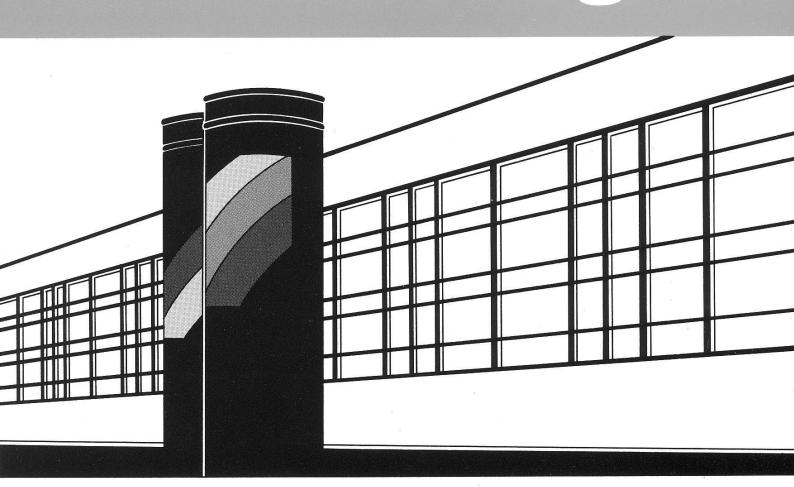
Institut für Wasserbau · Universität Stuttgart

Mitteilungen



Heft 95 Olaf Cirpka

Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser

Heft 95 Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser

von Dr.-Ing. Olaf Cirpka

Eigenverlag des Instituts für Wasserbau

Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser

Von der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Universität Stuttgart zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) anerkannte Dissertationsschrift

von Dipl.-Geoökol. Olaf Cirpka aus Braunschweig

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1997

Hauptberichter: Prof. Dr. h.c. Helmut Kobus, Ph.D.

Mitberichter: PD Dr. Rainer Helmig

Prof. Emil Frind, Ph.D.

CIP-Aufnahme der Deutschen Bilbliothek

Cirpka, Olaf:

Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser / von Olaf Cirpka. Institut für Wasserbau an der Universität Stuttgart. - Stuttgart: Inst. für Wasserbau der Univ., 1997

(Mitteilungen / Institut für Wasserbau. Universität Stuttgart ; H. 95)

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 1997

ISBN 3-921694-95-7

NE: Institut für Wasserbau <Stuttgart>: Mitteilungen

Gegen Vervielfältigung und Übersetzung bestehen keine Einwände, es wird lediglich um Quellenangabe gebeten.

Herausgegeben 1997 vom Eigenverlag des Instituts für Wasserbau Druck: Sprint-Druck, Stuttgart

Vorwort

Bei der Ausbreitung von Schadstoffen im Untergrund kommt dem mikrobiellen Abbau eine besondere Bedeutung zu. Er trägt wesentlich zum Selbstreinigungsvermögen des Untergrunds (*intrinsic bioremediation*) bei, kann jedoch auch im Rahmen einer in-situ Sanierung in kontaminierten Bereichen gezielt stimuliert werden (*enhanced bioremediation*). Beide Aspekte sind derzeit Gegenstand weltweiter Forschungsbemühungen und werden bereits in der Sanierungspraxis angewendet.

Die Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung VEGAS hat die Entwicklung neuer Verfahren zur Sicherung und in-situ Sanierung von kontaminierten Grundwasserleitern und Altlasten zum Ziel. Im Rahmen des Forschungsprogramms wird am Institut für Wasserbau in Kooperation mit dem Institut für Siedlungswasserbau das Verbundvorhaben "Artificial AnAerobic Aquifer - A⁴" durchgeführt. Ziel dieses Vorhabens ist es, die optimalen Bedingungen für die Stimulierung der vollständigen Dechlorierung chlorierter Kohlenwasserstoffe in Böden im Labormaßstab zu ermitteln und ihre Anwendbarkeit in einem zweidimensionalen Modellaquifer mit räumlich variablen hydraulischen Eigenschaften zu untersuchen. Hierbei werden die Wechselwirkungen zwischen hydraulischen Eigenschaften eines Grundwasserleiters und der mikrobiellen Aktivität systematisch untersucht. Dies betrifft sowohl die Abhängigkeit des mikrobiellen Abbaus von der Nachlieferung der beteiligten Substrate und damit von den Transporteigenschaften des Untergrunds, als auch die Rückwirkung der mikrobiellen Prozesse auf das Strömungsregime durch das Verstopfen von Poren mit Biomasse oder durch Gasbildung.

Diese generelle Zielsetzung erfordert sowohl experimentelle als auch numerische Untersuchungen. Zur Interpretation und Integration der verschiedenen Experimente auf unterschiedlichen Skalenebenen ist es unerlässlich, konzeptionelle Modelle zu entwickeln, die sowohl die strömungsmechanischen Ausbreitungs- und Transportaspekte als auch die mikrobiellen Abbau- und Umsetzungsprozesse enthalten, und diese konzeptionellen Modelle in numerische Modelle zu integrieren. Dies ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Sie liefert die konzeptionelle Basis und Klammer für verschiedene chemische und mikrobiologische Laborversuche sowie die experimentellen Untersuchungen an einem Großversuchsstand in *VEGAS*.

Als eine zentrale Erkenntnis haben die Berechnungen für das Modellsystem gezeigt, dass die lokale Durchmischung gelöster Substanzen korrekt nachgebildet werden muss. Dieser Aspekt wurde bisher in Modellen zum reaktiven Mehrkomponententransport nur unzureichend berücksichtigt, obwohl die mikrobielle Aktivität im Untergrund stark von der lokalen Durchmischung der Substrate abhängt und somit eine ungenaue Approximation dieser Prozesse zur Berechnung verfälschter Reaktionsraten führen kann.

Die vorliegende Arbeit liefert einen herausragenden Beitrag zur aktuellen Frage der numerischen Simulation reaktiver Substanzen im Grundwasser und zur Interpretation der Kopplung von strömungsmechanischen und mikrobiellen Prozessen und ihren Wechselwirkungen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeit am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart. In dieser Zeit bearbeitete ich das DFG-Projekt "Strömungs- und Transportvorgänge in einem heterogenen, anaeroben Modellaquifer" im koordinierten Verbundvorhaben "Stimulierung der vollständigen reduktiven Dehalogenierung in einem Modellaquifer - Artificial AnAerobic Aquifer (A⁴)".

Herr Prof. Helmut Kobus hat mich am Institut für Wasserbau angestellt und mir die Möglichkeit zur Promotion gegeben. Er hat mich unterstützt und mir Freiraum zur selbstbestimmten wissenschaftlichen Arbeit gewährt. Er hat dankenswerterweise das Hauptreferat übernommen.

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

Teile der vorliegenden Arbeit sind während meines Forschungsaufenthaltes an der University of Waterloo in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Emil Frind entstanden. Ich konnte nicht nur von seiner langjährigen Erfahrung im Bereich der Grundwassermodellierung profitieren, sondern habe ihn auch menschlich sehr zu schätzen gelernt.

Herr Prof. Helmig und Herr Prof. Frind haben sich zur Übernahme der Koreferate bereit erklärt. Hierfür möchte ich mich herzlich bedanken.

Herr Prof. Andreas Dahmke, Herr Dr. Hermann-Josef Lensing und Frau Dr. Heidrun Scholz-Muramatsu danke ich für ihre Anregungen, die sie auf der Grundlage einer Rohfassung der Dissertationsschrift gegeben haben.

Ohne die Zusammenarbeit mit den Kolleginnen und Kollegen am Institut für Wasserbau wäre die Arbeit nicht möglich gewesen. Dies gilt insbesondere für meinen Projekt-Kollegen Gerhard Bisch. Den Doktorandinnen in der mikrobiologischen Arbeitsgruppe am Institut für Siedlungswasserbau Silke Granzow, Claudia Windfuhr und Martina Eisenbeis, danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Verbundprojektes.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglichten, sowie meiner Freundin Angelika, die mich in den zurückliegenden Jahren unterstützt hat.

Olaf Cirpka

Inhaltsverzeichnis

A	Abbildungsverzeichnis		IV	
Ta	belle	nverzeichnis	XI	
Ve	erzeic	hnis häufig verwendeter Abkürzungen und Formelzeichen	XII	
1	Einl	leitung	1	
	1.1	Motivation	1	
	1.2	Ziel der Arbeit	2	
2	Kon	zeptionelle Modelle	4	
	2.1	Mikrobielle Aktivität im Untergrund	4	
	2.2	Berücksichtigung von Aquifer-Heterogenitäten	6	
	2.3	Durchmischung von Stoffen im Untergrund	13	
3	Mod	dellgleichungen	17	
	3.1	Grundwasserströmung	17	
	3.2	Transport gelöster Substanzen	19	
	3.3	Stoffübergänge	20	
	3.4	Mikrobielle Aktivität	22	
4	Gru	indsätzliche Aspekte der numerischen Simulation	28	
	4.1	Abhängigkeiten	28	
	4.2	Anforderungen	29	
5	Best	tehende Diskretisierungsansätze	35	
	5.1	EULER'sche Verfahren zur räumlichen Diskretisierung	35	
	5.2	Monotonie und künstliche Diffusion	43	
	5.3	Zeitliche Diskretisierung	58	
	5.4	Berücksichtigung von Randbedingungen	60	

IV Inhaltsverzeichnis

6	Verv	wendete numerische Methoden	62
	6.1	Abläufe der entwickelten Programme	62
	6.2	Verwendete Methoden für die Strömungsberechnung	64
	6.3	Erzeugung stromlinienorientierter Netze	73
	6.4	Verwendete Methoden für die Transportberechnung	83
	6.5	Kopplung von Transport und reaktiven Prozessen	93
7	Anv	vendungen auf den aeroben Schadstoffabbau	101
	7.1	Reaktiver Transport in einem heterogenen quasi-eindimensionalen Grundwasserleiter	102
	7.2	Einfluss der Netzausrichtung bei der Schadstoffeinleitung in einen Brunnen	114
	7.3	Schlussfolgerungen aus den Berechnungen zum aeroben Abbau	127
8	Red	uktive Dehalogenierung im Grundwasser	128
	8.1	Mikrobielles System für die Dehalogenierung von Tetrachlorethen	128
	8.2	Bestehende Modelle für die reduktive Dechlorierung	130
	8.3	Einfluss der Mobilität auf die Stimulierung eines mehrstufigen Abbauprozesses .	132
	8.4	Stimulierung der reduktiven Dechlorierung in einem Grundwasserversuchsstand .	140
9	Zusa	ammenfassung und Schlussfolgerungen	162
Li	teratı	ırverzeichnis	165

