistante Ortsdiskretisierung ganz verzichtet wird.

Aus den jetzt eingeführten Darstellungen eines Differenzenschemas können nun durch Variation des Zeitwichtungsparameter Θ verschiedene Schemata zur Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung (2.31) bzw. (2.32) abgeleitet werden. Für die Entwicklung des expliziten und des impliziten Schemas soll zur Vereinfachung der Schreibweise zunächst die Bildung einer Differenzenapproximation für eine homogene Säule mit äquidistanter Ortsdiskretisierung benutzt werden. Für die Entwicklung des später im Programm *CoTAM* eingesetzten CRANK-NICOLSON-Schemas wird die Differenzenapproximation (3.13) verwendet.

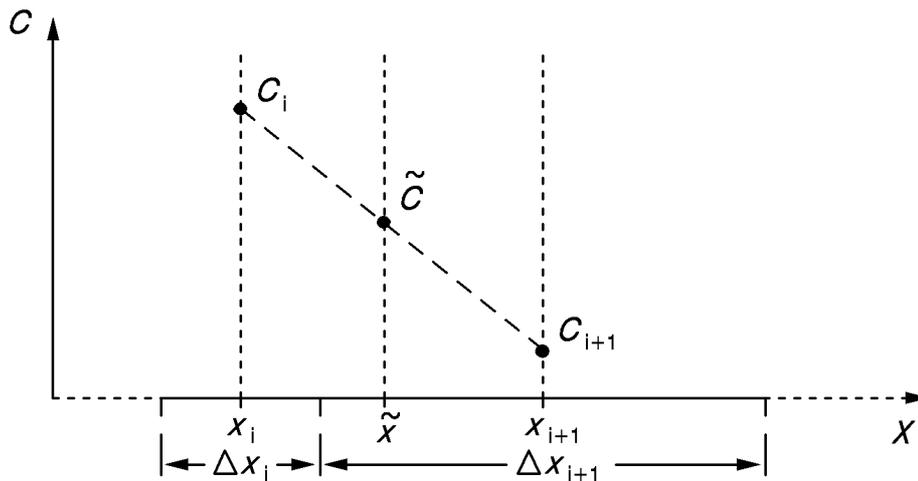


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Interpolation der Konzentration auf der Grenze zweier benachbarter REV. Der zur arithmetischen Mittelung im Advektionsterm gehörende Ort \tilde{x} liegt neben der REV-Grenze.

3.2.2 Explizites Differenzenschema

Beim expliziten Schema wird in der Gleichung (3.7) der Zeitwichtungparameter Θ auf den Wert 0 gesetzt. Die Gleichung kann dann für alle i ($i = 2, \dots, n$) leicht nach der jeweils unbekanntem Konzentration $C_i(t + \Delta t)$ aufgelöst werden, da auf der rechten Seite der Gleichung nur Konzentrationen in der Zeitstufe t stehen. Es ergibt sich (z.B. KINZELBACH, 1986)

$$C_i(t + \Delta t) = \Delta t \cdot \left(D_L \cdot \frac{C_{i-1}(t) - 2C_i(t) + C_{i+1}(t)}{(\Delta x)^2} - v_a \cdot \frac{C_{i+1}(t) - C_{i-1}(t)}{2\Delta x} \right) + C_i(t) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (3.14)$$

für $i = 2, \dots, n$.

Beim expliziten Schema muß also in jedem Zeitschritt für jedes REV des Modellgebietes die Gleichung (3.14) ausgewertet werden (die Betrachtung der am Rand liegenden REV $i = 1$ und $i = n + 1$ folgt im Abschnitt 3.2.5). Dieses Schema ist damit in einer Programmier-Hochsprache (z.B. FORTRAN77, BASIC oder C) einfach zu programmieren. Für kleine Beispiele läßt sich darüberhinaus auch mit einem Tabellenkalkulationsprogramm (z.B. LOTUS 1-2-3) eine Applikation erstellen.

Die Güte der berechneten Lösung wird durch die gewählten Diskretisierungen in Ort (Δx) und Zeit (Δt) beeinflusst (z.B. SCHWARZ, 1986). Dabei wird die numerische

Lösung um so genauer, je feiner die Diskretisierung gewählt wird. Zu beachten ist, daß bei sehr feiner Diskretisierung sowohl im Ort als auch in der Zeit der Rechenaufwand sehr groß ist und evtl. Rundungsfehler, die von einem Computer bei der Berechnung prinzipiell gemacht werden, die Güte der Lösung wieder verschlechtert (z.B. STOER, 1989).

Aufgrund der langen Rechenzeiten bei einer sehr fein gewählten Diskretisierung in Ort und Zeit wird man diese in der Regel so groß wie möglich wählen. Die maximalen Weiten der Diskretisierungen sind beim expliziten Schema durch das COURANT-Kriterium (COURANT et al., 1928) und durch das NEUMANN-Kriterium begrenzt. Das COURANT-Kriterium garantiert dabei, daß in einem Zeitschritt Δt die Konzentration in einem REV nicht größer werden kann als die Summe der Konzentrationen in den advektiven Zuflüssen, bzw. daß in einem Zeitschritt nicht mehr Masse Inhaltsstoff das REV verlassen kann, als in ihm zu Beginn des Zeitschritts enthalten ist (KINZELBACH, 1987).

Zur Herleitung des COURANT-Kriteriums (z.B. KINZELBACH, 1987) sei das betrachtete REV zu Beginn des betrachteten Zeitintervalls $[t, t + \Delta t]$ zunächst unbelastet, d.h., die Konzentration des gelösten Wasserinhaltsstoffes sei $0 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. Der advektive Stoffein- und -austrag in ein REV während eines Zeitintervalls Δt beträgt nach Gleichung (3.8) bei homogener Wahl der Transportparameter ($v_i = v_a$, $D_i = D_L$ für alle $i = 1, \dots, n + 1$) und äquidistanter Ortsdiskretisierung

$$n_f \cdot A \cdot \Delta t \cdot v_a \cdot C = n_f \cdot A \cdot \Delta x \cdot \Delta c \quad \text{mol} \quad (3.15)$$

mit Δc die durch den Stoffein-/austrag hervorgerufene Konzentrationsänderung, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Aus der Forderung

$$|\Delta c| \leq C \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (3.16)$$

folgt das COURANT-Kriterium durch Umstellen der Gleichung (3.16) für den hier betrachteten eindimensionalen Fall

$$C_0 = \left| \frac{\Delta t \cdot v_a}{\Delta x} \right| = \frac{|\Delta c|}{C} \leq 1. \quad (3.17)$$

C_0 wird als Courant-Zahl bezeichnet. Sie ist dimensionslos.

Das ebenfalls einzuhaltende NEUMANN-Kriterium kann physikalisch als Forderung interpretiert werden, daß sich während eines Zeitschrittes die Konzentrationsgradienten durch dispersive Massenflüsse allein nicht umkehren können (KINZELBACH, 1987).

Zur Herleitung des NEUMANN-Kriteriums sei zunächst der rein dispersive Stoffein- und -austrag betrachtet (vgl. Gl. (3.9)). Danach gilt bei ebenfalls homogener Wahl der Transportparameter

$$n_f \cdot A \cdot \Delta x \cdot \Delta t \cdot D_L \cdot \frac{C_{i-1} - 2C_i + C_{i+1}}{(\Delta x)^2} = n_f \cdot A \cdot \Delta x \cdot \Delta c \quad \text{mol.} \quad (3.18)$$

Wird nun angenommen, daß im betrachteten REV die Anfangskonzentration gleich dem Wert $0 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ist, und das Porenwasser der beiden Nachbar-REV jeweils die Konzentration C besitzt, so ergibt sich durch Umstellen aus (3.18)

$$\frac{2 \cdot \Delta t \cdot D_L}{(\Delta x)^2} = \frac{\Delta c}{C}. \quad (3.19)$$

Mit der Forderung, daß die Konzentrationsänderung $|\Delta c|$ nicht größer werden kann als die Konzentration C der Nachbar-REV, folgt unmittelbar die NEUMANN-Bedingung

$$\Delta t \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{(\Delta x)^2}{D_L} \quad \text{d.} \quad (3.20)$$

Die für die Anwendung des expliziten Schemas erforderliche Zeitschritt-Begrenzung ergibt sich als Kombination der beiden dargestellten Kriterien. BEAR (1979) gibt für den Fall der eindimensionalen Transportgleichung die folgende Kombination aus NEUMANN- und COURANT-Kriterium an

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x}{\frac{2D_L}{\Delta x} + |v_a|} < \min \left(\frac{\Delta x}{v_a}, \frac{(\Delta x)^2}{2 \cdot D_L} \right) \quad \text{d.} \quad (3.21)$$

Bei einer hohen Auflösung des Ortes (kleine Δx), großer Dispersion und großer Abstandsgeschwindigkeit, bedeutet dies zwangsläufig die Wahl eines sehr kleinen Δt . Durch diese Einschränkung wird im praktischen Einsatz der Vorteil der schnellen

Auswertung der Differenzgleichungen (3.14) wieder aufgehoben, da diese Auswertung sehr oft durchgeführt werden muß. Dies führt wiederum zu langen Rechenzeiten.

In der Abbildung 3.3 wird die mit dem expliziten Schema berechnete numerische Lösung mit einer analytischen Lösung verglichen. Die Zeitdiskretisierung verstößt dabei gegen das NEUMANN-Kriterium. Die Folge sind starke Oszillationen, die schließlich zum Abbruch des im Rahmen der Arbeit entwickelten und hier nicht weiter dokumentierten Demo-Programms *EXPLIZIT* führten.

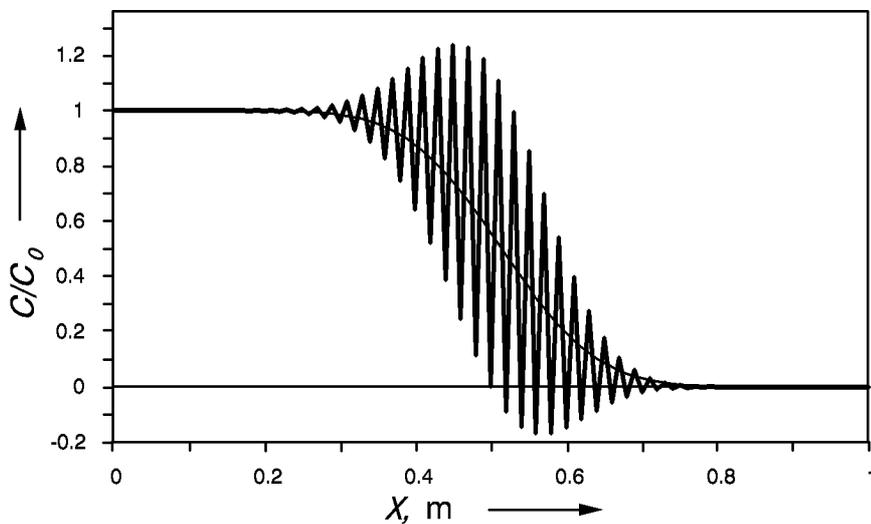


Abb. 3.3: Kurvenverläufe der analytisch und der numerisch berechneten Lösung (explizites Schema) innerhalb einer Säule zu einem geeignet gewählten festen Zeitpunkt T . Für die numerische Lösung wurde $\Delta t = 0.51 \cdot (\Delta x)^2 / D_L$ gewählt. Da damit das NEUMANN-Kriterium verletzt ist, fängt die Lösung an zu oszillieren.

3.2.3 Implizites Differenzschema

Für $\Theta = 1$ erhält man das implizite Schema. Das implizite Schema ist im Gegensatz zum expliziten unbedingt stabil. Das heißt, daß das Verfahren auch bei Wahl größerer Zeitschritte nicht oszilliert.

Beim impliziten Schema wird durch $\Theta = 1$ $t' = t + \Delta t$ gewählt. Damit erhält man für jeden Knoten i ($i = 2, \dots, n + 1$) eine Gleichung, die als bekannte Größe nur noch den Wert der Konzentration im REV i zum Zeitpunkt t enthält. Alle auf der

Das LGS (3.27) hat im eindimensionalen Fall eine tridiagonale Gestalt und ist daher mit einem speziellen GAUSS-JORDAN-Verfahren (ENGELN-MÜLLGES, 1988) oder mit dem im Abschnitt 3.3 vorgestellten THOMAS-Algorithmus leicht zu lösen. Zu beachten ist, daß die Koeffizientenmatrix des Gleichungssystems bei Verwendung des GAUSS-JORDAN-Verfahrens nur einmal aufgebaut werden muß und daß die im Verfahren enthaltene LR-Zerlegung nur im ersten Zeitschritt durchgeführt werden muß. Später genügt dann jeweils das einfache und schnell auszuführende Vorwärts- bzw. Rückwärtseinsetzen (z.B. SCHWARZ, 1986).

Wie bereits oben erwähnt, ist das implizite Schema für jede gewählte Diskretisierung $(\Delta x, \Delta t)$ stabil. Das heißt, daß kleine Änderungen in der Orts- und Zeitdiskretisierung nur geringe Auswirkungen auf die Genauigkeit des Verfahrens haben. Plötzlich auftretende Oszillationen, wie sie beim expliziten Schema beobachtet werden, treten beim impliziten Schema nicht auf. Trotzdem fängt bei Wahl einer zu großen Diskretisierung in der Zeit die Lösung an zu schwingen. Durch Einhalten des COURANT-Kriteriums kann das Schwingen der Lösung weitgehend unterdrückt werden (KINZELBACH, 1987).

Ein weiteres Problem bei der numerischen Bearbeitung der rein hydrodynamischen Transportgleichung ist die *numerische Dispersion*. Bei der numerischen Dispersion wird die gegebene hydrodynamische Dispersion durch das numerische Verfahren künstlich vergrößert (s. Abb. (3.4)).

Verantwortlich ist hierfür das Verhältnis zwischen advektivem und dispersivem Massenfluß im betrachteten REV. Ausdrücken läßt sich dieses Verhältnis durch die dimensionslose Gitter-Peclet-Zahl (P_e)

$$P_e = \left| \frac{v_a \cdot \Delta x}{D_L} \right|. \quad (3.28)$$

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

$$P_e \leq 2. \quad (3.29)$$

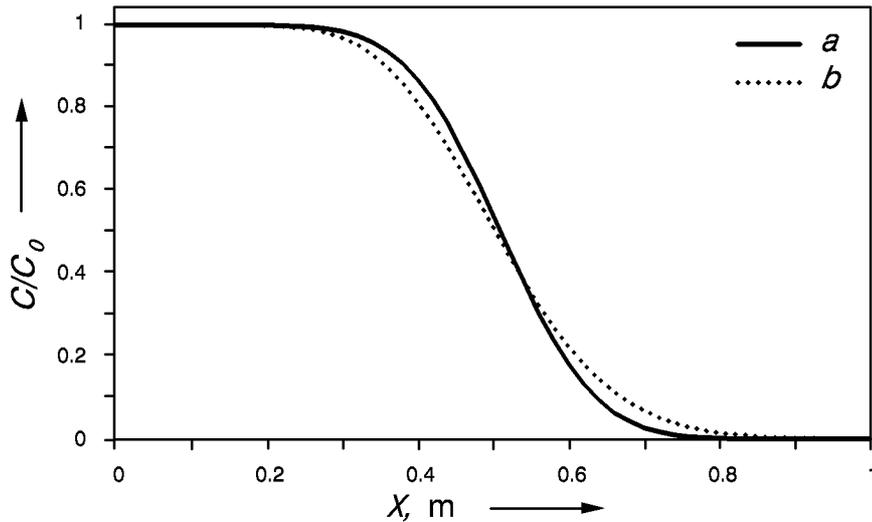


Abb. 3.4: Dargestellt sind die Kurvenverläufe der analytischen bestimmten (Kurve *a*) bzw. der durch das hier nicht weiter dokumentierte Demo-Programm *IMPLIZIT* numerisch bestimmten (Kurve *b*) Lösung der Transportgleichung (2.31) innerhalb einer Säule zu einem geeignet gewählten Zeitpunkt T . Der Kurvenverlauf der numerischen Lösung fällt gegenüber der analytisch bestimmten deutlich flacher aus. Dieser Effekt wird als *numerische Dispersion* bezeichnet.

Wird der Dispersionskoeffizient D_L durch die Beziehung $D_L = v_a \cdot \alpha_L$ (s. Abschnitt 2.2.2) ausgedrückt, so ergibt sich aus (3.29) als Forderung an die Wahl von Δx :

$$\Delta x \leq 2 \cdot \alpha_L \quad \text{cm.} \tag{3.30}$$

3.2.4 Crank-Nicolson-Differenzenschema

Für das Modell *CoTAM* wurde das von CRANK und NICOLSON (1947) vorgestellte Differenzenschema benutzt. Bei diesem Schema, das wie das implizite Schema unbedingt stabil ist, wird der Zeitwichtungparameter Θ auf den Wert 0.5 gesetzt. Im Fall eines inhomogenen Modellgebietes und variabler Ortsdiskretisierung resultiert aus der jetzt verwendeten Differenzgleichung (3.13) nach Einsetzen von Θ und Ordnen die Differenzgleichung (3.31). Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die diskreten Zeitpunkte $(t_1, t_2, \dots, t_{\max})$ mit dem Index j gezählt. Die Konzentration im Elementarvolumen REV_i zum Zeitpunkt t_j wird im weiteren mit C_i^j bezeichnet, die Konzentration zum Zeitpunkt $t_j + \Delta t = t_{j+1}$ entsprechend mit C_i^{j+1} . Das CRANK-NICOLSON-Differenzenschema läßt sich für ein inhomogenes Modellgebiet für $i = 2, \dots, n + 1$ in der Form

$$\begin{aligned}
C_i^{j+1} - \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}^{j+1} - C_i^{j+1}}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i^{j+1} - C_{i+1}^{j+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\
- \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}^{j+1} + C_i^{j+1}}{2\Delta x_i} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i^{j+1} + C_{i+1}^{j+1}}{2\Delta x_i} \right) = \\
C_i^j + \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left(D_i \cdot \frac{C_{i-1}^j - C_i^j}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} - D_{i+1} \cdot \frac{C_i^j - C_{i+1}^j}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \right) \\
+ \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(v_i \cdot \frac{C_{i-1}^j + C_i^j}{2\Delta x_i} - v_{i+1} \cdot \frac{C_i^j + C_{i+1}^j}{2\Delta x_i} \right) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}
\end{aligned} \tag{3.31}$$

angeben. Durch weiteres Umordnen und Einführen dreier Hilfsvektoren kann die Gleichung (3.31) in die Form

$$\begin{aligned}
a_i \cdot C_{i-1}^{j+1} + (1 + b_i) \cdot C_i^{j+1} + c_i \cdot C_{i+1}^{j+1} = \\
-a_i \cdot C_{i-1}^j + (1 - b_i) \cdot C_i^j - c_i \cdot C_{i+1}^j \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

für $i = 2, \dots, n + 1$ und mit

$$\begin{aligned}
a_i &= -\frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left[\frac{D_i}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} + \frac{v_i}{4} \right] \\
b_i &= \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left[\frac{D_i}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} + \frac{D_{i+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \frac{v_i}{4} + \frac{v_{i+1}}{4} \right] \\
c_i &= -\frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left[\frac{D_{i+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \frac{v_{i+1}}{4} \right]
\end{aligned}$$

gebracht werden.

Wie beim impliziten Schema ist bei der Betrachtung eines eindimensionalen Falles auch beim CRANK-NICOLSON-Schema in jedem Zeitschritt ein lineares $(n+2 \times n+2)$ -Gleichungssystem mit tridiagonaler Koeffizientenmatrix zu lösen. Die rechte Seite des Gleichungssystems muß dabei jeweils aus den Konzentrationen der aktuellen Zeitstufe j neu berechnet werden. Die Vektoreinträge für $i = 1$ und $i = n + 2$ werden im Abschnitt 3.2.5 hergeleitet.

Auch bei Verwendung des CRANK-NICOLSON-Schemas muß auf die Einhaltung des COURANT- und des Peclet-Kriteriums geachtet werden. Nur für $P_e \leq 2$ und $C_0 \leq 1$ kann ein numerisch stabiles Verfahren erwartet werden (KINZELBACH, 1987). Diese Einschränkung führt zu feinen Diskretisierungen in Ort und Zeit und damit in

der Regel zu langen Rechenzeiten. BARNEWITZ und SCHÄFER (1992) erhöhten aus diesem Grund bei der Bildung der Differenzenapproximation für homogene Modellgebiete die Anzahl der berücksichtigten Terme der Taylorreihe. Sie erreichten damit höhere Fehlerordnungen bei der Orts- und Zeitdiskretisierung. Dies hat zur Folge, daß das Verfahren selbst bei Gitter-Peclet-Zahlen größer 10 nur eine geringe Schwingungsneigung zeigt. In das Modell *CoTAM* konnte diese Verbesserung der Fehlerordnung und damit eine Verminderung der Rechenzeit noch nicht einfließen.

3.2.5 Randbedingungen

Die Differenzgleichungen (3.14), (3.22) und (3.31) beschreiben zunächst nur den Lösungsweg für die Berechnung der mittleren Konzentration in einem Elementarvolumen, das sich innerhalb des Modellgebietes befindet. Für die am Rand des Gebietes liegenden REV müssen die Differenzgleichungen an die Randbedingungen angepaßt werden. Da in der vorliegenden Arbeit nur der Stofftransport im eindimensionalen Fall beschrieben wird, kann das Modellgebiet als eine Art Säule aufgefaßt werden. Der Modellrand, an dem das kontaminierte Wasser zufließt, soll daher im weiteren mit *Säuleneinlauf* und der Rand, an dem das Wasser wieder austritt, mit *Säulenauslauf* bezeichnet werden.

Randbedingung am Säuleneinlauf

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

Beim impliziten bzw. beim CRANK-NICOLSON-Schema ist die Variable \hat{b} in der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (3.27) auf den Wert 1 und die Variable \hat{c} auf den Wert 0 zu setzen. Der Wert $C_1(t)$ wird der Einstromkonzentration C_0 gleichgesetzt.

Die *Dirichlet-Randbedingung* bzw. deren algorithmische Umsetzung beschreibt die von FLÜHLER und JURY (1983) und HAMER (1993) bearbeitete experimentelle Situation nur unzureichend, da die Konzentration C_1 zwangsläufig immer der Zustromkonzentration entspricht. FLÜHLER und JURY wählten daher für ihr Modell *DISPER* die Randbedingung am Säuleneinlauf als *Cauchy-Randbedingung*. Die *Cauchy-Randbedingung* ist eine Kombination aus *Dirichlet-* und *Neumann-Randbedingung* (SCHWARZ, 1986). Für das Modell *DISPER* wurde sie mit Hilfe der advektiven und dispersiven Flüsse J_A und J_D in Differenzenschreibweise wie folgt formuliert

$$v_a \cdot C_0 = v_a \cdot C_1^{j+1} + \left(D_L \cdot \frac{C_1^{j+1} - C_2^{j+1}}{\Delta x} \right) \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}. \quad (3.33)$$

Dabei beschreibt die linke Seite der Gleichung (3.33) den Zustrom der Konzentration C_0 durch Advektion in die Säule und die rechte Seite den Abfluß durch Advektion und Dispersion vom REV₁ in das REV₂. Die Folge ist eine zu Beginn der Modellierung gegenüber der Zustromkonzentration geringere Konzentration C_1 im REV₁ (FLÜHLER et al., 1990).

Für das Modell *CoTAM* wurde diese Randbedingung im Detail erweitert. Die in der Abbildung 3.1 gewählte Notation führt am Säuleneinlauf dazu, daß der Konzentrationsgradient nur über die halbe Länge des Elementarvolumens REV₁ zu bilden ist, da davon auszugehen ist, daß die Zustromkonzentration C_0 im Zuleitungsschlauch bzw. die Konzentration im Bodenwasser bei der Betrachtung mariner Fragestellungen am Ort x_0 (Säulenanfang) der Säule bekannt ist.

Mit diesen Betrachtungen läßt sich die Differenzgleichung (3.33) um einen zusätzlichen Term erweitern. Dieser Term beschreibt den Zustrom der Konzentration C_0 durch Dispersion und Diffusion. Für den Fall der Modellierung des Stofftransports in inhomogenen Modellgebieten ergibt sich die folgende Differenzgleichung

$$v_1 \cdot C_0 + D_1 \cdot \frac{C_0 - C_1^{j+1}}{\frac{\Delta x_1}{2}} = v_2 \cdot \frac{C_1^{j+1} + C_2^{j+1}}{2} + D_2 \cdot \frac{C_1^{j+1} - C_2^{j+1}}{\frac{\Delta x_1}{2} + \frac{\Delta x_2}{2}} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}}. \quad (3.34)$$

Da die Dispersionskoeffizienten D_i durch

$$D_i = v_i \cdot \alpha_i + D_{S,i} \frac{\text{cm}^2}{\text{d}} \quad (3.35)$$

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

Für das implizite bzw. das CRANK-NICOLSON-Schema läßt sich nun aus der Gleichung (3.34) die noch fehlende erste Gleichung des Differenzenschemas (3.36) entwickeln

$$a_1 \cdot C_0 + b_1 \cdot C_1^{j+1} + c_1 \cdot C_2^{j+1} = 0 \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (3.36)$$

mit

$$\begin{aligned} a_1 &= \left[\frac{2 \cdot D_1}{\Delta x_1} + v_1 \right] \\ b_1 &= - \left[\frac{2 \cdot D_1}{\Delta x_1} + \frac{2 \cdot D_2}{\Delta x_1 + \Delta x_2} + \frac{v_2}{2} \right] \\ c_1 &= \left[\frac{2 \cdot D_2}{\Delta x_1 + \Delta x_2} - \frac{v_2}{2} \right]. \end{aligned}$$

Randbedingung am Säulenauslauf

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

Die einfachste Möglichkeit ist zunächst die Wahl eines ausreichend großen Speicherfeldes. Das Speicherfeld sollte dabei so groß gewählt werden, daß der transportierte Stoff im Laufe der Simulation nicht bis zum Ende dieser im Computer modellierten Säule vordringt. In diesem Fall kann die Konzentration im letzten Elementarvolumen als fester Wert mit $C_{n+1} = 0$ angenommen werden. Dieses Vorgehen erfordert von vornherein die Bereitstellung eines sehr großen Speicherfeldes. In jedem Zeitschritt müssen zudem die Konzentrationen für alle REV dieses Speicherfeldes berechnet

werden. Damit erfüllt diese Randbedingung nicht die Anforderungen, die an ein numerisches Verfahren gestellt werden (geringer Speicherbedarf, kurze Rechenzeiten). Die Abbildung 3.5 zeigt den Fehler, der durch die Wahl eines zu kleinen Speicherfeldes entstehen kann.

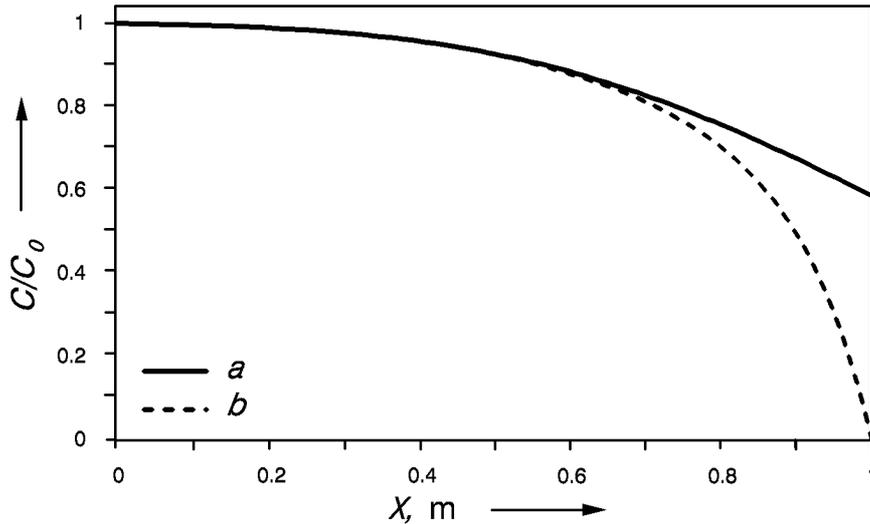


Abb. 3.5: Auswirkungen eines zu kleinen Speicherfeldes auf die numerische Lösung. Die Konzentration im Elementarvolumen REV_{n+1} wurde zu Null gesetzt. Analytische (Kurve a) und numerische (Kurve b) Lösung stimmen ab $X = 0.5$ m nicht mehr überein. Berechnet wurden die Kurven mit dem hier nicht weiter dokumentierten Demo-Programm *EXPLIZIT*.

Eine weitere Möglichkeit ist die Vernachlässigung der Disersion im letzten Elementarvolumen. Durch Wahl von $D_{L,n+1} = 0$ kann die Betrachtung des dispersiven Transports am Säulenende entfallen. Der advective Fluß wird dann durch eine Rückwärts-Differenzenapproximation abgebildet (KINZELBACH, 1986). Bei dieser ergibt sich für die Berechnung der Konzentration im Elementarvolumen REV_{n+1} beim expliziten Schema für homogene Situationen

$$C_{n+1}(t + \Delta t) = C_{n+1}(t) + \Delta t \cdot v_a \cdot \frac{C_n(t) - C_{n+1}(t)}{\Delta x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}. \quad (3.37)$$

Bei Verwendung des impliziten Schemas erhält man bei Verwendung dieser Randbedingung für die Variablen r , \tilde{a} und \tilde{b} der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (Gl. 3.27)

$$r = 0 \quad (3.38)$$

$$\tilde{a} = \frac{v_a \cdot t}{\Delta x} \quad (3.39)$$

$$\tilde{b} = \left[1 - \frac{v_a \cdot t}{\Delta x} \right]. \quad (3.40)$$

FLÜHLER und JURY (1983) wählten alternativ in ihrem Modell *DISPER* für die Randbedingung am Säulenauslauf eine *Neumann-Randbedingung*. Mit Hilfe dieser Randbedingung kann der Fluß über den Rand Γ durch eine geeignete Funktion $g(t)$ beschrieben werden. Ein leicht zu programmierender Spezialfall ist die Modellierung eines undurchlässigen Randes. Hier gilt

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \vec{n}} \right|_{\Gamma} = 0. \quad (3.41)$$

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

$$\left. \frac{\partial C_{n+1}}{\partial x} \right|_{n+1} = \frac{C_{n+2} - C_n}{2\Delta x} + E(\Delta x)^2 = 0. \quad (3.42)$$

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

$$C_{n+2} - C_n = 0. \quad (3.43)$$

Damit ergibt sich beim expliziten Differenzenschema (Gl. 3.14) die Berechnung der Konzentration im REV_{n+1} zu

$$C_{n+1}(t + \Delta t) = \Delta t \cdot \left(D_L \cdot \frac{C_n(t) - 2C_{n+1}(t) + C_n(t + \Delta t)}{(\Delta x)^2} - v_a \cdot \frac{C_n(t + \Delta t) - C_n(t)}{2\Delta x} \right) + C_{n+1}(t) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}. \quad (3.44)$$

Hier ist zu beachten, daß der Wert C_n auf der Zeitstufe $t + \Delta t$ bereits vorher berechnet wurde und somit bekannt ist.

Im impliziten Differenzenschema erhält man für die Variablen r , \tilde{a} und \tilde{b} der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (3.27) sowie für den Eintrag $C_{n+2}(t)$

$$r = -1 \quad (3.45)$$

$$\tilde{a} = 0 \quad (3.46)$$

$$\tilde{b} = 1 \quad (3.47)$$

$$C_{n+2}(t) = 0. \quad (3.48)$$

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

Vergleiche mit analytisch berechneten Durchgangskurven zeigen, daß das Konzept des undurchlässigen Randes zu erheblich höheren Konzentrationen am Säulenauslauf führt (Abbildung 3.6). Für das Modell *CoTAM* wurde daher die *Transmissionsrandbedingung* implementiert (SHAMIR und HARLEMAN, 1967). Hier wird angenommen, daß sich am Ende der Säule der Konzentrationsgradient zwischen den REV (n) und ($n + 1$) nach „außen“ fortsetzt. Das heißt

$$\frac{C_n - C_{n+1}}{\Delta x} = \frac{C_{n+1} - C_{n+2}}{\Delta x} + E(\Delta x). \quad (3.49)$$

Daraus folgt unter Vernachlässigung des Fehlerterms $E(\Delta x)$ für die unbekannte Konzentration C_{n+2} im zusätzlich aufgenommenen Hilfselementarvolumen REV_{n+2}

$$C_{n+2}^{j+1} = 2C_{n+1}^{j+1} - C_n^{j+1}. \quad (3.50)$$

Dies Randbedingung kann im expliziten Differenzenschema nicht eingesetzt werden, da für die Berechnung der Konzentration im Elementarvolumen REV_{n+2} Kenntnisse über die Konzentration im REV_{n+1} auf der $j+1$ -ten Zeitstufe benötigt werden. Für die Berechnung dieser Konzentration wird aber gerade die noch nicht berechnete Konzentration im REV_{n+2} eingesetzt. Somit kann bei Wahl des expliziten Schemas nur auf die Modellierung eines undurchlässigen Randes zurückgegriffen werden.

Für das implizite Differenzenschema ergeben sich die Variablen r , \tilde{a} und \tilde{b} der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (3.27) sowie der Eintrag $C_{n+2}(t)$ zu

$$r = 1 \quad (3.51)$$

$$\tilde{a} = -2 \quad (3.52)$$

$$\tilde{b} = 1 \quad (3.53)$$

$$C_{n+2}(t) = 0. \quad (3.54)$$

Mit dieser Form der Randbedingung läßt sich bei großen Abstandsgeschwindigkeiten ($v_a \geq 0.1$ m/d) die beste Übereinstimmung mit der analytischen Lösung des Problems feststellen (Abbildung 3.6).