Abbildungsverzeichnis

2.1	sion	11
2.2	Betrachtungsweise bei den stochastischen Stromröhren-Modellen	12
2.3	Das Prinzip der chromatographischen Durchmischung.	14
2.4	Kinetischer Stoffübergang als Durchmischungsprozess. Die Konzentrationen in der immobilen Phase sind durch Balken unter der x-Achse dargestellt	14
2.5	Hydrodynamische Dispersion als Durchmischungsprozess	14
2.6	Querdurchmischung als Folge einer instationären Strömung.	15
2.7	Unterscheidung zwischen lokaler Durchmischung und Makrodispersion. (a): Konzentrationsverteilung zweier aufeinanderfolgender Pulse bei rein advektivem Transport in einem heterogenen Grundwasserleiter. (b): Konzentrationsverteilung entsprechend einer FICK'schen Beschreibung der Makrodispersion. (c): Tatsächliche Konzentrationsverteilung unter Berücksichtigung der Dispersion auf der Porenskala.	16
2.1	Diagonataskähan und Staanslinian fün ain aniaatuunaa Madallanaklana	10
3.1	Piezometerhöhen und Stromlinien für ein anisotropes Modellproblem	18
3.2	Pseudopotentiallinien und Stromlinien für das in Abb. 3.1 dargestellte anisotrope Modellproblem	19
3.3	Inhibitionsterm nach (Gl. 3.4.18) (durchgezogene Linie), nach (Gl. 3.4.19) (punktierte Linie) und nach (Gl. 3.4.20) (Strichpunkt-Linie). $K_{inh} = 100$, $w_{inh} = 20$, $n_i = 5$.	24
4.1	Abhängigkeiten zwischen den betrachteten Prozessen. Durchgezogene Pfeile: starke Abhängigkeit; gestrichelte Pfeile: schwache Abhängigkeit	28
4.2	Räumliche Umverteilung von Konzentrationen und Teilchenmassen zur Kopplung von <i>particle tracking</i> und reaktiven Prozessen.	32
4.3	Mögliche Zeit-Raum-Diskretisierungen für EULER-LAGRANGE'sche Methoden.	33
5.1	Interpolation der Unbekannten <i>u</i> für ein- und zweidimensionale Elementtypen. a: Lineares Röhrenelement; b: lineares Dreieckselement; c: bilineares Viereckselemente	37
5.2	Prinzip der elementorientierten Methode der Finiten Volumen (FVM) (durchgezogene Linie) im Vergleich zur FEM-Diskretisierung (gestrichelte Linie)	40
5.3	FVM für die eindimensionale Grundwasserströmung. Approximation kontinuierlicher Filtergeschwindigkeiten und Piezometerhöhen an der Grenzfläche zweier Zellen mit unterschiedlicher hydraulischer Leitfähigkeit.	41

5.4	der Entwicklungspunkte für die Ermittlung der Flüsse zwischen den Zellen. (b) Einflüsse der umgebenden Zellen auf den Fluss zwischen den Zellen i, j und $i+1, j$.	41
5.5	Veranschaulichung des GODUNOV-Verfahens	44
5.6	Erweiterung des GODUNOV-Verfahrens unter Annahme einer stückweise linearen Konzentrationsverteilung	45
5.7	Definition möglicher Gradienten für das slope limiter Verfahren	46
5.8	Monotonie erhaltende Region zweiter Ordnung für das <i>slope limiter</i> Verfahren	47
5.9	Räumliche Approximation der Konzentrationen bei <i>upstream</i> Wichtung (oben) und bei Anwendung des <i>minmod slope limiter</i> 's (unten)	49
5.10	Prinzip des Flux-Corrected Transport Verfahrens	50
5.11	Vergleich zwischen der FVM mit Zentralwichtung und dem GALERKIN-Verfahren (FEM).	55
5.12	Testfall für die Monotonie der mehrdimensionalen Dispersion; Problemstellung	56
5.13	Abhängigkeiten der Unbekannten u am Knoten i zum Zeitpunkt $t + \Delta t$; (a) voll explizite EULER-Methode; (b) voll implizite EULER-Methode	59
5.14	Physikalische Abhängigkeit der Unbekannten u am Knoten i zum Zeitpunkt $t + \Delta t$; (a) rein advektiver Transport; (b) advektiv-dispersiver Transport; (c) rein advektiver und rein dispersiver Transport.	60
6.1	Programmabfolge für den reaktiven Mehrkomponententransport auf einem rechtwinkligen Netz.	62
6.2	Programmabfolge für den reaktiven Mehrkomponententransport auf einem stromlinienorientierten Netz.	63
6.3	Nummerierung der Knoten, Kanten und Flüsse für die gemischten und gemischthybriden FEM sowie Ermittlung der Stromfunktion aus den Kantenflüssen	65
6.4	Lineare Interpolation von Kantengeschwindigkeiten in der gemischten FEM. Rechts: Werte der Kantengeschwindigkeiten; links: interpoliertes Geschwindigkeitsfeld	65
6.5	Definition eines schwachen Brunnens. (a) Volumenströme an der Brunnenzelle. (b) Bestimmung des Staupunkts und der anschließenden Stromlinien.	75
6.6	Orientierung der Stromlinien an einem Staupunkt, der zu einem Zugabebrunnen gehört. Pfeilspitzen weisen in Strömungsrichtung	77
6.7	Wahl des folgenden Punkts auf einer Stromlinie für nichteindeutige Situationen. (i) und (i-1) bezeichnen den letzten und vorletzten Punkt, mit (i+1?) werden die beiden möglichen Folgepunkte bezeichnet. Es wird der Punkt mit der geringsten Änderung der Stromlinienrichtung gewählt.	78
6.8	Änderung der Stromlinienrichtung gewählt	79
0.0	Tander for our chiracites infodentifocioni fini zwei zugueen union	, ,

6.9	Bildung eines Dreiecks und eines Fünfecks für Stromröhren, die den Gebietsrand schräg schneiden. Gefüllte Kreise: bestehende Schnittpunkte zwischen Stromlinien und Pseudopotentiallinien, offene Kreise: ermittelter Punkt auf dem Gebietsrand, durchgezogene Linie: Quer-Interface, gestrichelte Linie: Längs-Interface.	81
6.10	Bestimmung des Folgepunktes einer Stromröhre an einem Staupunkt. Durchgezogene Linie: Bisher bestimmte Interfaces. Gestrichelte Linie: Mögliche Fortsetzungen hinter dem Staupunkt.	82
6.11	Ermittlung des Flüsse, die sich aus den Nebendiagonaleinträgen D^{xy} ergeben, an den Gitterknoten. (a) Diffusiver und antidiffusiver Fluss an dem Gitterknoten $i+1/2, j+1/2$. (b) Gesamt-Differentiationsstern für die Zelle i, j und Wahl der Entwicklungspunkte: Schwarze Punkte: D^{yy} -zugehörige Flüsse, weiße Punkte: D^{xx} -zugehörige Flüsse, graue Punkte: D^{xy} -zugehörige Flüsse,	84
6.12	Approximation des Gradienten entlang und orthogonal zu der Strömungsrichtung. (a) Perfekt stromlinienorientiertes Viereckselement; (b) Approximation durch ein Viereckselement mit geradlinigen Kanten; (c) Viereckselement in lokalen Koordinaten. S: Schwerpunkt in Bezug auf die lokalen Koordinaten r, s	90
6.13	Apparente Breiten und Längen des Elements i . Strömungsrichtung: Zellen $k \to i \to i$	m. 91
6.14	Reduktive Dechlorierung von PCE in einem eindimensionalen System. Längsprofile der gelösten Konzentrationen 30 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe. Vergleich der drei Kopplungsansätze für die reaktiven Prozesse und den Transport	98
7.1	Problemstellung für die homogene Sauerstoffzugabe in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter.	103
7.2	Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit für die Modellberechnungen zum aeroben Schadstoffabbau.	104
7.3	Homogene Zugabe von Sauerstoff in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Verwendetes stromlinienorientiertes Netz	104
7.4	Homogene Zugabe eines Tracers in einen heterogenenen Grundwasserleiter. Durchbruchskurven für die zweidimensionalen Berechnung. Durchgezogene Linie: stromlinienorientiertes Netz; punktierte Linie: rechteckiges Netz.	
7.5	Homogene Zugabe eines Tracers in einen heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich der Durchbruchskurven für das eindimensionalen FICK'sche Makrodispersionsmodell (punktierte Linie), das eindimensionale Zwei-Bereiche-Modell (durchgezogene Linie) und die zweidimensionale Berechnung auf einem stromlinienorientierten Netz (Punkte).	107
7.6	Homogene Zugabe von Sauerstoff in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Durchbruchskurven von Sauerstoff und dem Schadstoff für die zweidimensionalen Netze. Durchgezogene Linie: stromlinienorientiertes Netz; punktierte Linie: rechteckiges Netz.	110

7.7	Homogene Zugabe von Sauerstoff in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Reaktive Durchbruchskurven für Sauerstoff und den Schadstoff nach Anwendung unterschiedlicher Makrodispersionsansätze. Durchgezogne Linien: stochastisches Stromröhrenmodell; punktierte Linie: FICK'sches Makrodispersionsmodell; Strichpunkt-Linie: Zwei-Bereiche-Ansatz	112
7.8	Zugabe eines Schadstoffes mittels eines Brunnens. Problemstellung	115
7.9	Zugabe eines Schadstoffes mittels eines Brunnens. Verwendetes stromlinienorientiertes Netz	116
7.10	Zugabe eines Tracers mittels eines Brunnens in einen heterogenen Grundwasserleiter. Konzentrationsverteilung 50 d nach Beginn der Zugabe. (a) stromlinienorientiertes Netz; (b) grobes rechteckiges Netz; (c) verfeinertes rechteckiges Netz	117
7.11	Zugabe eines Schadstoffs mittels eines Brunnens in einen heterogenen Grundwasserleiter. Konzentrationsverteilungen 180 Tage nach Beginn der Zugabe. Ergebnisse für das stromlinienorientierte Netz. (a) Schadstoff; (b) Sauerstoff; (c) Biomasse.	119
7.12	Zugabe eines Schadstoffs mittels eines Brunnens in einen heterogenen Grundwasserleiter. Gesamtmassen m_i als Funktion der Zeit für die unterschiedlichen Netze. (a) Schadstoff; (b) Sauerstoff; (c) Biomasse	120
7.13	Zugabe eines Schadstoffs mittels eines Brunnen in einen heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich stationärer Schadstofffahnen für unterschiedliche Netze. (a) Stromlinienorientiertes Netz; (b) rechteckiges Netz	122
7.14	Konzentrationsprofil des Tracers am Ausflussrand des Gebiets, normalisiert mit dem Durchfluss. Durchgezogene Linien: Modellergebnisse für den heterogenen Fall; gestrichelte Linien: angepasster homogener Fall ($\alpha_t = 4.5 \cdot 10^{-3} m$)	123
7.15	Prinzipielle Querprofile der Konzentrationen für das Modelbeispiel. Linke Seite: Konzentrationsprofile ohne Berücksichtigung der mikrobiellen Aktivität. Rechte Seite: Konzentrationsprofile unter Einfluss der mikrobiellen Aktivität	125
7.16	Diskretisierung der in Abb. 7.15 dargestellten Querprofile der Konzentrationen durch ein Netz, das die Grenzstromlinien genau wiedergibt	125
7.17	Diskretisierung der in Abb. 7.15 dargestellten Querprofile der Konzentrationen durch ein Netz, das die Grenzstromlinien nicht wiedergibt	126
8.1	Abbauweg für die reduktive Dehalogenierung von Tetrachlorethen (PCE)	129
8.2	Konzentrationsverläufe bei der vollständigen reduktiven Dechlorierung von PCE durch <i>Dehalospirillum multivorans</i> und einer hochangereicherten Mischkultur in einem Wirbelschichtreaktor [80]	131
8.3	Reduktive Dechlorierung von PCE. Simulation eines Batchversuches. Zeitliche Verläufe der Konzentrationen in der gelösten Phase	135
8.4	Reduktive Dechlorierung von PCE. Simulation eines Batchversuches. Zeitliche Verläufe der Konzentrationen in der sorbierten Phase.	135