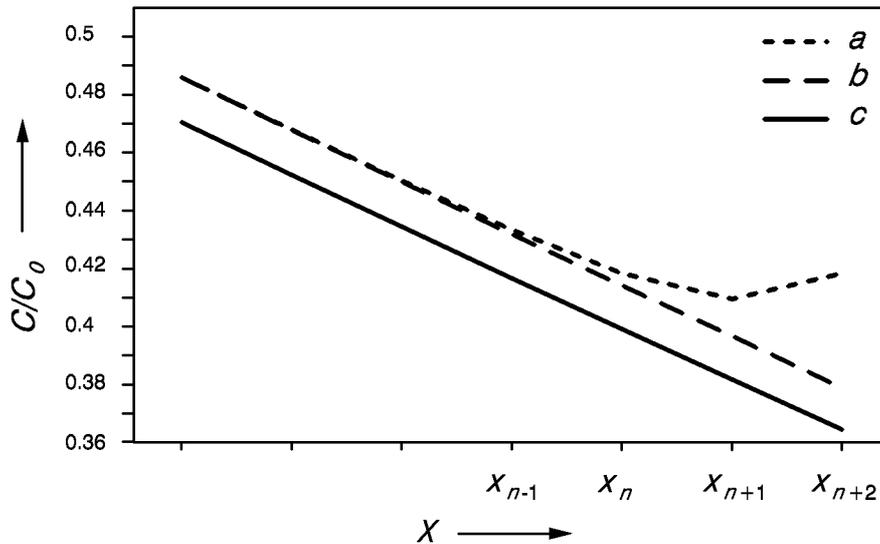


Abb. 3.6: Vergleich der Kurvenverläufe zwischen den numerisch berechneten Lösungen am Rand bei Wahl der Randbedingung (3.42) (Kurve *a*) bzw. der Randbedingung (3.50) (Kurve *b*) im Vergleich zur analytisch berechneten Lösung (Kurve *c*).

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

3.3 Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme mit tridiagonalen Koeffizientenmatrizen

Für die Lösung linearer Gleichungssysteme der Gestalt $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ mit tridiagonal besetzten Koeffizientenmatrizen \mathbf{A} eignen sich im allgemeinen spezielle Abwandlungen

des GAUSS-JORDAN-Verfahrens (z.B. SCHWARZ, 1986; ENGELN-MÜLLGES, 1988). Für das Modell *DISPER* benutzten FLÜHLER und JURY (1983) einen ebenfalls direkten Lösungsalgorithmus der bei PINDER und CRAY (1977) als THOMAS-Algorithmus bezeichnet wird und in einer sehr speicherplatzsparenden Variante bei PRESS et al. (1992) angegeben ist. Dieser Algorithmus erlaubt auf einfache Art und Weise die Einbindung der Hilfsgleichungen für die Randbedingung am Säulenauslauf.

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

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & \dots \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & \dots \\ & & \dots & a_{n+1,n} & a_{n+1,n+1} & a_{n+1,n+2} \\ & & \dots & r & \tilde{a} & \tilde{b} \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

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

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} 0 & g_{1,2} & g_{1,3} \\ g_{2,1} & g_{2,2} & g_{2,3} \\ & \vdots & \\ g_{n+1,1} & g_{n+1,2} & g_{n+1,3} \\ \tilde{a} & \tilde{b} & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.56)$$

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

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

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

Aus

$$\begin{aligned}
g_{1,2} \cdot x_1 + g_{1,3} \cdot x_2 + &= b_1 \\
g_{2,1} \cdot x_1 + g_{2,2} \cdot x_2 + g_{2,3} \cdot x_3 &= b_2 \\
&\vdots \\
g_{i,1} \cdot x_{i-1} + g_{i,2} \cdot x_i + g_{i,3} \cdot x_{i+1} &= b_i \\
&\vdots \\
r \cdot x_n + \tilde{a} \cdot x_{n+1} + \tilde{b} \cdot x_{n+2} &= b_{n+2}
\end{aligned} \tag{3.57}$$

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

$$\begin{aligned}
x_1 &= \frac{b_1}{g_{1,2}} - \frac{g_{1,3}}{g_{1,2}} \cdot x_2 && \stackrel{\text{def}}{=} h_1 + e_1 \cdot x_2 \\
&&& \text{mit } h_1 = \frac{b_1}{g_{1,2}} \\
&&& \text{und } e_1 = -\frac{g_{1,3}}{g_{1,2}} \\
x_2 &= \frac{b_2 - h_1 \cdot g_{2,1} - g_{2,3} \cdot x_3}{g_{2,2} + e_1 \cdot g_{2,1}} && \stackrel{\text{def}}{=} h_2 + e_2 \cdot x_3 \\
&&& \text{mit } h_2 = \frac{b_2 - h_1 \cdot g_{2,1}}{g_{2,2} + e_1 \cdot g_{2,1}} \\
&&& \text{und } e_2 = -\frac{g_{2,3}}{g_{2,2} + e_1 \cdot g_{2,1}}
\end{aligned} \tag{3.58}$$

\vdots

$$\begin{aligned}
x_i &= \frac{b_i - h_{i-1} \cdot g_{i,1} - g_{i,3} \cdot x_{i+1}}{g_{i,2} + e_{i-1} \cdot g_{i,1}} && \stackrel{\text{def}}{=} h_i + e_i \cdot x_{i+1} \\
&&& \text{mit } h_i = \frac{b_i - h_{i-1} \cdot g_{i,1}}{g_{i,2} + e_{i-1} \cdot g_{i,1}} \\
&&& \text{und } e_i = -\frac{g_{i,3}}{g_{i,2} + e_{i-1} \cdot g_{i,1}}
\end{aligned}$$

\vdots

$$x_{n+2} = \frac{b_{n+2} - r \cdot (h_n + e_n \cdot h_{n+1}) - \tilde{a} \cdot h_{n+1}}{r \cdot e_n \cdot e_{n+1} + \tilde{a} \cdot e_{n+1} + \tilde{b}}. \tag{3.59}$$

Werden in Gleichung (3.59) für r , \tilde{a} und \tilde{b} die im Abschnitt 3.2.5 hergeleiteten Einträge benutzt, so ergibt sich bei Wahl der ersten Randbedingung (undurchlässiger Rand) für x_{n+2} die bei FLÜHLER und JURY (1983) angegebene Lösung

$$x_{n+2} = \frac{b_{n+2} + h_n + e_n \cdot h_{n+1}}{1 - e_n \cdot e_{n+1}} \quad (3.60)$$

bzw. bei Wahl der Transmissionsrandbedingung

$$x_{n+2} = \frac{b_{n+2} + h_{n+1} \cdot (2 - e_n) - h_n}{1 - e_{n+1} \cdot (2 - e_n)}. \quad (3.61)$$

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

3.4 Newton-Raphson-Verfahren

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

$$\text{Zu lösen} \quad \mathbf{F}(\mathbf{X}) = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.62)$$

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

Gelöst wird das so formulierte Nullstellenproblem beim NEWTON-RAPHSON-Verfahren (häufig auch nur NEWTON-Verfahren genannt) iterativ. Bei iterativen Verfahren, die wie das vorgestellte NEWTON-RAPHSON-Verfahren in einer sogenannten Fixpunkt-Notation darstellbar sind, wird zunächst immer eine mögliche (geschätzte) Lösung angegeben. Auf diese Näherungslösung wird dann eine Verfahrensfunktion Φ angewendet. Das durch Anwendung dieser Funktion gefundene Ergebnis wird als neue (bessere) Näherungslösung des Problems interpretiert. Auf diese Lösung kann dann wiederum die Verfahrensfunktion Φ angewendet werden. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. Häufig wird

dabei die Summe der Abweichungsquadrate zwischen den Lösungen zweier aufeinander folgender Iterationsstufen als Maß für die Güte der Lösung genommen (z.B. $\sum_{i=1}^n ({}^{(q)}x_i - {}^{(q+1)}x_i)^2 < \epsilon$; $\epsilon > 0$; (q) : q. Iterationsstufe).

Beim NEWTON-RAPHSON-Verfahren erhält man als Verfahrensfunktion Φ :

$$\Phi({}^{(q)}\mathbf{X}) = {}^{(q+1)}\mathbf{X} = {}^{(q)}\mathbf{X} - \mathbf{DF}^{-1}({}^{(q)}\mathbf{X}) \cdot \mathbf{F}({}^{(q)}\mathbf{X}) \quad (3.63)$$

mit

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

Bei der Umsetzung des NEWTON-RAPHSON-Verfahrens in einen von einem Computer ausführbaren Algorithmus stößt man bei der Berechnung der in jedem Iterationsschritt neu zu bildenden Invertierten der Funktionalmatrix \mathbf{DF} auf erhebliche numerische Probleme. Für praktische Anwendungen dieses Verfahrens wird daher zunächst die Gleichung (3.63) umgestellt:

$${}^{(q)}\mathbf{X} - {}^{(q+1)}\mathbf{X} = \Delta\mathbf{X} = \mathbf{DF}^{-1}({}^{(q)}\mathbf{X}) \cdot \mathbf{F}({}^{(q)}\mathbf{X}). \quad (3.64)$$

Durch beidseitiges Multiplizieren der Funktionalmatrix ergibt sich daraus:

$$\mathbf{DF}({}^{(q)}\mathbf{X}) \cdot \Delta\mathbf{X} = \mathbf{F}({}^{(q)}\mathbf{X}) \quad (3.65)$$

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

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

1. Schätzen einer Lösung ${}^{(0)}x_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$,
2. Lösen des linearen Gleichungssystems $\mathbf{DF}(\mathbf{X}) \cdot \Delta\mathbf{X} = \mathbf{F}(\mathbf{X})$,
3. ${}^{(q+1)}x_i = {}^{(q)}x_i - \Delta x_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$,
4. Testen, ob Abbruchkriterium erfüllt ist. Ist dies nicht der Fall, dann ${}^{(q)}x_i = {}^{(q+1)}x_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$ und Sprung zum Punkt 2.

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

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

4 Algorithmen

In diesem Kapitel werden die im vorausgegangenen Kapitel entwickelten Ansätze und numerischen Verfahren zum Modell *CoTAM* zusammengefügt. Die Beschreibung der Algorithmen erfolgt dabei zunächst rein verbal. Die zugehörigen programmtechnischen Umsetzungen sind im Anhang dieser Arbeit dokumentiert.

Zunächst wird der Hauptalgorithmus des Modells entwickelt. Dieser ist eine direkte Umsetzung der von FLÜHLER und JURY (1983) ausgeführten Theorie zu ihrem Modell *DISPER*. Auf die Unterschiede zwischen beiden Modellen wird jeweils besonders hingewiesen.

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

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

4.1 Algorithmus des Transportmodells unter Berücksichtigung kinetisch gesteuerter Sorptionsprozesse

Im Abschnitt 3.2 wurde ausführlich auf das im Modell *CoTAM* zum Einsatz kommende Verfahren der finiten Differenzen eingegangen. Bearbeitet wurde mit unterschiedlichen Schemata die rein hydrodynamische Transportgleichung (2.31) mit $R = 1$. Ein Differenzenschema für die Approximation des Sorptionsterms wird jetzt vorgestellt. FLÜHLER und JURY (1983) stellten die Ableitung der sorbierten Stoffmenge nach der Zeit ($\partial S/\partial t$) durch eine arithmetische Mittelung der rechten Seite der zweiten Gleichung im System (2.32) bezüglich der Zeit dar. Sie erhielten aus

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

die Approximation

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

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

Durch Umformen läßt sich die Unbekannte $S_{i,k}^{j+1}$ eliminieren. Die Gleichung (4.2) wird dadurch in die Gleichung (4.3) überführt

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

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

Werden für die Diskretisierung des Transportgleichungssystems (2.32) die CRANK-NICOLSON-Diskretisierung (3.31) und die Diskretisierung des Sorptionsterms (Gl. (4.3)) zusammengefügt, so erhält man

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

Im Gegensatz zu FLÜHLER und JURY (1983) ist diese Differenzgleichung für inhomogene Modellgebiete formuliert. Sie wird für das Modell *CoTAM* an dieser Stelle aus programmiertechnischen Gründen mit Δt multipliziert. Auf diese Weise wird die Zeitdifferenz in den Zähler gebracht. FLÜHLER und JURY stellten die für homogene Modellgebiete angegebene Differenzgleichung so um, daß die Zeitdifferenz weiter im Nenner bleibt.

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

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

mit

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

und (s. Gl. (3.32))

$$\begin{aligned} a_i &= -\frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left[\frac{D_i}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} + \frac{v_i}{4} \right] \\ b_i &= \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left[\frac{D_i}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} + \frac{D_{i+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \frac{v_i}{4} + \frac{v_{i+1}}{4} \right] + 1 \\ c_i &= -\frac{\Delta t}{\Delta x_i} \cdot \left[\frac{D_{i+1}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \frac{v_{i+1}}{4} \right]. \end{aligned}$$

Die Rand-Gleichungen $i = 1$ und $i = n + 2$ folgen aus den Randbedingungen. Für den Säuleneinlauf ergibt sich (s. Abschnitt 3.2.5)

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

mit

$$W_1^j = a_1 \cdot C_0$$

und (s. Gl. (3.36))

$$\begin{aligned} a_1 &= \left[\frac{2 \cdot D_1}{\Delta x_1} + v_1 \right] \\ b_1 &= -\left[\frac{2 \cdot D_1}{\Delta x_1} + \frac{2 \cdot D_2}{\Delta x_1 + \Delta x_2} + \frac{v_2}{2} \right] \\ c_1 &= \left[\frac{2 \cdot D_2}{\Delta x_1 + \Delta x_2} - \frac{v_2}{2} \right]. \end{aligned}$$

Für den Säulenauslauf lassen sich gemäß Abschnitt 3.2.5 zwei Gleichungen angeben. FLÜHLER und JURY wählten die Modellierung eines undurchlässigen Randes

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

Für das Modell *CoTAM* wurde zusätzlich die Transmissionsrandbedingung nach SHAMIR und HARLEMAN (1967), (s. Abschnitt 3.2.5), implementiert. Hier gilt

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

Insgesamt erhält man nun ein Nullstellenproblem, das sich durch

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

beschreiben läßt. Dieses Nullstellenproblem wird durch den Einsatz des NEWTON-RAPHSON-Verfahrens iterativ gelöst (FLÜHLER und JURY, 1983)

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

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

Die für das NEWTON-RAPHSON-Verfahren benötigte Funktionalmatrix \mathbf{DG} muß in jedem Iterationsschritt neu aufgebaut werden. Während die beiden Nebendiagonalen dieser tridiagonalen Matrix durch die Koeffizienten c_1, a_{n+2}, a_i und c_i ($i = 2, \dots, n + 1$) konstant besetzt sind, muß die Hauptdiagonale jeweils durch Berechnen der partiellen Ableitungen der Isothermenfunktion nach C_i^{j+1} neu gebildet werden. Allgemein ergeben sich – bei Verwendung der im Abschnitt 3.3 eingeführten speicherplatzsparenden Notation für die Funktionalmatrix \mathbf{DG} – die Einträge $dg_{i,2}$ zu

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

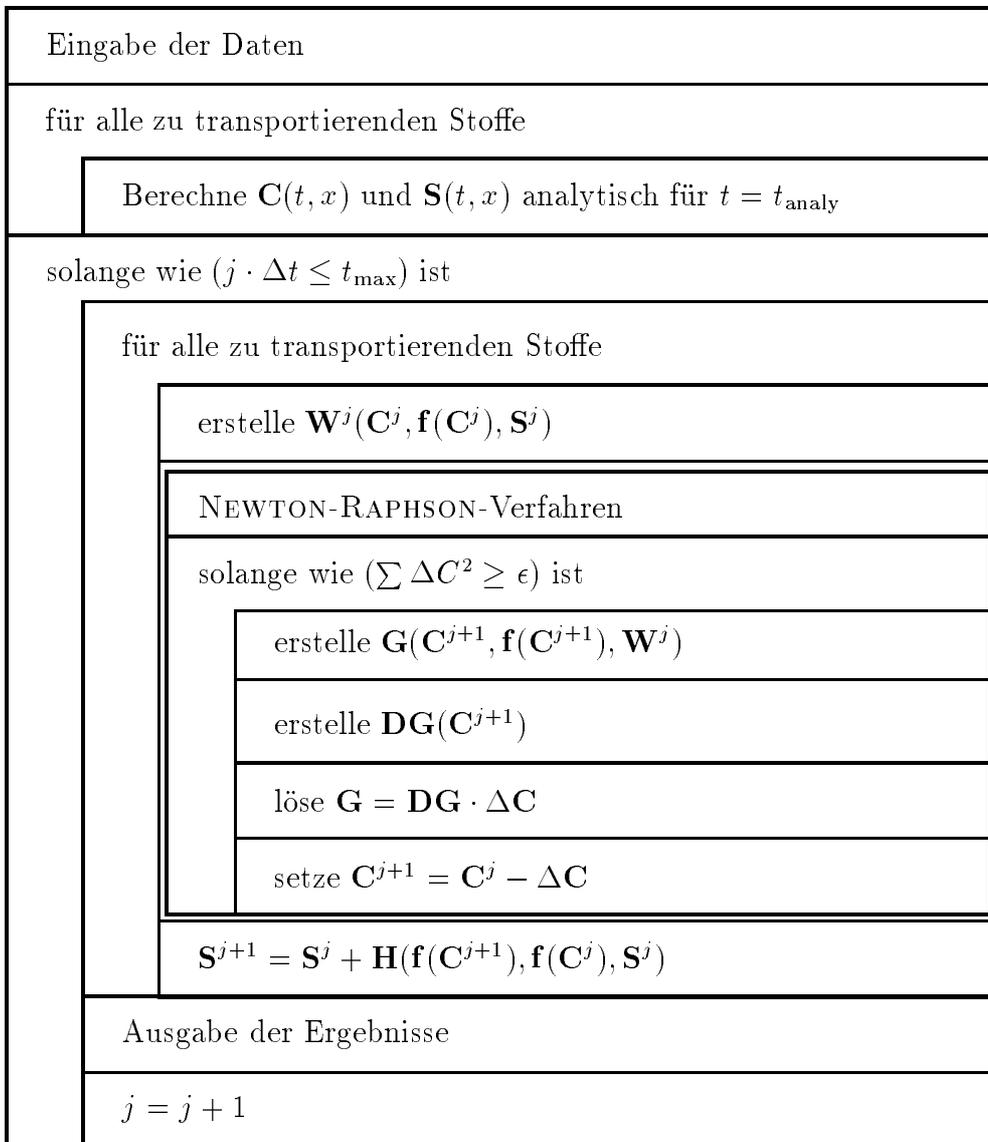


Abb. 4.1: Hauptalgorithmus des Modells *CoTAM*.

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

Durch die Schleife *für alle zu transportierenden Stoffe* wird ausgedrückt, daß der Transportalgorithmus für mehrere Stoffe nacheinander aufgerufen wird. Der Algorithmus geht an dieser Stelle davon aus, daß diese Stoffe sich geochemisch gegenseitig nicht beeinflussen. Die Modellierung von Reaktionen der Stoffe untereinander erfolgt erst beim Aufruf der Modelle *REDOX* bzw. *PHREEQE* durch *CoTAM*. Die Variable, in der die Anzahl der zu betrachtenden Stoffe abgelegt ist, wird im weiteren mit *MS* bezeichnet.

4.2 Modellierung von Desorptionsprozessen

Mit Hilfe des im Abschnitt 4.1 vorgestellten Algorithmus des Modells *CoTAM* lassen sich prinzipiell auch Desorptionsprozesse modellieren. Hierfür ist zunächst der zugehörige Sorptionsversuch zu simulieren. Für das anschließenden Desorptionsmodell wird dann die zuvor berechnete Lösung als Startlösung benutzt. Einschränkend kann der Transportalgorithmus ohne Modifikationen nur eingesetzt werden, wenn die Modellierung auf gleichen Isothermen für Sorption und Desorption basiert. Bei der Bearbeitung konkreter Sorptions-/Desorptionsversuche zeigt sich jedoch, daß sich die Isothermen voneinander unterscheiden (z.B. CAMERON und KLUTE, 1977; HAMER, 1993).

Für das Transportverhalten des betrachteten Stoffes ergeben sich bei unverändertem Transportalgorithmus drei Fälle, die im folgenden betrachtet werden:

1. Die beiden Isothermen (Sorption/Desorption) sind identisch und liefern das gleiche Sorptionsmaximum. In diesem Fall kann der Algorithmus (Abb. 4.1) unverändert benutzt werden.
2. Das Sorptionsmaximum der Desorptionsisotherme liegt höher als das der Sorptionsisotherme. Bei der Modellierung des Desorptionsversuches wird in jedem Zeitschritt das durch die Isothermenparameter bestimmte Sorptionsgleichgewicht eingestellt. Da die maximal sorbierbare Stoffmenge größer ist, kommt

es bei Wahl einer solchen Isotherme zu einer unerwünschten Abnahme der modellierten Konzentration in Lösung.

3. Das Sorptionsmaximum der Desorptionsisotherme liegt niedriger als das der Sorptionsisotherme. Bei der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes steigt in diesem Fall die Konzentration in Lösung zunächst an. Sie kann sogar größer als die Zustromkonzentration im zugehörigen Sorptionsversuch werden.

Die Abbildung 4.2 zeigt alle drei genannten Fälle in einer schematischen Darstellung. Im ersten Fall (Kurve *a*) ist das entsprechende Sorptionsmaximum der Desorptionsisotherme gleich dem der Sorptionsisotherme. Im zweiten Fall (Kurve *b*) ist das Sorptionsmaximum der Desorptionsisotherme größer und im dritten Fall (Kurve *c*) kleiner als das der Sorptionsisotherme.

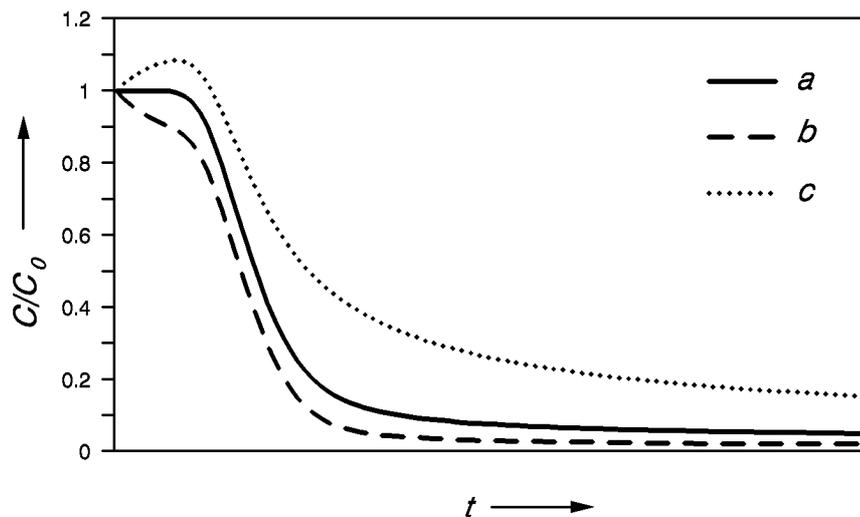


Abb. 4.2: Darstellung von Durchgangskurven für unterschiedliche Fälle bei der Modellierung von Desorptionsversuchen. Kurve *a*: identische Isothermen und Parameter; Kurve *b*: höheres Sorptionsmaximum; Kurve *c*: niedrigeres Sorptionsmaximum.

Die beiden letztgenannten Fälle erfordern eine Modifikation des Transportalgorithmus. Für das Modell *CoTAM* wurde ein Algorithmus entwickelt, der den unerwünschten Konzentrationsabfall bzw. -anstieg vermeidet.

Die Algorithmusidee kann verbal wie folgt formuliert werden:

1. Berechne einen Zeitschritt mit den gewünschten Parametern.
2. Prüfe für jede berechnete Konzentration in Lösung (C_i^{j+1} ; $i = 1, \dots, n + 1$), ob die Konzentration größer ist als die im Vorversuch eingegebene Zustromkonzentration. Wenn dies der Fall ist, verkleinere $\alpha_{j,k}$ ($j = i, \dots, n + 1$; $k = 1, k_{\max}$), ersetze die berechnete Konzentration in Lösung bzw. die berechnete sorbierte Stoffmenge durch die vor der Berechnung im Schritt 1 zwischengespeicherten Konzentrationen bzw. Stoffmengen und wiederhole Schritt 1 mit verkleinertem α .
3. War im Schritt 2 kein Anstieg der Konzentration in Lösung über die ursprünglich eingegebene Zustromkonzentration feststellbar, so prüfe für jede berechnete sorbierte Stoffmenge ($S_{i,k}^{j+1}$; $i = 1, \dots, n + 1$; $k = 1, k_{\max}$), ob diese größer ist als die im Zeitschritt vorher berechnete. Ist dies der Fall, so setze $\alpha_{j,k}$ ($j = i, \dots, n + 1$; $k = 1, k_{\max}$) auf den Wert 0 und wiederhole gemäß Schritt 2 den Schritt 1.

Dieses Verfahren führt mitunter zu langen Rechenzeiten und bedarf daher einer Optimierung. Insbesondere ist zu prüfen, um welchen Faktor das jeweilige α verkleinert werden darf.

Die Abbildung 4.3 zeigt das Ergebnis einer Modellierung unter Anwendung der vorgestellten Algorithmusidee bei sonst gleichen Isothermen und Parametern. Im Fall 1 bewirkt der Algorithmus wie erwartet keine Veränderung der vorher dargestellten Kurve (s. Abb. 4.2, (Kurve *a*)). Im Fall 2 (Kurve *b*) konnte der starke Abfall bzw. in Fall 3 (Kurve *c*) der Anstieg der Konzentration in Lösung zu Beginn der Modellierung unterdrückt werden.

4.3 Algorithmische Kopplung geochemischer Modelle mit dem Modell *CoTAM*

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

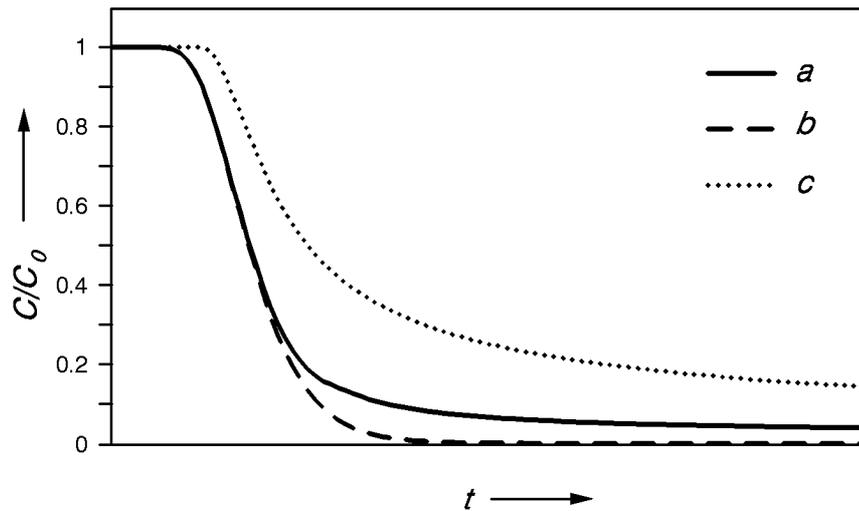


Abb. 4.3: Darstellung von Durchgangskurven für unterschiedliche Fälle bei der Modellierung von Desorptionsversuchen unter Verwendung des Desorptions-Algorithmus. Kurve *a*: identische Isothermen und Parameter; Kurve *b*: höheres Sorptionsmaximum; Kurve *c*: niedrigeres Sorptionsmaximum.

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

Das Modell *CoTAM* ruft nacheinander zwei Modelle zur Modellierung geochemischer Reaktionen auf. Da eine Berechnung von Redox-Reaktionen mit *PHREEQE* nur sehr eingeschränkt möglich ist – z.B. kann die Kinetik dieser Reaktionen nicht berücksichtigt werden – wurde im Rahmen dieser Arbeit das Modell *REDOX* entwickelt. Es berechnet zunächst alle wesentlichen Redox-Reaktionen im Sediment bzw. in einem Grundwasserleiter oder in der ungesättigten Bodenzone. Der Algorithmus des Modells *REDOX* wird im Abschnitt 4.3.1 dargestellt. Anschließend werden die Konzentrationen der einzelnen Stoffe dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) übergeben. Dieses Modell berechnet auf der Grundlage eines separaten Datensatzes – der die geochemischen Randbedingungen bestimmt – und der Eingabekonzentrationen aus dem Transportmodell eine Speziesverteilung und die Sättigungszustände diverser Minerale. Aufgrund der Sättigungszustände können anschließend Lösungs- oder Fällungsreaktionen model-

liert werden. Diese Reaktionen führen dann zur Veränderung der Lösungsinhalte, die dann wiederum an das Transportmodell zurückgegeben werden.

4.3.1 Algorithmus des Modells *REDOX*

Für die Umsetzung der im Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Reduktions-Halbreaktionen in einen Computeralgorithmus müssen für alle Gleichungen dieses Systems algebraische Gleichungen der Form

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

aufgestellt werden (s. Gleichung (2.37)). Die Umsatzraten in dieser Gleichung müssen nur jeweils für die betrachtete Gesamtreaktion angegeben werden. Für die Reaktion



(vgl. Gl. (2.46) in Abschnitt 2.5.2) läßt sich zum Beispiel das folgende System algebraischer Gleichungen aufstellen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.3.2 Kopplung von *CoTAM* und *PHREEQE*

Für die Berechnung thermodynamischer Gleichgewichtsreaktionen wurde das Programm *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) eingesetzt. Dieses Programm ist ausreichend validiert und hat seine Leistungsfähigkeit bei der Berechnung unterschiedlichster geochemischer Fragestellungen unter Beweis gestellt (z.B. KÖLLING, 1990; SCHULZ und KÖLLING, 1992). Die Steuerung dieses Modells erfolgt über einen Eingabedatensatz (KÖLLING, 1992).

Das Modell *CoTAM* setzt *PHREEQE* in der Version vom 6.7.1990 ein. Für die eigentliche Kopplung mußte aus dem eigenständigen Programm *PHREEQE* ein von *CoTAM* aufrufbares Unterprogramm entwickelt werden. Die notwendigen Änderungen beschränkten sich dabei im wesentlichen auf die Entfernung aller Ein- und Ausgabebefehle. Um die durchgeführten Änderungen transparent zu machen, wurde das Programm *CHANGE* entwickelt. Diese Programm führt auf der Grundlage eines Datensatzes die gewünschten Änderung (Löschen einzelner Zeilen, Ändern einzelner Zeilen, Hinzufügen von Zeilen) am originalen Quell-Code durch. Die auf diese Weise am Programm *PHREEQE* vorgenommenen Änderungen sind im Anhang C dokumentiert.

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

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

4.4 Schematische Darstellung des Programms *CoTAM*

Die Abbildung 4.4 zeigt in Form eines Struktogramms die Gesamtstruktur des Programms *CoTAM*.

In der ablaufenden Zeitschleife wird zunächst der hydrodynamische Transport unter Berücksichtigung ratenabhängiger Sorptionsprozesse für alle am Gesamtsystem beteiligten Stoffe nacheinander berechnet. Es schließt sich bei der Modellierung von Desorptionsprozessen ein Test der Konzentrationen und sorbierten Stoffmengen im Vergleich zu denen des vorherigen Zeitschritts an (s. Abschnitt 4.2). Fällt der Test negativ aus, wird die Berechnung des hydrodynamischen Transports mit veränderten Parametern wiederholt.

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

Ausblick auf mögliche Erweiterungen des Modells *CoTAM*

CoTAM ist in der Programmierhochsprache FORTRAN77 programmiert und dadurch relativ leicht auf andere Rechner zu portieren. Die Modellierung des Transports für mehrerer Stoffe erfolgt in der derzeitigen Implementation des Programms nacheinander (s. Algorithmus in Abb. 4.4). Hier würde sich der Einsatz von Parallelrechnern (Rechner mit mehreren Prozessoren) zur prinzipiellen Verringerung der benötigten Rechenzeiten anbieten. Auch der in jedem Zeitschritt für jedes REV mögliche Aufruf der Modelle *REDOX* und *PHREEQE* könnte durch den Einsatz von Parallelrechnern erheblich effizienter gestaltet werden (ZOBEL, 1993).

Für die detaillierte Bearbeitung geochemischer Fragestellungen mit dem hier vorgestellten Modell *CoTAM* fehlt die Bilanzierung der durch Lösungs- und Fällungsprozesse veränderbaren Festphasengehalte. Bevor jedoch dieses algorithmische Problem

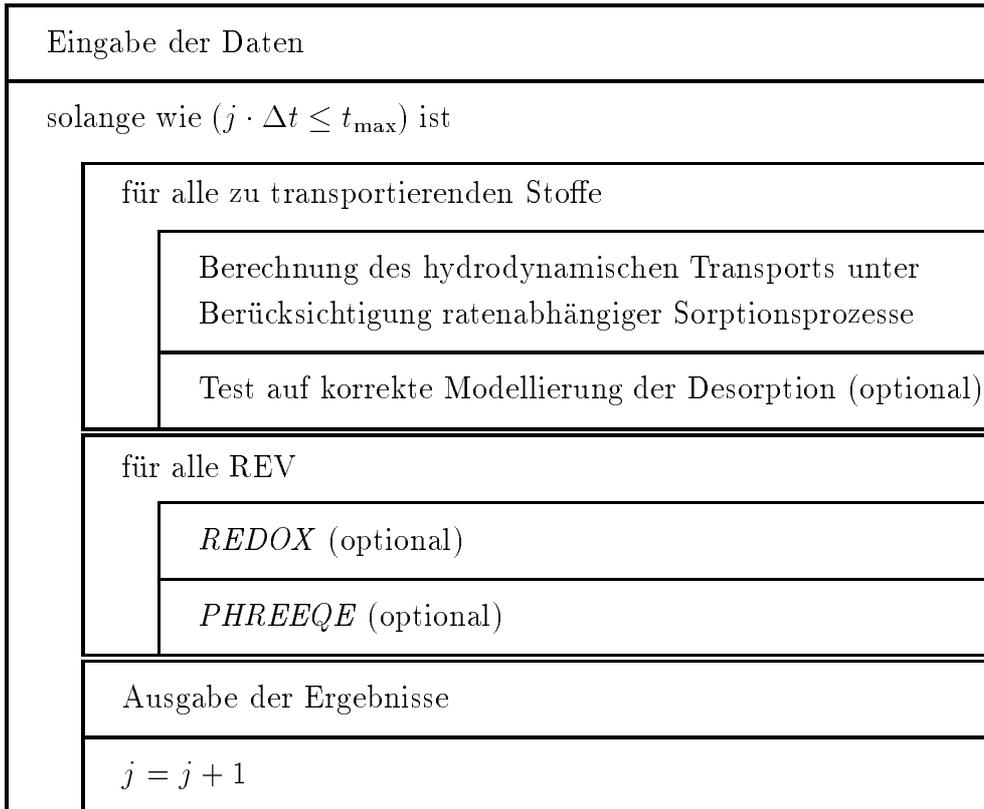


Abb. 4.4: Gesamtstruktur des Modells *CoTAM*.

angegangen wird, sollte man sich zunächst auf die Bestimmung der schon jetzt möglichen Parameter (max. 40.000, SIEGER, 1993) konzentrieren.

Kann aufgrund der zu modellierenden geochemischen Situation auf den Einsatz der Modelle *REDOX* und *PHREEQE* verzichtet werden, so ist die von BARNEWITZ und SCHÄFER (1992) vorgestellte Erhöhung der Verfahrensordnung eine weitere Möglichkeit zur Beschleunigung des Algorithmus.

Für den Einsatz des Modells auf zweidimensionalen Modellgebieten müsste zunächst geprüft werden, ob die Modellierung des hydrodynamischen Transports mit Hilfe des Verfahrens finiter Differenzen ausreichend ist. Hier sind Verfahren, die auf der Methode der finiten Elemente (z.B. *SICK 100* (AGM, 1987)) basieren, erheblich leistungsfähiger, da sie eine bessere Abbildung der topographischen Gegebenheiten erlauben.

5 Anwendungsbeispiele

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell *CoTAM* läßt sich für die Modellierung des Transports von im Wasser gelösten Stoffen in unterschiedlichsten hydrodynamischen und geochemischen Milieus einsetzen. In diesem Kapitel werden nach der Darstellung aller Modellparameter (Tab. 5.1) einige Modellierbeispiele aus dem weiten Feld möglicher Anwendungen vorgestellt. Die für diese Beispiele verwendeten Modellparameter basieren auf den Arbeiten von DÖRING (1990), ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck), HAMER (1993), GLUD et al. (eingereicht) und SCHULZ et al. (im Druck). Betrachtungen über die Sensitivität der geochemischen bzw. der hydrodynamischen Modellparameter wurden von den genannten Autoren bereits angestellt. Auf eine Wiederholung dieser Analysen wird daher an dieser Stelle verzichtet und auf die entsprechenden oben zitierten Arbeiten verwiesen

Die ersten drei Beispiele sollen der Validierung des Modells *CoTAM* dienen. Dazu wird im ersten Beispiel der Transport von im Wasser gelösten Stoffen modelliert, die neben den hydrodynamischen Prozessen nur einer vollständig reversiblen Sorption unterliegen. Die Sorptionsprozesse sollen sich zudem durch die Henry-Isotherme (s. Abschnitt 2.3.1) beschreiben lassen. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich eine analytische Lösung des Problems angeben (vgl. Abschnitt 3.1), mit der dann die Lösung des numerischen Modells verglichen werden kann.

Das zweite und dritte Beispiel beschreibt den Transport von im Wasser gelösten Phosphaten. Die Modellparameter für diese Beispiele sind der Arbeit von DÖRING (1990) und der Arbeit von ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck) entnommen. Auf der Grundlage des Parametersatzes von DÖRING (1990) lassen sich die Modelle *DISPER* von FLÜHLER und JURY (1983) und *CoTAM* vergleichen.

Für den Transport von im Wasser gelösten Schwermetallen bzw. Arsenat stellte Herr Dipl. Geol. Kay Hamer (Universität Bremen) aus seiner Arbeit (HAMER, 1993) drei ausgewählte Parametersätze zur Verfügung.

Abschließend wird die Modellierung eines Sedimentprofils, wie es bei der Frühdiagenese entstehen kann, dargestellt. Der dafür notwendigen Parametersatz wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. H.D. Schulz und Herrn Dr. Klaus Wallmann (beide Universität Bremen) erstellt.

Die jeweils für die Modellierung der Beispiele erstellten Parametersätze sind im Anhang A dokumentiert.

5.1 Modellparameter

Das Transportmodell *CoTAM* ist in der Programmiersprache FORTRAN77 implementiert und ablauffähig auf kompatiblen PC-AT386/486 Rechnern. Die Menütechnik und Dateiverwaltung orientiert sich am SAA/CUA Standard (SAA: System Application Architecture, CUA: Common User Access) der Firma IBM (IBM, 1991a, 1991b).

Die Installation des Programms, seine Handhabung und die verwendeten Datenformate sind bei SIEGER (1993) ausführlich beschrieben. Die für eine Modellierung einzugebenden Parameter sind in der Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Diese Parameter beschreiben den Transport von im Wasser gelösten Stoffen auf eindimensionalen Fließwegen. Die Anfangs- und Randbedingungen sind zunächst als konstant anzunehmen. Für inhomogene Situationen und für die Berechnung geochemischer Reaktionen mit Hilfe der Modelle *REDOX* und *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) müssen separate Datensätze erstellt werden (SIEGER, 1993).

5.2 Modellierung des hydrodynamischen Transports bei gleichzeitiger Berücksichtigung vollständig reversibler Sorptionsprozesse

Für den Transport eines im Wasser gelösten Stoffes, der nur den in Abschnitt 2.2 beschriebenen hydrodynamischen Prozessen folgt bzw. durch reversible Sorptionsprozesse beeinflusst ist, läßt sich ein einfacher Standardparametersatz für die Modellierung von Säulenexperimenten zusammenstellen (Tab. 5.2). Die hydrodynamischen Parameter (Feuchtraumdichte, Porosität, Abstandsgeschwindigkeit und Dispersivität) sind der Literatur entnommen (z.B. MATTHESS und UBELL, 1981).

Aus den so gewählten Parametern berechnet sich eine Peclet-Zahl von 1 und eine COURANT-Zahl von 0.5 (vgl. Abschnitt 3.2.2). In der Abbildung 5.1 sind die absoluten Abweichungen zwischen den numerisch berechneten und den analytisch gewonnenen Lösungen der Durchgangskurven (Durchgangskurve: Konzentration am

Tab. 5.1: Parameter im Modell *CoTAM*

<i>allgemeine Parameter</i>	
Säulenlänge, L Ausgabezeitintervall, T 1. Datensatztitel (optional)	Versuchsdauer (t_{\max}), T Hintergrund-Konzentration laden (j/n) 2. Datensatztitel (optional)
<i>hydrodynamische Parameter</i>	
Feuchtraumdichte (q), $M \cdot L^{-3}$ Abstandsgeschwindigkeit (v_a), $L \cdot T^{-1}$ Diffusionskoeffizient, $L^2 \cdot T^{-1}$	Porosität (n_f), $L^3 \cdot L^{-3}$ Dispersivität (α_L), L
<i>numerische Parameter</i>	
Zeitschrittlänge (Δt), T Zeitpunkt für die Berechnung der analytischen Lösung (t_{analy}), T Abbruchschranke (ϵ)	Länge der REV (Δx), L Anzahl der pro Zeitschritt maximal erlaubten Iterationen ($iter_{\max}$)
<i>stoffspezifische Parameter</i>	
Isotherme (H, F, L) Zustromkonzentration (C_0), $M \cdot L^{-3}$ <i>PHREEQE</i> -Elementnummer	Stoffname (optional) Normierungsfaktor für graphische Darstellung
<i>Isothermen-Parameter</i>	
Henry-Isotherme	
Verteilungskoeffizient (K_d), $L^3 \cdot M^{-1}$	
Freundlich-Isotherme	
Ratenkonstante (R), T^{-1} stoffspezifischer Parameter ($1/n$)	stoffspezifische Konstante (K), $L^3 \cdot M^{-1}$
Langmuir-Isotherme	
1. Ratenkonstante (R_1), T^{-1} Bindungsaffinität $^{-1}$ (P_2) $M \cdot L^{-3}$ 2. Ratenkonstante (R_2), T^{-1} Bindungsaffinität $^{-1}$ (P_4) $M \cdot L^{-3}$	Sorptionsmaximum (P_1), $M \cdot M^{-1}$ Sorptionsmaximum (P_3), $M \cdot M^{-1}$

Ende der Säule dargestellt über die Zeit) für unterschiedliche Verteilungskoeffizienten ($K_d = 0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $K_d = 0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $K_d = 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) gegen die Zeit aufgetragen.

Die Abweichungen zwischen den Ergebnissen beider Modelle sind minimal und lassen sich durch die Verwendung unterschiedlicher Randbedingung erklären (s. Abschnitt 3.1 und 3.2.5). Weiter ist zu beobachten, daß die Abweichungen bei größerer Retardation kleiner sind als die bei geringerer. Dieses Phänomen entsteht durch eine scheinbare Zunahme der Dispersion durch die Retardation. Daraus resultiert eine

Tab. 5.2: Beispiel-Parametersatz für eine Modellierung hydrodynamischer Transportvorgänge

<i>allgemeine Parameter</i>			
Säulenlänge	20 cm	Versuchsdauer	3 d
Zustrom-Konz.	100 mg · cm ⁻³	Hintergrund-Konz.	0 mg · cm ⁻³
<i>hydrodynamische Parameter</i>			
Feuchtraumdichte	2.0 g · cm ⁻³	Porosität	0.3 cm ³ · cm ⁻³
Abstandsgeschwindigkeit	50 cm · d ⁻¹	Dispersivität	0.1 cm
<i>numerische Parameter</i>			
Δt	0.001 d	Δx	0.1 cm
t_{analy}	0.001 d	Abbruchschranke	$1 \cdot 10^{-10}$

Abflachung der durch die Säule wandernden Konzentrationsfront und damit eine verbesserte Berechenbarkeit des Problems durch das numerische Modell.

Bei einer größeren Ortsdiskretisierung ($\Delta x = 1$ cm) ergibt sich eine Vergrößerung der Peclet-Zahl auf 10, während sich die COURANT-Zahl auf 0.05 verkleinert. Die Folge ist ein Schwingen der numerisch berechneten Lösung (Abb. 5.2).

Das erste der beiden Modellbeispiele zeigt, daß sich bei geeigneter Wahl der numerischen Parameter (Einhaltung des Peclet- und COURANT-Kriterium) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem numerischen Transportalgorithmus und der für diesen Fall angebbaren analytischen Lösung ergibt. Die maximalen Abweichungen treten jeweils zum Zeitpunkt des Säulendurchganges auf. Zu diesem Zeitpunkt ist der Konzentrationsgradient über den Modellrand maximal und damit der bei der Annahme der Randbedingung gemachte Fehler am größten.

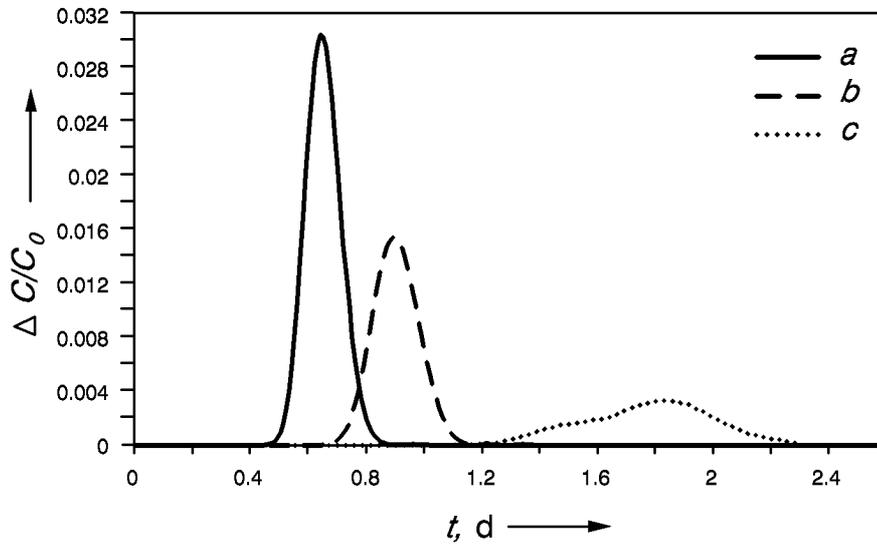


Abb. 5.1: Absolutbeträge der Abweichungen zwischen den numerisch bzw. analytisch berechneten Durchgangskurven. Die größten Abweichungen zur numerischen Lösung entstehen zum Zeitpunkt des Säulendurchganges (50 % der eingegebenen Konzentration). Kurve *a*: $K_d = 0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; Kurve *b*: $K_d = 0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; Kurve *c*: $K_d = 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

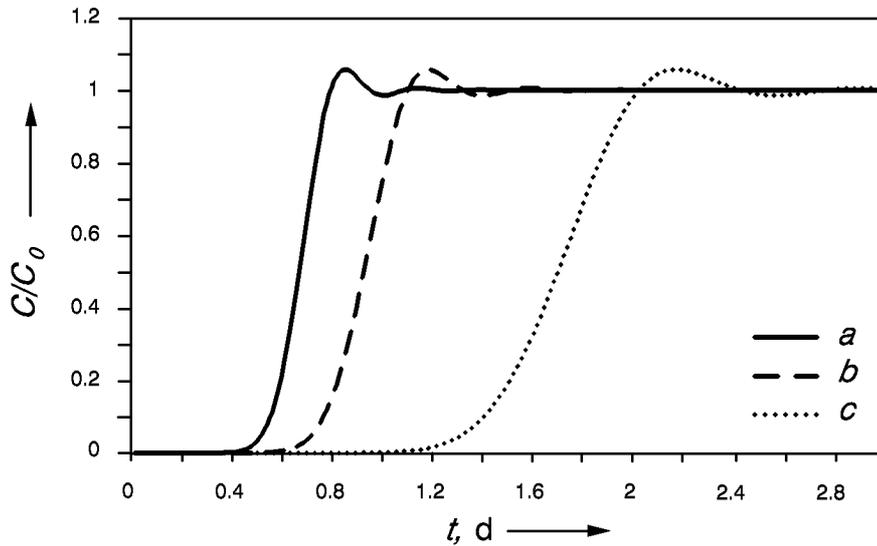


Abb. 5.2: Durchgangskurven für unterschiedliche Verteilungskoeffizienten bei grober Ortsdiskretisierung. Kurve *a*: $K_d = 0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; Kurve *b*: $K_d = 0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; Kurve *c*: $K_d = 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.3 Modellierung des Phosphattransports

5.3.1 Vergleich der Modelle *DISPER* und *CoTAM*

Bei der Entwicklung des Modells *CoTAM* ergaben sich vielfältige programmtechnische und theoretische Veränderungen bzw. Erweiterungen gegenüber dem Modell *DISPER* von FLÜHLER und JURY (1983). An Hand eines Modellbeispiels aus DÖRING (1990) sollen in diesem Abschnitt die Ergebnisse beider Modelle miteinander verglichen werden. DÖRING modellierte den Transport von im Wasser gelösten Phosphaten mit einer ihr zur Verfügung stehenden PC-Version des Modells *DISPER*. Für den hier angestellten Vergleich konnte die Version 90.1 des Programms vom Dezember 1990 (frdl. schriftliche Mitteilung H. Flühler, 1990) herangezogen werden. Der für den Vergleich eingesetzte Parametersatz (Tab. 5.3) diente bei DÖRING (1990) als Grundlage für ausführliche Sensitivitätsanalysen.

Wie sich der Tabelle 5.3 entnehmen läßt, wird die Versuchsdauer durch die in dieser Zeit ausgetauschten Porenvolumen (PV) bestimmt. Das pro Zeitschritt Δt ausgetauschte Porenvolumen ΔPV (dimensionslos) berechnet sich durch (FLÜHLER und JURY, 1983)

$$\Delta PV = \frac{v_a \cdot \Delta t}{\text{Säulenlänge}}. \quad (5.1)$$

Damit ergibt sich das während der Simulation ausgetauschte Porenvolumen aus

$$PV = j \cdot \Delta PV \quad (5.2)$$

mit j Zeitschrittzähler.

Im Gegensatz zum Modell *CoTAM* wird im Modell *DISPER* statt der Abstandsgeschwindigkeit (v_a) die Filtergeschwindigkeit (v_f) eingegeben. Aus dieser berechnet sich die später benötigte Abstandsgeschwindigkeit durch Division durch die durchflußwirksame Porosität (vgl. Gl. 2.3). Weiter berechnet sich bei *CoTAM* der Dispersionskoeffizient durch die Multiplikation der Abstandsgeschwindigkeit mit der Dispersivität plus dem Diffusionskoeffizienten (vgl. Gl. 2.11). Für das Modell *DISPER* erfolgt die Eingabe des Dispersionskoeffizienten direkt. Die Anzahl der REV wird bei *CoTAM* aus dem dort einzugebenden Δx berechnet. Der Parameter t_0 heißt bei

Tab. 5.3: Parameter für die Modellierung des Phosphattransports mit dem Modell *DISPER* (FLÜHLER und JURY, 1983). Parametersatz aus DÖRING (1990).

<i>allgemeine Parameter</i>			
Säulenlänge	47.2 cm	Versuchsdauer	40 PV
Ausgabezeitintervall	0.5 h	2. Datensatztitel (optional)	
1. Datensatztitel (optional)			
<i>hydrodynamische Parameter</i>			
Feuchtraumdichte	$2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Porosität	$0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$
Filtergeschwindigkeit	$1 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$	Dispersionskoeff.	$1.63 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$
<i>numerische Parameter</i>			
Δt	0.5 h	Anzahl der REV	16
Anzahl der pro Zeitschritt maximal erlaubten Iterationen	500	Berechnung der analytischen Lösung bei $t_0 = 0.5 \text{ h}$	
Abbruchschranke	$1 \cdot 10^{-10}$		
<i>stoffspezifische Parameter</i>			
Zustromkonzentration	$0.305 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$	Hintergrund-Konz.	$0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$
<i>Isothermen-Parameter</i>			
1. Ratenkonstante (R_1)	2.2 h^{-1}	Sorptionsmax. (P_1)	$0.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Bindungsaffinität ⁻¹ (P_2)	$0.0002 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$		
2. Ratenkonstante (R_2)	0.1 h^{-1}	Sorptionsmax. (P_3)	$0.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Bindungsaffinität ⁻¹ (P_4)	$0.157 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$		

CoTAM t_{analy} . Die Zeitschrittlänge beträgt bei DÖRING (1990) 1 h. Sie wurde für die Erzeugung einer qualitativ besseren Graphik auf 0.5 h verkleinert.

Insgesamt erhält man für das Modell *CoTAM* den in der Tabelle 5.4 dargestellten äquivalenten Parametersatz.

Die von beiden Modellen auf der Grundlage der oben vorgestellten Datensätze berechneten Durchgangskurven sind in der Abbildung 5.3 zusammengefasst.

Die in der Abbildung 5.3 mit *a* bezeichnete Durchgangskurve wurde mit dem Modell *DISPER* erzeugt. Sie dient beim Vergleich mit den Ergebnissen des Modells *CoTAM* als Referenz.

Wird der Transport des im Wasser gelösten Phosphats auf der Grundlage des o.a. Parametersatzes (Tab. 5.4) mit dem Modell *CoTAM* modelliert, so ergibt sich zunächst die Kurve *b*. Die hier sichtbare große Differenz zwischen der Kurve *b* und der Referenzkurve *a* entsteht durch die Verwendung unterschiedlicher Randbedingungen (s. Abschnitt 3.2.5). Wird für die Berechnung der Durchgangskurve mit *CoTAM*

Tab. 5.4: Parameter für die Modellierung des Phosphattransports mit dem Modell *CoTAM*. Angepaßter Parametersatz aus DÖRING (1990).

<i>allgemeine Parameter</i>			
Säulenlänge	47.2 cm	Versuchsdauer	370 h
Ausgabezeitintervall	0.5 h		
1. Datensatztitel (optional)		2. Datensatztitel (optional)	
<i>hydrodynamische Parameter</i>			
Feuchtraumdichte	2 g · cm ⁻³	Porosität	0.3 cm ³ · cm ⁻³
Abstandsgeschwindigkeit	3.3333 cm · h ⁻¹	Dispersivität	0.489 cm
<i>numerische Parameter</i>			
Δt	0.5 h	Δx	2.95 cm
t_{analy}	0.5 h	$iter_{\text{max}}$	500
Abbruchschranke	$1 \cdot 10^{-10}$		
<i>stoffspezifische Parameter</i>			
Zustromkonzentration	0.305 mg · cm ⁻³	Hintergrund-Konz.	0 mg · cm ⁻³
<i>Isothermen-Parameter</i>			
1. Ratenkonstante (R_1)	2.2 h ⁻¹	Sorptionsmax. (P_1)	0.13 mg · g ⁻¹
Bindungsaffinität ⁻¹ (P_2)	0.0002 mg · cm ⁻³		
2. Ratenkonstante (R_2)	0.1 h ⁻¹	Sorptionsmax. (P_3)	0.66 mg · g ⁻¹
Bindungsaffinität ⁻¹ (P_4)	0.157 mg · cm ⁻³		

ebenfalls die bei *DISPER* verwandte Modellierung eines undurchlässigen Randes eingeschaltet (SIEGER, 1993), so ergibt sich trotz der vielen programmtechnischen Unterschiede zwischen *DISPER* und *CoTAM* eine nur sehr geringe Abweichung der beiden berechneten Kurven a (*DISPER*) und c (*CoTAM*) voneinander.

Durch die Modellierung mit lediglich 16 REV – *DISPER* kann das Modellgebiet ohne programmtechnische Änderung nur durch maximal 20 REV diskretisieren – ergibt sich die Peclet-Zahl zu 6.03 und die COURANT-Zahl zu 0.56. Durch Verringerung von Δx und Δt um den Faktor 10 berechnet sich eine Peclet-Zahl von 0.60. Die COURANT-Zahl wird durch die Verkleinerung der Zeitschrittlänge wiederum zu 0.56 berechnet. Die Modellierung mit den so verkleinerten numerischen Parametern führt zu den Durchgangskurven d (undurchlässiger Rand) bzw. e (Transmissionsrandbedingung).

Aus den Ergebnissen dieser Beispielmmodellierungen läßt sich ableiten, daß bei Einhaltung des Peclet- bzw. des COURANT-Kriteriums die Wahl der Randbedingung am Säulenauslauf nur eine untergeordnete Rolle spielt (vgl. Kurven d und e in Abb. 5.3).

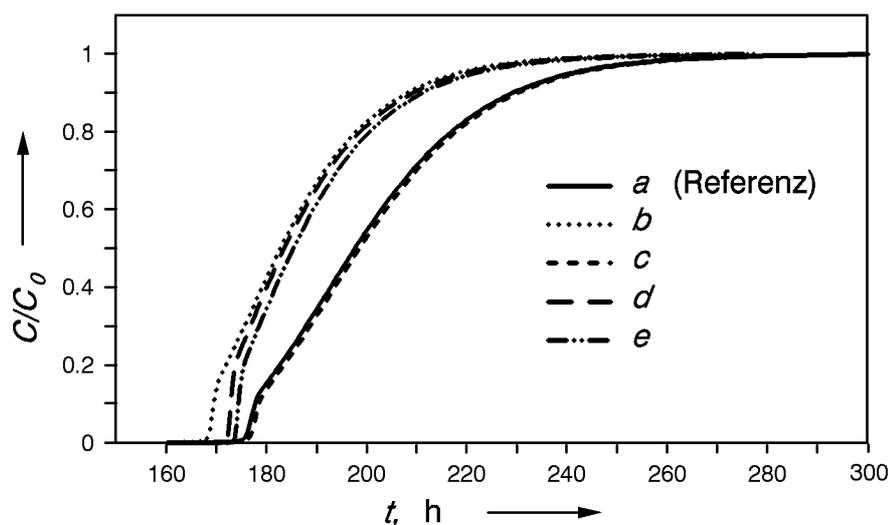


Abb. 5.3: Mit *DISPER* und *CoTAM* berechnete Durchgangskurven für unterschiedliche Randbedingungen, Orts- und Zeitdiskretisierungen. Kurve *a*: *DISPER* 16 REV, undurchlässiger Rand, Parametersatz aus DÖRING (1990); Kurve *b*: *CoTAM* 16 REV, Transmissionsrandbedingung; Kurve *c*: *CoTAM* 16 REV, undurchlässiger Rand; Kurve *d*: *CoTAM* 160 REV, undurchlässiger Rand; Kurve *e*: *CoTAM* 160 REV, Transmissionsrandbedingung.

Als Folge der für die Einhaltung der Kriterien geforderten hohen Diskretisierung in Ort und Zeit ergeben sich zwangsläufig längere Rechenzeiten.

5.3.2 Anpassung an einen realen Säulenversuch

ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck) beschreiben wie DÖRING (1990) den Phosphattransport in wassergesättigten Säulen. Für die Modellierung der Versuche verwendeten die Autoren das hier vorgestellte Modell *CoTAM*. Die für eine Modellierung der Säulenversuche erforderlichen transport- und stoffspezifischen Parameter ermittelten sie aus den durchgeführten Säulenversuchen. Die Sorptionsraten erhielten sie aus Schüttelversuchen.

Aufgrund von Fällungsreaktionen wird die Phosphat-Zustromkonzentration bereits innerhalb der ersten Zentimeter der Transportstrecke von ursprünglich $285 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ auf $272 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ reduziert. Die Reduzierung der Zustromkonzentration berechneten ISENBECK-SCHRÖTER et al. mit Hilfe des thermodynamischen Gleichgewichtsmodells *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980). Die Modellierung des Versuches wurde dann mit dieser berechneten Konzentration durchgeführt.

Aus den einzelnen Experimenten ergab sich für die bei ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck) als „Säule 3“ bezeichnete Säule der *CoTAM*-Parametersatz (Tab. 5.5). In dieser Tabelle stehen neben den einzelnen Parametern die jeweils zugehörigen Experimente.

Tab. 5.5: Parameter für die Modellierung des Phosphattransports in Säule 3 mit dem Modell *CoTAM*. Parametersatz aus ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck). Statt der im Modell *CoTAM* benötigten Kehrwerte der Bindungsaffinitäten wurden diese bei ISENBECK-SCHRÖTER et al. direkt als $K_1 = 4.48 \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1}$ bzw. $K_2 = 0.007 \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1}$ angegeben.

Säulenlänge, m	0.472	
Abstandsgeschwindigkeit, $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$	0.785	Säulenversuch
Dispersivität, m	0.004	Säulenversuch
Porosität, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	0.3	Säulenversuch
Feuchtraumdichte, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.15	
Zustromkonzentration, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	272	<i>PHREEQE</i>
P_1 , $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	266	Säulenversuch
P_2 , $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($P_2 = 1/K_1$)	0.2232	Schüttelversuch
R_1 , $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	1.2	Schüttelversuch
P_3 , $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	470	Säulenversuch
P_4 , $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($P_4 = 1/K_2$)	142.86	Schüttelversuch
R_2 , $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	0.011	Schüttelversuch

Die numerischen Parameter sind in der Tabelle 5.6 zusammengefaßt.

Tab. 5.6: Numerische Parameter für die Modellierung des Phosphattransports in Säule 3 mit dem Modell *CoTAM*.

Δt , h	0.1	Δx , m	0.005
t_{analy} , h	0.1	Versuchsdauer	500 h
Abbruchschranke	$1 \cdot 10^{-10}$	$iter_{\text{max}}$	12

Die Ergebnisse von Modellierungen mit unterschiedlichen numerischen und stoffspezifischen Parametern sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5 aufgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der in unterschiedlichen Zeitskalen dargestellten Durchgangskurven wurden die tatsächlich gemessenen Konzentrationen am Ausgang der Säule 3 (frdl. mündl. Mitteilung M. Isenbeck-Schröter) in die Abbildungen mit aufgenommen.

Neben der Durchgangskurve *a*, die auf der Grundlage der oben aufgeführten Parameter erstellt wurde, ist das Ergebnis einer Modellierung dargestellt, bei der der

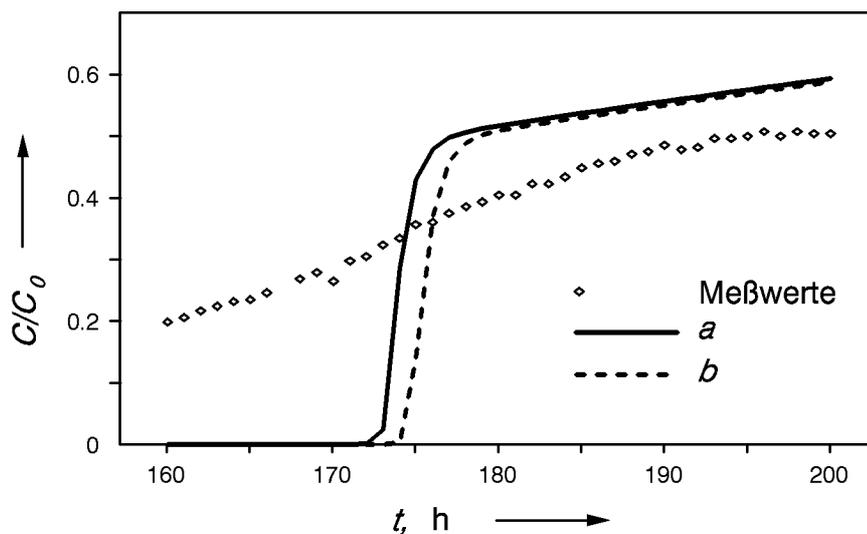


Abb. 5.4: Phosphat-Durchgangskurven für verschiedene Modellierungen. Daten und Parametersatz aus ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck). Kurve *a*: $t_{\text{analy}} = 0.1$; Kurve *b*: $t_{\text{analy}} = 0.002$.

Zeitpunkt, für den am Anfang der Modellierung die analytische Lösung als Startwert berechnet wird (t_{analy}), auf 0.002 h verkleinert wurde (Kurve *b*). Die Konzentrationsvorbelegung in der Säule – die analytisch vor der eigentlichen numerischen Simulation berechnet wird – wird dadurch verringert. Die Folge ist ein späterer Konzentrationsdurchgang am Ende der Säule.

Bei vollständiger Unterdrückung der Berechnung der Hintergrundkonzentration durch Wahl von $t_{\text{analy}} = 0$ kommt es bei der Berechnung der Durchgangskurve (Kurve *a* in Abbildung 5.5) zu Oszillationen und negativen Konzentrationen. Da das Peclet- bzw. das COURANT-Kriterium in diesem Beispiel erfüllt sind, muß gefolgert werden, daß neben der Steilheit der Konzentrationsfront auch die Steilheit der sorbierten Stoffmengenfront innerhalb der Säule eine Rückwirkung auf das numerische Verhalten des Verfahrens hat. Eine Maßzahl, die, ähnlich der Peclet- bzw. der COURANT-Zahl, in Abhängigkeit von hydrodynamischen, numerischen und Sorptionsparametern eine Begrenzung der Schrittweiten in Ort und Zeit liefert, konnte nicht gefunden bzw. definiert werden. Das numerisch instabile Verhalten konnte im vorliegenden Beispiel jedoch durch Wahl einer kleineren Schrittweite ($\Delta t = 0.01$ h) behoben werden. In Analogie zur möglichen Verkleinerung des Zeitintervalls im Modell *REDOX* (s. Abschnitt 2.5.2) wird durch diese Wahl der zeitlichen Schrittweite die Stoffmenge begrenzt, die innerhalb dieses Zeitschrittes aus der Lösung entfernt und an der Festphase sorbiert wird.

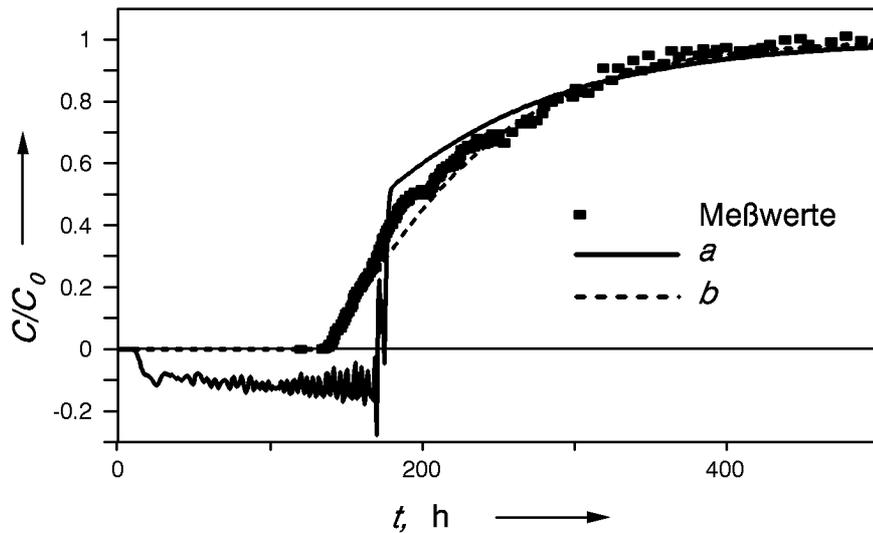


Abb. 5.5: Phosphat-Durchgangskurven für verschiedene Modellierungen. Daten und Parametersatz aus ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck). Kurve *a*: $t_{\text{analy}} = 0.0$; Kurve *b*: $t_{\text{analy}} = 0.1$, $R_1 = 0.015 \text{ h}^{-1}$, $R_2 = 0.015 \text{ h}^{-1}$.