8.5	Reduktive Dechlorierung von PCE. Simulation eines Batchversuches. Zeitliche Verläufe der Biomassen.	136
8.6	Reduktive Dechlorierung von PCE in einem 1D Modellsystem. Längsprofile der Konzentrationen in der gelösten Phase 10 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe.	137
8.7	Reduktive Dechlorierung von PCE in einem 1D Modellsystem. Längsprofile der Konzentrationen in der gelösten Phase 20 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe	138
8.8	Reduktive Dechlorierung von PCE in einem 1D Modellsystem. Längsprofile der Konzentrationen in der gelösten Phase 30 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe.	138
8.9	Reduktive Dechlorierung von PCE in einem 1D Modellsystem. Längsprofile der Konzentrationen in der gelösten Phase 40 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe.	139
8.10	Verteilung der eingesetzten Sande im Versuchsstand	141
8.11	Fließbild zum Grundwasserversuchsstand	142
8.12	Verteilung der Piezometerhöhen im Versuchsstand. Vergleich zwischen Messung und Berechnung.	143
8.13	Verteilung eines Salztracers im Versuchsstand bei punktförmiger Zugabe. Vergleich zwischen Messung und Berechnung.	144
8.14	Stromlinienorientiertes Netz zur Berechnung des Experiments im Grundwasserversuchsstand	152
8.15	Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Konzentrationsverteilung der Ethenderivate nach 100 Tagen.	153
8.16	Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Konzentrationsverteilung der Ethenderivate nach 200 Tagen.	154
8.17	Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Konzentrationsverteilung von Ethanol und des konkurrierenden Elektronenakzeptors nach 100 Tagen	155
8.18	Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Verteilung der Biomassen nach 100 Tagen.	156
8.19	Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Verteilung der Biomassen nach 200 Tagen.	157
8.20	Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Entwicklung der Gesamtmassen der gelösten Stoffe im Versuchsstand	158
8.21	Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Entwicklung der Gesamtbiomassen im Versuchsstand.	158

8.22	Stimulierung der Dechlorierung von PCE im Versuchsstand. Gemessene Konzen-	
	trationsverteilung der Ethenderivate nach 222 Tagen	159
8.23	Stimulierung der Dechlorierung von PCE im Versuchsstand. Gemessene Vertei-	
	lungen der Ethanol-Konzentration und des pH-Wertes nach 222 Tagen	160

Tabellenverzeichnis

6.1	Effizienz der Kopplungsansätze für den Testfall	99
7.1	Reaktive Parameter für die Testfälle zum aeroben Abbau	101
7.2	Hydraulische Eigenschaften des zweidimensionalen Modellgrundwasserleiters	104
7.3	Homogene Zugabe eines Tracers in einen heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich der Homogenisierungsansätze mit den zweidimensionalen Berechnungen.	109
7.4	Homogene Zugabe von Sauerstoff in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich der unterschiedlichen Homogenisierungsansätze mit den zweidimensionalen Berechnungen.	112
7.5	Homogene Zugabe eines Schadstoffes in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich der abgebauten Schadstoffmassenflüsse	121
8.1	Ausgewählte Redoxpotentiale, korrigiert auf den Neutralpunkt (pH 7) [158, 182].	130
8.2	Parameter für die Berechnung der reduktiven Dechlorierung in Batch- und 1D-Systemen	134
8.3	Hauptkationen des eingesetzten Wassers in mol/l	145
8.4	Hauptanionen [mol/l] und pH -Wert des eingesetzten Wassers	146
8.5	pK_a -Werte ausgewählter Säure-Base-Paare [158]	149
8.6	Reaktive Parameter für die Berechnungen zum Grundwasserversuchsstand	152

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

Ac⁻ Acetat

CHC chlorierte Kohlenwasserstoffe

DCE *cis*-1,2-Dichlorethen

DIC gelöster anorganischer Kohlenstoff

ETH Ethen
EtOH Ethanol

FCT Flux-Corrected Transport

FEM Methode der Finiten ElementeFVM Methode der Finiten Volumen

LCKW Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

PCE Tetrachlorethen
TCE Trichlorethen
VC Chlorethen

Formelzeichen

Die Formelzeichen orientieren sich an der Nomenklatur, die im englischsprachigen Raum üblich ist. Formelzeichen für Vektoren sind unterstrichen, Formelzeichen für Matrizen sind doppelt unterstrichen.

Räumliche Ableitungen

 ∇ Gradient¹

 $\tilde{\nabla}$ Gradient in lokalen Koordinaten

 ∇ () Divergenz eines Vektors

 $\tilde{\nabla}()$ Divergenz eines Vektors in lokalen Koordinaten

¹Der Gradient eines Vektors ist ein Tensor zweiter Ordnung

Dimensionen

L LängeM MasseT Zeit

Variable	Physikalische Bedeutung	Dimension
α	Dispersivität (1D)	[L]
α_l	Längsdispersivität (2D/3D)	[L]
α_s	Stoffübergangskoeffizient der Sorption	[1/T]
α_t	Querdispersivität (2D/3D)	[L]
γ	Aktivitätskoeffizient	[-]
Δt	Zeitschrittweite	[T]
Δx	Gitterweite in x-Richtung	[L]
Δy	Gitterweite in y-Richtung	[L]
ε	Fehler	$[M/T/L^3]$
θ	Krümmung des Konzentrationsprofils (slope limiter Methode)	[-]
λ	Korrelationslänge	[L]
μ_{max}	Maximale Wachstumsrate	[1/T]
ν	Anzahl übertragener Elektronen je Formeleinheit	[-]
ν	Iterationsindex	
ф	Pseudopotential	[L]
ф	Gradient relativ zum zentralen Differentiationsgradienten	
	(slope limiter Methode)	[-]
ρ	Bodendichte	$[M/L^3]$
σ	Standardabweichung	[?]
$\sigma_{ ilde{t}}$	Maß für die Dauer eines Durchbruchs	[-]
τ	Transportrate (Iterative Zwei-Schritt Methode)	$[M/L^3/T]$
Ψ	Stromfunktion	$[L^2/T]$
<u>A</u>	Mobilitätsmatrix (FEM)	$[L^3/T]$
\boldsymbol{A}	Fläche	$[L^2]$
B_{el}	Rand eines Elementes	$[L^2]$
[Bs]	Basenaktivität	$[M/L^3]$
c	Konzentration	$[M/L^3]$
\hat{c}	Diskretisierte Konzentrationen	$[M/L^3]$
c_a	Konzentration im Wasser	$[M/L^3]$
c_A	Konzentration des Elektronenakzeptors	$[M/L^3]$

_	Vancentustian des Elektronen den stone	FN 4 /T 31
c_D	Konzentration des Elektronendonators	$[M/L^3]$
c_E	Enzymkonzentration	$[M/L^3]$
c_{in}	Input Konzentration	$[M/L^3]$
c_O	Sauerstoffkonzentration	$[M/L^3]$
CP	Konzentration der priären Kohlenstoffquelle	$[M/L^3]$
c_S	Substratkonzentration	$[M/L^3]$
c^s	Konzentration der sorbierten Substanz bezogen auf das Porenvolumen	$[M/L^3]$
Cr	COURANT Zahl	[-]
<u>D</u>	Dispersionstensor	$[L^2/T]$
<u>D</u>	Divergenzvektor (gemischte FEM)	[-]
D_m	Molekularer Diffusionskoeffizient	$[L^2/T]$
E^o	Standard-Redoxpotential	[Spann.]
$E^{o\prime}$	Standard-Redoxpotential, auf pH 7 korrigiert	[Spann.]
F	FARADAY-Konstante $(9.6485 \cdot 10^4 C/mol)$	
F	Über einen Zeitschritt integrierter Massenfluss	[M]
F_{ad}	Antidiffusiver Fluss (FCT Methode)	[M/T]
f_{deg}	Abgebauter Anteil eines Massenflusses	[-]
foc	Massenanteil des organischen Kohlenstoffs im trockenen Boden	[-]
F_h	Fluss des Verfahrens höherer Ordnung (FCT Methode)	[M/T]
f_{inh}	Inhibitionsfaktor	[-]
F_l	Fluss des Verfahrens niedrigerer Ordnung (FCT Methode)	[M/T]
h	Piezometerhöhe	[L]
\underline{h}_{B}	Kantenpiezometerhöhe (gemischte FEM)	[L]
Ī	Ionenstärke	$[M^2/L^6]$
<u>J</u>	JACOBI Matrix	[L]
$\overline{\underline{J}}(u)$	Fluss	$[M/L^2/T]$
<u>K</u>	Hydraulische Leitfähigkeit	[L/T]
<u>Κ</u> _ψ	Leitfähigkeit der Stromfunktion	[L/T]
<u>Κ</u> φ	Leitfähigkeit des Pseudopotentials	[L/T]
K_a	Säurekonstante	[-]
K_A	MICHAELIS-MENTEN Koeffizient für den Elektronenakzeptor	$[M/L^3]$
K_D	MICHAELIS-MENTEN Koeffizient für den Elektronendonator	$[M/L^3]$
K_d	Verteilungskoeffizient sorbierte ↔ wässrige Phase	[-]
k_{dec}	Sterberate	[1/T]
k_{gr}	Wachstumsrate	[1/T]
K_i	Inhibitionskonzentration (MONOD-HALDANE Kinetik)	$[M/L^3]$
K_{inh}	Inhibitionskonzentration (generelle Ansätze)	$[M/L^3]$
ıııı	(6)	r - 1

K_m	MICHAELIS-MENTEN oder MONOD Koeffizient	$[M/L^3]$
K_O	MICHAELIS-MENTEN Koeffizient für den Sauerstoff	$[M/L^3]$
K_S	MICHAELIS-MENTEN Koeffizient für den Schadstoff	$[M/L^3]$
K_P	MICHAELIS-MENTEN Koeffizient für die primäre Kohlenstoffquelle	$[M/L^3]$
$k_{m \leftrightarrow i}$	Stoffübergangskoeffizient mobile ↔ immobile Porosität	[1/T]
K_{OC}	Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff ↔ Wasser	[-]
1	Länge	[L]
<u>M</u>	Massenmatrix (FEM)	$[L^3]$
\overline{m}	Masse	[m]
ṁ	Massenfluss	[M/T]
M_r^{A1}	1. Flächenmoment in lokaler Richtung <i>r</i>	$[L^2]$
M_s^{A1}	1. Flächenmoment in lokaler Richtung s	$[L^2]$
<u>n</u>	Einheitsvektor normal zum Rand	[-]
n_e	Durchflusswirksame Porosität	[-]
n_i	Maß für die Breite des Konzentrationsabfalls im Inhibitionsterm	
	nach (Gl. 3.4.20)	[-]
n_{im}	Immobile Porosität	[-]
n_{mo}	Mobile Porosität	[-]
<u>N</u>	Ansatzfunktion (FEM)	[-]
[Ox]	Aktivität der oxidierten Substanz	$[M/L^3]$
pK_a	$-\log K_a$	[-]
$P_{i,j}^\pm$	Summe der positiven/negativen antidiffusiven Flüsse (FCT Methode)	[M/T]
Pe	PECLET Zahl	[-]
$Q_{i,j}^{\pm}$	Maximal/minimal erlaubter antidiffusiver Fluss (FCT Methode)	[M/T]
q_s	Volumenbezogener Quellen-/Senkenterm der Strömung	[1/T]
\underline{q}	Filtergeschwindigkeit	[L/T]
\overline{R}	Universelle Gaskonstante (8.31441 $J/K/mol$)	
R	Retardationskoeffizient	[-]
r	Reaktionsrate	$[M/L^3/T]$
r	Lokale Koordinate	[-]
\tilde{r}_{max}	Maximale Reaktionsrate bezogen auf die Biomasse	$[M/L^3/T]$
\hat{r}	Diskretisierte Reaktionsrate	$[M/L^3/T]$
$R_{i,j}^\pm$	Verhältnis $Q_{i,j}^{\pm}/P_{i,j}^{\pm}$ (FCT Methode)	[M/T]
\tilde{r}_{max}	Maximale Reaktionsrate bezogen auf die Biomasse	[1/T]
[Red]	Aktivität der reduzierten Substanz	$[M/L^3]$
S	Konzentrationsgradient innerhalb einer Zelle (slope limiter Methode)	$[M/L^2]$
S	Quellen-/Senkenterm in einem allgemeinem Erhaltungsgesetz	[-]

S	Lokale Koordinate	[-]
S	Speicherkoeffizient	[1/L]
[Sr]	Säureaktivität	$[M/L^3]$
t	Zeit	[T]
\tilde{t}	Dimensionslose Zeit	[-]
T	Absolute Temperatur	[Temp]
T	Korrekturfaktor für den antidiffusiven Massenfluss (FCT Methode)	[-]
и	Wesentliche Unbekannte	[?]
û	Diskretisierte wesentliche Unbekannte	[?]
V	Volumen	$[L^3]$
\underline{v}_e	Abstandsgeschwindigkeit	[L/T]
W	Breite	[L]
\underline{W}	Wichtungsfunktion (FEM)	[-]
w_{inh}	Maß für die Breite des Konzentrationsabfalls im Inhibitionsterm	
	nach (Gl. 3.4.19)	$[M/L^3]$
X	Biomassenkonzentration bezogen auf das Porenvolumen	$[M/L^3]$
<u>X</u>	Matrix der Knotenkoordinaten	[L]
\overline{X}_{max}	Maximale Biomassenkonzentration	$[M/L^3]$
Y	Verwertungsrate, stöchiometrischer Koeffizient	[-]
z.	Anzahl Ladungen	[-]

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die Belastung des Grundwassers mit organischen Schadstoffen und die damit verbundene Gefährdung bedeutender Trinkwassertessourcen stellt eine große Herausforderung an die Wasserwirtschaft dar. 1995 wurden im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland 240 000 Altlastenverdachtsflächen vermutet, wovon etwa 10% als sanierungsbedürftig eingeschätzt wurden [113]. Die Größenordnung dieser Schätzung verdeutlicht die volkswirtschafliche Bedeutung der Boden- und Grundwasserverunreinigungen.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich ein Forschungsbedarf im Wesentlichen zu den folgenden beiden Fragen:

- Unter welchen Bedingungen geht von einem belasteten Standort tatsächlich eine Gefahr aus?
- Wie können Standorte, von denen nachweislich eine Gefahr ausgeht, kostengünstig und effizient gereinigt werden?

In diesem Zusammenhang kommt dem mikrobiellen Abbau von Schadstoffen im Untergrund eine besondere Bedeutung zu. Einerseits leistet er einen wichtigen Beitrag zum Selbstreinigungspotential eines Bodens oder Grundwasserleiters (*intrinsic bioremediation*), andererseits kann er gezielt zur *in-situ* Reinigung kontaminierter Bereiche stimuliert werden (*enhanced bioremediation*). Beide Aspekte sind gegenwärtig Bestandteil intensiver Forschungsbemühungen und haben bereits Eingang in die Ingenieurpraxis gefunden [155, 10, 49, 112].

Untersuchungen zu mikrobiellen Schadstofftransformationen im Untergrund werden in unterschiedlichen Betrachtungsmaßstäben durchgeführt. So können Fragen zum mikrobiellen Abbauweg sowie zu Abhängigkeiten der Transformationsraten von Konzentrationen oder anderen Milieuparametern nur in definierten Laborsystemen geklärt werden. Die typische Längenskala in diesen Systemen beträgt wenige Centimeter. Andererseits werden Erkundungen an Standorten in einer Skala von zehn Metern bis zu mehreren Kilometern durchgeführt.

Eine Betrachtung im Technikums-Maßstab mit einer typischen Längenskala von wenigen Metern kommt in der Grundwasser- und Altlastensanierung bei Pilotstudien in abgegrenzten Bereichen von Schadensfällen zur Anwendung. Pilotstudien unterliegen stark den Unsicherheiten bei der Erkundung der Standorte. In diesem Zusammenhang bietet die *Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS)* am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart die einmalige Möglichkeit, Technikumsversuche zur *in-situ* Sanierung von Böden und Grundwasserleitern unter definierten Bedingungen in Grundwasserversuchsständen durchzuführen [114].

Die Übertragung von Laborergebnissen auf den Feldmaßstab sowie der quantitative Vergleich von

Messergebnissen in unterschiedlichen Betrachtungsmaßstäben erfordern ein gemeinsames konzeptionelles und mathematisches Modell für die Beschreibung der reaktiven Prozesse. Zusätzlich muss das Modell die Strömung und den Stofftransport im Grundwasserleiter beschreiben.

Die sich hieraus ergebenden Modellgleichungen können zumeist nur noch unter starken Einschränkungen analytisch gelöst werden, sodass numerische Verfahren zur näherungsweisen Lösung eingesetzt werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die unvermeidlichen Diskretisierungsfehler der eingesetzten numerischen Verfahren nicht zu qualitativen Verfälschungen der Ergebnisse führen. In der vorliegenden Arbeit wird ein solches numerisches Modellsystem vorgestellt.

Bei der Entwicklung des numerischen Modells wurde insbesondere darauf geachtet, dass die Durchmischung gelöster Substanzen korrekt nachgebildet werden kann. Dieser Aspekt wurde in bestehenden Modellen zum reaktiven Mehrkomponententransport nicht ausreichend berücksichtigt, obwohl die mikrobielle Aktivität im Untergrund stark von der Durchmischung der Substrate abhängt und eine ungenaue Approximation dieses Prozesses zu verfälschten berechneten Reaktionsraten führen kann.

1.2 Ziel der Arbeit

In einem Modell für den reaktiven Mehrkomponententransport werden Stoffübergangsprozesse, abiotische Umsetzungen und mikrobielle Aktivitäten mit dem advektiv-dispersiven Transport gekoppelt betrachtet. Der advektiv-dispersive Transport hängt seinerseits vom Strömungsfeld ab, sodass eine modellhafte Beschreibung der Strömung in das Gesamtmodell eingeschlossen werden muss. Die mathematische Formulierung der bearbeiteten Modellprobleme besteht aus gekoppelten Systemen von partiellen Differentialgleichungen (PDG), gewöhnlichen Differentialgleichungen (DGL) und algebraischen Gleichungen (AG).

Die Anwendung der Modelle in der Praxis wird durch die hohe Unsicherheit in der quantitativen Beschreibung der Prozesse im Untergrund beeinträchtigt. Im Bereich der Hydraulik sind die maßgeblichen Prozesse bekannt und können mathematisch beschrieben werden. Unsicherheiten bestehen lediglich in der Erfassung der räumlichen Verteilung maßgeblicher Parameter wie der hydraulischen Leitfähigkeit. Im Bereich der reaktiven Prozesse ergeben sich jedoch bereits Unsicherheiten in den zugrunde liegenden Modellkonzepten. Zum Teil ist nicht geklärt, welche Teilprozesse und Einflussgrößen überhaupt wesentlich sind. Die experimentelle Überprüfung mathematischer Modellansätze ist nicht immer möglich. Entsprechend bestehen häufig nur unzureichende Angaben für die einzusetzenden Modellparameter.

Vor diesem Hintergrund ist es verständlich, dass sich viele Untersuchungen im Bereich der numerischen Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports auf die Identifizierung, Parametrisierung und quantitative Erfassung der reaktiven Prozesse konzentrieren, wobei oftmals Standardmethoden für die Simulation des advektiv-dispersiven Transports und für die Kopplung zwischen Transport und reaktiven Prozessen Anwendung finden (z.B. Standard-FEM in [204, 69, 128, 71, 185, 26] oder *upstream* gewichtete FVM in [111, 130, 106]). Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse numerischer Simulationen zum Teil von der Wahl der numerischen Methoden abhängen. Wenn numerische Fehler wie z.B. die künstliche Diffusion als solche nicht erkannt werden, können sie als scheinbarer Effekt eines physikalischen oder (bio)chemischen Prozesses fehlgedeutet werden.

1.2. Ziel der Arbeit

In den zurückliegenden Jahren wurden zahlreiche verbesserte Methoden für die Simulation des konservativen Stofftransports entwickelt (z.B. die *Modified Method of Characteristics (MMOC)* [27], die *Flux-Corrected Transport (FCT)* Methode [13], die *slope limiter* Methoden [191], die *flux limiter* Methoden [122], die *Essentially Non-Oscillatory (ENO)* Methode [84, 20], die Methode der *Optimal Test Functions (OTF)* [21], die *Eulerian Lagrangian Localized Adjoint Method (ELLAM)* [23], die *Galerkin Least Square (GLS)* Methode mit *Discontinuity Capturing (DC) Operator* [100]). Hierbei stand der advektionsdominierte Transport im Vordergrund, da die bestehenden Standardmethoden für diese Problemklasse entweder zu Ergebnissen mit starker numerischer Diffusion oder zu oszillierenden Lösungen in der Nähe von Diskontinuitäten führen.

Einiger dieser verbesserten Methoden wurden bereits auf reaktive Transportprobleme angewendet (z.B. die Methode der *OTF* in [109], die *MMOC* Methode in [76, 197], sowie die *flux limiter* Methode in [157]). Die Vorteile dieser Methoden wurden jedoch zumeist anhand konservativer Transportprobleme aufgezeigt und gelten zum Teil bei einer Anwendung in gekoppelten Schemata nur noch beschränkt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Anforderungen an die Bestandteile eines numerischen Modells für die Grundwasserströmung und den reaktiven Mehrkomponententransport zu identifizieren sowie verschiedene Lösungsansätze zur Simulation des Transports und zur Kopplung zwischen dem Transport und den reaktiven Prozessen zu entwickeln und zu vergleichen.