Für die Anpassung einer „best fit“-Kurve an den Versuch „Säule 4“ verringerten ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck) den Parameter R_1 um zwei Größenordnungen. Wählt man für die Modellierung des Versuches „Säule 3“ ebenfalls eine um diesen Betrag verkleinerte Sorptionsratenkonstante (konkret: $R_1 = 0.015 \text{ h}^{-1}$; $R_2 = 0.015 \text{ h}^{-1}$), so erhält man bei gleichzeitiger Wahl von $t_{\text{analy}} = 0.1 \text{ h}$ die in der Abbildung 5.5 ebenfalls dargestellte Durchgangskurve *b*. Eine Variation des numerischen Parameters t_{analy} bewirkte keine nennenswerte zeitliche Änderung der Durchgangskurve. Insbesondere wurden bei Wahl von $t_{\text{analy}} = 0$ keine Oszillationen beobachtet, was durch den deutlich flacheren Anstieg der Durchgangskurve zu erklären ist.

5.4 Modellierung des Arsen- und Schwermetalltransports für ausgewählte Beispiele

Der Transport von im Wasser gelösten Schwermetallen bzw. von Arsenat wurde von HAMER (1993) in gesättigten Säulen experimentell bearbeitet und mit dem Modell *CoTAM* modelliert. Aus dieser für die Entwicklung und Validierung des Modells sehr wichtigen und grundlegenden Arbeit werden in diesem Abschnitt drei Beispiele vorgestellt. Die jeweils zugehörigen Meßwerte und Modellparameter wurden dabei von Herrn Hamer für die vorliegende Arbeit freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Wie ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck), (s. Abschnitt 5.3.2), ermittelte auch HAMER (1993) die für eine Modellierung mit *CoTAM* benötigten Parameter in separaten Schüttel- und Säulenversuchen. Die Auswertung der Schüttelversuche nach dem Methode von Sposito (SPOSITO, 1982) führte dazu, daß alle hier im folgenden dargestellten Versuche unter Einsatz der two-site-Langmuir-Isotherme modelliert wurden. Die Bestimmung der Ratenkonstanten mit Hilfe von Schüttelversuchen erwies sich für die Durchführung von Modellierungen als nicht ausreichend. HAMER (1993) stellte, wie andere Autoren vor ihm (z.B. MANSELL et al., 1985; WEGNER, 1988), fest, daß die in Schüttelversuchen ermittelten Ratenkonstanten nur sehr eingeschränkt auf Säulenversuche übertragbar ist. HAMER führt dies auf systematische Unterschiede zwischen den beiden Versuchsaufbauten zurück. Für die Modellierung der von ihm durchgeführten Säulenversuche korrigierte HAMER (1993) daher die durch Auswertung der zugehörigen Schüttelversuche ermittelten Ratenkonstanten nach unten und paßte somit die modellierten Durchgangskurven an die gemessenen Konzentrationen an. Da *CoTAM* für diese Anpassung keinen Automatismus – etwa nach der Methode der kleinsten Quadrate – anbietet, sind die von HAMER (1993) gefundenen und in den Abbildungen 5.6 - 5.8 dargestellten „besten“ Anpassungen nicht das Ergebnis eines mathematischen Fitprozesses, sondern das Ergebnis aufwendiger Modellierungen.

Die zugehörigen Parameterstudien sind bei HAMER (1993) ausführlich beschrieben und werden daher hier nicht durchgeführt. Die für die Modellierungen eingesetzten Parametersätze sind im Anhang A.4 dokumentiert.

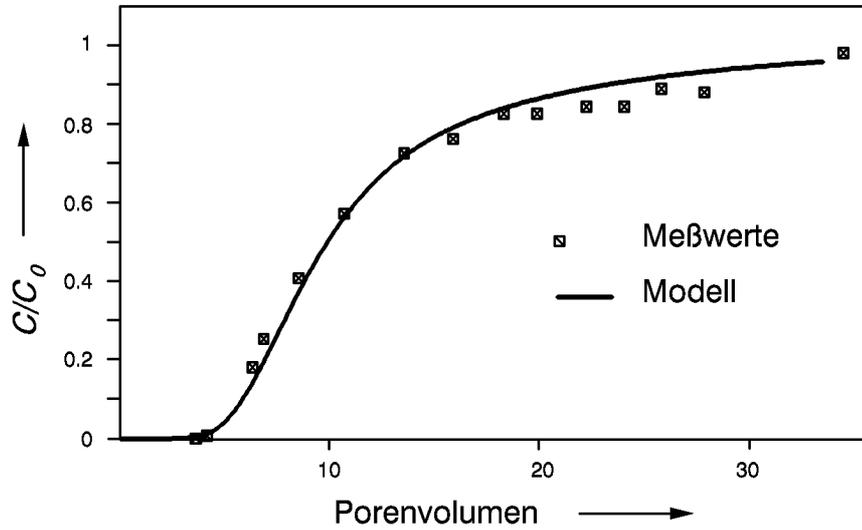


Abb. 5.6: Gemessene und mit *CoTAM* modellierte Durchgangskurve für im Wasser gelöstes Kupfer in einer mit Quarzsand und Goethit gefüllten Säule. Meßwerte (Säule 3) und Modellparameter aus HAMER (1993).

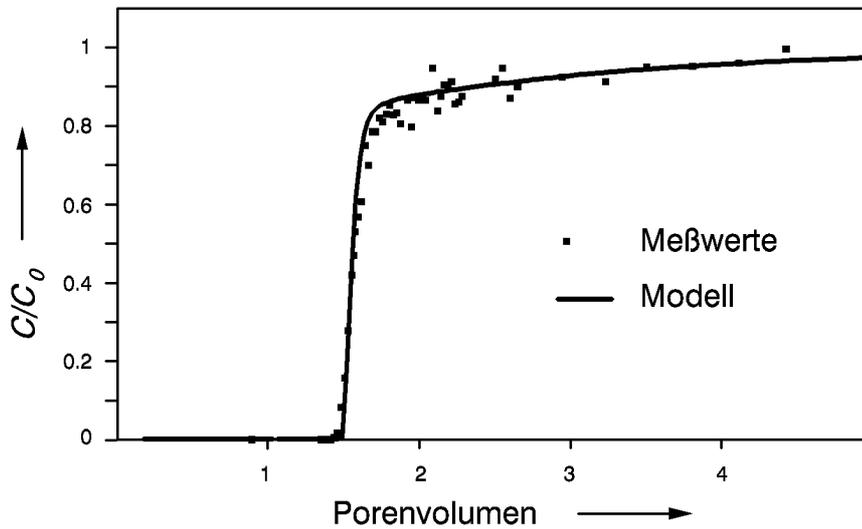


Abb. 5.7: Gemessene und mit *CoTAM* modellierte Durchgangskurve für im Wasser gelöstes Blei in einer mit Quarzsand gefüllten Säule. Meßwerte (Säule 7) und Modellparameter aus HAMER (1993).

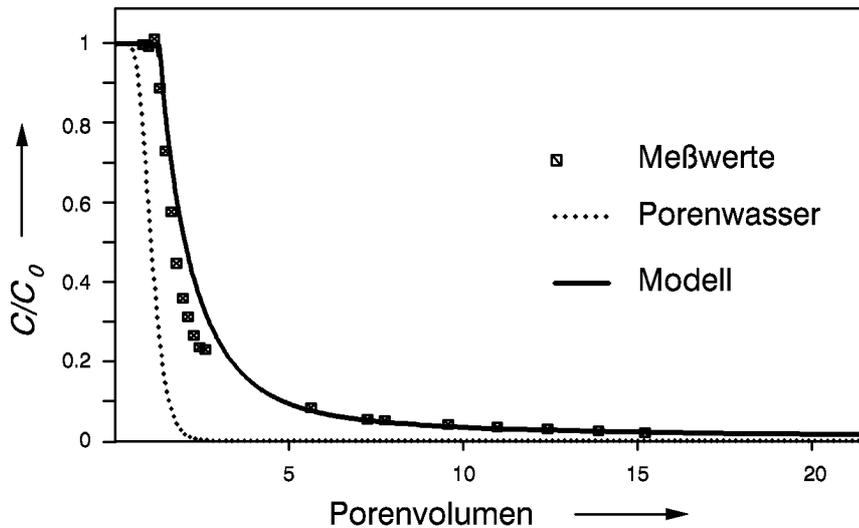


Abb. 5.8: Gemessene und mit *CoTAM* modellierte Durchgangskurve (Desorption) für im Wasser gelöstes Arsenat in einer mit Quarzsand gefüllten Säule. Der Arsenatdurchgang wurde für diese Säule in einem Vorversuch ermittelt. Meßwerte (Säule 9) und Modellparameter aus HAMER (1993).

5.5 Stofftransport, Redox- und Gleichgewichtsreaktionen in marinen Sedimenten

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

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

Das Prinzip des Modells soll an dieser Stelle an einem sehr einfachen hypothetischen Beispiel gezeigt werden. Ausgewählt wurde der in oxischen Sedimenten zunächst ab-

laufende Prozeß der Oxidation organischer Substanz durch gelösten Sauerstoff. Die organische Substanz wird bei diesem Prozeß in Nitrat, H^+ und Hydrogenkarbonat umgewandelt. Nach dem vollständigen Aufbrauch des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs schließt sich im dargestellten Beispiel die Oxidation der organischen Substanz durch Nitrat an. Das betrachtete Gesamtsystem soll sich außerdem in einem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden.

Für die modelltechnische Realisierung dieses Beispiels muß der Transport von fünf Stoffen (O_2 , NO_3^- , HCO_3^- , H^+ , Ca^{2+}) berechnet werden. Der Transportteil geht dabei davon aus, daß diese Stoffe mit unterschiedlich großen Diffusionskonstanten aus dem überstehenden Bodenwasser in das darunterliegende Sediment diffundieren. Die einzelnen Diffusionskonstanten wurden der Literatur entnommen (LI und GREGORY, 1974; GUNDERSEN und JØRGENSEN, 1990). Die gewählten Bodenwasserkonzentrationen entsprechen denen der Kerne GeoB 1043, GeoB 1505 und GeoB 1702. Diese wurden im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen bearbeitet (GeoB 1043: WEFER et al. (1988); GeoB 1508 (pH): SCHULZ et al. (1991); GeoB 1508 (Ca^{2+}): SCHULZ et al. (im Druck); GeoB 1702: GLUD et al. (eingereicht)). Die für die Modellierungen verwendeten allgemeinen und numerischen Modellparameter sind in der Tabelle 5.7 zusammengefaßt. Die gewählten Bodenwasserkonzentrationen und Diffusionskonstanten der einzelnen Stoffe sind in der Tabelle 5.8 aufgeführt.

Tab. 5.7: Allgemeine und numerische Parameter für eine hypothetische Beispiel-Modellierung des Stofftransports in marinen Sedimenten mit dem Modell *CoTAM*.

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

Die Ergebnisse einer Modellierung des rein diffusiven Stofftransports über einen Zeitraum von 0.5 Jahren sind in den Abbildungen 5.9a - 5.9e dargestellt. Sie zeigen

Tab. 5.8: Stoffspezifische Parameter für eine hypothetische Beispiel-Modellierung des Stofftransports in marinen Sedimenten mit dem Modell *CoTAM*.

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

deutlich den Einfluß der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten auf das Transportverhalten der einzelnen Stoffe.

Nach der Berechnung des rein diffusiven Transports kann von *CoTAM* in jedem Zeitschritt das Modell *REDOX* aufgerufen werden (s. Abschnitt 2.5.2). Mit diesem Modell können die in geochemischen Systemen zu betrachtenden Redox-Reaktionen modelliert werden. Für die hier beschriebene sehr einfache Modellierung eines frühdiagenetischen Prozesses wurde die Umsatzrate u_1 (Sauerstoff-Abbau) über die gesamte Tiefe des Modellgebiets konstant auf den Wert $-2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ gesetzt (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die Umsatzrate u_3 erhielt ab der Tiefe 6 cm konstant den Wert $-1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ zugewiesen. Durch die konstant über die Tiefe gewählten Umsatzraten wurde für beide Prozesse eine Reaktion 0. Ordnung angenommen. Für höhere Reaktionsordnungen muß für die jeweilige Umsatzrate ein funktionaler Zusammenhang zur Tiefe hergestellt und vorgegeben werden.

Die Abbildungen 5.10a - 5.10e zeigen die berechneten Konzentrationsverteilungen der einzelnen Stoffe jeweils für zwei Zeitpunkte ($t_1 = 0.1$ Jahre, $t_2 = 3$ Jahre). Zu erkennen ist der Verbrauch des Sauerstoffes (Abb. 5.10a) durch Oxidation der organischen Substanz, die durch das C/N-Verhältnis ($C/N = 6.625$ konstant) repräsentiert wird. Gleichzeitig erfolgt zunächst eine Nitrifizierung und eine Abnahme des pH-Wertes. In den tieferen Regionen des modellierten Sediments wird das Nitrat wieder abgebaut. Das im Porenwasser gelöste Calcium geht an dieser Stelle noch nicht in das zu modellierende Gesamtsystem ein.

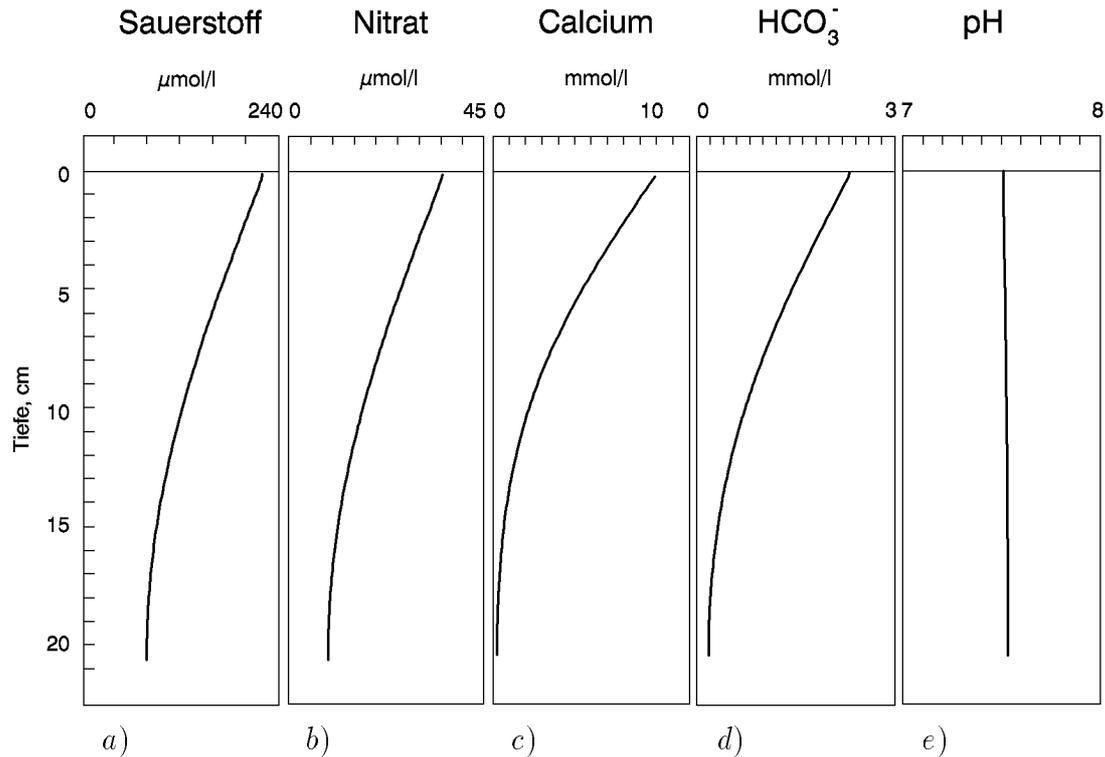


Abb. 5.9: Rein diffusiver Stofftransport für unterschiedliche Stoffe und unterschiedliche Diffusionskoeffizienten. Dargestellt ist der berechnete Zustand zum Zeitpunkt $T = 5$ a. Parameter aus Tab. 5.7 und Tab. 5.8. Zu Beginn der Simulation wurden die einzelnen Stoffkonzentrationen einheitlich auf den Wert 0 mmol/l gesetzt.

Ein thermodynamisches Gleichgewicht für eine wählbare Konfiguration unterschiedlicher Stoffe kann von *CoTAM* für jedes REV durch den Aufruf des thermodynamischen Gleichgewichtsmodells *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) berechnet werden. Für das dargestellte Beispiel wurde ein Datensatz zur Berechnung eines Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes mit dem von KÖLLING (1992) vorgestellten Programm *FREAKIN* erstellt (Datensatz siehe Anhang A.5).

PHREEQE berechnete auf der Grundlage dieses Datensatzes, der die geochemischen Randbedingungen enthält, und der Konzentrationen, die sich im jeweiligen REV einstellten hatten, ein nach CO_2 geschlossenes Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (s. Abschnitt 2.5.3). Der Ladungsausgleich erfolgte dabei über den pH-Wert. Dies bedeutet, daß eine Ladungsbilanz (Elektronenneutralitäts-Bedingung) in die Lösung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes einbezogen wird (vgl. Gl. (2.66) in Abschnitt 2.5.3). In einer vorher durchgeführten *PHREEQE*-Modellierung wurden darüberhinaus die Ladungsbilanz für die erwartete Startsituation über Natrium und Chlorid ausgeglichen, damit vorgegebene Abweichungen in der Ladungsbilanz nicht das

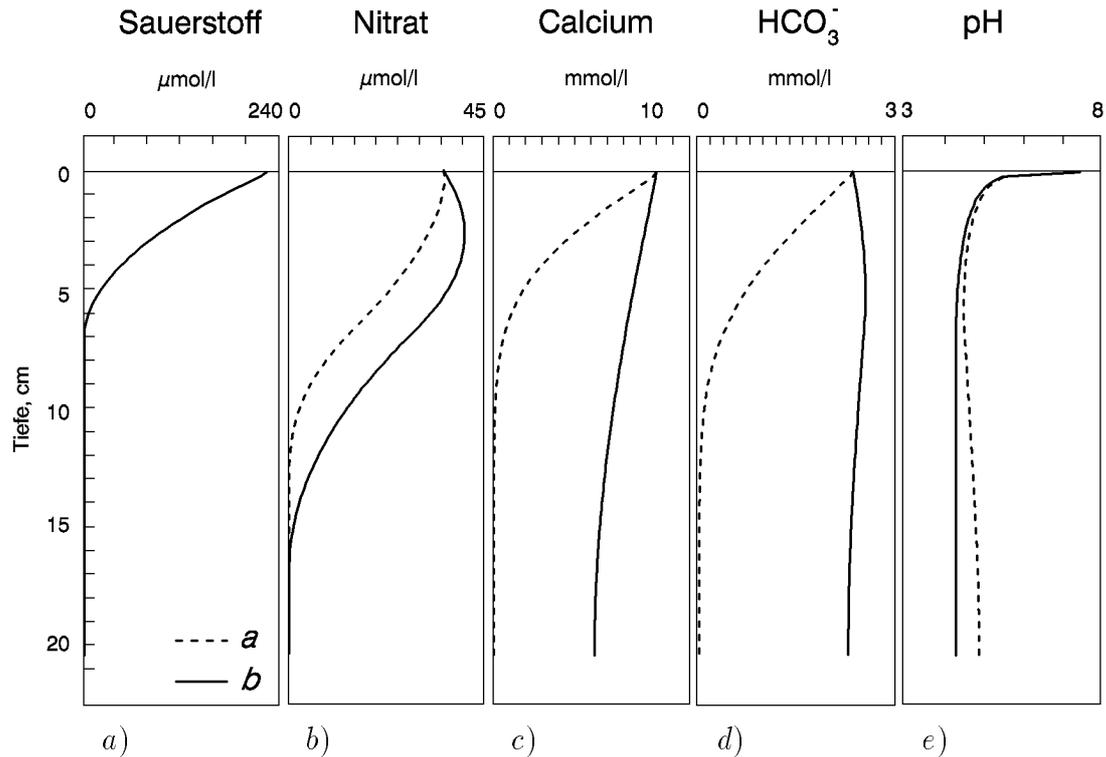


Abb. 5.10: Ergebnis der Beispiel-Modellierung mit *CoTAM* und *REDOX*. Kurve *a*: Zustand nach 0.1 Jahren; Kurve *b*: Zustand nach 3 Jahren. Die Berechnung erfolgte ohne Berücksichtigung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes.

Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beeinflussen konnten. Die dabei gefundenen Konzentrationen für Na^+ und Cl^- wurden in den Datensatz mit aufgenommen. Der Eh-Wert (200 mV) sollte während der Modellierung mit *PHREEQE* nicht verändert werden. Ebenfalls konstant blieb die Temperatur (4°C). Die Kohlenstoffspezies (in Form von HCO_3^-) wurde *PHREEQE* als C_{gesamt} übergeben. Bei der Berechnung von Mineralgleichgewichten wurde in diesem Beispiel zunächst nur das Calcit-Gleichgewicht ($SI = 0$) gesetzt.

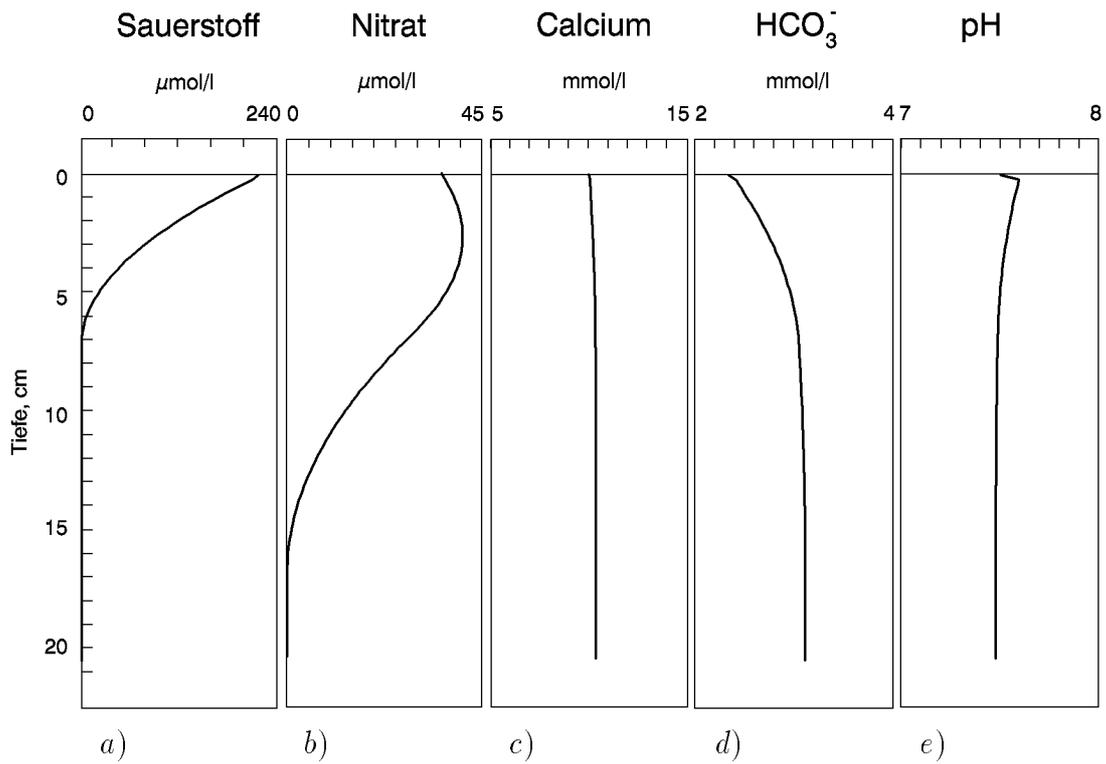
Der hier dargestellte *PHREEQE*-Datensatz beschreibt einen ersten Versuch einer Modellierung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes mit *PHREEQE* innerhalb einer Transportmodellierung mit dem Modell *CoTAM*. Da aus programmiertechnischen Gründen zur Zeit nur ein *PHREEQE*-Datensatz geladen und als Grundlage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

Nach der Berechnung des Gleichgewichtes wurden die veränderten Konzentrationen (HCO_3^- , H^+ , Ca^{2+}) an das Transportmodell zurückgegeben und der Zeitschritt beendet. Die Abbildungen 5.11a - 5.11e zeigen den berechneten Zustand zum Zeitpunkt $t = 5$ Jahre. Ausgangspunkt für die Simulation war für das gesamte Profil und alle Parameter mit Ausnahme von Sauerstoff und Nitrat die Konzentrationsverteilung im Bodenwasser nach einem Ladungsausgleich über Natrium und Chlorid.

Den modellierten Profilen werden hier entsprechende gemessene Profile der Stationen GeoB 1043, GeoB 1508 und GeoB 1702 gegenübergestellt (Abb. 5.12). Zu beachten sind hier die im Vergleich zu den modellierten Profilen abweichenden Tiefenmaßstäbe. Während die modellierten Profile (Abb. 5.11) einheitlich bis in eine Tiefe von 20 cm reichen, wird das Sauerstoff-Profil des Kerns GeoB 1702 nur bis in eine Tiefe von 7 cm dargestellt. Die Profile des Kerns GeoB 1043 werden bis in eine Tiefe von 80 cm und der Kern GeoB 1508 bis in eine Tiefe von 200 cm dargestellt.

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

Zur Berechnung der Abbildung 5.11 auf einem PC-AT 486DX mit 33 MHz Taktfrequenz wurden annähernd zwei Tage benötigt. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere (bessere) Anpassung, die für die Darstellung des Prinzip uninteressant wäre, verzichtet. An dieser Stelle zeigt sich, daß das Mischzellen-Konzept nach SCHULZ und REARDON (1983) auf konventionellen Rechenanlagen – und hier speziell auf Personal-Computern unter dem Betriebssystem MS-DOS – ausgereizt ist. Eine prinzipielle Steigerung der Verarbeitungsgeschwindigkeit läßt sich bei diesem Konzept nur durch den Einsatz schneller Parallelrechner unter entsprechenden Betriebssystemen erreichen (s. Abschnitt 4.4).



t,

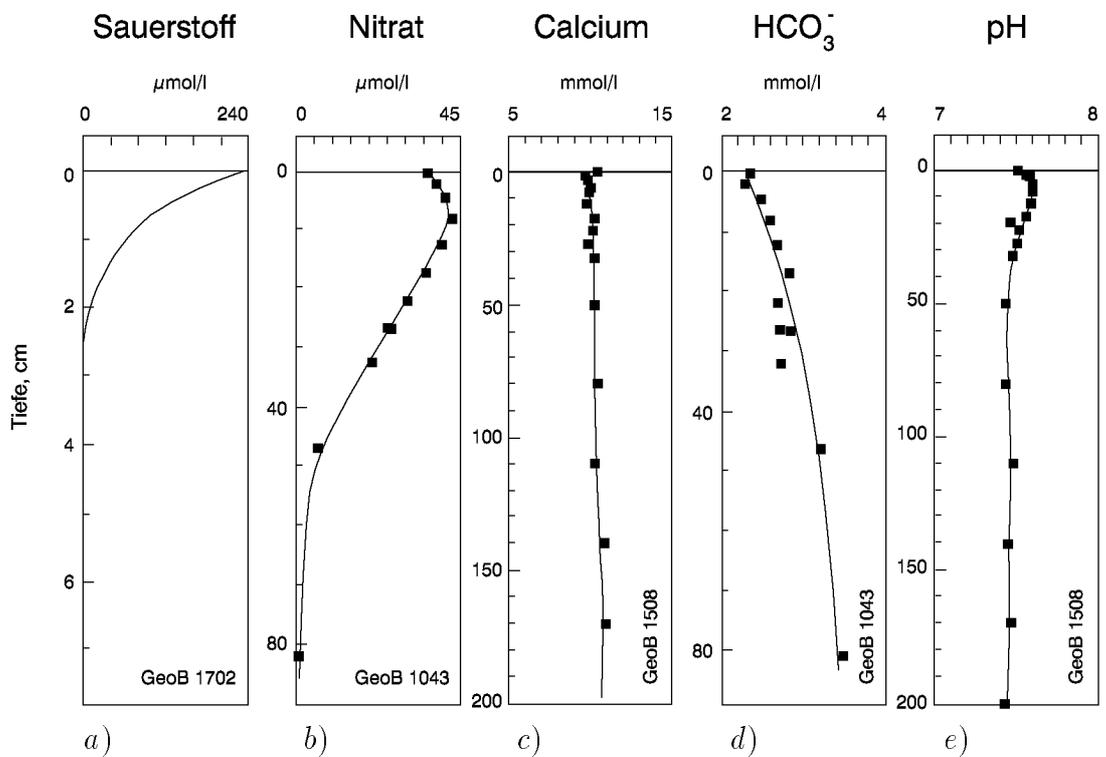


Abb. 5.12: Gemessene Konzentrationsprofile der Stationen GeoB 1043, GeoB 1508 und GeoB 1702. Die Tiefenmaßstäbe sind nicht einheitlich.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Modell *CoTAM* (*CoTAM*: Column Transport Adsorption Model) zur Modellierung des Transports von im Wasser gelösten Stoffen in porösen Medien entwickelt. Ausgangspunkt für eigene Entwicklungen war das Programm *DISPER* von FLÜHLER und JURY (1983). Wie dieses löst *CoTAM* die eindimensionale partielle Differentialgleichung für die Beschreibung der hydrodynamischen Transportprozesse in porösen Medien numerisch mit Hilfe des Verfahrens der finiten Differenzen. Im Algorithmus ist darüberhinaus die Beschreibung kinetisch gesteuerter Sorptionsprozesse enthalten. Die Sorptionsprozesse werden durch Isothermen beschrieben. In das Modell *CoTAM* wurden die Henry-, die Freundlich-, die Langmuir- sowie die two-site-Langmuir-Isotherme integriert. Die Sorptionskinetik für die Freundlich- und die Langmuir-Isothermen wird im Modell *CoTAM* als Prozeß 1. Ordnung modelliert.

Der Algorithmus wurde um die Möglichkeit erweitert, den Stofftransport auch für inhomogene Modellgebiete zu modellieren. Durch Einführung einer erweiterten Randbedingung für den Stoffzufluß konnte die Betrachtung diffusiver Transportvorgänge und damit der Einsatz des Modells für Fragestellungen der Frühdiagenese erreicht werden.

Die Entwicklung des Algorithmus *DESORP* erlaubt die Modellierung kinetisch gesteuerter Desorptionsprozesse.

Für den Transportalgorithmus im Modell *CoTAM* konnte ein Speichermodell für die im Algorithmus erzeugte Koeffizientenmatrix \mathbf{G} eingesetzt werden, das den Speicherbedarf bei größer werdender Anzahl der maximal möglich repräsentativen Elementarvolumen (REV) nur linear anwachsen läßt. Dadurch wurde es möglich, den hydrodynamischen Transport für 20 Stoffe mit jeweils maximal 1000 Diskretisierungsstützstellen in einem Modelldurchlauf zu modellieren.

Dem Ansatz von SCHULZ und REARDON (1983) folgend wurde *CoTAM* mit zwei Modellen zur Berechnung geochemischer Reaktionen verbunden. Für die Modellierung frühdiagenetischer Prozesse in Sedimenten sowie für die Modellierung von Redox-Prozessen in Grundwasserleitern wurde das Modell *REDOX* entwickelt und in das Modell *CoTAM* integriert. *REDOX* quantifiziert die ablaufenden Redox-Prozesse durch Umsatzraten, die für jede betrachtete Reaktion (max. 20) und für

jedes REV gesondert eingegeben werden können. Dadurch wird eine Anpassung an unterschiedliche kinetische Ansätze möglich.

Die Modellierung thermodynamischer Gleichgewichte kann durch den Aufruf des Modells *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) erfolgen. Das Modell *PHREEQE* mußte für diesen Zweck in das Modell *CoTAM* integriert werden.

Neben der Modellierung der von Hamer durchgeführten Säulenversuche (HAMER, 1993) konnte das Modell *CoTAM* auch bei der Bearbeitung des Phosphattransports in Säulen eingesetzt werden (ISENBECK-SCHRÖTER et al., im Druck). Durch die Kopplung der Modelle *REDOX* und *PHREEQE* mit dem Transportalgorithmus wurde die Modellierung frühdiagenetischer Prozesse in marinen Sedimenten ermöglicht (SIEGER und WALLMANN, 1993). Die für die Modellierung frühdiagenetischer Prozesse erforderlichen Algorithmen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. K. Wallmann (Universität Bremen) entwickelt.

Die von HAMER (1993) und ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck) bereits durchgeführten Modellierungen diverser Säulenversuche zeigen zum Teil sehr gute Übereinstimmungen zwischen gemessenen und modellierten Konzentrationen. Die Bearbeitung von Fragestellungen der marinen Geochemie steht erst am Anfang und kann noch nicht als abgeschlossen angesehen werden.

Für das Modell *CoTAM* wurde eine umfangreiche Benutzeroberfläche entwickelt, die sich am SAA-GUA-Standard der Firma IBM orientiert. Sie ermöglicht ein schnelles Eingeben bzw. Verändern der diversen Modellparameter. Durch die ebenfalls implementierte graphische Ausgabe der modellierten Durchgangskurven bzw. der Konzentrationsverteilung über das Modellgebiet ist eine schnelle optische Kontrolle der Sensitivität der eingegebenen Parameter möglich.