Grundsätzliche Unterschiede zwischen dem reaktiven und dem konservativen Stofftransport sowie zwischen dem reaktiven Transport und reaktiven Prozessen in durchmischten Systemen werden anhand von Beispielen dargelegt. Die Auswirkung der räumlichen Variabilität hydraulischer Parameter auf den reaktiven Transport soll gezeigt werden. Abschließend werden die entwickelten Methoden zur Vorhersage eines Experiments zur Stimulierung der mikrobiellen Aktivität in dem oben genannten Grundwasserversuchsstand eingesetzt.

In der vorliegenden Arbeit erfolgt eine vergleichsweise einfache Beschreibung der reaktiver Prozesse. In anderen Arbeiten werden z.T. detailliertere Modelle vorgestellt, die z.B. den Stoffübergang zwischen der wässrigen und einer organischen Flüssigphase [130], den Transport von Mikroorganismen [185], die Konkurrenz unterschiedlicher Elektronenakzeptoren [111, 121] sowie abiotische Umsetzungen [106] beinhalten. Die zugehörigen Gleichungssysteme, die diese Prozesse beschreiben, können grundsätzlich in die Modelle, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, aufgenommen werden. Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit sollen jedoch einerseits in der Auswahl und Beurteilung der numerischen Methoden und andererseits in der Beschreibung grundlegender Wechselwirkungen zwischen dem Stofftransport und der mikrobiellen Aktivität im Untergrund liegen.

Kapitel 2

Konzeptionelle Modelle

2.1 Mikrobielle Aktivität im Untergrund

2.1.1 Grundlegende Annahmen

Im Folgenden werden chemische Umwandlungen betrachtet, die von Mikroorganismen katalysiert werden. Typischerweise handelt es sich um Redox-Reaktionen, in denen ein Elektronenakzeptor reduziert und ein Elektronendonator oxidiert wird. Die meisten mikrobiellen Umsetzungen sind exergonisch, d.h. die Reaktion läuft thermodynamisch betrachtet "freiwillig" ab, und es wird Energie (genau genommen freie Enthalpie) freigesetzt. Wenn diese Energie von den Organismen genutzt werden kann, spricht man von metabolischen Abbauprozessen. Bei cometabolischen Abbauprozessen hingegen kann die freigesetzte Energie nicht von den Organismen genutzt werden. Die Organismen müssen in diesem Fall andere metabolische Prozesse durchführen, aus der sie ihre Energie beziehen. Das heißt, für die Stimulierung cometabolischer Abbauprozesse ist auch eine Stimulierung metabolischer Prozesse, die mit dem eigentlichen Abbau nicht direkt zusammenhängen, notwendig. Bei der Stimulierung metabolischer Prozesse können zwar Nebenreaktionen notwendig sein, sie spielen jedoch eine viel geringere Rolle als im cometabolischen Fall.

Das mikrobielle Wachstum erfordert neben einem Elektronenakzeptor und einem Elektronendonator als Energiequelle auch eine primäre Kohlenstoffquelle zum Aufbau der Biomasse. Viele organische Schadstoffe dienen beim aeroben Abbau sowohl als Elektronendonator als auch als primäre C-Quelle.

In der natürlichen Umwelt sind für gewöhnlich Mikroorganismen unterschiedlicher Spezies miteinder vergesellschaftet. Derartige Mischpopulationen können durch Zusammenfassung von Organismengruppen mit einem ähnlichen Matabolismus wie den Nitrifizierern, Methanogenen, Acetogenen, Denitrifizierern usw. beschrieben werden. Eindeutige Ergebnisse bei der Ermittlung von Abbauwegen und Abbaukinetiken können jedoch am besten anhand von Reinulturen unter definierten Bedingungen im Labor ermittelt werden. Die Übertragung von Parametern, die mit Hilfe solcher Reinkulturen ermittelt wurden, auf Feldbedingungen wird jedoch generell kritisch bewertet [129]. Die funktionalen Zusammenhänge zwischen Konzentrationen und Umsetzungsraten sind bei Mischkulturen von der Zusammensetzung der Kulturen, die sich ihrerseits zeitlich verändern können, abhängig. Bei komplexeren Abbauwegen können einzelne Schritte des Abbaus von unterschiedlichen Organismen, die selber eventuell zu unterschiedlichen Metabolismen fähig sind, durchgeführt werden. Die komplexen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Organismen sind meist nicht im Detail bekannt. In der Regel werden sie deshalb bei einer modellhaften Beschreibung vereinfacht zusammengefasst. Dies kann die Qualität von Modellvorhersagen einschränken.

Mikrobielle Umsetzungen basieren auf einer Abfolge unterschiedlicher Prozesse in den Organismen wie der Aufnahme der Substrate, der Aktivierung von Enzymen, der Übertragung von

Zwischenprodukten zwischen den spezifischen reaktiven Zentren, der Abgabe der Endprodukte usw. [165]. Für die Kinetik der Umsetzungen sind die langsamsten Schritte entscheidend. In den meisten Fällen ist es nicht möglich, alle Schritte des Abbaus in einem Modell explizit zu berücksichtigen. Der am häufigsten verwendete Ansatz für die Kinetik mikrobieller Umsetzungen beruht auf einer auf ganze Organismen übertragenen Kinetik einzelner Enzyme wie der MICHAELIS-MENTEN-Kinetik.

Mikrobielle Umsetzungen sind typische Beispiele für heterogene Reaktionen, die einen Stoffübergang zwischen unterschiedlichen Phasen beinhalten [110]. Die mikrobielle Biomasse haftet zum größten Teil an der Oberfläche der Feststoffmatrix an. Sie kann als kontinuierlicher Biofilm [159], als Mikrokolonien bestimmten Durchmessers und bestimmter Dicke [137] oder als nicht näher spezifizierte Biophase [111] beschrieben werden. Auf der Grundlage dieser modellhaften geometrischen Anordnungen der Biomasse können unterschiedliche Ansätze zur Stoffübergangskinetik formuliert werden. Das Biophasen-Modell ermöglicht ausschließlich die Berücksichtigung eines Austausches erster Ordnung, da keine Annahmen zur Geometrie getroffen werden. Wird eine solche Austauschkinetik erster Ordnung angenommen, so führen die unterschiedlichen Modellkonzepte zu identischen mathematischen Formulierungen [8]. Wird hingegen die Diffusion durch die Biomasse räumlich aufgelöst betrachtet, wie dies bei einigen Modellen für Bioreaktoren der Fall ist [157], führt ein Mikrokolonie-Modell zu abweichenden Ergebnissen gegenüber einem Biofilmmodell. Der einfachste Ansatz besteht darin, die Kinetik des Stoffübergangs zwischen der wässrigen Phase und der Biomasse gänzlich zu vernachlässigen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit vorgenommen.

Wie bereits ausgeührt wurde, haftet der größte Teil der Biomasse an den Oberflächen der Feststoffmatrix an. Ein gewisser Anteil der Biomasse kann jedoch in suspendierter Form vorliegen. In den zurückliegenden Jahren wurden verschiedene Modelle zum Transport der Biomasse in porösen Medien entwickelt. Sie reichen von einer einfachen linearen Verteilung zwischen immobiler und suspendierter Biomasse [43] im Gleichgewicht über Ansätze, die an Sorptionskinetiken angelehnt wurden [124, 183, 156], bis zu komplexen Modellen, die die Anhaftung und den Abtrag der Biomasse durch die Scherbeanspruchung explizit berücksichtigen [185]. Neuste Untersuchungen befassen sich neben dem advektiv-dispersiven Transport der Biomasse auch mit der Eigenbewegungen der Mikroben, die sich aktiv gegen einen Konzentrationsgradienten bewegen können [195]. Derartige Aspekte werden in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt, da die notwendigen Parameter für die aufgeführten Modelle nicht verfügbar sind.

2.1.2 Mögliche Limitierungen für den mikrobiellen Abbau im Untergrund

Um einen Schadstoff im Untergrund mikrobiell abzubauen, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [10]:

- Es müssen Mikroorganismen oder zumindest deren Sporen vorhanden sein, die zu einem metabolischen oder cometabolischen Abbau des Stoffes in der Lage sind.
- Alle notwendigen Substrate, also der Elektronenakzeptor, der Elektronendonator und die primäre Kohlenstoffe müssen gleichzeitig für die Biomasse verfügbar sein. Dies setzt eine Durchmischung der Substrate in der wässrigen Phase voraus.

- Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphor sowie Mikronährstoffe wie bestimmte Spurenelemente müssen in ausreichenden Konzentrationen und in mikrobiell verfügbarer Form vorliegen.
- Es dürfen keine toxischen Einflüsse, etwa durch Nebenkontaminanten, bestehen.
- Das chemische Milieu (pH-Wert, Redox-Potential, Salinität) sowie physikalische Größen wie die Temperatur und der Druck müssen innerhalb bestimmter Bereiche liegen.

In der vorliegenden Arbeit soll insbesondere auf die zweite Anforderung verstärkt eingegangen werden. Eine zentrale Hypothese der Arbeit lautet:

Der mikrobielle Abbau von Schadstoffen in Grundwasserleitern wird im Vergleich zu vollständig durchmischten Systemen durch die mangelnde Durchmischung der Substrate wesentlich beeinträchtigt.

Hierbei hängt die Durchmischung der Substrate im Grundwasser stark von hydraulischen Eigenschaften des Grundwasserleiters und den hydraulischen Randbedingungen ab.

2.2 Berücksichtigung von Aquifer-Heterogenitäten

Natürliche Grundwasserleiter zeichnen sich durch eine hohe räumliche Variabilität sowohl ihrer hydraulischen als auch chemischen Eigenschaften aus. Dies ist auf die petrographische Ungleichförmigkeit der Gesteine hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung und ihrer mineralischen Zusammensetzung zurückzuführen [118].

Die Strömung in den einzelnen Poren kann bei grundwassertypischen Fließgeschwindigkeiten mit dem STOKES-Gesetz beschrieben werden. Allerdings weisen die einzelnen Poren sehr unregelmäßige Querschnitte auf und sind ungleichmäßig miteinander verknüpft, sodass eine korrekte Beschreibung der Strömung auf der Porenskala kaum möglich ist. Dies ist für die meisten Fragestellungen auch nicht notwendig. Für gewöhnlich wird eine Mittelung über mindestens mehrere hundert Poren vorgenommen. Dieses *repräsentative Elementarvolumen* (REV) stellt das Mittelungsvolumen dar, anhand dessen die Bilanzgleichungen und konstitutiven Beziehungen aufgestellt werden [9]. So gelten das DARCY'sche Filtergesetz zur Beschreibung des Strömungswiderstandes (Gl. 3.1.2) und die Transportgleichung (Gl. 3.2.9) für das REV, Aussagen für kleinere Raumskalen können mit diesen Gesetzen nicht getroffen werden.

Die Annahme eines REV ist durchaus kritisch zu beurteilen, da in dem betrachten Maßstab (wenige Zentimeter) bei den meisten natürlichen Grundwasserleitern keine homogene Kornzusammensetzung vorliegt. Die für die Grundwassernutzung besonders wichtigen Porengrundwasserleiter bestehen zumeist aus sedimentären Ablagerungen, die in diesem Maßstab gradierte Schichtungen aufweisen. Das Problem kann durch die Wahl eines größeren REV grundsätzlich nicht umgangen werden, da in praktisch allen Skalen Ungleichförmigkeiten wie Rippelmarken, Kreuzlagerungen, Dünen, Schuttfächer, Mäander usw. auftreten [187]. Neben den genannten sedimentationsbedingten Strukturen entstehen Heterogenitäten auch aufgrund diagenetischer und tektonischer Einflüsse. Sie sind keineswegs auf Sedimentgesteine oder Porengrundwasserleiter beschränkt.

Die Berücksichtigung der räumlichen Variabilität von Grundwasserleitern bei der quantitativen Beschreibung von Strömungs- und Transportprozessen stellt ein aktives Feld der gegenwärtigen

Geohydrologie dar [51]. Hierbei werden entweder heterogene Strukturen in der Modellformulierung explizit berücksichtigt, oder es wird versucht, für ein größeres Mittelungsvolumen skalenbedingte *effektive* Gesetzmäßigkeiten zu ermitteln. Die Herleitung der effektiven Parameter aus der kleinräumigen Verteilung der Aquifereigenschaften wird als *upscaling* bezeichnet.

Im Folgenden sollen zunächst Ansätze zur Beschreibung der räumlichen Variabilität vorgestellt werden. In diesem Zusammenhang steht weniger die geologische Interpretation im Vordergrund als die Bereitstellung eines Eingabesatzes für ein Grundwasserströmungs- und -transportmodell. Anschließend werden einige der gebräuchlichsten Homogenisierungsansätze für den Transport gelöster Stoffe im Untergrund behandelt.

2.2.1 Beschreibung der räumlichen Verteilung von Aquifereigenschaften

In der Modellierung der regionalen Grundwasserströmung ist es üblich, die für die Hydraulik wichtigsten stratigraphischen Einheiten zusammenzufassen und als durchgängige Schichten homogener Durchlässigkeit in das Modell einzusetzen. Zusätzlich werden Verwerfungen, die zu einem Versatz der Schichten führen, berücksichtigt. Kann ein solches Modell nicht zufriedenstellend kalibriert werden, wird das Gebiet häufig in Teilgebiete unterteilt, für die jeweils eine eigene homogene Durchlässigkeit angenommen wird. Dieses Vorgehen wird in [118] als *Zonierung* bezeichnet.

In der Ingenieurpraxis haben sich Schichten- und Zonierungsmodelle für die Vorhersage von Grundwasserabsenkungen im Zuge von Bewirtschaftungsmaßnahmen bewährt [178, 90]. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass sich die kleinräumige Variabilität der Durchlässigkeit stärker auf die Lage und vor allem die Ankunftszeit von Schadstofffahnen auswirkt als auf die Grundwasserstände.

Häufig liegen Schichten niedriger Durchlässigkeit nicht durchgängig vor. Die sich hieraus ergebenden bevorzugten Wegsamkeiten zur vertikalen Verlagerung von Schadstoffen werden durch Schichtenmodelle nicht wiedergegeben. Ferner können horizontal zusammenhängende schmale Bänder höherer Durchlässigkeit, wie sie in fluviatilen Ablagerungen auftreten, mit Zonierungsansätzen nicht beschrieben werden. Solche Strukturen bestimmen jedoch die Erstankunftszeit von Schadstofffahnen [118].

Vor allen Dingen setzen Schichten- und Zonierungsmodelle bereits eine Homogenisierung kleinräumiger Heterogenitäten voraus. Zur Herleitung analytischer Lösungen wurden diese kleinräumigen Strukturen als rechteckige Blöcke, Kugeln, Ellipsoide oder Zylinder beschrieben (siehe hierzu z.B. [179, 162, 115]). Alternativ hierzu wurden auch Ansätze mit einer sinusförmigen Variation der Durchlässigkeit formuliert [29].

Die Verwendung solcher geometrisch einfachen Strukturen ermöglicht zwar die Herleitung analytischer Lösungen für Strömungs- und Transportprobleme. Sie entsprechen aber nicht den Strukturen im natürlichen Untergrund. Entsprechend müssen die geometrischen Parameter durch eine Eichung von Durchbruchskurven ermittelt werden. Geologische Informationen, die z.B. aus Aufschlüssen vorliegen, können nicht direkt verwendet werden.

In neueren Geometrisierungsansätzen werden typische Strukturen, wie sie sedimentationsbedingt entstehen, mit stochastischen Verfahren in einem Modell angeordnet, das anschließend für eine Strömungs- und Transportsimulation verwendet werden kann [45, 163]. Der Vorteil solcher Ver-

fahren besteht in der Erzeugung geologisch realistischer Formen und Strukturen. Sie lassen sich jedoch bisher nicht konditionieren, d.h. gemessene lokale Werte etwa der Durchlässigkeit können nicht berücksichtigt werden [118].

In den zurückliegenden Jahren haben geostatistische Methoden auf der Grundlage einer GAUSS-Verteilung der betrachteten Untergrundeigenschaft vielfach Verwendung gefunden (siehe z.B. eine Anwendungen zum regionalen Transport von Agrochemikalien in [65]). Für die betrachtete Untergrundeigenschaft wird eine Normalverteilung bzw. log-Normalverteilung vorausgesetzt. Ferner wird mit Hilfe der Variogrammfunktion ein Zusammenhang zwischen dem Abstand zweier Punkte und der Varianz der betrachteten Untergrundeigenschaft hergestellt [54]. Unter der Annahme, dass sich der Mittelwert und die Standardabweichung der Verteilung sowie die Variogrammfunktion im Gebiet nicht ändern (statistische Homogenität), kann eine Interpolation zwischen gemessenen Werten vorgenommen werden, die die niedrigste lineare Schätzvarianz aufweist (*kriging*). Die geostatistischen Parameter können auch benutzt werden, um eine beliebige Anzahl von Realisationen der räumlichen Verteilung zu erzeugen, die diesen Parametersätzen entsprechen. Hierbei können gemessene lokale Werte zur Konditionierung eingesetzt werden [54].

Die Variogrammfunktion kann in unterschiedliche Raumrichtungen variieren, sodass eine anisotrope Verteilung erzeugt werden kann. Charakteristische Formen der Strukturen können jedoch nicht erzwungen werden. Eine Korrelation unterschiedlicher Untergrundeigenschaften kann mit Hilfe des *cokriging* vorgenommen werden [54].

Die log-Normalverteilung der hydraulischen Leitfähigkeit unter Annahme eines exponentiellen Variogramm-Modells wurde zur stochastischen Analyse der Makrodispersion eingesetzt (siehe Abschnitt 2.2.2). Zumindest für einige vereinfachte Fälle (statistische Homogenität, stationäre Strömung, konservativer Transport) können somit Richtlinien zum *upscaling* angegeben werden.

Die geostatistischen Methoden sind jedoch keineswegs unumstritten [118]. So wird die Annahme der statistischen Homogenität in Frage gestellt. In [118] wird empfohlen, zunächst große stratigraphische Einheiten zu ermitteln, für diese mögliche Trends zu ermitteln und die Trends mit einer geostatistischen Verteilung zu überlagern. Ein solches Vorgehen erfordert jedoch die Ermittlung der geostatistischen Parameter für jede abgetrennte stratigraphische Einheit.

Ein weiterer Kritikpunkt der beschriebenen geostatistischen Methoden betrifft die Annahme einer Normalverteilung bzw. einer auf eine Normalverteilung transformierbaren Verteilung wie der log-Normalverteilung. Für die Approximation geologischer Strukturen erscheint es sinnvoller, das Vorhandensein bestimmter Faciestypen mit Hilfe der geostatistischen Realisation zu simulieren. Dies kann mit Hilfe der Indikator-Variographie vorgenommen werden [54]. Hierbei sind Variogramme für jede berücksichtigte Facies zu erstellen. Diese Indikator-Variogramme beschreiben, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass an Punkt A die Facies X auftritt, wenn sie an Punkt B auftritt und Punkt B einen bestimmten Abstand von A aufweist. Mit Hilfe der Indikator-Variographie war es z.B. möglich, die hydraulische Struktur des Porengrundwasserleiters auf der Horkheimer Insel bei Heilbronn zu beschreiben [153].

Die bisher beschriebenen Variogramme weisen den Nachteil auf, dass sie typische Formen geologischer Strukturen kaum wiedergeben können, da sie lediglich die Lage zweier Punkte zueinander berücksichtigt. Indikator-Variogramme höherer Ordnung, die mehrere Punkte berücksichtigen, ermöglichen eine verbesserte Wiedergabe typischer Strukturen [82], sie reichen jedoch nicht an die oben aufgeführten Geometrisierungsansätze heran, bei denen typische Strukturen direkt eingesetzt werden [118].

Einen wichtigen Aspekt für Transportberechnungen stellt die Konnektivität insbesonderer hochdurchlässiger Strukturen dar. In [188] wird ein BOOL'scher Algorithmus zur Erzeugung von Mäanderstrukturen in einem dreidimensionalen Modellgebiet verwendet. In [118] wird vorgeschlagen, derartige Algorithmen mit anderen Verfahren zu kombinieren, um innerhalb der Strukturen die kleinräumigere Heterogenität nachzubilden.

Aus geologischer Sicht erscheint es wünschenswert, die Strukturen im Modell durch Nachbildung des Sedimentations- und Gesteinbildungsprozesses selbst zu erzeugen [117]. Da jedoch ein solches Modell Zeitspannen von Jahrzehntausenden umfasst, muss es notgedrungen für die Strömung und den Sedimenttransport relativ grobe Parametrisierungsansätze verwenden. Eine Konditinierung anhand gemessener Profile ist nicht möglich [118].

Zusammenfassend ist festzustellen, dass verschiedene Modellansätze zur Beschreibung der Heterogenitäten im Untergrund bestehen. Mit diesen Modellen können statistische Aussagen zur Verteilung von Untergrundeigenschaften getroffen werden bzw. Realisationen erzeugt werden, die diesen statistischen Parametern entsprechen. Die wahre Verteilung an einem konkreten Standort bleibt jedoch im Detail weitgehend unbekannt. Die kleinräumige Verteilung der Aquifermaterialien kann durch Messungen nicht direkt erfasst werden. Selbst die Ermittlung geostatistischer Parameter erfordert eine derart hohe Anzahl von Punktmessungen, dass sie außerhalb von Forschungsvorhaben kaum vorgenommen wird.

Die moderne Sedimentologie bemüht sich, realistische Nachbildungen von sedimentären Ablagerungen vorzunehmen, die für Grundwassermodelle genutzt werden können [118]. Es bleibt aber zu bemerken, dass gerade die kontaminierten Bereiche häufig auch bezüglich der Untergrundstruktur anthropogen beeinflusst sind, z.B. durch Auffüllungen mit Bauschutt und Erdabfällen, Verlagerungen von Flussbetten, Gründungen im Grundwasser usw.. Hierbei ist keineswegs gewährleistet, dass aufgrund von Plänen eine Abschätzung der hydraulischen Untergrundeigenschaften vorgenommen werden kann. Insofern umfasst die Unsicherheit in der Beschreibung des Untergrundes nicht nur das natürliche Gestein sondern auch die menschlichen Einflüsse.