7 Literatur

- AGM (1987): Programmbeschreibung *SICK 100*, Ver. 17.- Arbeitsgruppe Grundwassermodelle Ruhr-Universität Bochum, Bochum.
- BACHMAT, Y., und BEAR., J. (1964): The general equations of hydrodynamic dispersion in homogeneous, isotropic porous media. *J. Geophys. Res.*, **69** (12): 2561-2587.
- BALL, J.W., NORDSTROM, D.K., und JENNE, E.A. (1979): *WATEQ2* - A computerizes chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters.- In: E.A. JENNE (Hrsg.): Chemical modeling in aqueous systems. *Am. Chem. Soc. Symp. Series*, **93**: 815-835; Washington D.C.
- BARNEWITZ, H., und SCHÄFER, R. (1992): A numerical model for the one-dimensional advection-dominated transport equation including nonequilibrium sorption and radioactive decay chains.- Poster beim Inter. Congress on Agro-Ecosystem Modelling, 5.-9. Okt. 1992, Braunschweig.
- BEAR, J. (1972): Dynamics of fluids in porous media.- 764 S., American Elsevier, New York.
- BEAR, J. (1979): Hydraulics of groundwater.- 567 S., McGraw-Hill Book Company, New York.
- BENJAMIN, M.M., und LECKIE, J.O. (1981): Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide.- *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**: 209-221.
- BERNER, R.A. (1980): Early diagenesis - a theoretical approach.- 241 S., Princeton University Press, Princeton.
- BERNER, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments.- *J. Sediment. Petrol.*, **51**: 359-365.
- BRONSTEIN, I.N., und SEMENDAJAJEW, K.A. (1981): Taschenbuch der Mathematik.- 860 S., 20. Auflage, Harri Deutsch, Thun, Frankfurt (Main).
- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E., und RAO, P.S.C. (1989): Modeling the Transport of Solutes Influenced by Multiprocess Nonequilibrium.- *Water Resour. Res.*, **25**(9): 1971-1988.
- CAMERON, D.R., und KLUTE, A. (1977): Convective-conversive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model.- *Water Resour. Res.*, **13**: 183-188.
- CARSLAW, H.S., und JAEGER, J.C. (1971): Conduction of heat in solids.- 510 S., 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford.

- COLLATZ, L. (1966): The numerical treatment of differential equations.- 568 S., 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin.
- COURANT, R., FRIEDRICHS, K.O., und LEWY, H. (1928): Über die partiellen Differenzgleichungen der Mathematischen Physik.- *Mathematische Annalen*, **100**: 32-74.
- CRANK, J.H. (1975): *The Mathematics of diffusion*.- 414 S., 2. Auflage, Oxford University Press, London.
- CRANK, J.H., und NICOLSON, P. (1947): A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type.- *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **43**: 50-67.
- DAHMKKE, A., SCHULZ, H.D., KÖLLING, A., KRACHT, F., und LÜCKE, A. (1991): Schwermetallspuren und geochemische Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Sediment im Wesermündungsgebiet.- 168 S., *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen*, **12**, Bremen.
- DAVIES, C.W. (1938): The extent of dissociation of salts in water. VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constant of some sulfates.- *J. Chem. Soc.*, 2093-2098; London.
- DEBYE, P., und HÜCKEL, E. (1923): Zur Theorie der Elektrolyte.- *Phys. Z.*, **24**: 185-206, 305-325; Leipzig.
- DFG (1992): *Schadstoffe im Grundwasser*. Bd. 1. Wärme- und Schadstofftransport im Grundwasser.- 480 S., Forschungsbericht der DFG, H. KOBUS (Hrsg.), VCH, Weinheim, Basel, New York.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft u. Kulturbau (Hrsg.) (1989): *Stofftransport im Grundwasser*.- 296 S., DVWK-Schriften, **83**, Parey, Hamburg, Berlin.
- ECKERT, P., und RÜBER, O. (1992): Hydrochemische Untersuchungen und Stofftransport-Modellrechnungen zur Uferfiltration von Rheinwasser im Bereich der Wasserfassung Rheinfähren der Städtischen Werke Krefeld AG.- 78 S., *Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch*, **56**, Städtische Werke Krefeld AG, Krefeld.
- ENGELN-MÜLLGES, G. (1988): *Formelsammlung zur numerischen Mathematik mit Standard-FORTRAN77 Programmen*.- 788 S., 6. Auflage, Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich.
- FLÜHLER, H., und JURY, W.A. (1983): Estimating solute transport using nonlinear, rate dependent, two-site-adsorption models.- 48 S. + Microfiche, Eidg. Anst. forstl. Versuchswesen, **245**, Zürich.

- FLÜHLER, H., SCHULIN, R., BUCHTER, B., und ROTH, K. (1989): Modellierung des Stofftransports im Boden.- In: Methoden und Konzepte der Bodenphysik.- Weiterbildungskurs Kandersteg 1989 der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, H. FLÜHLER u. BUCHTER, B. (Hrsg.), 192 S., ETHZ, Zürich.
- FREUNDLICH, H. (1909): Kapillarchemie.- 591 S., Akademie-Verlag, Leipzig.
- FRIED, J. (1975): Groundwater pollution.- 330 S. Developments in Water Science, Vol. 4, Elsevier Scientific Publishing Co., New York.
- FROELICH, P.N., KLINKHAMMER, G.P., BENDER, M.L., LUEDTKE, N.A., HEATH, G.R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMAN, B., und MAYNARD, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 1075-1090.
- GUNDERSEN, J.K., und JØRGENSEN, B.B. (1990): Microstructure of diffusive boundary layers and the oxygen uptake of the sea floor.- *Nature*, **345**, No. 6276: 604-607.
- HÄFNER, F., SAMES, D., und VOIGT, H.-D. (1992): Wärme- und Stofftransport: mathematische Methoden.- 626 S., Springer, Berlin, Heidelberg.
- HAMER, K. (1993): Entwicklung von Laborversuchen als Grundlage für die Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen.- 147 S., Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **39**, Bremen.
- HAMER, K., SIEGER R., ISENBECK-SCHRÖTER, M., und SCHULZ, H.D. (1992): Transport of heavy metals in saturated columns – Experiments and modeling.- In: H. HÖTZEL und A. WERNER (Hrsg.): *Tracer Hydrology*. Balema, Rotterdam, Brookfield, 423-431.
- HASHIMOTO, I., DESHPANDE, K.B. und THOMAS, H.C. (1964): Peclet Numbers and Retardation Factors for Ion Exchange Columns.- *Ind. Eng. Chem. fund*, **3**: 213-218.
- HENRY, W. (1803): Experiments on the quantity of gases adsorbed by water at different temperatures and under different pressures.- *Phil. Trans.*, **1803**: 29-42, 274-276; London; *Ann. Phys.*, **20** (1805): 147-167; Halle-Leipzig.
- HÖLTING, B. (1989): Hydrogeologie – Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie.- 396. S, 3. Auflage, Enke, Stuttgart.
- IBM CORPORATION (1991a): Common User Access – Guide to User Interface Design.- 163 S., Eigenverlag, SC34-4289-00, New York.

- IBM CORPORATION (1991b): Common User Access – Advanced Interface Design Reference.- 401 S., Eigenverlag, SC34-4290-00, New York.
- JAVANDEL, I., DOUGHTY, C., und TSANG, CIN-FU (1984): Groundwater Transport - Handbook of Mathematical Models.- 228 S., Water resources monograph series, **10**, American Geophysical Union, Washington D.C.
- KINZELBACH, W. (1986): Groundwater modelling. An Introduction with Sample Programs in BASIC.- 333 S., Elsevier Verlag, Amsterdam.
- KINZELBACH, W. (1987): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser.- 317 S., Oldenbourg Verlag, München, Wien.
- KINZELBACH, W., und RAUSCH, R. (1992): ASM. Programmdokumentation. - 71 S., Gesamthochschule Kassel - Universität Kassel, Kassel.
- KLOTZ, D. (1973): Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien.- Z. Deutsch. Geol. Ges., **124**: 523-533.
- KLOTZ, D., und SEILER, K.-P. (1980): Labor- und Geländeversuche zur Ausbreitung konservativer Tracer in fluvioglazialen Kiesen von Oberbayern. In: Traceruntersuchungen in der Hydrogeologie und Hydrologie, GSF, **250**, München.
- KOBUS, H., SCHÄFER, G., SPITZ, K., und HERR, M. (1992): Dispersive Transportprozesse und ihre Modellierung.- In: H. KOBUS (Hrsg.): Schadstoffe im Grundwasser.- Forschungsbericht der DFG (**1**): 470 S., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York.
- KÖLLING, M. (1990): Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser. Beispiel: Die Pyritverwitterung und das Problem saurer Grubenwässer.- 135 S., Dissertation, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **8**, Bremen.
- KÖLLING, M. (1992): *FREAKIN*, ein Programm zur Erzeugung von Eingabedateien für *PHREEQE*.- In: DVWK (Hrsg.): Anwendung hydrogeochemischer Modelle.- DVWK-Schriften, **100**: 323-344; Parey, Berlin.
- KÖLLING, M., und SCHULZ, H.D. (1993): Pyritverwitterung und saure Grubenwässer in Halden des Braunkohle-Tagebaus.- In: Dörhöfer, G., THEIN, J., und WIGGERING, H. (Hrsg.): Abfallbeseitigung und Deponien.- 65 S., Schriftenreihe Umweltgeologie heute, **1**, Verlag Ernst & Sohn, Berlin.
- KONIKOW, L.F., und BREDEHOEFT, J.D. (1978): Computer Model of Two-Dimensional Solute Transport and Dispersion in Ground Water.- Techniques of Water Resources Investigations of the USGS, Washington.
- LANGMUIR, I. (1918): The adsorption of gases on plan surface of glass, mica and platinum.- J. Amer. Chem. Soc., **40**: 1361-1403.

- LI Y.-H., und GREGORY, S. (1974): Diffusion of ions in sea-water and deep-sea sediments.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 703-714.
- LÜCKE, A. (1991): Umsetzungsprozesse organischer Substanz während der Frühdiagenese in ästuarinen Sedimenten.- 137 S., Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **23**, Bremen.
- MANSELL, R.S., MCKENNA, P.J., FLAIG, E., und HALL, M. (1985): Phosphate movement in columns of sandy soil from a wastewater-irrigated site.- *Soil Science*, **140**: 59-68.
- MARSILY, G. DE (1986): *Quantitative Hydrogeology - Groundwater Hydrology for Engineers*.- 440 S., Academic Press, London.
- MATTHESS, G. (1990): *Die Beschaffenheit des Grundwassers*.- 498 S., Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- MATTHESS, G., und UBELL, K. (1981): *Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt*.- 438 S., Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- MCDONALD, M.G., und HARBAUGH, A.W. (1984): *A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Ground-Water Flow Model*.- USGS, Washington.
- NOYE, J. (1987): Time-splitting the one dimensional transport equation.- In: *Numerical Modelling: Application to marine systems*, Elsevier Science, Mathematical Studies, **145**: 271-295, New York.
- OGATA, A., und BANKS, R.B. (1961): A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media.- United States Geological Survey, Professional Paper, **411-A**.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C., und PLUMMER, L.N. (1980): *PHREEQE* - a computer program for geochemical calculations. - 210 S., U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 80-96, Washington D.C.
- PINDER, G.F., und GRAY, W. (1977): *Finite Element Simulation in Surface and Subsurface Hydrology*.- 295 S., Academic Press, New York.
- PRESS, W.H, FLANNERY, B.P., TEUCHOLSKY, S.A., und VETTERLING, W.T. (1992): *Numerical recipes in Pascal*.- 759 S., 3. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge.
- REDFIELD, A.C. (1958): The biological control of chemical factors in the environment.- *Am. Sci.*, **46**: 206-226.
- REMSON, I., HORNBERGER, G.M., und MOLZ, F.J. (1971): *Numerical Methods in Subsurface Hydrology*.- 389 S., Wiley-Interscience, New York.

- RICHTMYER, R.D., und MORTON, K.W. (1967): Difference methods for initial-value problems.- 405 S., 2. Auflage, Wiley-Interscience, New York.
- ROACHE, P.J. (1972): Computational Fluid Mechanics.- 434 S., Hermosa Publishers, Albuquerque, New Mexico.
- RUSHTON, K.R., und REDSHAW, S.C. (1979): Seepage and Groundwater Flow. Numerical Analysis by Analog and Digital Methods.- 339 S., John Wiley, und Sons, New York.
- SCHÄFER, W. (1992): Numerische Modellierung mikrobiell beeinflusster Stofftransportvorgänge im Grundwasser.- 156 S., Schriftenreihe Wasser-Abwasser, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien.
- SCHEIDEGGER, A.E. (1954): Statistical hydrodynamics in porous media. - J. Appl. Phys., **25** (8): 994-1001.
- SCHEIDEGGER, A.E. (1961): General theory of dispersion in porous media. - J. Geophys. Res., **66** (10): 3273-3278.
- SCHLÜTER, M. (1990): Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres. Geochemische Analyse und Modellierung.- 156 S., Berichte zur Polarforschung, **73**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven.
- SCHÖPFER, C. (1989): Vergleich numerischer Modelle zur Simulation des Stofftransportes in Porengrundwasserleitern.- 133 S., Inst. f. Wasserforschung Dortmund, **38**, Dortmund.
- SCHRÖTER, J. (1983): Der Einfluß von Textur- und Struktureigenschaften poröser Medien auf die Dispersivität.- 152 S., Dissertation an der Universität Kiel, Kiel.
- SCHRÖTER, W., LAUTENSCHLÄGER, K.-H., BIBRACK, H., und STÄDTLER, W. (1973): Chemie: Fakten und Gesetze.- 405 S., Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft, Köln.
- SCHULZ, H.D., Andersen, N., Breitzke, M., Burda, D., Dehning, K., Diekamp, V., Felis, T., Gerlach, H., Gumprecht, R., Hinrichs, S., Petermann, H., Pototzki, F., Probst, U., Rode, H., Sagemann, J., Schinzel, U., Schmidt, H., Schneider, R., Segl, M., Showers, B., Tegeler, M., Thiessen, W., Treppke, U. (1991): Berichte und erste Ergebnisse über die METEOR-Fahrt M 16/2, Recife - Belem, 28.4. - 20.5.1991.- 149 S. Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **19**, Bremen.
- SCHULZ, H.D., und KÖLLING, M. (1992): Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten hydrogeochemischer Modelle.- In: DVWK (Hrsg.): Anwendung hydrogeochemischer Modelle.- DVWK-Schriften, **100**: 1-96; Parey, Berlin.

- SCHULZ, H.D., und REARDON, E.J. (1983): A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow.- *Water Resour. Res.*, **19**: 493-502.
- SCHWARZ, H.R. (1986): *Numerische Mathematik*.- 495 S., Teubner Verlag, Stuttgart.
- SELIM, H.M, AMACHER, M.C., und ISKANDAR, I.K. (1990): *Modeling the Transport of Heavy Metals in Soils*.- 156 S., U.S. Army Corps of Engineers, Cold Regions Res. and Engineering Lab., **90** (2), New Hampshire.
- SHAMIR, U.Y., und HARLEMAN, D.R.F (1967): Numerical solution for dispersion in porous mediums.- *Water Resour. Res.*, **3** (2), 557-581.
- SIEGER, R. (1993): *CoTAM* - ein Modell zur Modellierung des Schwermetalltransports in Grundwasserleitern.- 56 S., Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **37**, Bremen.
- SIEGER, R., und WALLMANN, K. (1993): CoTAM – Computer aided simulation of early diagenetic processes in marine sediments.- in: *Terra abstracts*, Blackwell Scientific Publications, **1**, Vol. 5: 634; Berlin.
- SIGG, L., und STUMM, W. (1991): *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und in die Chemie natürlicher Gewässer*.- 388 S., 2. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart.
- SMITH, G.D. (1970): *Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen*.- 246 S., Vieweg, Braunschweig.
- SPOSITO, G. (1982): On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena: II. The “Two-Surface” Langmuir Equation.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**: 1147-1152.
- STOER, J. (1989): *Numerische Mathematik*.- 314 S., 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- STOER, J., und BULIRSCH, R. (1978): *Einführung in die Numerische Mathematik II*.- 308 S., 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- STUMM, W., HOHL, H., und DALANG, F. (1976): Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces.- *Croat. Chem. Acta*, **48**: 491-504; Zürich.
- STUMM, W., MORGAN, J.J. (1981): *Aquatic Chemistry*.- 780 S., Wiley-Interscience, New York.
- VOGT, M. (1990): Ein vektorrechnerorientiertes Verfahren zur Berechnung großräumiger Multikomponenten-Transport-Reaktionsmechanismen im Grundwasserleiter.- *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15*, **80**, VDI Verlag, Düsseldorf.

WEFER, G, BLEIL, U., MÜLLER, P.J., SCHULZ, H.D., Berger, W.H., Brathauer, U., Brück, L., Dahmke, A., Dehning, K., Duarte-Morais, M.L., Fürsich, F., Hinrichs, S., Klockgeter, K., Kölling, A., Kothe, C., Makaya, J.F., Oberhänsli, H., Oschmann, W., Posny, J., Rostek, F., Schmidt, H., Schneider, R., Segl, M., Sobiesiak, M., Soltwedel, T., Spieß, V. (1988): Bericht über die METEOR-Fahrt M 6-6, Libreville - Las Palmas, 18.2.1988 - 23.3.1988.- 97 S., Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **3**, Bremen.

WEGNER, M. (1988): Simulation vertikaler Transportvorgänge reaktiver Stoffe am Beispiel des Phosphates.- 171 S., Dissertation Universität Kiel, Kiel.

YOUNG, D.M. (1971): Iterative Solution of large linear Systems.- 570 S., Academic Press, New York, London.

ZOBEL, C. (1993): Teraflops in Sichtweite – Aktuelle Meilensteine in der Parallelrechner-Technologie.- c't, **8**: 68-71; Heise, Hannover.

Unveröffentlichte Arbeiten

DÖRING, U. (1990): Simulation des Phosphattransports in einem grundwassergesättigten Sand mit dem Transportmodell *DISPER*.- 49 S., Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Kiel.

GLUD, R.N., GUNDERSEN, J.K., JØRGENSEN, B.B., REVBECH, N.P., und SCHULZ, H.D. (eingereicht): Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the South East Atlantic Ocean: In situ and laboratory measurements.- eingereicht bei Deep-Sea Research.

ISENBECK-SCHRÖTER, M., DÖRING, U., MÖLLER, A., SCHRÖTER, J., und MATTHESS, G. (im Druck): Experimental approach and simulation of retention processes limiting orthophosphate mobility.- im Druck bei J. Contaminant Hydrol.

LENSING, H.J., VOGT, M., und HERRLING, B. (im Druck): Modelling of Biologically Mediated Redox Processes in the Subsurface.- im Druck bei J. of Hydrology.

SCHULZ, H.D., DAHMKE, A., SCHINZEL, U., WALLMANN, K., und ZABEL, M. (im Druck): Early diagenetic processes, fluxes and reaction rates in sediments of the South Atlantic.- im Druck bei Geochimica et Cosmochimica Acta.

Anhang

A Parametersätze für die Beispiele 1-5

Der Anhang A dokumentiert die für die Modellierung der Beispiele in Kapitel 5 erstellten Parameter-Sätze.

A.1 Beispiel 1: Hydrodynamischer Transport

Der in der Tabelle A.1 dokumentierte Parametersatz erzeugte die Abbildung 5.1 für $K_d = 0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tab. A.1: *.DAT-File zum Beispiel 1.

CoTAM, allgemeine Parameter, erstellt am 19.02.93 um 17:37 h

```
Titel 1           : hydrodynamischer Transport
Titel 2           : mit Sorption (Henry)
Dichte            : 2.0000E+00
Porositaet       : 3.0000E-01
Saeulenlaenge    : 2.0000E-01
Abstandsgeschwindigkeit : 5.0000E-01
Dispersivitaet   : 1.0000E-03
Diffusionskoeffizient : 0.0000E+00
t_max            : 3.0000E+00
dt               : 1.0000E-02
C_0_laden        : 0.0000E+00
dt_num           : 1.0000E-03
dx_num           : 1.0000E-03
Iter_max         : 1.2000E+01
Epsilon          : 1.0000E-10
Tracer           : Kd = 0.1
Tracer aktiv (1) : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 1.0000E+00
C_input          : 1.0000E+02
Rate 1           : 1.0000E+10
P1               : 1.0000E-01
P2               : 0.0000E+00
Rate 2           : 0.0000E+00
P3               : 0.0000E+00
P4               : 0.0000E+00
Normierungsfaktor : 1.0000E+02
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00
```

Die ebenfalls in der Abbildung 5.1 dargestellten Kurven für $K_d = 0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $K_d = 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ergaben sich mit analogen Parametersätzen. Für die Erzeugung der Kurven der Abbildung 5.2 konnten die gleichen Parametersätze verwendet werden. Lediglich der Wert `dx_num` wurde auf 0.01 gesetzt.

A.2 Beispiel 2: Vergleich zwischen *DISPER* und *CoTAM*

Für die Berechnung der Abbildung 5.3a mit dem Modell *DISPER* wurde der in Tabelle A.2 dokumentierte Eingabedatensatz erstellt. Für das Einlesen dieses Datensatzes mußte der entsprechende Befehl im Modell *DISPER* geringfügig modifiziert werden.

Tab. A.2: *.DAT-File zum Beispiel 2 für das Modell *DISPER*. Parametersatz aus DÖRING (1990).

```
Vergleich DISPER\CoTAM
CIN      : 3.0500E-01
C_0      : 0.0000E+00
ZCOL     : 4.7200E+01
THETA    : 3.0000E-01
RHO      : 2.0000E+00
D        : 1.6300E+00
N        : 1.6000E+01
PV_END   : 4.0000E+01
DT       : 5.0000E-01
FLUX     : 1.0000E+00
T0       : 5.0000E-01
R1       : 2.2000E+00
P1       : 1.3000E-01
P2       : 2.0000E-04
R2       : 1.0000E-01
P3       : 6.6000E-01
P4       : 1.5700E-01
```

Der aus dem *DISPER*-Datensatz abgeleitete *CoTAM*-Parametersatz aus Tabelle A.3 erzeugte die Abbildungen 5.3b und 5.3c.

Tab. A.3: *.DAT-File zum Beispiel 2 für das Modell *CoTAM*. Angepaßter Parametersatz aus DÖRING (1990).

```
CoTAM, allgemeine Parameter, erstellt am 05.03.93 um 16:00 h

Titel 1          : Vergleich DISPER/CoTAM, Kurve a und d
Titel 2          : Randbed. wird durch *.PAR gesteuert
Dichte          : 2.0000E+00
Porositaet      : 3.0000E-01
Saeulenlaenge   : 4.7200E+01
Abstandsgeschwindigkeit : 3.3330E+00
Dispersivitaet  : 4.8900E-01
Diffusionskoeffizient : 0.0000E+00
t_max           : 3.7000E+02
```

```

dt                : 5.0000E-01
C_0_laden         : 0.0000E+00
dt_num            : 5.0000E-01
dx_num            : 2.9500E+00
t_analy           : 5.0000E-01
Iter_max          : 1.2000E+01
Epsilon           : 1.0000E-10
Tracer            : Phosphat
Tracer aktiv (1) : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 3.0000E+00
C_input           : 3.0500E-01
Rate 1            : 2.2000E+00
P1                : 1.3000E-01
P2                : 2.0000E-04
Rate 2            : 1.0000E-01
P3                : 6.6000E-01
P4                : 1.5700E-01
Normierungsfaktor : 3.0500E-01
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00

```

Für die Modellierung eines undurchlässigen Randes wurde zusätzlich der *.PAR-File geladen. In diesem mußte der letzte Eintrag in der Spalte v_a den Wert 0 erhalten (vgl. SIEGER, 1993).

Tab. A.4: *.PAR-File zum Beispiel 2 in verkürzter Darstellung.

```

CoTAM, variable Parameter, erstellt am 15.03.93 um 18:26 h

Tiefe      dx      Dichte Poros.  \va      a_1      Diffkoeff
1.4750E+00 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
4.4250E+00 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
7.3750E+00 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
1.0325E+01 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
1.3275E+01 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
.
.
.
3.9825E+01 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
4.2775E+01 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
4.5725E+01 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
4.8675E+01 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 3.333E+00 4.89E-01 0.E+00
5.1625E+01 2.95E+00 2.E+00 3.E-01 0.000E+00 4.89E-01 0.E+00

```

Analog zum Parametersatz der Tabelle A.3 gestaltete sich der Parametersatz für die Berechnung der Kurven 5.3d und 5.3e. Der Wert dx_num wurde von 2.9500E+00 in 2.9500E-01 geändert. Der *.PAR-File enthält dann 162 Parameterzeilen. Entsprechend wurde für die Modellierung eines undurchlässigen Randes der letzte Eintrag in der Spalte v_a auf den Wert 0 gesetzt.

A.3 Beispiel 3: Anpassung an einen realen Säulenversuch

Für das reale Phosphatbeispiel wurden vier Parametersätze erzeugt. Diese unterscheiden lediglich in den Variablen `dt_analy`, `dt_num` und `R_1`. An dieser Stelle wird daher nur der Parametersatz zur Erzeugung der Abbildung 5.4*d* dokumentiert.

Tab. A.5: *.DAT-File zum Beispiel 3. Parametersatz aus ISENBECK-SCHRÖTER et al. (im Druck)

```
CoTAM, allgemeine Parameter, erstellt am 05.03.93 um 11:55 h

Titel 1           : Phosphat, Daten aus Moeller (1989)
Titel 2           : aus ISENBECK-SCHROETER et al. (eingereicht)
Dichte            : 2.1500E+00
Porositaet       : 3.0000E-01
Saeulenlaenge    : 4.7200E+01
Abstandsgeschwindigkeit : 3.2708E+00
Dispersivitaet   : 4.0000E-01
Diffusionskoeffizient : 0.0000E+00
t_max            : 5.0000E+02
dt               : 1.0000E+00
C_0_laden        : 0.0000E+00
dt_num           : 1.0000E-01
dx_num           : 5.0000E-01
t_analy          : 2.0000E-03
Iter_max         : 1.2000E+01
Epsilon          : 1.0000E-10
Tracer           : Phosphat
Tracer aktiv (1) : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 3.0000E+00
C_input          : 2.7200E+02
Rate 1           : 1.5000E-02
P1               : 2.6600E+02
P2               : 2.2000E-01
Rate 2           : 1.5000E-02
P3               : 4.7000E+02
P4               : 1.4300E+02
Normierungsfaktor : 2.7200E+02
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00
```

A.4 Beispiel 4: Modellierung des Arsen- und Schwermetall- transports für ausgewählte Beispiele

Für die in Kapitel 5.4 vorgestellten Modellierungen stellte Herr Hamer aus seiner Arbeit (HAMER, 1993) drei Parametersätze zur Verfügung.

Tab. A.6: *.DAT-File für die Modellierung des Kupfertransport in einer gesättigten Quarzsand/Goethit-Säule. Parametersatz aus HAMER (1993).

CoTAM, allgemeine Parameter, erstellt am 18.03.93 um 09:55 h

Titel 1	: Kupfer in Goethit/Quarzsand
Titel 2	: HAMER (1993)
Dichte	: 2.0000E+00
Porositaet	: 3.1000E-01
Saeulenlaenge	: 9.5000E+01
Abstandsgeschwindigkeit	: 2.2100E+00
Dispersivitaet	: 3.0000E-01
Diffusionskoeffizient	: 0.0000E+00
t_max	: 1.4200E+03
dt	: 3.0000E+00
C_0_laden	: 0.0000E+00
dt_num	: 5.0000E-01
dx_num	: 5.0000E-01
t_analy	: 0.0000E+00
Iter_max	: 1.2000E+01
Epsilon	: 1.0000E-10
Tracer	: Kupfer
Tracer aktiv (1)	: 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L)	: 3.0000E+00
C_input	: 1.1000E+00
Rate 1	: 2.0000E-03
P1	: 1.0500E+00
P2	: 5.0000E-02
Rate 2	: 1.2000E-02
P3	: 1.6100E+00
P4	: 7.0000E-01
Normierungsfaktor	: 1.1000E+00
PHREEQE Element-Nr.	: 0.0000E+00

Tab. A.7: *.DAT-File für die Modellierung des Bleitransports in einer gesättigten Quarzsand-Säule. Parametersatz aus HAMER (1993).

CoTAM, allgemeine Parameter, erstellt am 18.03.93 um 11:06 h

```

Titel 1           : Blei in Quarzsand
Titel 2           : HAMER (1993)
Dichte            : 2.1000E+00
Porositaet       : 3.1000E-01
Saeulenlaenge    : 1.6600E+02
Abstandsgeschwindigkeit : 4.7600E+01
Dispersivitaet   : 1.0000E-01
Diffusionskoeffizient : 0.0000E+00
t_max            : 1.8000E+01
dt               : 1.0000E-01
C_0_laden        : 0.0000E+00
dt_num           : 5.0000E-03
dx_num           : 2.0000E-01
t_analy          : 0.0000E+00
Iter_max         : 1.2000E+01
Epsilon          : 1.0000E-10
Tracer           : Blei
Tracer aktiv (1) : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 3.0000E+00
C_input          : 4.0000E+00
Rate 1           : 6.0000E+00
P1               : 3.1600E-01
P2               : 2.0200E-01
Rate 2           : 1.5000E-01
P3               : 2.6000E-01
P4               : 1.0900E+00
Normierungsfaktor : 4.0000E+00
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00

```

Tab. A.8: *.DAT-File für die Modellierung der Desorption von Arsenat in einer gesättigten Quarzsand-Säule. Parametersatz aus HAMER (1993).

CoTAM, allgemeine Parameter, erstellt am 18.03.93 um 09:55 h

```

Titel 1           : Arsen (Desorption)
Titel 2           : HAMER (1993)
Dichte            : 1.9600E+00
Porositaet       : 3.1000E-01
Saeulenlaenge    : 2.4000E+01
Abstandsgeschwindigkeit : 6.4500E+01
Dispersivitaet   : 1.4000E+00
Diffusionskoeffizient : 0.0000E+00
t_max            : 8.0000E+00
dt               : 1.0000E-02
C_0_laden (oder Zugabe) : 1.0000E+00

```

```

dt_num      (oder dx)      : 1.0000E-02
dz_num      : 1.0000E+00
t_analy     : 0.0000E+00
Iter_max    : 1.2000E+01
Epsilon     : 1.0000E-10
Tracer      : Porenwasser
Tracer aktiv (1) : 2.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 3.0000E+00
C_input     : 0.0000E+00
Rate 1      : 0.0000E+00
P1          : 2.9580E+00
P2          : 2.0000E+00
Rate 2      : 0.0000E+00
P3          : 9.9930E+00
P4          : 6.1160E+00
Normierungsfaktor : 1.5000E+01
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00
Tracer      : Arsenat
Tracer aktiv (1) : 2.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 3.0000E+00
C_input     : 0.0000E+00
Rate 1      : 1.0000E+01
P1          : 2.9850E+00
P2          : 9.1000E-02
Rate 2      : 1.0000E+02
P3          : 4.2000E+00
P4          : 9.0000E+00
Normierungsfaktor : 1.5000E+01
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00

```

Bei Modellierung der Desorption muß ein Datensatz geladen werden, der eine Hintergrundkonzentrations-Verteilung für alle betrachteten Stoffe enthält.

Tab. A.9: *.DAT-File für die Modellierung der Desorption von Arsenat in einer gesättigten Quarzsand-Säule.

```
CoTAM, Saeulenverteilung, erstellt am 18.03.93 um 10:33 h
```

```
Zeit : 1.9700E+00
```

```

Porenwasser
5.00000E-01  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
1.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
2.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
3.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
4.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
5.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
6.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
7.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
8.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00
9.50000E+00  1.50000E+01  0.00000E+00  0.00000E+00

```

1.05000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.15000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.25000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.35000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.45000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.55000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.65000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.75000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.85000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
1.95000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
2.05000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
2.15000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
2.25000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
2.35000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
2.45000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00
2.55000E+01	1.50000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00

Arsenat

5.00000E-01	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
1.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
2.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
3.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
4.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
5.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
6.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
7.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
8.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
9.50000E+00	1.50000E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
1.05000E+01	1.49999E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
1.15000E+01	1.49999E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
1.25000E+01	1.49998E+01	1.87591E+01	1.88635E+01
1.35000E+01	1.49997E+01	1.87591E+01	1.88634E+01
1.45000E+01	1.49996E+01	1.87591E+01	1.88634E+01
1.55000E+01	1.49994E+01	1.87591E+01	1.88633E+01
1.65000E+01	1.49991E+01	1.87591E+01	1.88632E+01
1.75000E+01	1.49987E+01	1.87591E+01	1.88631E+01
1.85000E+01	1.49981E+01	1.87591E+01	1.88629E+01
1.95000E+01	1.49973E+01	1.87591E+01	1.88626E+01
2.05000E+01	1.49963E+01	1.87591E+01	1.88622E+01
2.15000E+01	1.49949E+01	1.87591E+01	1.88617E+01
2.25000E+01	1.49931E+01	1.87590E+01	1.88610E+01
2.35000E+01	1.49909E+01	1.87590E+01	1.88602E+01
2.45000E+01	1.49885E+01	1.87590E+01	1.88593E+01
2.55000E+01	1.49861E+01	1.87590E+01	1.88593E+01

A.5 Beispiel 5: Stofftransport, Redox- und Gleichgewichtsreaktionen in marinen Sedimenten

Das Frühdiagenese-Beispiel erforderte die Erstellung von vier Parametersätzen. Diese werden an dieser Stelle vollständig dokumentiert.

Tab. A.10: *.DAT-File zum Beispiel 5 in verkürzter Darstellung.

CoTAM, allgemeine Parameter, erstellt am 11.03.93 um 20:07 h

```
Titel 1           : Testdatensatz fuer marine Sedimente
Titel 2           : 23.11.92
Dichte            : 1.7000E+00
Porositaet       : 8.0000E-01
Saeulenlaenge    : 2.0000E+01
Abstandsgeschwindigkeit : 0.0000E+00
Dispersivitaet   : 0.0000E+00
Diffusionskoeffizient : 2.2700E+02
t_max            : 2.0000E-02
dt               : 1.0000E-02
C_0_laden        : 2.0000E+00
dt_num           : 1.0000E-03
dx_num           : 2.0000E-01
t_analy          : 1.0000E-03
Iter_max         : 1.2000E+01
Epsilon          : 1.0000E-10
Tracer           : 0_2
Tracer aktiv (1) : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 1.0000E+00
C_input          : 2.2000E-04
Rate 1           : 0.0000E+00
P1               : 0.0000E+00
P2               : 0.0000E+00
Rate 2           : 0.0000E+00
P3               : 0.0000E+00
P4               : 0.0000E+00
Normierungsfaktor : 2.2000E-04
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00
.
.
.
Tracer           : Nitrat
Tracer aktiv (1) : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 1.0000E+00
C_input          : 3.5000E-05
Rate 1           : 0.0000E+00
P1               : 0.0000E+00
P2               : 0.0000E+00
Rate 2           : 0.0000E+00
P3               : 0.0000E+00
P4               : 0.0000E+00
```

```

Normierungsfaktor      : 1.0000E-04
PHREEQE Element-Nr.   : 1.7000E+01
Tracer                 : HCO_3-
Tracer aktiv (1)      : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 1.0000E+00
C_input               : 2.3300E-03
Rate 1                : 0.0000E+00
P1                    : 0.0000E+00
P2                    : 0.0000E+00
Rate 2                : 0.0000E+00
P3                    : 0.0000E+00
P4                    : 0.0000E+00
Normierungsfaktor      : 8.0000E-03
PHREEQE Element-Nr.   : 1.5000E+01
Tracer                 : pH
Tracer aktiv (1)      : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 1.0000E+00
C_input               : 3.1600E-08
Rate 1                : 0.0000E+00
P1                    : 0.0000E+00
P2                    : 0.0000E+00
Rate 2                : 0.0000E+00
P3                    : 0.0000E+00
P4                    : 0.0000E+00
Normierungsfaktor      : 1.0000E+01
PHREEQE Element-Nr.   : 1.0000E+00
Tracer                 : Ca+2
Tracer aktiv (1)      : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 1.0000E+00
C_input               : 1.0000E-02
Rate 1                : 0.0000E+00
P1                    : 0.0000E+00
P2                    : 0.0000E+00
Rate 2                : 0.0000E+00
P3                    : 0.0000E+00
P4                    : 0.0000E+00
Normierungsfaktor      : 2.0000E-02
PHREEQE Element-Nr.   : 4.0000E+00

```

Tab. A.11: *.PAR-File zum Beispiel 5 in verkürzter Darstellung.

CoTAM, variable Parameter, erstellt am 11.03.93 um 20:10 h

```

0.1 0.2 1.7 0.8 0 0 227 0 0 0 0 0 0 0 170 98 1030 66
0.3 0.2 1.7 0.8 0 0 227 0 0 0 0 0 0 0 170 98 1030 66
0.5 0.2 1.7 0.8 0 0 227 0 0 0 0 0 0 0 170 98 1030 66
0.7 0.2 1.7 0.8 0 0 227 0 0 0 0 0 0 0 170 98 1030 66
0.9 0.2 1.7 0.8 0 0 227 0 0 0 0 0 0 0 170 98 1030 66
1.1 0.2 1.7 0.8 0 0 227 0 0 0 0 0 0 0 170 98 1030 66
.
.
.

```

19.1	0.2	1.7	0.8	0	0	227	0	0	0	0	0	0	0	170	98	1030	66
19.3	0.2	1.7	0.8	0	0	227	0	0	0	0	0	0	0	170	98	1030	66
19.5	0.2	1.7	0.8	0	0	227	0	0	0	0	0	0	0	170	98	1030	66
19.7	0.2	1.7	0.8	0	0	227	0	0	0	0	0	0	0	170	98	1030	66
19.9	0.2	1.7	0.8	0	0	227	0	0	0	0	0	0	0	170	98	1030	66
20.1	0.2	1.7	0.8	0	0	227	0	0	0	0	0	0	0	170	98	1030	66
20.3	0.2	1.7	0.8	0	0	227	0	0	0	0	0	0	0	170	98	1030	66

Tab. A.12: *.UMS-File zum Beispiel 5 in verkürzter Darstellung.

CoTAM, Umsatzraten, erstellt am 10.03.93 um 10:00 h

Die ersten 11 Stoffe sind wie folgt belegt

- a. O₂
- b. NO₂-
- c. NH₄⁺
- d. Mn²⁺
- e. Fe²⁺
- f. SO₄²⁻
- g. HS-
- h. CH₄
- i. NO₃-
- j. HCO₃⁻
- k. H⁺

X	C/N	Umsatzraten															
0.2	6.625	-2.E-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.4	6.625	-2.E-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.6	6.625	-2.E-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.8	6.625	-2.E-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	6.625	-2.E-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.																	
.																	
.																	
6	6.625	-2.E-3	0	-1.1E-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.2	6.625	-2.E-3	0	-1.1E-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.4	6.625	-2.E-3	0	-1.1E-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.																	
.																	
.																	
20	6.625	-2.E-3	0	-1.1E-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20.2	6.625	-2.E-3	0	-1.1E-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20.4	6.625	-2.E-3	0	-1.1E-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Stoichiometrische Faktoren

Tracer	Stoichiometrische Faktoren																
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	-1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0

```

8 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
9 0 1 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
10 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
11 4 2 6 10 4 8 4 3 9 9 0 0 0 0 0 0 0 0
12 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
.
.
.
18 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
19 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
20 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

```

Tab. A.13: *.PHR-File zum Beispiel 5.

```

PHREEQE Simulation
0150000000 0 0      0.00000
SOLUTION 1
Fruehdiagenese
5 0 0      7.500      3.638      4.000      1.000
4 1.0000E-02  6 5.2718E-01  14 5.4500E-01  15 2.3000E-03  17 8.0000E-06
MINERALS
Calcite  2      4.00      -8.48      -2.30      1      0.000
15      1.000  4      1.000
-171.9065  -.077993  2839.319  71.595
END

```

B Quellcode

Das Modell *CoTAM* ist in der Programmiersprache FORTRAN77 implementiert. Diese Programmiersprache ist bei der Entwicklung wissenschaftlicher Software weitverbreitet. Als Entwicklungswerkzeug wurde der FTN77/486-Compiler (V2.69) der Firma Salford Software Marketing Ltd. eingesetzt (Bezugsadresse: QT software, Eisenacher Str. 16, D-80804 München). Dieser Compiler erzeugt auf PC-AT 486 Rechnern ausführbare Programme. Entwickelt und getestet wurde *CoTAM* auf einem PC-AT 386SX mit 2 MB RAM und Co-Prozessor.

Der Gesamt-Quellcode des Programms *CoTAM* ist in 135 Unterprogramme und 19 Funktionen gegliedert und auf 14 Dateien aufgeteilt. Er umfaßt 9052 Zeilen. Das Gesamtprojekt setzt sich aus den drei Teilen

- Eingabe der Modellparameter mit Hilfe von Pull-Down-Menüs,
- Modellierung und
- Ausgabe der Ergebnisse als Graphik

zusammen.

Dokumentiert werden sollen in diesem Anhang nur die Algorithmen, die unmittelbar für die Durchführung einer Modellierung benötigt werden. Die Implementierung der menügesteuerten Eingabe der Parameter sowie die graphische Ausgabe der Ergebnisse ist sehr umfangreich und doch nur von untergeordneter Bedeutung. Hier sei auf das im Fachbereich Geowissenschaften erschienene Handbuch (incl. Programm-diskette und Quellcode) verwiesen (SIEGER, 1993).

Die Algorithmen werden im weiteren als FORTRAN77-Code dokumentiert. Dabei wird der Original-Quellcode in einer Schreibmaschinenschrift dargestellt. Die Kommentare werden weiter in normaler Schrift geschrieben.

B.1 Unterprogramm Simulation

Die Hauptalgorithmen sind weitgehend in Standard-FORTRAN77-Notation implementiert. Verzichtet wurde jedoch auf GOTO-Befehle und Label-Anweisungen (z.B.

98 CONTINUE). Die Variablennamen sind häufig länger als die vom FORTRAN77-Standard erlaubten 6 Zeichen. Dadurch wurde eine selbsterklärende Bezeichnung der Variablen ermöglicht.

Die Programmoberfläche (im Hauptprogramm *CoTAM* implementiert) ruft das Unterprogramm *Simulation* auf. Die eingegebenen Parameter werden dem Unterprogramm dabei in Form eines Workfiles übergeben. Das Hauptprogramm schreibt also eine Datei mit allen erforderlichen Daten (Pfade, Dateinamen, Darstellungsart, Parameter, Meßwerte) und ruft anschließend das Unterprogramm auf. Im Unterprogramm wird dieser Workfile gelesen und verarbeitet. Auf diese Weise kann mit wenigen Änderungen aus dem Gesamtprogramm *CoTAM* ein zweigeteiltes Programmsystem bestehend aus Pre-Prozessor und Simulationsprogramm entstehen. Ein solches Programm könnte dann leicht auf Großrechenanlagen implementiert werden.

Das Unterprogramm *Simulation* definiert zunächst alle benutzten Variablen. Über den INCLUDE-Befehl werden die im Unterprogramm *PHREEQE* verwendeten Variablen bzw. die maximale Anzahl der betrachtbaren Stoffe (*nT*), die maximale Anzahl der diskretisierbaren REV (*nmax*) und die maximale Anzahl der Meßwertpaare (*nmess*) in den Sourcecode eingesetzt.

```

Subroutine Simulation

include 'phreeqe.cm'           ! PHREEQE-Variablen

include 'nT.inc'              ! max. # der Tracer
include 'nmax.inc'           ! max. # der REV
include 'nmess.inc'          ! max. # der Messwerte

```

Die Datei *phreeqe.cm* wird mit dem Sourcecode des Programms *PHREEQE* geliefert. Die Dateien *nT.inc*, *nmax.inc* und *nmess.inc* haben den folgenden Inhalt:

Die Datei *nT.inc*

```

Integer*2      nT
Parameter      (nT = 20) ! max. # der Tracer

```

Die Datei *nmax.inc*

```

Integer*2      nmax
Parameter      (nmax = 1002) ! max. # der REV

```

Die Datei *nmess.inc*

```

Integer*2      nmess
Parameter      (nmess = 500) ! max. # der Messwerte

```

Die von Simulation benutzten unveränderlichen Parameter:

```

Integer*2  n_site, d_site
Integer*2  Anzahl, nK
Parameter (n_site = 2)      ! Two-Site-Isotherme
Parameter (d_site = 4)      ! Two-Site-Isothermen-Parameter
Parameter (nK      = nT)    ! Anzahl der Umsatzraten
Parameter (Anzahl = 14)    ! # der Eingabeparameter

```

Die benutzten Variablen Integer*2, Integer, Real, Real*8, Character*n und Logical jeweils in alphabetischer Reihenfolge.

```

Integer*2  Ab_Zeichen      ! Abbruch der laufenden Simulation
Integer*2  Abbruch        ! Kontroll-Flag
Integer*2  Anzahl_MS      ! # der aktiven Masterspezies
Integer*2  Anzahl_MS_g    ! # der gesetzten Masterspezies
Integer*2  Aufruf         ! Kontroll-Flag
Integer*2  Ausgabe        ! Zeitschritte zwischen 2 Ausgaben
Integer*2  C_0_laden      ! Alte Konzentrationen laden ?
Integer*2  i, k, l        ! Laufvariablen
Integer*2  Iso(nT)        ! Art der Isotherme
Integer*2  max_Site       ! max. vorkommende Site
Integer*2  MS(nT)         ! Masterspezie (Tracer) aktiv ?
Integer*2  n              ! # der REV
Integer*2  PHREEQE_Aufruf ! n. Aufruf von PHREEQE
Integer*2  Plot           ! Kontroll-Flag
Integer*2  PN(nT)         ! PHREEQE-Nr.
Integer*2  Rand           ! Typ der Randbedingung
Integer*2  Schritt_Zaehler ! If Schritt_Zaehler = 0 => Ausgabe
Integer*2  Site(nT)       ! # der Isothermen
Integer*2  Status         ! Status der Grafik
Integer*2  Waits          ! Warteschleife

Integer    Gesamt_iter    ! Gesamtanzahl der Iterationen
Integer    iter_max      ! max. # Iterationen
Integer    n_r_iter      ! # N-R-Iterationen

Real       D_Rechenzeit   ! Rechenzeitbestimmung
Real       DRZS, DRZE     ! Rechenzeitbestimmung
Real       Mess(nmess,4)  ! normierte Messwerte
Real       Messwerte(nmess) ! Messwerte
Real       SW(11,nT)      ! Datenvektor 2 (Sorpwert)
Real       Wert(Anzahl)   ! Datenvektor 1

Real*8     Abweichung     ! Summe der Abweichungsquadrate
Real*8     alpha(nmax,n_site,nT) ! Dummy
Real*8     alpha_d(n_site,nT) ! Dummy
Real*8     C(nmax,nT)     ! Konzentration in Zelle i
Real*8     C_0(nT)        ! Input-Konzentration
Real*8     \Calt(nmax,nT) ! Konzentration in Zelle i (alt)
Real*8     C_nf(nT)       ! Normierungsfaktor fuer C
Real*8     CNV(nmax)      ! C/N-Verhaeltnis (REDOX)
Real*8     DG(nmax,3,nT)  ! Tridiagonale Funktionalmatrix
Real*8     Dichte(3)      ! Dichte des Elementarvolumens

```

Real*8	Disp(3,nT)	! Dispersionskoeffizient
Real*8	dPV	! Porenvolumen
Real*8	dt	! Zeitschrittlaenge (numerische)
Real*8	dt_Ausgabe	! Ausgabezeitschrittlaenge
Real*8	dx(nmax)	! Weite der REV
Real*8	Endzeit	! Rechenzeitbestimmung
Real*8	eps	! Epsilon (Abbruchschranke)
Real*8	f_2S(nmax,n_site)	! Dummy
Real*8	G(nmax), W(nmax)	! Funktion und Inhomogenitaet
Real*8	MG(nmax,3,nT)	! Koeffizientenmatrix
Real*8	P(d_site,nT)	! Sorptionsparameter
Real*8	Porositaet(3)	! Porositaet des EV
Real*8	R	! Dummy
Real*8	Rate(n_site,nT)	! Ratenkonstanten
Real*8	Rechenzeit	! Rechenzeitbestimmung
Real*8	S(nmax,n_site,nT)	! sorbierte Konzentration
Real*8	S_alt(nmax,n_site,nT)	! sorbierte Konzentration (alt)
Real*8	S_nf(n_site,nT)	! Normierungsfaktor fuer S
Real*8	Saeulenlaenge	! Saeulenlaenge
Real*8	Startzeit	! Rechenzeitbestimmung
Real*8	Stoech(nT,nK)	! Stoechiometrische Faktoren
Real*8	t	! Ablaufende Zeit
Real*8	t_0	! Zpkt. f. Berechnung d. analy. L.
Real*8	t_end	! Abgelaufene Zeit
Real*8	t_max	! Endzeitpunkt
Real*8	TOTAL_input(MAXT)	! Dummy fuer PHREEQE Masterspezies
Real*8	UR(nmax,nK)	! Umsatzraten
Real*8	Va(3)	! Abstandsgeschwindigkeit
Character*10	MS_Name(nT)	! Masterspeziesnamen
Character*12	DAT_File	! Dateiname
Character*12	LPR_File	! Dateiname
Character*12	PAR_File	! Dateiname
Character*12	PHR_File	! Dateiname
Character*12	PRN_File	! Dateiname
Character*12	PRX_File	! Dateiname
Character*12	PRX_File_neu	! Dateiname
Character*12	UMS_File	! Dateiname
Character*30	DAT_Pfad	! Pfad fuer DAT-File
Character*30	LPR_Pfad	! Pfad fuer LPR-File
Character*30	PAR_Pfad	! Pfad fuer PAR-File
Character*30	PHR_Pfad	! Pfad fuer PHR-File
Character*30	PRN_Pfad	! Pfad fuer PRN-File
Character*30	PRX_Pfad	! Pfad fuer PRX-File
Character*30	UMS_Pfad	! Pfad fuer UMS-File
Character*37	Titel(2)	! Titel des Datensatzes
Logical	Menue	! Menue gewuenscht ?
Logical	Neuer_Versuch	! Neuer Berechnungsversuch
Logical	PC	! PHREEQE Berechnungen ?
Logical	RC	! ReDox Berechnungen ?

Nach der Deklaration aller im weiteren benutzten Variablen ruft `Simulation` zunächst das Unterprogramm `Load_Workfile` auf und liest den vom Hauptprogramm geschriebenen Workfile ein. Diese Datei trägt den Namen `COTAM.WRK`.

```

      call Load_Workfile(Status,Plot,Menue,Waits, ! Kontroll-Flags
*           Mess, ! Messwerte
*           Titel,Wert,MS_Name,SW, ! Daten
*           DAT_Pfad,DAT_File, ! DAT
*           PAR_Pfad,PAR_File, ! PAR
*           UMS_Pfad,UMS_File, ! UMS
*           PHR_Pfad,PHR_File, ! PHR
*           PRN_Pfad,PRN_File, ! PRN
*           PRX_Pfad,PRX_File, ! PRX
*           PRX_File_neu, ! PRX
*           LPR_Pfad,LPR_File) ! LPR

      if (Status.EQ.-1) RETURN ! keine Daten gefunden

```

Die vom Anwender gewählte Darstellungsform der Ergebnisse wird im Unterprogramm `Darstellung` eingestellt. Dabei gilt:

```

Plot = -1 : Testbildschirm für Programmierer
Plot = 1  : Durchgangskurve graphisch
Plot = 2  : Durchgangskurve, Säulenverteilung graphisch
Plot = 3  : Durchgangskurve, Säulenverteilung, Übersicht
Plot = 4  : Konzentrationsverteilung, animiert
Plot = 5  : Verteilungen, animiert
Plot = 6  : Sedimentverteilungen, animiert
Plot = 7  : Textdarstellung
Plot = 8  : CoTAM im Batch-Modus

```

```

      call Darstellung(Plot)

      Aufruf = 4
      if (Menue) Aufruf = 3

```

Die Startzeit, d.h. der Beginn der Modellierung, wird ermittelt. Um auch lange Modellierungen zeitlich erfassen zu können, wird die Anzahl der Hundertstelsekunden, die seit dem 1.1.1980 (compilerabhängig) vergangen sind, ermittelt.

```

      call Sekunden_lang(Startzeit)

```

Die eingegebenen allgemeinen Parameter werden vom Unterprogramm `Load_Workfile` in die Arrays `Wert(Anzahl)` geschrieben und an das Unterprogramm `Simulation` übergeben. Aus den einzelne Einträgen der Arrays werden jetzt im weiteren benutzte selbsterklärende Variablen generiert. Da der Benutzer die Parameter nur in einfacher Genauigkeit eingibt, werden diese bei der Variablenzuweisung durch die Funktion `DBLE` in eine doppelte Genauigkeit überführt.

```

Saeulenlaenge = DBLE(Wert(3)) ! Laenge der Saeule
t_max         = DBLE(Wert(7)) ! Zu simulierende Zeit
dt_Ausgabe    = DBLE(Wert(8)) ! Laenge eines Zeitschrittes
C_0_laden     = IFIX(Wert(9)) ! Alte Konzentrationen laden
dt            = DBLE(Wert(10)) ! numerische Zeitschrittlaenge
t_0           = DBLE(Wert(12)) ! Zpkt f. Berechnung d. analy. L.
iter_max      = IFIX(Wert(13)) ! maximale # der Iterationen
eps           = DBLE(Wert(14)) ! Epsilon (Abbruchschranke)

```

Es schließt sich die Initialisierung später benötigter Variablen und Arrays an.

```

Gesamt_iter   = 0                ! # der Gesamtiterationen

do l=1,nT     ! Normierungsfaktoren
  S_nf(1,1) = 0.D0
  S_nf(2,1) = 0.D0
end do

do i=1,nmax   ! Dummyvektor (f-2*S)
  f_2S(i,1) = 0.D0
  f_2S(i,2) = 0.D0
end do

do l=1,nT     ! kinetische Faktoren
  alpha_d(1,1) = 0.D0
  alpha_d(2,1) = 0.D0
  do i=1,nmax
    alpha(i,1,1) = 1.D0
    alpha(i,2,1) = 1.D0
  end do
end do

do l=1,nT     ! PHREEQE-Nummern
  PN(1) = 0
end do

```

CoTAM kann den Transport von maximal 20 im Wasser gelösten Stoffen unabhängig voneinander modellieren. Die Anzahl der vom Benutzer eingegebenen Stoffe (abgelegt in `Anzahl_MS_g`) sowie deren Status (ausgeschaltet, Sorption, Desorption (MS)) wird in der Routine `Aktive_Masterspezies` ermittelt.

```

call Aktive_Masterspezies(SW,MS,Anzahl_MS,Anzahl_MS_g)

```

Die Koeffizientenmatrix **G** muß nur einmal am Anfang der Modellierung aufgebaut werden. Ist der übergebene Dateiname ungleich 'NONAME.PAR', so wird die Matrix auf der Grundlage der aus dem *.PAR-File eingelesenen variablen Parameter erstellt. Ist dies nicht der Fall, so wird die Matrix aus den Einträgen des Arrays **Wert** berechnet. Das Unterprogramm **Matrix_G** gibt die Matrix **G** im Array **MG** sowie die letzten drei Einträge für die Dichte, die Porosität, die Dispersivität und die Abstandsgeschwindigkeit zurück. Das Array **dx(nmax)** enthält alle gewählten Diskretisierungslängen.

```

    call Matrix_G(PAR_Pfad,PAR_File,      ! Pfad und Dateiname
*           Wert,n,MS,Anzahl_MS,      ! Datenvektor1
*           MG,Dichte,Porositaet,     ! Rueckgabewerte
*           Disp,Va,dx)                ! Rueckgabewerte

```

Die vom Benutzer gewählte Randbedingung wird aus dem letzten Eintrag des Arrays **Va** ermittelt. Für $Va(3) > 0$ wird die Transmissionsrandbedingung gewählt, ein undurchlässiger Rand wird für $Va(3) = 0$ modelliert.

```

    if(Va(3).GT.0.D0) then
        Rand = 1
    else
        Rand = 2
    end if

```

Die stoffspezifischen Parameter werden vom Unterprogramm **Load_Workfile** in das Array **SW(11,nT)** geschrieben. Aus den Einträgen dieses Array werden wie bei den allgemeinen Parametern selbsterklärende Variablen in doppelter Genauigkeit generiert.

```

do l=1,Anzahl_MS
    Iso(l)      = IFIX(SW(2,l))
    C_0(l)      = DBLE(SW(3,l))
    Rate(1,l)   = DBLE(SW(4,l))
    P(1,l)      = DBLE(SW(5,l))
    P(2,l)      = DBLE(SW(6,l))
    Rate(2,l)   = DBLE(SW(7,l))
    P(3,l)      = DBLE(SW(8,l))
    P(4,l)      = DBLE(SW(9,l))
    C_nf(l)     = DBLE(SW(10,l))
    PN(l)       = IFIX(SW(11,l))
end do

```

Auf der Basis der vorher bestimmten Variablen werden leichte Modifikationen an den eingegebenen Parametern vorgenommen. Die erste Abfrage setzt dabei den Normierungsfaktor **C_nf(nT)** auf einen Wert größer Null. Die zweite Abfrage hat nur eine

Schalterfunktion. Gerechnet wird später tatsächlich immer mit dem Absolutbetrag der $\text{Rate}(i,1)$ ($i = 1,2$). Die Henry-Isotherme ist eine Gleichgewichtsisotherme. Simuliert wird dies im Algorithmus durch eine „unendlich“ hohe Ratenkonstante. Bei der Berechnung der 1. Ableitung der Freundlich-Isotherme kommt es zu einem Fehler, wenn $P(2,1)$ genau 1 gewählt wurde. Um einen Abbruch des Programms zu verhindern, wird der eingegebene Wert in diesem Fall um einen minimalen Betrag erhöht (in der Hoffnung, daß kleine Änderungen kleine Wirkung verursachen).

```

do l=1,Anzahl_MS
  if (C_nf(1).LE.0.D0) C_nf(1) = 1.D0

  if (SW(1,1).GT.1.) then
    Rate(1,1) = -Rate(1,1)
    Rate(2,1) = -Rate(2,1)
  end if

  if(Iso(1).EQ.1) then
    Rate(1,1) = 1.0D30 ! fuer Henry-Isotherme keine Kinetik
  end if

  if(Iso(1).EQ.2) then ! fuer Freundlich-Isotherme
    if((P(2,1).LE.1.D0) .AND. (P(2,1).GE.1.D0)) then
      P(2,1) = 1.D0+1.D-10
    end if
  end if
end do

```

Ist der Name des *.PHR-Files nicht 'NONAME.PHR', so wird die *PHREEQE*-Datenbank (PHREEQE.DAT) und der *PHREEQE*-Modelldatensatz geladen. Mit der Variablen PHREEQE-Aufruf wird später die Anzahl der erfolgreichen *PHREEQE*-Aufrufe gezählt. Die Kommunikations-Schnittstelle zum Modell *PHREEQE* ist das Array TOTAL(2,MAXT). Vor jedem Aufruf wird später der eingelesene Zustand aus dem Array TOTAL_input(MAXT) wieder hergestellt. Es wird daher hier mit den eingegebenen Werten belegt.

```

PHREEQE_Aufruf = 0
if (PHR_File.NE.'NONAME.PHR') then
  PC = .true.
  CALL READ_DATABASE
  CALL READ_DATA(PHR_Pfad,PHR_File)
  do l=1,MAXT
    TOTAL_input(l) = TOTAL(1,1)
  end do
else
  PC = .false.
end if

```

PHREEQE- und *REDOX*-Aufrufe erfolgen später nur, wenn die zugehörigen Datensätze gesetzt wurden. Ob ein Aufruf erfolgen soll, wird für *PHREEQE* mit der Variablen PC und für *REDOX* in der Variablen RC festgelegt.

```

if (UMS_File.NE.'NONAME.UMS') then
  RC = .true.
  call UMS_Daten_laden(n,Anzahl_MS,Stoech,UR,CNV,
*                   UMS_Pfad,UMS_File)
else
  RC = .false.
end if

```

Das Modell *CoTAM* kann neben den einfachen Henry- und Freundlich-Isothermen auch mit der Langmuir- bzw. der two-site-Langmuir-Isotherme arbeiten. Welche Isotherme gewählt wurde, kann aus der Variablen *Iso(nT)* für jede eingeschaltete Isotherme ($MS(1) > 0$) ermittelt werden. Die Anzahl der „Sites“ wird über die gesetzten Ratenkonstanten (*Rate(i,nT)*) bzw. die Isothermenparameter (*P(i,nT)*) bestimmt.

```

do l=1,Anzahl_MS
  Site(l) = 0
  if (MS(1).GT.0) then
    if ((Rate(1,1).LT.0.D0) .OR. (Rate(1,1).GT.0.D0)) then
*      Henry-Isotherme
      if (Iso(1).EQ.1) Site(l) = 1

*      Freundlich-Isotherme
      if ((Iso(1).EQ.2) .AND. (P(1,1).GT.0.D0)) Site(l) = 1

*      Langmuir-Isotherme
      if (Iso(1).EQ.3) then
        if ((Rate(1,1).LT.0.D0) .OR. (Rate(1,1).GT.0.D0)) then
          if ((P(1,1).GT.0.D0) .AND. (P(2,1).GT.0.D0)) Site(l) = 1
          end if
          if ((Rate(2,1).LT.0.D0) .OR. (Rate(2,1).GT.0.D0)) then
            if ((P(3,1).GT.0.D0) .AND. (P(4,1).GT.0.D0)) Site(l) = 2
            end if
          end if
        end if
      end if
    end if
  end if
end do

```

Im Ergebnisdatensatz (**.PRN*) wird neben der abgelaufenen Modellzeit auch das ausgetauschte Porenvolumen abgespeichert. Das für dessen Berechnung notwendige ausgetauschte Porenvolumen pro Zeitschritt wird vor Beginn der eigentlichen Modellierung ermittelt.

```
dPV = Va(1)*dt/Saeulenlaenge ! ausgetauschte PV/dt
```

Die numerischen Zeitschritte sind mitunter sehr kurz zu wählen. Um den Ergebnisdatensatz nicht unnötig aufzufüllen, wird die Anzahl der Zeitschritte zwischen zwei Ausgaben der Durchgangskurven ermittelt.

```
Ausgabe = NINT(dt_Ausgabe/dt) ! # der Zeitschritte
```

Für die graphische Darstellung der Meßwerte müssen diese auf 1 normiert werden.

```
Messwerte(1,1) = Mess(1,1) ! # der Messwerte C(t,X)
Messwerte(1,3) = Mess(1,3) ! # der Messwerte C(x,t)

if (Mess(1,2).LE.0.0) Mess(1,2) = 1.0
if (Mess(1,4).LE.0.0) Mess(1,4) = 1.0

do i=2, IFIX(Messwerte(1,1))
  Messwerte(i,1) = Mess(i,1)
  Messwerte(i,2) = Mess(i,2)/Mess(1,2)
end do
do i=2, IFIX(Messwerte(1,3))
  Messwerte(i,3) = Mess(i,3)
  Messwerte(i,4) = Mess(i,4)/Mess(1,4)
end do
```

Ist der Schalter `C_0_laden` gesetzt, so wird an dieser Stelle der Hintergrundkonzentrations-Datensatz geladen. Der Benutzer kann dabei entscheiden, ob dieser Datensatz im PRX- oder im LPR-Format eingelesen wird. Im LPR-Format fehlen die Verteilungen der sorbierten Stoffmengen der einzelnen Isothermen. Zurückgegeben werden die Arrays `C(nmax,nT)` und `S(nmanx,2,nT)`. Die ebenfalls zurückgegebene Variable `t` enthält den Modellzeitpunkt des Hintergrundkonzentrations-Datensatzes. Die anschließende Modellierung wird zu diesem Zeitpunkt begonnen.

```
Call C_0_setzen(Plot,C_0_laden,
*           n,Anzahl_MS,dt,t,
*           C,S,
*           PRX_Pfad,PRX_File,
*           LPR_Pfad,LPR_File)
```

Die Isothermen müssen zur Umrechnung der sorbierten Stoffmenge auf die Konzentration in Lösung immer wieder mit der Feuchtraumdichte multipliziert und durch die durchflußwirksame Porosität dividiert werden. Diese Rechenoperation kann eingespart werden, wenn die Isothermen-Parameter P_1 und P_3 korrigiert werden. Diese

Korrektur muß nur für die Stoffe durchgeführt werden, für die ein Transport erfolgt ($MS(1) > 0$).

```

do l=1,Anzahl_MS
  if (MS(1).GT.0) then
    do k=1,Site(1)
      P(2*k-1,1) = Dichte(1)/Porositaet(1)*P(2*k-1,1)
    end do
  end if
end do

```

Die Variable α (alpha_d) muß ebenfalls nur einmal berechnet werden.

```

do l=1,Anzahl_MS
  if (MS(1).GT.0) then
    do k=1,Site(1)
      r = DABS(Rate(k,1)*dt)
      alpha_d(k,1) = r/(2.0D0+r)
      if (alpha_d(k,1).GT.0.99D0) alpha_d(k,1) = 1.0D0
    end do
  end if
end do

```

Der Ausgabedatensatz (*.PRN) wird geöffnet.

```

call AusgabeFile(Plot,Titel,
*               DAT_Pfad,Dat_File,
*               PRN_Pfad,PRN_File)

```

Wenn kein Hintergrundkonzentrations-Datensatz geladen wird, wird eine analytische Lösung zum Zeitpunkt t_{analy} (t_0) berechnet. Auf der Basis der berechneten Konzentrationen in Lösung werden anschließend die sorbierten Stoffmengen im Gleichgewicht ermittelt.

```

if (C_0_laden.LT.1) then ! wenn PRX-File nicht geladen wird
  do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(1).GT.0) then
      call Analyt (n,Site,1,Iso,t_0,dx(1),C_0,Disp(1,1),Va(1),P,C)
      call Sorption(n,site,1,dx,alpha,P,Iso,C,f_2S,S)
    end if
  end do
end if

```

Im Unterprogramm `Check_Desorption` wird in jedem Zeitschritt die Konzentrationsverteilung des letzten Zeitschrittes benötigt. Darüberhinaus korrigiert diese Routine evtl. das berechnete α . Die Variable `alpha` wird daher später jeweils wieder auf den Wert `alpha_d` gesetzt.

```

do l=1,Anzahl_MS
  if (MS(1).GT.0) then
    S_nf(1,1) = S(1,1,1)
    S_nf(2,1) = S(1,2,1)
    do i=1,n+2
      alpha(i,1,1) = alpha_d(1,1)
      alpha(i,2,1) = alpha_d(2,1)
      \Calt(i,1) = C(i,1)
      S_alt(i,1,1) = S(i,1,1)
      S_alt(i,2,1) = S(i,2,1)
    end do
  end if
end do

```

Vor Beginn der Modellierung wird der Zustand zum Zeitpunkt 0 in den Ausgabedatensatz geschrieben.

```

Call Ergebnisausgabe(1,Plot,Waits,Messwerte,SW,0,0,Startzeit,
*                   0.,dPV,dt,t_max,t,dx,n,MS_Name,Site,
*                   Anzahl_MS,MS,PN,C_0,C_nf,C,S_nf,S)

```

Die konstanten Einträge der Funktionalmatrix **DG** müssen nur einmal berechnet werden.

```

do l=1,Anzahl_MS
  if (MS(1).GT.0) Call DG_const(Rand,n,1,MG,DG)
end do

```

Nachdem nun alle Vorbereitungen (Matrix gebildet, analytische Lösung berechnet) getroffen sind, wird der Schrittzähler und **t_end** gesetzt. Die Rechenzeit für die Durchführung eines Zeitschrittes wird später mit Hilfe der Variablen **DRZS** berechnet.

```

Schritt_Zaehler = Ausgabe
t_end           = t

call Sekunden_kurz(DRZS)