2.2.2 Modellansätze für die Makrodispersion

Wie bereits angemerkt wurde, wirken sich kleinräumige Heterogenitäten nur schwach auf die Piezometerhöhen aus. Dies ist auf den elliptischen bzw. parabolischen Typ der maßgeblichen Differentialgleichung zurückzuführen, der einen Ausgleich von Diskontinuitäten bewirkt. Umso stärker werden die lokalen Fließgeschwindigkeiten durch die kleinräumigen Heterogenitäten beeinflusst.

Für die Bestimmung von Piezometerhöhen kann die kleinräumige Variabilität der hydraulischen Leitfähigkeit mittels einfacher Mittelungsgesetze homogenisiert werden. Für eine Strömung senkrecht zu einer Schichtung muss die harmonische Mittelung verwendet werden (siehe hierzu (Gl. 5.1.12)-(Gl. 5.1.14) in Abschnitt 5.1.2), für eine Strömung parallel zur Schichtung die arithmetrische. Eine log-normale Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit führt zur geometrischen Mittelung. Genauere *upscaling*-Konzepte aufgrund der stochastischen Analyse sind [51, 103, 104, 102] zu entnehmen.

Der Transport gelöster Stoffe hängt direkt von den Fließgeschwindigkeiten ab und wird damit von kleinräumigen Veränderungen der hydraulischen Leitfähigkeit stark beeinflusst. Die hohe Variabilität der lokalen Fließgeschwindigkeit führt zum Ausfransen einer Schadstofffahne, da

die Schadstofffront in Bereichen höherer Durchlässigkeit vorauseilt und in Bereichen niedrigerer Durchlässigkeit "nachhinkt". Da die höher durchlässigen Bereiche die Strömung fokussieren, findet auch ein - wenngleich im Vergleich zur Richtung längs zur Strömung abgeschwächtes - Ausfransen in Querrichtung statt.

Eine Voraussage über die genaue Gestalt einer Schadstofffahne ist nur möglich, wenn das Strömungsfeld genau bekannt ist, d.h. wenn die kleinräumige Variabilität der hydraulischen Leitfähigkeit exakt erfasst wurde. Dies ist unter praktischen Gesichtspunkten nie möglich. Für die meisten Fragestellungen ist eine genaue lokale Beschreibung allerdings auch nicht notwendig. So interessiert etwa für den Schutz eines Trinkwasserbrunnens die Durchbruchskurve im Brunnen, welche ein integrales Maß über alle Stromröhren, die im Brunnen enden, darstellt.

Eine statistische Beschreibung des advektiven Transports in heterogenen Grundwasserleitern umfasst das erste räumliche Moment (= den Schwerpunkt einer Schadstofffahne), das zweite räumliche Zentralmoment (= die Makrodispersivität), sowie z.T. das dritte räumliche Moment (= die Schiefe). Alternativ hierzu können auch zeitliche Momente von Durchbruchkurven betrachtet werden [51].

Während das erste Moment direkt aus der mittleren Fließgeschwindigkeit abgeleitet werden kann, beruhen das zweite und dritte Moment auf den Variationen der Geschwindigkeit im Raum. Im Folgenden werden drei Ansätze für die Beschreibung des großräumigen Transports vorgestellt: das FICK'sche Makrodispersionsmodell, das Zwei-Bereiche-Modell und das Modell der stochastischen Stromröhren. Abb. 2.1 vedeutlicht die Prinzipien der Ansätze für eine eindimensionale Homogenisierung. Die Modelle wurden für den konservativen Stofftransport entwickelt. In Abschnitt 7.1 wird überprüft, inwieweit diese Ansätze für die Modellierung des Transports wechselwirkender Substanzen verwendet werden können.

FICK'scher Makrodispersionsansatz

Der FICK'sche Makrodispersionsansatz beruht auf der Hypothese, dass die Ungleichförmigkeit einer Schadstofffahne aufgrund der Heterogenität des Grundwasserleiters mit demselben Gesetz beschrieben werden kann wie die porenraumbedingte Dispersion [9, 67], d.h. durch einen zur Abstandsgeschwindigkeit proportionalen Diffusionskoeffizienten, der in Strömungsrichtung einen höheren Betrag annimmt als senkrecht dazu [164].

Die Annahme einer FICK'schen Gesetzmäßigkeit erscheint zunächst sinnvoll, da die Makrodispersion im Grundsatz durch denselben Effekt erzeugt wird wie die porenraumbedingte Dispersion, nämlich durch die räumliche Variabilität der Geschwindigkeit.

Unter der Annahme einer konstanten Makrodispersivität nimmt das zweite räumliche Zentralmoment proportional mit dem Fließweg zu. In zahlreichen Feldstudien wurde jedoch eine zunächst überproportionale Zunahme festgestellt, was einer mit dem Fließweg anwachsenden Dispersivität entsprechen würde (siehe z.B. die kritische Übersicht über Feldexperimnte in [75]). Bei ausreichend langem Fließweg wird schließlich eine konstante Dispersivität erreicht (*ergodischer* Bereich).

Mit Hilfe der stochastischen Analyse lässt sich die fließwegabhängige Dispersivität und der asymptotische Endwert zumindest für bestimmte Fälle aus der geostatischen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit ableiten [50, 52]. Wird eine somit ermittelte Dispersivität in ein numerisches

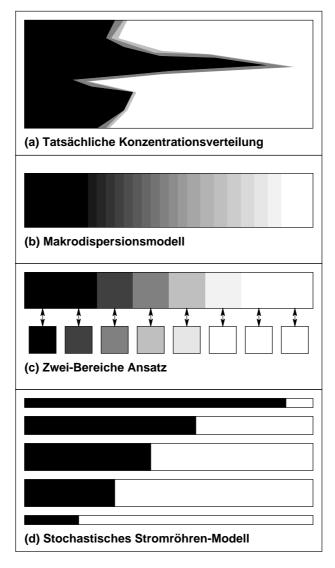


Abb. 2.1: Veranschaulichung der gewählten konzeptionellen Modelle für die Makrodispersion.

Modell für den konservativen Stofftransport eingesetzt, kann die explizite Auflösung kleinräumiger Heterogenitäten in der Modellbeschreibung umgangen werden [151].

Der FICK'sche Makrodispersionsansatz führt zu einer im Raum symmetrischen Verteilung einer Schadstofffahne. Durchbruchskurven sind hingegen leicht asymetrisch.

Zwei-Bereiche- und Mehrkontinuum-Ansätze

Bei Mehrkontinuumsansätzen wird das poröse Medium modellhaft in zwei oder mehrere miteinander verbundene Kontinua unterteilt, die unterschiedliche hydraulische Eigenschaften aufweisen. Die Kontinua sind nicht räumlich voneinander getrennt, vielmehr kann für jeden Raumpunkt ein Wert in allen Kontinua angegeben werden. Zwischen den Kontinua findet ein Stoffaustausch statt [6, 152].

Im allgemeinen Fall findet in allen Kontinua Strömung und Transport statt [6]. Damit eigent sich

der Ansatz zur Homogenisierung von stark heterogenen Systemen wie geklüftet-porösen Medien (siehe z.B. eine Anwendung auf Karst-Grundwasserleiter in [119]).

Einen Spezialfall stellt der Zwei-Bereiche-Ansatz dar, bei dem für ein Kontinuum Immobilität des Wassers angenommen wird und der Austausch zwischen der mobilen und immobilen Porosität durch einen Term erster Ordnung beschrieben wird [41, 190]. Dieses Modell wurde insbesondere zur Beschreibung des kleinskaligen Transports entwickelt. Die immobile Porosität soll z.B. *deadend* Poren und Aggregate beschreiben. Allerdings wird der Ansatz auch zur Homogenisierung größerer Heterogenitäten empfohlen [18, 19].

Im Gegensatz zum FICK'schen Ansatz führt der Zwei-Bereiche-Ansatz zu einer schiefen Verteilung im Raum [180].

Stochastische Stromröhren-Modelle

Das Prinzip der stochastische Stromröhren-Modelle beruht darauf, für den Transport im heterogenen Medium unabhängige Stromröhren anzunehmen, in denen ausschließlich advektiver Transport stattfindet und die somit auch keinen Queraustausch zulassen. Die genaue Lage der Stromröhren wird nicht untersucht, vielmehr wird für eine Kontrollfläche, die senkrecht zur Strömungsrichtung steht, die Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ankunftszeiten von Partikeln, die einer Quelle entstammen, betrachtet [143, 189, 176, 177]. Dieses Prinzip wird in Abb. 2.2 illustriert.

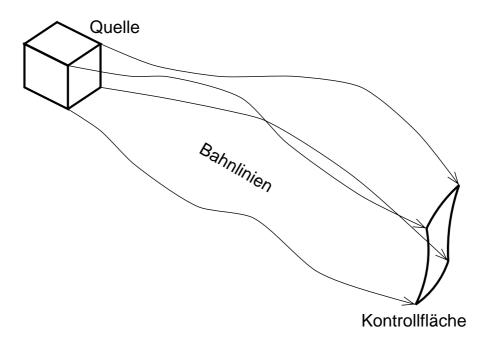


Abb. 2.2: Betrachtungsweise bei den stochastischen Stromröhren-Modellen.

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ankunftszeiten kann als Verteilung längsgemittelter hydraulischer Leitfähigkeiten interpretiert werden. Eine solche Interpretation ist jedoch im Grunde genommen nicht notwendig [177]. Mit Hilfe der stochastischen Analyse war es möglich, die Momente der Durchbruchskurven aufgrund der geostatistischen Eigenschaften des porösen Mediums abzuschätzen [176, 53].

Im Gegensatz zu den anderen Ansätzen erfordert dieses Modell keine parametrisierte Interpreta-

tion von Durchbruchskurven, die durch Tracertests gewonnen werden. Vielmehr wird die Durchbruchskurve direkt als Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ankunftszeiten eingesetzt. Damit ist es möglich, mit Hilfe eines Tracerversuchs und eindimensionalen Berechnungen zum advektiv-reaktiven Transport direkt Vorhersagen zum reaktiven Transport in heterogenen Medien zu treffen [177, 76, 48, 171].

Eine wesentliche Annahme besteht in der Beschränkung auf den rein advektiven Transport. Für die stochastische Analyse der Ankunftszeiten konnte mittlerweile der Einfluss der porenraumbedingten Dispersion quantifiziert werden [201]. In der Anwendung auf den reaktiven Transport ist dies jedoch bislang nicht möglich.

2.3 Durchmischung von Stoffen im Untergrund

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 ausgeführt wurde, ist die mikrobielle Aktivität im Untergrund von der gleichzeitigen Verfügbarkeit aller notwendigen Substrate für die Mikroorganismen abhängig. Dies erfordert eine Durchmischung der Substrate auf der Porenskala.

In technischen Systemen wie Bioreaktoren werden die Substrate aktiv mittels Rührern, Wirbelschichten oder anderen Vorrichtungen durchmischt [85]. Im Gegensatz dazu kann in Grundwasserleitern ausschließlich eine natürliche Durchmischung stattfinden. Diese beruht letztlich auf der Grundwasserströmung, der molekularen Diffusion und den Stoffübergangsprozessen im Grundwasserleiter. Hierbei muss grundsätzlich zwischen der Längs- und Querdurchmischung unterschieden werden.