```

Der Transportalgorithmus läßt sich nun in wenigen Zeilen zusammenfassen. Der Algorithmus wird solange wiederholt, bis **t** größer als **t_max** ist. Zu Beginn eines jeden Zeitschrittes wird die bekannte Größe W_i ($i = 1, \dots, n + 2$) berechnet. Das NEWTON-RAPHSON-Verfahren muß nur eingesetzt werden, wenn eine Sorption des Stoffes erfolgt (**Site** > 0). Ist dies nicht der Fall, so genügt das einmalige Berechnen von **G** und den veränderlichen Einträgen der Funktionalmatrix **DG**. Das Unterprogramm TRIDIAG löst das entstehende tridiagonale Gleichungssystem. Wenn **Site**

größer Null ist, müssen diese drei Berechnungen solange durchgeführt werden, bis die Variable *Abweichung* kleiner als *eps* ist. Zur Sicherheit wird auch auf Überschreitung einer maximalen Anzahl von Iterationen (*iter_max*) getestet. Der eigentliche Transportalgorithmus wird mit dem Aufruf der Routine *Sorption* beendet.

```

do while (t.LE.t_max)
  do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(l).GT.0) then
      n_r_iter = 0
      Call W_calc(n,site,l,alpha,dx,Va,Disp,C_0,MG,P,Iso,S,C,f_2S,W)
      if (Site(l).EQ.0) then
        Call G_calc(Rand,n,site,l,alpha,dx,MG,P,Iso,f_2S,C,W,G)
        Call DG_var(n,site,l,alpha,MG,P,Iso,f_2S,C,DG)
        Call TRIDIAG(Rand,n,l,Abweichung,DG,G,C)
      else
        Abweichung = 2.D0*eps
        do while ((n_r_iter.LE.iter_max) .AND. (Abweichung.GE.eps))
          n_r_iter = n_r_iter + 1
          Call G_calc(Rand,n,site,l,alpha,dx,MG,P,Iso,f_2S,C,W,G)
          Call DG_var(n,site,l,alpha,MG,P,Iso,f_2S,C,DG)
          Call TRIDIAG(Rand,n,l,Abweichung,DG,G,C)
        end do
        Gesamt_iter = Gesamt_iter + n_r_iter
      end if
      Call Sorption(n,site,l,dx,alpha,P,Iso,C,f_2S,S)
    end if
  end do

```

Die jetzt noch innerhalb eines Zeitschrittes erfolgenden Berechnungen sind Zusätze, die mit der eigentlichen Transportmodellierung nach dem Ansatz von FLÜHLER und JURY (1983) nichts zu tun haben. Zunächst erfolgt für eingeschaltete Stoffe, die desorbiert werden sollen, ein Vergleich der berechneten Konzentration in Lösung bzw. der sorbierten Stoffmenge aus dem letzten Zeitschritt. Schlägt das Unterprogramm *Check_Desorption* eine Wiederholung des Zeitschrittes mit geänderten Werten für *alpha* vor, so werden die aktuellen Konzentrationen und Stoffmengen mit den alten Werten überschrieben. Im anderen Fall erhalten die Arrays *C_alt(nmax,nT)* und *S_alt(nmax,2,nT)* die aktuellen Werte zugewiesen. Außerdem werden die evtl. im letzten Zeitschritt korrigierten Variablen *alpha* durch den ursprünglichen Wert *alpha_d* ersetzt.

```

  Neuer_Versuch = .false.
  do l=1,Anzahl_MS
    if ((MS(l).GT.0) .AND. (Rate(1,l).LT.0.D0)) then
      Call Check_Desorption(l,n,Site,alpha,C_nf,S_alt,C,S,
*                               Neuer_Versuch)
    end if

```

```

end do

do l=1,Anzahl_MS
  if ((MS(1).GT.0) .AND. (Rate(1,1).LT.0.D0)) then
    if (Neuer_Versuch) then
      do i=1,n+2
        C(i,1) = \Calt(i,1)
        S(i,1,1) = S_alt(i,1,1)
        S(i,2,1) = S_alt(i,2,1)
      end do
    else
      do i=1,n+2
        \Calt(i,1) = C(i,1)
        do k=1,Site(1)
          alpha(i,k,1) = alpha_d(k,1)
          S_alt(i,k,1) = S(i,k,1)
        end do
      end do
    end if
  end if
end do

```

Wurde ein Dateiname für eine Umsatzraten-Datei angegeben, so erfolgt an dieser Stelle in jedem Zeitschritt der Aufruf des Modells *REDOX*.

```

if (RC) then
  call Redox(n,MS,Anzahl_MS,0.D0,dt,dx,Stoech,UR,CNV,C,
*          UMS_Pfad,UMS_File)
end if

```

Analog zum Aufruf des Modells *REDOX* erfolgt der Aufruf des thermodynamischen Gleichgewichtsmodells *PHREEQE* für jedes REV. Vor jedem Aufruf von *PHREEQE* werden zunächst alle im *PHREEQE*-Datensatz eingegebenen Konzentrationen rekonstruiert. Die im Transportteil berechneten Konzentrationen überschreiben gemäß der ihnen zugeteilten *PHREEQE*-Elementnummer (PN(nT)) die eingegebenen Konzentrationen (TOTAL(1,PN(1))).

```

if (PC) then
  do i=1,n+2
    do l=1,MAXT
      TOTAL(1,1) = TOTAL_input(1)
    end do
    do l=1,Anzahl_MS
      if ((PN(1).GT.0) .AND. (PN(1).LE.MAXT)) then
        TOTAL(1,PN(1)) = C(i,1)
      end if
    end do
  end do

  PHREEQE_Aufruf = PHREEQE_Aufruf + 1
  CALL PHREEQE

```

Nach der Berechnung der Konzentrationen durch *PHREEQE* werden diese an das Array $C(nmax, nT)$ zurückgegeben.

```

do l=1,Anzahl_MS
  if ((PN(1).GT.0) .AND. (PN(1).LE.MAXT)) then
    C(i,1) = TOT(PN(1))
  end if
end do
end do
end if

```

Es ist sinnvoll, die Modellierung unterbrechen zu können. *CoTAM* unterbricht selbständig die laufende Modellierung, wenn die relative Konzentration kleiner als 0.001 ist (bei Desorption) oder wenn die relative Konzentration größer als 0.999 ist (Sorption). Darüberhinaus kann der Benutzer die Modellierung jederzeit durch Drücken der ESC-Taste abbrechen.

```

Abbruch = 1
l       = 1
do while ((l.LE.Anzahl_MS) .AND. (Abbruch.EQ.1))
  if (MS(1).GT.0) then
    if (C_0(1).LE.0.D0) then
      if (C(n+1,1).GT.0.001) Abbruch = 0
    else
      if (C(n+1,1)/C_nf(1).LT.0.999) Abbruch = 0
    end if
  end if
  l = l + 1
end do

IF (Abbruch.EQ.0) then
  call Tastaturabfrage(Ab_Zeichen)
  IF (Ab_Zeichen.EQ.27) Abbruch = 1
end if

```

Wurde die Berechnung nicht abgebrochen, erfolgt die Ausgabe des momentanen Zustands am Ende der Säule, wenn die Variable *Schritt_Zaehler* gleich 1 ist. Vorher wird die durchschnittliche Rechenzeit pro Zeitschritt ermittelt. Nach erfolgter Ausgabe wird der Schrittzähler wieder auf seinen Anfangswert gesetzt

```

if (Abbruch.LT.1) then
  if ((Schritt_Zaehler.EQ.1) .AND. (.NOT.Neuer_Versuch)) then
    call Sekunden_kurz(DRZE)
    D_Rechenzeit = (DRZE - DRZS)/Float(Ausgabe)
    call Sekunden_kurz(DRZS)
    Call Ergebnisausgabe(2,Plot,Waits,Messwerte,SW,
*                               Gesamt_iter,PHREEQE_Aufruf,
*                               Startzeit,D_Rechenzeit,

```

```

*                               dPV,dt,t_max,t,dx,n,
*                               MS_Name,Site,Anzahl_MS,MS,PN,
*                               C_0,C_nf,C,S_nf,S)
    Schritt_Zaehler = Ausgabe + 1
end if

```

Der Zeitschritt endet schließlich mit dem Neuberechnen der Zeiten und dem Rücksprung zum Anfang der Zeitschleife. Wurde der Abbruch der Modellierung veranlaßt, so wird der aktuelle Zeitpunkt t auf einen unmöglichen Wert gesetzt. Die Zeitschleife bricht dann ab.

```

    if (.NOT. Neuer_Versuch) then
        Schritt_Zaehler = Schritt_Zaehler - 1
        t                 = t + dt
        t_end             = t
    end if
else
    t = 2.*t_max    ! Vorzeitiger Abbruch
end if
end do    ! Ende der Zeitschleife

```

Nach dem Ende der Modellierung durch Abbruch oder Ablauf der Zeit wird die letzte Verteilung der Konzentrationen in Lösung bzw. die Verteilung der sorbierten Stoffmengen in einen *.PRX-File abgespeichert.

```

    Call Speicher_PRX(Plot,n,Anzahl_MS,t_end,dx,MS_Name,C,S,
*                   PRX_Pfad,PRX_File_neu)

```

Wurde während der Modellierung das Modell *REDOX* eingesetzt, so wird jetzt die Verteilung der aktuellen Umsatzraten in einem *.AUR-File abgespeichert.

```

    if (RC) then
        call Redox(n,MS,Anzahl_MS,t,dt,dx,Stoech,UR,CNV,C,
*              UMS_Pfad,UMS_File)
    end if

```

Das letzte Berechnungsergebnis wird ausgegeben und der Ausgabedatensatz geschlossen.

```

    call Sekunden_lang(Endzeit)
    Rechenzeit = Endzeit - Startzeit
    if (Rechenzeit.GT.120.D0) call Piep

    Call Ergebnisausgabe(Aufruf,Plot,Waits,Messwerte,SW,
*                   Gesamt_iter,PHREEQE_Aufruf,

```

```

*           Startzeit,0.,
*           dPV,dt,t_max,t_end,dx,n,
*           MS_Name,Site,Anzahl_MS,MS,PN,
*           C_0,C_nf,C,S_nf,S)
close(11)

```

Wurde die graphische Darstellung der Verteilung von Konzentration in Lösung und der Verteilung der sorbierten Stoffmengen gewählt (Plot = 2, 3), so werden diese Verteilungen jetzt geplottet. Vorher werden die Normierungsfaktoren für die Isothermen ermittelt (nur bei Sorption).

```

do l=1,Anzahl_MS
  if ((MS(l).GT.0).AND.(SW(1,l).LE.1.)) then
    if (S(1,1,1).GT.0.D0) S_nf(1,1) = S(1,1,1)
    if (S(1,2,1).GT.0.D0) S_nf(2,1) = S(1,2,1)
  end if
end do

if (Plot.EQ.2) then
  call Plotter(1,2,Waits,Anzahl_MS,MS,PN,Messwerte,t,
*           t_max,dx,MS_Name,n,Site,C_nf,C_0,C,S_nf,S)
  call Plotter(Aufruf,2,Waits,Anzahl_MS,MS,PN,Messwerte,t_end,
*           t_max,dx,MS_Name,n,Site,C_nf,C_0,C,S_nf,S)

  call calc_max_Site(Anzahl_MS,MS,Site,max_Site)
  do k=1,max_Site
    call Plotter(1,k+2,Waits,Anzahl_MS,MS,PN,Messwerte,t,
*           t_max,dx,MS_Name,n,Site,C_nf,C_0,C,S_nf,S)
    call Plotter(Aufruf,k+2,Waits,Anzahl_MS,MS,PN,Messwerte,t_end,
*           t_max,dx,MS_Name,n,Site,C_nf,C_0,C,S_nf,S)
  end do
end if

if (Plot.EQ.3) then
  call Plotter(1,8,Waits,Anzahl_MS,MS,PN,Messwerte,t,t_max,dx,
*           MS_Name,n,Site,C_nf,C_0,C,S_nf,S)
  call Plotter(Aufruf,8,Waits,Anzahl_MS,MS,PN,Messwerte,t_end,
*           t_max,dx,MS_Name,n,Site,C_nf,C_0,C,S_nf,S)
end if

```

Die Modellierung ist nun beendet und der Rücksprung ins Hauptprogramm kann erfolgen.

```

if (Plot.EQ.7) then      ! Textmodus
  if (Aufruf.EQ.4) then
    call Pause(waits)
  else
    call Maske_o('Warte')
    call Taste
  end if
end if

```

```

end if
if (Plot.EQ.9) then      ! Batchmodus
  if (Aufruf.EQ.4) then
    call Pause(waits)
  else
    call loesch_zeile(0,8,53)
    call warten(0,9)
    call cls
  end if
end if

call Cursor_on

END ! Ende der Subroutine Simulation

```

Nach der Dokumentation des Unterprogramms `Simulation` sollen in den folgenden Abschnitten alle von `Simulation` aufgerufenen Unterprogramme vorgestellt werden. Von einer Dokumentation werden jedoch all die Unterprogramme ausgenommen, die reinen Ein- und Ausgabe-Aufgaben dienen.

B.2 Unterprogramm Analyt

Das Unterprogramm `Analyt` berechnet am Anfang einer Simulation eine Konzentrationsverteilung im Modellgebiet auf der Grundlage der in Abschnitt 3.1 vorgestellten analytischen Lösung der Transportgleichung (2.31).

Dem Unterprogramm werden alle für eine Berechnung benötigten Parameter beim Aufruf übergeben. Verändert wird in `Analyt` die Konzentrationsmatrix $C(n_{\max}, nT)$. Die maximale Anzahl der transportierbaren Stoffe sowie die maximale Anzahl der REV werden aus zwei Include-Files eingelesen.

```

SUBROUTINE ANALYT(n,S,l,Iso,t,dz,C_0,D,Va,P,C)

include 'nT.inc'
include 'nmax.inc'

```

Es schließt sich die Vereinbarung der Variablen an.

```

Integer*2      d_site
Parameter      (d_site = 4)      ! Two-Site-Isothermen-Parameter

Integer*2      al                ! Schalter
Integer*2      i, k, l          ! Laufvariablen
Integer*2      Iso(nT)          ! Isotherme der einzelnen Tracer
Integer*2      n                ! # der REV

```

```

Integer*2      S(nT)          ! Site der einzelnen Tracer

Real*8        arg1, arg2, arg3 ! Dummies
Real*8        C(nmax,nT)      ! Konzentration
Real*8        C_0(nT)         ! Input-Konzentration
Real*8        D                ! Dispersionskoeffizient(1)
Real*8        dz               ! REVGroesse(1)
Real*8        erfcf            ! komplementaere Error-Funktion
Real*8        erfcp            ! komplementaere Error-Funktion
Real*8        Nenner, Dummy   ! Dummies
Real*8        P(d_site,nT)    ! Isothermenparameter
Real*8        P1, P2          ! Dummies
Real*8        retard          ! Retardationsfaktor
Real*8        Sorp_dc_F        ! partielle Ableitung der F-Iso.
Real*8        Sorp_dc_L        ! partielle Ableitung der L-Iso.
Real*8        t               ! t_0
Real*8        Va              ! Abstandsgeschwindigkeit(1)

```

Vor der eigentlichen Berechnung der analytischen Lösung erfolgt die Bestimmung des Retardationsfaktors im Gleichgewichtsfall. Die Auswahl der eingesetzten Isotherme wird durch den Vektor Iso(nT) gesteuert.

```

retard = 1.0D0
do k=1,S(1)
  P1 = P(2*k-1,1)
  P2 = P(2*k,1)
  if (Iso(1).EQ.1) then
    retard = retard + P1                ! Henry-Isotherme
  else if (Iso(1).EQ.2) then
    retard = retard + Sorp_dc_F(P1,P2,C_in(1)) ! Freundlich- "
  else
    retard = retard + Sorp_dc_L(P1,P2,C_in(1)) ! Langmuir- "
  end if
end do

```

Für die nun folgende Berechnung der analytischen Lösung kann durch Setzen eines Schalters zwischen zwei unterschiedlichen Algorithmen gewählt werden. Dabei muß der Schalter im Quellcode verändert werden. Anschließend ist das Programm neu zu kompilieren.

```

a1 = 1
if (a1.EQ.1) then

```

Für $a1 = 1$ wird der Algorithmus nach KINZELBACH (1986) gewählt.

```

do i=1,n+2
  Nenner = 2.0D0*DSQRT(t*D*retard)
  if (Nenner.GT.0.0D0) then

```

```

    dummy = retard*(i-1)*dz
    arg1 = (dummy - Va*t)/Nenner
    arg2 = (i-1)*dz*Va/D
    if (arg2.GT.700.0) arg2 = 0.D0
    arg3 = (dummy + Va*t)/Nenner
    C(i,1) = 0.5D0*C_in(1)*(erfc(arg1)+DEXP(arg2)*erfc(arg3))
  end if
end do

END

```

Für $a_1 = 2$ erfolgt die Berechnung der analytischen Lösung nach FLÜHLER und JURY (1983).

```

else
  C(1,1) = C_0(1)
  do i=2,n+1
    Nenner = 2.0D0*DSQRT(t*D*retard)
    if (Nenner.GT.0.0D0) then
      dummy = retard*(i-1)*dz
      arg1 = (dummy - Va*t)/Nenner
      C(i,1) = 0.5D0*C_0(1)*(1.D0-erfcf(arg1))
    end if
  end do
  C(n+2,1) = C(n,1)
end if

END

```

Die in diesem Algorithmus eingesetzten Approximationen der komplementären Errorfunktion finden sich bei PRESS et al. (1992) bzw. bei FLÜHLER und JURY (1983).

Die Approximation nach PRESS et al. (1992)

```

Real*8 FUNCTION erfcf(x)

Real*8  x           ! Argument
Real*8  b(10), z, t ! Dummies

b(1) = 1.26551223D0
b(2) = 1.00002368D0
b(3) = 0.37409196D0
b(4) = 0.09678418D0
b(5) = -0.18628806D0
b(6) = 0.27886807D0
b(7) = -1.13520398D0
b(8) = 1.48851587D0
b(9) = -0.82215223D0
b(10) = 0.17087277D0
z = DABS(x)
t = 1.D0/(1.D0 + 0.5D0*z)

```

```

erfcf = t*DEXP(-z*z-b(1)+t*(b(2)+t*(b(3)+t*(b(4)+t*(b(5)+t*(b(6)+
*      t*(b(7)+t*(b(8)+t*(b(9)+t*b(10))))))))))

if (x.LT.0.0) then
  erfcf = 2.0D0 - erfcf
end if

END

```

Die Approximation nach FLÜHLER und JURY (1983)

```

Real*8 FUNCTION erfcf(x)

Real*8  x          ! Argument
Real*8  RA, EA, R, B ! Dummies

RA = DABS(x)
if (RA.GT.5.D0) then
  erfcf = 1.D0
else
  R    = RA/X
  EA   = DEXP(-RA*RA)
  B    = 1.D0/(1.D0 + 0.47047D0*RA)
  B    = 1.D0-EA*(B*(0.3480242D0-B*(0.0956798D0-B*0.7478556D0)))
  erfcf = R*B
end if

END

```

B.3 Unterprogramm Matrix_G

Der Aufbau der Koeffizientenmatrix **G** erfolgt im Unterprogramm `Matrix_G`. Da die Nebendiagonalen und ein Teil der Hauptdiagonale nur einmal aufgebaut werden müssen, wird dieses Unterprogramm ganz am Anfang der Simulation aufgerufen. Innerhalb des Unterprogramms kann die Matrix **G** entweder für homogene oder für inhomogene Gebiete aufgebaut werden. Bei der Wahl eines inhomogenen Modellgebiets müssen die benötigten Parameter aus einer *.PAR-Datei geladen werden.

Das Unterprogramm im einzelnen.

Der Unterprogrammkopf mit den Variablenvereinbarungen:

```

Subroutine Matrix_G(Pfad,Name,          ! Pfad und Dateiname
*                Wert,n,MS,Anzahl_MS, ! Datenvektor1
*                MG,Dichte,Porositaet, ! Rueckgabewerte
*                Disp,Va,dx)          ! Rueckgabewerte

include 'nmax.inc'

```

```

include 'nT.inc'

Integer*2      Anzahl
Parameter      (Anzahl = 14)      ! # der Eingabeparameter

Integer*2      Anzahl_MS          ! # der Masterspezies
Integer*2      i, 1               ! Laufvariablen
Integer*2      MS(nT)            ! Masterspezie aktiv
Integer*2      n                  ! # der REV
Integer*2      Rand               ! Randbedingung ?

Real           Tiefe              ! Dummy
Real           vW(25)            ! variable Parameter
Real           Wert(Anzahl)      ! Datenvektor 1

Real*8         Dichte(3)         ! Dichte des REV           = vW2
Real*8         Diff(3,nT)       ! Diffusionskoeffizient  = vW6
Real*8         Disp(3,nT)       ! Dispersionskoeffizient = vW5
Real*8         dt               ! Zeitschrittlaenge (numerische)
Real*8         dx(nmax)         ! REVgroesse             = vW1
Real*8         MG(nmax,3,nT)    ! Koeffizientenmatrix
Real*8         Porositaet(3)    ! Porositaet des REV     = vW3
Real*8         t, v1, v2, D1, D2 ! Dummys
Real*8         Va(3)           ! Abstandsgeschwindigkeit = vW4

Character      Dummy            ! Dummy
Character*12   Name             ! Dateiname
Character*30   Pfad             ! Dateipfad
Character*42   Filename         ! vollstaendiger Dateiname

```

Berechnung der Anzahl der REV und der Zeitschrittlänge.

```

n = NINT(Wert(3)/Wert(11)) ! # der REV
dt = DBLE(Wert(10))       ! numerische Zeitschrittlaenge

```

Initialisierung der Matrix MG.

```

do i=1,n+2
  do l=1,Anzahl_MS
    mg(i,1,l) = 0.0D0
    mg(i,2,l) = 0.0D0
    mg(i,3,l) = 0.0D0
  end do
end do

```

Aufbau der Matrix für inhomogene Modellgebiete.

```

if (Name.NE.'NONAME.PAR') then
  call Verbinde_Pfad_Filename(Pfad,Name,Filename)
  open(unit=5,file=Filename)
  read(5,'(A)') dummy
  read(5,'(A)') dummy
  read(5,'(A)') dummy

```

```

do i=1,2
  read(5,*,END=1) Tiefe, (vW(1), l=1,5+Anzahl_MS)
  dx(i)          = DBLE(vW(1))          ! REVGroesse
  Dichte(i)      = DBLE(vW(2))          ! Dichte
  Porositaet(i) = DBLE(vW(3))          ! Porositaet des Sandes
  Va(i)          = DBLE(vW(4))          ! Abstandsgeschwindigkeit
  do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(l).GT.0) then
      Diff(i,l) = DBLE(vW(l+5))          ! Diffusionskoeffizient
      Disp(i,l) = Va(i)*DBLE(vW(5))      ! Dispersion
      Disp(i,l) = Disp(i,l) + Diff(i,l) ! Dispersion
    end if
  end do
end do

* i = 1 *****

do l=1,Anzahl_MS
  if (MS(l).GT.0) then
    mg(1,1,1) = 0.D0
    mg(1,2,1) = - 2.D0*Disp(1,1)/dx(1) - Va(2)/2.D0
    mg(1,2,1) = mg(1,2,1) - 2.D0*Disp(2,1)/(dx(1) + dx(2))
    mg(1,3,1) = 2.D0*Disp(2,1)/(dx(1) + dx(2)) - Va(2)/2.D0
  end if
end do

* i=2..n+1 *****

i = 1
do while(i.LT.nmax)
  read(5,*,END=1) Tiefe, (vW(1), l=1,5+Anzahl_MS)
  i          = i + 1
  dx(i+1)   = DBLE(vW(1))          ! REVGroesse
  * Dichte(3) = DBLE(vW(2))          ! Dichte
  * Porositaet(3) = DBLE(vW(3))      ! Porositaet des Sandes
  Va(3)     = DBLE(vW(4))          ! Abstandsgeschwindigkeit
  if ((i.EQ.n+1) .AND. (Va(3).LE.0.D0)) then
    Rand = 2
    Va(3) = Va(2)
  end if
  do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(l).GT.0) then
      Diff(3,l) = DBLE(vW(l+5))          ! Diffusionskoeffizient
      Disp(3,l) = Va(3)*DBLE(vW(5))      ! Dispersion
      Disp(3,l) = Disp(3,l) + Diff(3,l) ! Dispersion
    end if
  end do

  t = dt/dx(i)
  v1 = Va(2)/4.D0
  v2 = Va(3)/4.D0
  do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(l).GT.0) then
      D1 = Disp(2,1)/(dx(i-1) + dx(i))
      D2 = Disp(3,1)/(dx(i) + dx(i+1))
    end if
  end do

```

```

        mg(i,1,1) = -t*(D1 + v1)
        mg(i,2,1) = 1.D0 + t*(D1 + D2 - v1 + v2)
        mg(i,3,1) = -t*(D2 - v2)
    end if
end do

Va(2) = Va(3)
do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(1).GT.0) then
        Disp(2,1) = Disp(3,1)
        Diff(2,1) = Diff(3,1)
    end if
end do
end do
1 Close(5)

n = i - 1
if (Rand.EQ.2) Va(3) = 0.D0

```

Alternativ Aufbau der Matrix für homogene Modellgebiete.

```

else
do i=1,3
    Dichte(i)      = DBLE(Wert(1))      ! Dichte
    Porositaet(i) = DBLE(Wert(2))      ! Porositaet des Sandes
    Va(i)          = DBLE(Wert(4))      ! Abstandsgeschwindigkeit
    do l=1,Anzahl_MS
        Disp(i,1) = DBLE(Wert(5))      ! Dispersivitaet
        Diff(i,1) = DBLE(Wert(6))      ! Diffusionskoeffizient
        Disp(i,1) = Disp(i,1)*Va(i)    ! Dispersionskoeffizient
        Disp(i,1) = Disp(i,1) + Diff(i,1) ! Dispersionskoeffizient
    end do
end do

* i = 1 *****

dx(1)      = DBLE(Wert(11))    ! REVGroesse
mg(1,1,1) = 0.D0              ! wird spaeter nicht angesprochen
mg(1,2,1) = - 2.D0*Disp(1,1)/dx(1)-Disp(2,1)/dx(1)-Va(2)/2.D0
mg(1,3,1) = Disp(2,1)/dx(1) - Va(2)/2.D0

* mg(1,2,1) = - Disp(2,1)/dx(1) - Va(2)      ! <== Fluehler & Jury
* mg(1,3,1) = Disp(2,1)/dx(1)              ! <== (1983)

do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(1).GT.0) then
        mg(1,1,1) = mg(1,1,1)
        mg(1,2,1) = mg(1,2,1)
        mg(1,3,1) = mg(1,3,1)
    end if
end do

* i = 2, ..., n+1 *****

dx(2)      = DBLE(Wert(11))

```

```

t          = dt/dx(2)
mg(2,1,1) = -t*(Disp(2,1)/(dx(1) + dx(2)) + Va(1)/4.DO)
mg(2,2,1) = 1.DO + t*(2.DO*Disp(2,1)/(dx(1) + dx(2)))
mg(2,3,1) = -t*(Disp(2,1)/(dx(1) + dx(2)) - Va(2)/4.DO)
do i=2,n+1
  dx(i) = DBLE(Wert(11))
  do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(l).GT.0) then
      mg(i,1,1) = mg(2,1,1)
      mg(i,2,1) = mg(2,2,1)
      mg(i,3,1) = mg(2,3,1)
    end if
  end do
end do

* i = n+2 *****

  dx(n+2) = DBLE(Wert(11))
end if

END

```

B.4 Unterprogramm G_calc

Mit Hilfe der Koeffizientenmatrix MG muß der Vektor G bei jedem Iterationsdurchlauf neu berechnet werden. Der Eintrag $n + 2$ wird dabei durch die gewählte Randbedingung beeinflusst.

```

Subroutine G_calc(Rand,n,site,l,alpha,dx,MG,P,Iso,f_2S,C,W,G)

include 'nT.inc'
include 'nmax.inc'

Integer*2  n_site, d_site
Parameter  (n_site = 2)          ! Two-Site-Isotherme
Parameter  (d_site = 4)          ! Two-Site-Isothermen-Parameter

Integer*2  i, k, l                ! Laufvariablen
Integer*2  Iso(nT)                ! Art der Isotherme der Tracer
Integer*2  n, site(nT)            ! # der REV, Site der Tracer
Integer*2  Rand                    ! Type der Randbedingung

Real*8     alpha(nmax,n_site,nT) ! Dummy
Real*8     C(nmax,nT)             ! Konzentration
Real*8     dx(nmax)               ! REVgroesse
Real*8     f_2S(nmax,n_site)      ! Dummy
Real*8     G(nmax)                ! Funktionen
Real*8     MG(nmax,3,nT)          ! Koeffizientenmatrix
Real*8     P(d_site,nT)           ! Isothermenparameter
Real*8     P1, P2                 ! Dummys
Real*8     Sorp_F                 ! Freundlich-Isothermenfunktion

```

```

Real*8      Sorp_L          ! Langmuir-Isothermenfunktion
Real*8      W(nmax)        ! Inhomogenitaeten

G(1) = C(1,1)*mg(1,2,1) + C(2,1)*mg(1,3,1) + W(1)

do i=2,n+1
  G(i) = C(i-1,1)*mg(i,1,1) + C(i,1)*mg(i,2,1)
  G(i) = G(i) + C(i+1,1)*mg(i,3,1) + W(i)
end do

if (Rand.EQ.1) then
  G(n+2) = C(n,1) - 2.D0*C(n+1,1) + C(n+2,1)    ! + W(n+2,1)
else
  G(n+2) = -C(n,1) + C(n+2,1)                  ! + W(n+2,1)
end if

do k=1,Site(1)
  P1 = P(2*k-1,1)
  P2 = P(2*k,1)
  if (Iso(1).EQ.3) then ! Langmuir-Isotherme
    do i=2,n+1
      G(i) = G(i) + alpha(i,k,1)*Sorp_L(P1,P2,C(i,1))
    end do
  else if (Iso(1).EQ.2) then ! Freundlich-Isotherme
    do i=2,n+1
      G(i) = G(i) + alpha(i,k,1)*Sorp_F(P1,P2,C(i,1))
    end do
  else ! Henry-Isotherme
    do i=2,n+1
      G(i) = G(i) + alpha(i,k,1)*P1*C(i,1)
    end do
  end if
end do

END

```

B.5 Unterprogramm DG_const

Die Nebendiagonalen der Funktionalmatrix **DG** müssen im Algorithmus nur am Anfang der Simulation aufgebaut werden. Die gewählte Randbedingung ist auch hier zu berücksichtigen.

```

Subroutine DG_const(Rand,n,l,MG,DG)

include 'nmax.inc'
include 'nT.inc'

Integer*2      n, i, l      ! # der REV, Laufvariable
Integer*2      Rand        ! Typ der Randbedingung

Real*8         MG(nmax,3,nT) ! Koeffizientenmatrix

```

```

Real*8          DG(nmax,3,nT)      ! partielle Ableitungen der
*
do i=1,n+1
  dg(i,1,1) = mg(i,1,1)
  dg(i,3,1) = mg(i,3,1)
end do

if (Rand.EQ.1) then
*
  dg(n+2,0,1) = 1.D0  ! im Gleichungsloeser enthalten
  dg(n+2,1,1) = -2.D0
  dg(n+2,2,1) = 1.D0
else
*
  dg(n+2,0,1) = -1.D0 ! im Gleichungsloeser enthalten
  dg(n+2,1,1) = 0.D0
  dg(n+2,2,1) = 1.D0
end if

END

```

B.6 Unterprogramm DG_var

Im Gegensatz zu den beiden Nebendiagonalen wird die Hauptdiagonale der Funktionalmatrix **DG** bei jedem Iterationsdurchlauf verändert.

```

Subroutine DG_var(n,site,l,alpha,MG,P,Iso,f_2S,C,DG)

include 'nT.inc'
include 'nmax.inc'

Integer*2  n_site, d_site
Parameter (n_site = 2)      ! Two-Site-Isotherme
Parameter (d_site = 4)      ! Two-Site-Isothermen-Parameter

Integer*2  i, k, l          ! Laufvariablen
Integer*2  Iso(nT)          ! Art der Isotherme der Tracer
Integer*2  n, site(nT)      ! # der REV, Site der Tracer

Real*8     alpha(nmax,n_site,nT) ! Dummy
Real*8     C(nmax,nT)           ! Konzentration
Real*8     DG(nmax,3,nT)        ! partielle Ableitungen der Fkt.
Real*8     f_2S(nmax,n_site)    ! Dummy
Real*8     MG(nmax,3,nT)        ! Koeffizientenmatrix
Real*8     P(d_site,nT)         ! Isothermenparameter
Real*8     P1, P2               ! Dummys
Real*8     Sorp_dc_F            ! partielle Ableitung der F-Iso.
Real*8     Sorp_dc_L            ! partielle Ableitung der L-Iso.

do i=1,n+1
  dg(i,2,1) = mg(i,2,1)
end do

do k=1,Site(1)

```

```

P1 = P(2*k-1,1)
P2 = P(2*k,1)
if (Iso(1).EQ.3) then ! Langmuir-Isotherme
  do i=2,n+1
    DG(i,2,1) = DG(i,2,1) + alpha(i,k,1)*Sorp_dc_L(P1,P2,C(i,1))
  end do
else if (Iso(1).EQ.2) then ! Freundlich-Isotherme
  do i=2,n+1
    DG(i,2,1) = DG(i,2,1) + alpha(i,k,1)*Sorp_dc_F(P1,P2,C(i,1))
  end do
else ! Henry-Isotherme
  do i=2,n+1
    DG(i,2,1) = DG(i,2,1) + alpha(i,k,1)*P1
  end do
end if
end do

END

```

B.7 Unterprogramm W_calc

Mit dem Unterprogramm W_calc wird in jedem Zeitschritt der Inhomogenitätenvektor \mathbf{W} ($W(nmax)$) des später zu lösenden Gleichungssystems aufgebaut.

```

Subroutine W_calc(n,site,l,alpha,dx,Va,D,C_0,MG,P,Iso,S,C,f_2S,W)

include 'nmax.inc'
include 'nT.inc'

Integer*2  n_site, d_site
Parameter (n_site = 2)           ! Two-Site-Isotherme
Parameter (d_site = 4)           ! Two-Site-Isothermen-Parameter

Integer*2  i, k, l                ! Laufvariablen
Integer*2  Iso(nT)                ! Art der Isotherme der Tracer
Integer*2  n, site(nT)            ! # der REV, Site der Tracer

Real*8     alpha(nmax,n_site,nT) ! Dummy
Real*8     C(nmax,nT)             ! Konzentration
Real*8     C_0(nT)                ! Input-Konzentration
Real*8     D(3,nT)                ! Dispersionskoeffizient
Real*8     dx(nmax)               ! REVgroesse
Real*8     f_2S(nmax,n_site)      ! Dummy zur Beschleunigung
Real*8     MG(nmax,3,nT)           ! Koeffizientenmatrix
Real*8     P(d_site,nT)           ! Isothermenparameter
Real*8     P1, P2                 ! Dummies
Real*8     S(nmax,n_site,nT)      ! sorbierte Konzentration
Real*8     Sorp_F                  ! Freundlich-Isothermenfunktion
Real*8     Sorp_L                  ! Langmuir-Isothermenfunktion
Real*8     Va(3)                  ! Abstandsgeschwindigkeit
Real*8     W(nmax)                ! Inhomogenitaeten

```

```

W(1) = C_0(1)*(2.D0*D(1,1)/dx(1) + Va(1))
* W(1) = C_0(1)*Va(1) ! <= Fluehler & Jury (1983)
do i=2,n+1
  W(i) = C(i-1,1)*mg(i,1,1) + C(i,1)*(mg(i,2,1)-2.D0)
  W(i) = W(i) + C(i+1,1)*mg(i,3,1)
end do
W(n+2) = 0.0D0

do k=1,Site(1)
  P1 = P(2*k-1,1)
  P2 = P(2*k,1)
  if (Iso(1).EQ.3) then ! Langmuir-Isotherme
    do i=2,n+1
      f_2S(i,k) = Sorp_L(P1,P2,C(i,1)) - 2.0D0*s(i,k,1)
    end do
  else if (Iso(1).EQ.2) then ! Freundlich-Isotherme
    do i=2,n+1
      f_2S(i,k) = Sorp_F(P1,P2,C(i,1)) - 2.0D0*s(i,k,1)
    end do
  else ! Henry-Isotherme
    do i=2,n+1
      f_2S(i,k) = P1*C(i,1) - 2.0D0*s(i,k,1)
    end do
  end if
  do i=2,n+1
    W(i) = W(i) + alpha(i,k,1)*f_2S(i,k)
  end do
end do

END

```

B.8 Unterprogramm Sorption

Zum Abschluß eines Zeitschrittes muß aus der sich jetzt in Lösung befindlichen Konzentration die sorbierte Stoffmenge rückgerechnet werden.

```

Subroutine Sorption(n,site,l,dx,alpha,P,Iso,C,f_2S,S)

include 'nT.inc'
include 'nmax.inc'

Integer*2 n_site, d_site
Parameter (n_site = 2) ! Two-Site-Isotherme
Parameter (d_site = 4) ! Two-Site-Isothermen-Parameter

Integer*2 i, k, l ! Laufvariablen
Integer*2 Iso(nT) ! Art der Isotherme
Integer*2 n, site(nT) ! # der REV, Site der Tracer

Real*8 alpha(nmax,n_site,nT) ! Dummy
Real*8 C(nmax,nT) ! Konzentration
Real*8 dx(nmax) ! REVgroesse

```

```

Real*8      f_2S(nmax,n_site)      ! Dummy zur Beschleunigung
Real*8      P(d_site,nT)           ! Isothermenparameter
Real*8      P1, P2, dummy          ! Dummies
Real*8      S(nmax,n_site,nT)     ! sorbierte Konzentration
Real*8      Sorp_F                  ! Freundlich-Isothermenfunktion
Real*8      Sorp_L                  ! Langmuir-Isothermenfunktion

do k=1,Site(1)
  P1 = P(2*k-1,1)
  P2 = P(2*k,1)
  if (Iso(1).EQ.3) then ! Langmuir-Isotherme
    do i=2,n+1
      dummy = Sorp_L(P1,P2,C(i,1)) + f_2S(i,k)
      S(i,k,1) = S(i,k,1) + alpha(i,k,1)*dummy
    end do
  else if (Iso(1).EQ.2) then ! Freundlich-Isotherme
    do i=2,n+1
      dummy = Sorp_F(P1,P2,C(i,1)) + f_2S(i,k)
      S(i,k,1) = S(i,k,1) + alpha(i,k,1)*dummy
    end do
  else ! Henry-Isotherme
    do i=2,n+1
      dummy = P1*C(i,1) + f_2S(i,k)
      S(i,k,1) = S(i,k,1) + alpha(i,k,1)*dummy
    end do
  end if
end do

```

Die Einträge $S(1,k,1)$ und $S(n+2,k,1)$ werden aus den zugehörigen Gradienten berechnet. Sie werden ausschließlich für die graphische Darstellung benötigt.

```

S(1,k,1) = dx(1)/dx(2)*(S(2,k,1) - S(3,k,1)) + S(2,k,1)
S(n+2,k,1) = S(n+1,k,1) - dx(n+2)/dx(n+1)*(S(n,k,1) - S(n+1,k,1))
end do

END

```

B.9 Isothermenfunktionen

In den oben beschriebenen Unterprogrammen werden die folgenden Isothermenfunktionen bzw. deren Ableitungen aufgerufen.

Die Freundlich-Isotherme

```

Real*8 Function Sorp_F(P1,P2,Konz)

Real*8 P1, P2
Real*8 Konz

if (Konz.GT.1.D-250) then
  Sorp_F = P1*(Konz**P2)

```

```

else
  Sorp_F = 0.D0
end if

END

```

Die Ableitung der Freundlich-Isothermen

```

Real*8 Function Sorp_dc_F(P1,P2,Konz)

Real*8 P1, P2
Real*8 Konz

if (Konz.GT.1.D-250) then
  Sorp_dc_F = P1*P2*Konz**(P2-1.D0)
else
  Sorp_dc_F = 0.D0
end if

END

```

Die Langmuir-Isotherme

```

Real*8 Function Sorp_L(P1,P2,Konz)

Real*8 P1, P2
Real*8 Konz

if (Konz.GT.1.D-250) then
  Sorp_L = P1*Konz/(P2+Konz)
else
  Sorp_L = 0.D0
end if

END

```

Die Ableitung der Langmuir-Isotherme

```

Real*8 Function Sorp_dc_L(P1,P2,Konz)

Real*8 P1, P2
Real*8 Konz

if (Konz.GT.1.D-250) then
  Sorp_dc_L = P1*P2/((P2+Konz)**2.D0)
else
  Sorp_dc_L = 0.D0
end if

END

```

B.10 Unterprogramm Tridiag

Dieses Unterprogramm enthält die Umsetzung des in Abschnitt 3.3 vorgestellten THOMAS-Algorithmus. Durch den Schalter Rand wird die gewünschte Randbedingung bestimmt.

```
Subroutine TRIDIAG(Rand,n,l,Abweichung,A,B,C)

include 'nT.inc'
include 'nmax.inc'

Integer*2      i, l, n          ! Laufvariablen
Integer*2      Rand            ! Typ der Randbedingung

Real*8        A(nmax,3,nT)     ! Koeffizientenmatrix
Real*8        Abweichung       ! Summe der Abweichungsquadrate
Real*8        B(nmax)          ! Inhomogenitaet
Real*8        C(nmax,nT)       ! Konzentration
Real*8        E(nmax), H(nmax) ! Dummys
Real*8        Nenner           ! Dummy

h(1) = b(1)/a(1,2,1)
e(1) = -a(1,3,1)/a(1,2,1)

do i=2,n+1
  Nenner = a(i,2,1) + a(i,1,1)*e(i-1)
  e(i)   = -a(i,3,1)/Nenner
  h(i)   = (b(i) - a(i,1,1)*h(i-1))/Nenner
end do

if (Rand.EQ.1) then
  Nenner = 1.D0 - e(n+1)*(2.D0 - e(n))
  h(n+2) = (b(n+2) + h(n+1)*(2.D0 - e(n)) - h(n))/Nenner
else
  Nenner = 1.D0 - e(n+1)*e(n)
  h(n+2) = (b(n+2) + h(n) + h(n+1)*e(n))/Nenner
end if

C(n+2,1) = C(n+2,1) - h(n+2)
do i=n+1,1,-1
  h(i)   = h(i) + e(i)*h(i+1)
  C(i,1) = C(i,1) - h(i)
end do

Abweichung = 0.D0
do i=1,n+2
  Abweichung = Abweichung + h(i)*h(i)
end do

END
```

B.11 Unterprogramm Check_Desorption

Das Unterprogramm `Check_Desorption` wurde für die Behandlung der Desorption in Säulenversuchen entwickelt. Wird eine Verletzung der in Abschnitt 4.2 festgelegten Kriterien festgestellt, so wird der Schalter `Neuer_Versuch` auf `false` gesetzt. Darüberhinaus werden die Einträge der Matrix `alpha(nmax,n_site,nT)` verkleinert.

```
Subroutine Check_Desorption(l,n,Site,alpha,C_nf,S_alt,C,S,  
*                               Neuer_Versuch)  
  
include 'nT.inc'  
include 'nmax.inc'  
  
Integer*2 n_site  
Parameter (n_site = 2)           ! Two-Site-Isotherme  
  
Integer*2 i, j, k, l           ! Laufvariablen  
Integer*2 n                     ! # der REV  
Integer*2 Site(nT)             ! # der Isothermen  
  
Real*8    alpha(nmax,n_site,nT) ! Dummy  
Real*8    C(nmax,nT)           ! Konzentration in Zelle i  
Real*8    C_nf(nT)             ! Normierungsfaktor fuer C  
Real*8    S(nmax,n_site,nT)    ! sorbierte Konzentration  
Real*8    S_alt(nmax,n_site,nT) ! sorbierte Konzentration (alt)  
  
Logical   Neuer_Versuch        ! Neuer Berechnungsversuch  
  
i = 2  
do while((.NOT. Neuer_Versuch) .AND. (i.LE.n+1))
```

Zunächst wird untersucht, ob die Konzentration im Porenwasser über den während des Sorptionsversuches eingegebenen Wert angestiegen ist.

```
if (C(i,l).GT.C_nf(1)) then  
  Neuer_Versuch = .true.  
  do k=1,Site(1)  
    do j=i,n+1  
      alpha(j,k,l) = alpha(j,k,l)/10.D0  
    end do  
  end do  
end if
```

Anschließend wird die aktuell sorbierte Stoffmenge mit der aus dem letzten Zeitschritt verglichen. Der Zeitschritt wird wiederholt, falls die aktuelle sorbierte Stoffmenge größer ist als die im Zeitschritt zuvor.

```

do k=1,Site(1)
  if (S(i,k,1).GT.S_alt(i,k,1)) then ! Test der Isothermen
    Neuer_Versuch = .true.
    do j=i,n+1
      do m=1,Site(1)
        alpha(j,m,1) = 0.0D0
      end do
    end do
  end if
end do
i = i+1
end do

END

```

B.12 Unterprogramm Redox

Das Unterprogramm Redox wurde in Zusammenarbeit mit Dr. K. Wallmann (Universität Bremen) entwickelt.

Zunächst werden alle im Unterprogramm Redox benötigten Variablen deklariert.

```

Subroutine Redox(n,MS,Anzahl_MS,t,dt,dz,Stoech,UR,CNV,C,
*           UMS_Pfad,UMS_File)

include 'nT.inc'
include 'nmax.inc'

Integer*2      nK
Parameter      (nK      = nT)      ! Anzahl der kineti. Konstanten

Integer*2      Anzahl_MS           ! Anzahl Masterspezies
Integer*2      i, l, k             ! Laufvariablen
Integer*2      MS(nT)             ! Masterspezie (Tracer) aktiv ?
Integer*2      n                   ! # der REV

Real*8         Berechne_y         ! Funktion
Real*8         BuCN               ! Funktion
Real*8         C(nmax,nT)        ! Konzentration in Zelle i
Real*8         CN_V               ! Dummy
Real*8         CNV(nmax)         ! C/N-Verhaeltnis
Real*8         dt                 ! Zeitschrittlaenge
Real*8         dz(nmax)          ! REVgroesse
Real*8         Stoech(nT,nK)     ! Stoechiometrische Faktoren
Real*8         Summe              ! Dummy
Real*8         t                  ! Zeitpunkt
Real*8         Tiefe              ! Ort (Dummy)
Real*8         u(nK)              ! modifizierte UR
Real*8         uCN                ! k12
Real*8         UR(nmax,nK)       ! Umsatzraten
Real*8         X(nK), Y(nK)      ! Dummys

```

```

Character*8   Datum           ! Datum beim Oeffnen des Files
Character*8   Zeit            ! Zeit beim Oeffnen des Files
Character*12  UMS_File        ! Dateiname
Character*12  AUR_File        ! Dateiname
Character*30  UMS_Pfad        ! Dateipfad
Character*42  Filename        ! vollstaendiger Dateiname
Character*80  FT              ! Filetitel

```

Am Ende der Simulation schreibt das Unterprogramm Redox die aktuellen eingesetzten Umsatzraten in eine *.UMS-Datei. Die Ausgabe in diese Datei wird vorbereitet.

```

if (t.GT.0.D0) then
  AUR_File = UMS_File
  call Setze_Extension(AUR_File, '.AUR')
  call Verbinde_Pfad_FileName(UMS_Pfad,AUR_File,Filename)
  open(unit=5,file=Filename)
  call Datum_Zeit_ermitteln(Datum,Zeit)
  FT = ' CoTAM, aktuelle Umsatzraten, erstellt am '//Datum//' um '
  write(5,'(A)') FT
  write(5,'(A,1PE11.4)') ' Zeit :', t
  write(5,'(3X,A)')      ' X   Umsatzraten'
  Tiefe = 0.0
  do i=1,n+2
    do k=1,Anzahl_MS
      u(k) = UR(i,k)
    end do
  end do
end if

```

Der nun folgende Algorithmus wird nacheinander für jedes REV angewendet. Zunächst wird geprüft, ob überhaupt ein Umsatz im aktuellen REV erfolgt.

```

do i=1,n+2
  Summe = 0.D0
  do k=1,Anzahl_MS
    Summe = Summe + DABS(UR(i,k))
  end do

```

Erst wenn Summe größer als 0 ist, wird die Berechnung fortgesetzt. Dabei werden die benötigten Variablen zunächst initialisiert.

```

if (Summe.GT.0.D0) then ! Wenn mindestens ein UR(i,1) <> 0
  do k=1,Anzahl_MS
    u(k) = UR(i,k)
    X(k) = 1.D0
  end do
  CN_V = CNV(i)
  uCN = 0.D0

```

Anschließend erfolgt die Berechnung der Verkleinerungsfaktoren.

```

do l=1,Anzahl_MS
  if(C(i,l).GT.0.DO) then
    X(l) = -C(i,l)/dt
  else
    X(l) = 0.DO
    do k=1,Anzahl_MS
      if(Stoech(l,k)*u(k).LT.0.DO) then
        u(k) = 0.DO
      end if
    end do
  end if
end do

```

Für die ersten acht Stoffe (Reaktionen) werden nun die Umsatzraten modifiziert.

```

do l=1,8
  Y(l) = Berechne_y(Anzahl_MS,l,Stoech,u,X(l))
  call Modifiziere_u(Anzahl_MS,l,Y(l),Stoech,u)
end do

```

Vor der Modifizierung übrigen Umsatzraten muß zunächst immer die Variable uCN berechnet werden.

```

if(X(9).LT.0.DO) then
  uCN = BuCN(u,CN_V)
  Y(9) = Berechne_y(Anzahl_MS,9,Stoech,u,X(9))
  Y(9) = Y(9) + uCN/X(9)
  call Modifiziere_u(Anzahl_MS,9,Y(9),Stoech,u)
end if
if(X(10).LT.0.DO) then
  uCN = BuCN(u,CN_V)
  Y(10) = Berechne_y(Anzahl_MS,10,Stoech,u,X(10))
  Y(10) = Y(10) + CN_V*uCN/X(10)
  call Modifiziere_u(Anzahl_MS,10,Y(10),Stoech,u)
end if
if(X(11).LT.0.DO) then
  uCN = BuCN(u,CN_V)
  Y(11) = Berechne_y(Anzahl_MS,11,Stoech,u,X(11))
  Y(11) = Y(11) + uCN*(5.DO*CN_V + 9.DO)/X(11)
  call Modifiziere_u(Anzahl_MS,11,Y(11),Stoech,u)
end if

```

Die Reaktionen 12 - 20 dürfen die Variable uCN nicht enthalten. Wird dies trotzdem verlangt, so ist der Algorithmus an dieser Stelle zu modifizieren.

```

do l=12,Anzahl_MS
  Y(l) = Berechne_y(Anzahl_MS,l,Stoech,u,X(l))
  call Modifiziere_u(Anzahl_MS,l,Y(l),Stoech,u)
end do

```

Nach der Korrektur aller beteiligten Umsatzraten werden jetzt die Konzentrationen neu berechnet.

```

if (t.LE.0.D0) then
  do l=1,Anzahl_MS
    if (MS(l).GT.0) then
      do k=1,Anzahl_MS
        C(i,l) = C(i,l) + dt*Stoech(l,k)*u(k)
      end do
    end if
  end do

  uCN      = BuCN(u,CN_V)
  C(i,9)   = C(i,9) + dt*uCN
  C(i,10)  = C(i,10) + dt*CNV(i)*uCN
  C(i,11)  = C(i,11) + dt*uCN*(5.D0*CN_V + 9.D0)

  do l=1,Anzahl_MS
    if (C(i,l).LT.0.D0) C(i,l) = 0.D0
  end do
end if
end if

```

Ist t größer als 0, so werden zum Abschluß der Simulation die aktuellen Umsatzraten gespeichert.

```

if (t.GT.0.D0) then
  Tiefe = Tiefe + dz(i)
  write(5,'(F7.1,21(1X,1PE10.3))') Tiefe, (u(l), l=1,Anzahl_MS)
end if
end do

if (t.GT.0) close(5)

END

```

Für die Modifizierung der Umsatzraten werden im Unterprogramm Redox drei kurze Unterprogramme bzw. Funktionen aufgerufen.

Die Funktion Berechne_y berechnet die Hilfsvariable Y (s. Abschnitt 2.5.2).

```

Real*8 Function Berechne_y(Anzahl_MS,l,Stoech,u,X)

include 'nT.inc'

Integer*2      nK
Parameter      (nK      = nT)      ! Anzahl der kineti. Konstanten

Integer*2      Anzahl_MS          ! Anzahl Masterspezies
Integer*2      k, l               ! Laufvariablen

```

```

Real*8      Stoech(nT,nK)    ! Stoechiometrische Faktoren
Real*8      Summe           ! Dummy
Real*8      u(nK)           ! modifizierte UR
Real*8      X               ! Dummys

if((X.GT.0.D0) .OR. (X.LT.0.D0)) then
  Summe = 0.D0
  do k=1,Anzahl_MS
    Summe = Summe + Stoech(1,k)*u(k)
  end do
  Berechne_y = Summe/X
else
  Berechne_y = 0.D0
end if

END

```

Das Unterprogramm Modifiziere_u korrigiert die eingegebenen Umsatzraten nach unten.

```

Subroutine Modifiziere_u(Anzahl_MS,l,Y,Stoech,u)

include 'nT.inc'

Integer*2   nK
Parameter   (nK      = nT)    ! Anzahl der kineti. Konstanten

Integer*2   Anzahl_MS        ! Anzahl Masterspezies
Integer*2   k, l             ! Laufvariablen

Real*8      Stoech(nT,nK)    ! Stoechiometrische Faktoren
Real*8      u(nK)            ! modifizierte UR
Real*8      Y                ! Dummys

if(Y.GT.1.D0) then
  do k=1,Anzahl_MS
    if((Stoech(1,k).GT.0.D0) .OR. (Stoech(1,k).LT.0.D0)) then
      u(k) = u(k)/Y
    end if
  end do
end if

END

```

Mit der Funktion BuCN wird die Umsatzrate u_{CN} berechnet (vgl. Abschnitt 2.5.2).

```

Real*8 Function BuCN(u,CNV)

include 'nT.inc'

Integer*2   nK

```

```

Parameter (nK = nT)

Real*8   CNV           ! C/N-Verhaeltnis
Real*8   u(nK)         ! Umsatzraten
Real*8   uCN           ! Dummy

uCN = 4.D0*u(1) + 2.D0*u(2) + 5.D0*u(3) + 8.D0*u(4)
uCN = uCN + 3.D0*u(5) + 6.D0*u(6) + 2.D0*u(7)
uCN = uCN + u(8) + 8.D0*u(9) + 8.D0*u(10)
BuCN = -uCN/(4.D0*CNV + 8.D0)

END

```

C Änderungen am Programm *PHREEQE*

Um aus dem Programm *PHREEQE* ein von *CoTAM* aufrufbares Unterprogramm zu generieren, wurde das Programm *CHANGE* entwickelt. Dieses Programm liest den Original-Quellcode des Programms *PHREEQE* in der Version vom 1. Juli 1990 ein und verändert diesen auf der Grundlage eines ebenfalls eingelesenen Datensatzes, der alle erforderlichen Änderungen steuert.

Zunächst bestimmen die ersten drei Zeilen des Files *PHREEQE.CHA*, welche Inputdatei geladen werden soll und in welche beiden Dateien die Ausgabe des veränderten Quellcodes erfolgen soll:

```
input_s  phreeqe.for
output_s phr_mod.for
output_1 phr_IO.for
```

Die anschließenden Zeilen haben auf den Programmablauf nur eine Wirkung, wenn der Eintrag in der ersten Spalte in der Menge $\{d, e, i, 1, 2, \dots, n\}$ enthalten ist. Dabei bezeichnet der Buchstabe, welche Änderung am Quellcode vorgenommen werden soll. So steht der Buchstabe *d* für das Löschen einer Zeile oder eines Bereiches, der Buchstabe *e* bewirkt die Ersetzung einer Zeile. Mit dem Buchstaben *i* können Zeilen eingefügt werden. Mit der Zahl *j* kann die so gekennzeichnete Zeile bzw. der gekennzeichnete Zeilenbereich in die Datei *OUTPUT_j* verschoben werden. Die Zeilen oder Zeilenbereiche auf die/den sich die jeweilige Änderung beziehen soll, werden nach dem Buchstaben angegeben. Leerzeilen werden überlesen.

Der vollständige Steuerdatensatz *PHREEQE.CHA* lautet:

```
input_s  phreeqe.for
output_s phr_mod.for
output_1 phr_IO.for
```

Zeile	Grund
e 419	STOP 'PHREEQE-Stop, max. # der Iterationen ueberschritten'
e 1238	STOP 'PHREEQE-Stop, Einlesen der Element Cards'
e 1261	STOP 'PHREEQE-Stop, Einlesen der Species Cards'
e 1430	STOP 'PHREEQE-Stop, End data entry'
e 1762	STOP 'PHREEQE-Stop, check alkalinity total 1'
e 1768	STOP 'PHREEQE-Stop, check alkalinity total 2'

```

e 1869      STOP 'PHREEQE-Stop, check totals > 0'

e 83        CALL READ(IR)

i 19        SUBROUTINE PHREEQE
i 84        MU=0
i 84        ITER=0
d 14-16     Bildschirm-Ausgabe gibt es nicht (Kommentar)
d 21        Dateiname wird nicht benoetigt
d 22        Datum und Zeit wird nicht benoetigt
d 24-37     Erklarung der benoetigten Dateien (Kommentar)
d 38        CALL CLRSCR()
d 39-41     Einlesen der Dateinamen fuer I/O
d 43-47     Warnung wenn File unbekannt
d 48-50     Einlesen der Dateinamen fuer I/O
d 51        OPEN(IW,FILE='TEST.OUT')
d 52-57     Aufruf der Zeitfunktion
d 58        OPEN(IDB,FILE='PHREEQE.DAT')
d 59-62     Warnung wenn DATABASE nicht im Directory
d 63        Format fuer Dateinamen
d 64-66     Loescht Bildschirm und schreibt Meldung
d 81-82     Es soll auf jeden Fall nur eine Simulation
            durchgefuehrt werden
e 111       IF (IOPT(3).EQ.0) RETURN
d 126       GOTO 20 siehe (d 81-82)
d 108       CALL PSPEC
d 123       CALL PSPEC
d 415       CALL PSPEC
d 92        CALL PTOT
d 115       CALL PTOT
d 122       CALL PTOT
d 414       CALL PTOT
d 413       CALL PBUG
d 797       CALL PBUG
d 120       CALL PPHASE
d 416       CALL PPHASE
d 680       CALL PREAC
d 109       CALL PLOOK
d 121       CALL PLOOK
d 417       CALL PLOOK

d 177-178   Warnung wenn 'JTER'>5 und 'IOPT(8) '>0
d 293-295   Ausgabe in IW wenn M(I)>10 und I<>2 und IOPT(8)>0
d 410-412   Ausgabe von ITER in IW
d 418       ENDFILE(UNIT=IW)

SOLVE
e 506       CALL SLNQ (NSR,AS,AS,DELTA,MAXEQ)
            SLNQ wird ohne die Parameter IOPT9 und IW aufgerufen
e 523       SUBROUTINE SLNQ (N,AS,AS1,DELTA,MAXEQ)
            SLNQ wird ohne die Parameter IOPT9 und IW aufgerufen
d 511-512   Ausgabe von ITER, JTER
d 517-518   Ausgabe von SNAME, LA, TLA, CALCT
d 541-546   Ausgabe eines Arrays in IW wenn IOPT(9)=1
d 589-590   Ausgabe von N in IW wenn DABS(AS(n,n))>1D-40

```

```

e 567      IF((B.LE.OD0) .AND. (B.GE.OD0)) GO TO 160
e 579      IF((B.LE.OD0) .AND. (B.GE.OD0)) GO TO 115
d 601      Ueberfluessiger Kommentar
d 603-607  Ausgabe des Ergebnisses wenn IOPT(9)=1
d 610-611  Ausgabe einer Fehlermeldung in IW
e 612      160 STOP 'PHREEQE-Stop, singulaere Matrix'
           da in Zeile 610 die Einsprungadresse 160 geloeschst wurde.
d 613-619  div. Formatanweisungen
d 625      Ausgabe von ISTEP
d 642      Ausgabe von X1 un%d X2 in IW
d 656      Ausgabe von X1 in IW
d 679      Ausgabe von X1 in IW
d 690      Meldung in IW
d 697      Ausgabe von TC in IW
d 701-709  div. Formatanweisungen

PTOT      Ausgabe von Ergebnissen, wird nicht benoetigt
d 828-1070

READ
1 1071-1506 Auslagern in "phr_IO.for"

TYP0UT    (wird nur einmal in READ aufgerufen)
d 1507-1551 Unnoetig

PICK1
d 1760     Ausgabe einer Meldung
d 1761     ENDFILE(UNIT=IW)
d 1766     Ausgabe einer Meldung
d 1767     ENDFILE(UNIT=IW)
d 1863-1867 Ausgabe einer Meldung
d 1868     ENDFILE(UNIT=IW)
d 1913-1916 div. Formatanweisungen

THORIT
d 1931     Ausgabe von ISOL, HEAD(ISOL,i) fuer i=1,20
d 1963     Ausgabe von I, SNAME(i)
d 1977     Ausgabe von I, SNAME(i)
d 1996     Ausgabe von I, MNAME(i)
d 2000     Ausgabe von I, MNAME(i)
d 2016-2017 Ausgabe von I, NAMELK(i)
d 2048     Ausgabe einer Meldung
d 2049     ENDFILE(UNIT=IW)
e 2050     STOP 'PHREEQE-Stop, units 1'
d 2068     Ausgabe einer Meldung
d 2069     ENDFILE(UNIT=IW)
e 2070     400 STOP 'PHREEQE-Stop, units 2'
           da in Zeile 2068 die Einsprungadresse 400 geloeschst wurde.
d 2074-2090 div. Formatanweisungen

CLRSCR    2109-2113 wird nicht benoetigt
d 2108-2113

DATE      2114-2122 wird nicht benoetigt
d 2114-2122

```

```

1 67-80      Initialisierung div. Variablen; Laden der DATABASE
1 42        Oeffnen der Datendatei
1 83        Laden der Simulationsdaten

```

Die durch PHREEQE.CHA erzeugte Datei PHR_IO.FOR wird durch die Steuerdatei PHR_IO.CHA wiederum verändert. Diese Datei lautet:

```

input_s phr_io.for
output_s phr_io_c.for

```

Zeile	Grund
e 1	SUBROUTINE READ(IFILE)
i 13	IF(IFILE.EQ.IDB) GOTO 29
i 42	29 CONTINUE
d 43	IFILE=IDB
d 36	IFILE=IR
d 38-40	ENTRY RDATA
e 24	READ(IFILE,420,END=410) (TITLE(I),I=1,20)
d 25	CALL CLRSCR()
d 26	WRITE(*,'(23X,A)') 'PHREEQE'
d 27	Formatanweisung fuer Zeile 26
d 28-29	Meldung
e 31	READ(IFILE,430) (IOPT(I),I=1,10),NSTEPS,NCOMPS,VO
d 32	IF (IOPT(1).EQ.1) CALL PDATA
d 33-34	Ausgabe von TITEL; Ausgabe von IOPT, NSTEP, NCOMPS, VO
d 41	Meldung
d 52	Ausgabe von SUB
d 58	Meldung
d 63	Ausgabe von TSTEP
d 70	Meldung
d 77-78	Ausgabe von MNAME, NMINO, THMIN, LKTOM, DHMIN, MFLAG, SIMIN
d 84	Ausgabe von LMINO, CMINO
d 88	Ausgabe von AMIN
d 100	Ausgabe von ISOLN
d 103	Ausgabe von HEAD
d 108-109	Ausgabe von NTOTS, IALK, IUNITS, PH, PE, TEMP, SDENS
d 116	Ausgabe von LJ, DTOT
d 133	Meldung
d 136	Ausgabe von LREAC, CREAC, THMEAN
d 148	Meldung
d 152	Ausgabe von XSTEP
d 159	Meldung
d 163	Ausgabe von TNAM, NELT, TGFW wenn IREAD=0
d 166	Ausgabe von NELT, TNAM, SUBS(6)
d 167	ENDFILE(UNIT=IW)
d 180	Meldung
d 184	Ausgabe von I wenn IREAD=0
d 189	Ausgabe von I, TNAM, SUBS(7)
d 190	ENDFILE(UNIT=IW)
d 195-196	Ausgabe von SNAME, NSP, KFLAG, GFLAG, ZSP, THSP, DHA, ADHSP, ALKSP wenn IREAD=0

```

d 200      Ausgabe von LKTOSP, DHSP, ASP wenn IREAD=0
d 204      Ausgabe von LSP, CSP wenn IREAD=0
d 214      Meldung
d 219      Ausgabe von MAXLK
d 224-225  Ausgabe von NAMELK,NLOOK,LKOLK,DHLOOK,LOOKFL wenn IREAD=0
d 252      Ausgabe von LLOOK, CLOOK wenn IREAD=0
d 256      Ausgabe von ALOOK wenn IREAD=0
d 268      Meldung
e 272      IF(I.GT.MAXSUM) I=MAXSUM
d 273-277  Ausgabe von MAXSUM und Warnung wenn i>maxsum
d 279      Ausgabe von SUNAME, K wenn IREAD=0
d 289      Ausgabe von LSUM wenn IREAD=0
d 299      Meldung
d 301      Ausgabe von LPOS, LNEG
d 308-309  Meldung
d 312-313  Ausgabe von CARD
d 321-322  Ausgabe von ISOLN
d 325      Ausgabe von HEAD
d 330-331  Ausgabe von NTOTS, IALK, IUNITS, PH, PE, TEMP, SDENS
d 340-341  Ausgabe von LTT, DTOTT, REMRK
d 359      ENDFILE(UNIT=IW)
d 369      Ausgabe von SUBS
d 372      ENDFILE(UNIT=IW)
d 373      TYPOUT wird nicht benoetigt
e 374      CALL clear_screen@

```

div. Formatanweisungen

```

d 379-381
d 383-384
d 386-387
d 389
d 391
d 393-394
d 396
d 398
d 400-401
d 403-404
d 406-407
d 409-412
d 414
d 416
d 418
d 420-423
d 425-426
d 428
d 430-431
d 433-435

i 437 C
i 437      SUBROUTINE READ_DATABASE
i 437      INCLUDE 'PHREEQE.CM'
i 449      OPEN(IDB,FILE='PHREEQE.DAT')
e 449      CALL READ(IDB)
i 451      END
i 451 C

```

```

i 451      SUBROUTINE READ_DATA(Pfad,Name)
i 451      INCLUDE 'PHREEQE.CM'
i 451      Character*12 Name
i 451      Character*40 Pfad
i 451      Character*52 Filename
i 451      call Verbinde_Pfad_Filename(Pfad,Name,Filename)
e 451      OPEN(IR,FILE=FILENAME)
i 453      CLOSE(IR)
i 453      END

```

Die beiden generierten Dateien `PHR_MOD.FOR` und `PHR_IO_C.FOR` werden abschließend durch einen einfachen `COPY`-Befehl zur Datei `PHREEQES.FOR` zusammengefügt.

Da sich das Programm *CHANGE* mit Kommandozeilen-Parametern aufrufen läßt, kann die Änderung des Originalcodes durch die folgende Batch-Datei gesteuert werden:

```

@echo off
change phreeqe.cha
change phr_io.cha
copy phr_mod.for + phr_io_c.for phreeqes.for
del phr_mod.for
del phr_io.for
del phr_io_c.for
cls

```

Werden Änderungen am Programmcode nur mit Hilfe des Programms *CHANGE* und der entsprechenden Steuerdatensätze durchgeführt, so können diese Änderungen am Originalcode jederzeit überprüft bzw. rückgängig gemacht werden. Das Programm *CHANGE* liegt dem Programm *CoTAM* bei (SIEGER, 1993).