2.3.1 Prozesse der Längsdurchmischung

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

- Die **chromatographische Durchmischung** basiert auf Unterschieden in der Mobilität von Stoffen. Wenn eine mobilere Substanz in ein Gebiet eingebracht wird, das bereits eine weniger mobile Substanz beinhaltet, wird die eingebrachte Substanz schneller in das Gebiet eindringen als die vorhandene Substanz ausgetragen wird. Dies führt zur Durchmischung der Substanzen. Da viele relevante Schadstoffe vergleichsweise stark sorbiert werden und Sauerstoff kaum, ist die chromatographische Durchmischung typisch für eine mikrobiologische *in-situ* Sanierung, die auf dem aeroben Abbau beruht. Das Prinzip der chromatographischen Durchmischung wird in Abb. 2.3 verdeutlicht.
- Der **kinetische Stoffübergang** beruht auf der verzögerten Reaktion einer immobilen Phase auf Konzentrationsveränderungen in der wässrigen Phase. Dies ermöglicht es, Stoffe identischer Mobilität, die an sich in der wässrigen Phase durch scharfe Konzentrationssprünge voneinander getrennt sind, durch den verzögerten Massenfluss von der immobilen in die wässrige Phase miteinander zu durchmischen. Das Prinzip ist in Abb. 2.4 verdeutlicht.
- Die hydrodynamische Dispersion setzt sich auf der Porenskala aus der molekularen Diffusion und der Porenraum-bedingten Dispersion zusammen. Sie wird gewöhnlicherweise in

Form eines FICK'schen Diffusionsgesetzes beschrieben. Die dispersive Verbreiterung von zwei aufeinander folgenden Konzentrationspulsen führt zur Überlappung der Peaks (siehe Abb. 2.5). Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Prozessen wirkt die Dispersion als Durchmischungsprozess auch dann, wenn keinerlei Stoffübergänge zwischen unterschiedlichen Phasen auftreten.

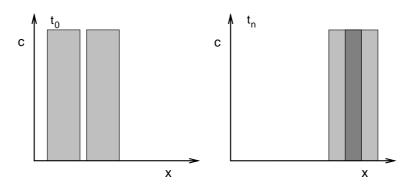


Abb. 2.3: Das Prinzip der chromatographischen Durchmischung.

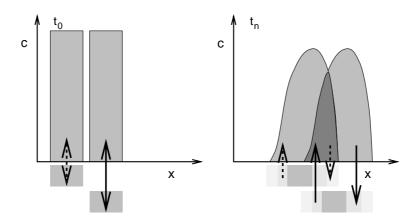


Abb. 2.4: Kinetischer Stoffübergang als Durchmischungsprozess. Die Konzentrationen in der immobilen Phase sind durch Balken unter der x-Achse dargestellt.

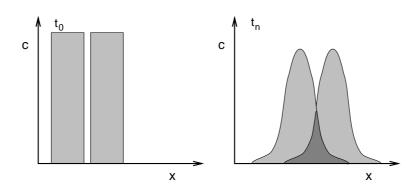


Abb. 2.5: Hydrodynamische Dispersion als Durchmischungsprozess.

Die hydrodynamische Dispersion ist auf der Porenskala nicht besonders effizient. Typische Längsdispersivitäten liegen im Bereich des mittleren Korndurchmessers [179].

2.3.2 Prozesse der Querdurchmischung

Die Durchmischungsprozesse, die auf Stoffübergänge zurückzuführen sind, beschränken sich auf die Richtung der Grundwasserströmung, sodass die hydrodynamische Dispersion den einzigen Durchmischungsprozess darstellt, der unter stationären Strömungsbedingungen quer zur Strömung wirkt. Da die porenraumbedingten Querdispersivitäten um den Faktor 5-20 kleiner sind als die zugehörigen Längsdispersivitäten [179, 162, 115, 96], ergibt sich eine starke physikalische Limitierung der Querdurchmischung.

Für ein instationäres Strömungsfeld ergibt sich eine veränderte Situation. Insbesondere, wenn sich die Richtung der Strömung zeitlich verändert, können die oben aufgeführten Prozesse der Längsdurchmischung teils auch quer zur zeitlich gemittelten Strömung wirken.

Dies kann anhand von Abb. 2.6 verdeutlicht werden. In Abb. 2.6(a) sind Stromlinien sowie die räumliche Verteilung einer sorbierten Substanz dargestellt. In die ersten beiden dargestellten Stromröhren wird die Substanz in wässriger Lösung zugegeben, die dritte dargestellte Stromlinie trennt das belastete Wasser von dem unbelasteten. Die sorbierte Phase steht im Gleichgewicht zur wässrigen. In Abb. 2.6(b) ist ein späterer Zeitpunkt dargestellt. Aufgrund der instationären Strömung hat sich die Lage der Stromlinien verändert, wohingegen sich die räumliche Verteilung der sorbierten Konzentration wegen der zeitlichen Verzögerung aufgrund der Stoffübergangskinetik kaum gegenüber Abb. 2.6(a) verändert hat. Dadurch geraten Stromröhren, die von der Zuflusskonzentration her nicht belastet sind, in Kontakt mit der sorbierten Substanz und nehmen diese auf. Dies ist ein klarer Quermischungsprozess.

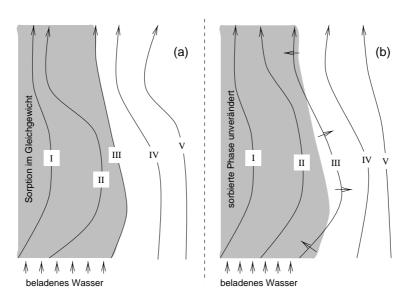


Abb. 2.6: Querdurchmischung als Folge einer instationären Strömung.

2.3.3 Gegenüberstellung von Durchmischung und Makrodispersion

Im Hinblick auf die mikrobiellen Umsetzungen in Grundwasserleitern stellt die Porenskala den relevanten Betrachtungsmaßstab für die Durchmischung gelöster Substanzen dar, da die Substrate für die einzelnen Organismen gleichzeitig verfügbar sein müssen. Eine Mittelung über viele Poren

ist zunächst nicht statthaft.

Im Gegensatz hierzu beschreibt die Makrodispersion vornehmlich einen Maßstabseffekt. Abb. 2.7 veranschaulicht die Unterschiede zwischen Durchmischung und Makrodispersion in Prinzipbildern. Zwei Substanzen werden getrennt in einen heterogenen Grundwasserleiter zugegeben. Abb. 2.7(a) zeigt die Konzentrationsverteilung für den rein advektiven Transport nach einer bestimmten Fließzeit. Die beiden Stoffe sind lokal nicht durchmischt, es besteht eine scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Fahnen, die allerdings wegen der Heterogenität des Grundwasserleiters ausgefranst ist. Für diesen Fall ergibt sich wegen der unregelmäßigen Form ein vergleichsweise großes zweites räumliches Zentralmoment der beiden Konzentrationsverteilungen. Dieses zweite Moment ist das Maß für die Makrodispersion.

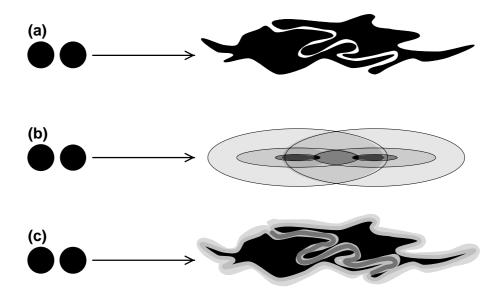


Abb. 2.7: Unterscheidung zwischen lokaler Durchmischung und Makrodispersion. (a): Konzentrationsverteilung zweier aufeinanderfolgender Pulse bei rein advektivem Transport in einem heterogenen Grundwasserleiter. (b): Konzentrationsverteilung entsprechend einer FICK'schen Beschreibung der Makrodispersion. (c): Tatsächliche Konzentrationsverteilung unter Berücksichtigung der Dispersion auf der Porenskala.

Bei einer FICK'schen Beschreibung der Makrodispersion ergäben sich Konzentrationsverteilungen, wie sie in Abb. 2.7(b) dargestellt sind. Wie deutlich zu erkennen ist, ergibt dieser Modellansatz eine Scheindurchmischung der Substanzen. In Abb. 2.7(c) ist die tatsächliche Konzentrationsverteilung unter Berücksichtigung der lokalen Durchmischungsprozesse angedeutet. Die Durchmischung betrifft nur einen engen Bereich entlang der Grenzfläche zwischen den beiden Fahnen. Die Heterogenität des Grundwasserleiters bewirkt gegenüber einem homogenen Grundwasserleiter eine größere Grenzfläche und somit eine Verstärkung der Durchmischung. Diese Verstärkung der Durchmischung erreicht jedoch nicht das Ausmaß der Makrodispersion.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Beschreibung einzelner Poren für die Simulation von Grundwasserleitern nicht möglich ist. Im folgenden wird deshalb aus praktischen Gründen davon ausgegangen, dass die an einem repräsentativen Elementarvolumen ermittelte porenraumbedingte Dispersivität die maßgebliche Größe für die lokale Durchmischung darstellt. Hierbei handelt es sich somit um eine erste Mittelung [60].

Kapitel 3

Modellgleichungen

3.1 Grundwasserströmung

Für gegebene Randbedingungen und eine bekannte Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit $\underline{\underline{K}}$, können die Piezometerhöhen h und Filtergeschwindigkeiten \underline{q} mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung und des DARCY'schen Filtergesetzes ermittelt werden [67]:

$$S\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{q} = q_s \tag{3.1.1}$$

$$q = -\underline{K}\nabla h \tag{3.1.2}$$

wobei S den Speicherkoeffizienten und q_s einen Quellen-/Senkenterm, der z.B. auf Grundwasserneubildung oder Brunnenentnahme zurückzuführen ist, darstellen.

Bei Betrachtung eines zweidimensionalen Gebiets ohne Quellen und Senken kann für stationäre Strömungsbedingungen eine Stromfunktion ψ bestimmt werden [9]. Der Wert der Stromfunktion ist in Richtung der Filtergeschwindigkeit konstant. Entsprechend gilt:

$$q_{x} = -\frac{\partial \Psi}{\partial y}$$

$$q_{y} = \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$
(3.1.3)

Unter Berücksichtigung der Rotationsfreiheit der Grundwasserströmung ergibt sich nach einigen Umformungen [70]:

$$\nabla \cdot \left(\underline{\underline{K}}_{\Psi} \nabla \Psi\right) = 0 \tag{3.1.4}$$

wobei $\underline{\underline{K}}_{\psi}$ die Leitfähigkeit der Stromfunktion darstellt. $\underline{\underline{K}}_{\psi}$ ist wie folgt definiert:

$$\underline{\underline{K}}_{\Psi} = \frac{1}{\det(\underline{\underline{K}})}\underline{\underline{K}} \tag{3.1.5}$$

Das Konzept der Stromfunktion ist auf zweidimensionale, stationäre Strömungsfelder ohne Quellen und Senken im betrachteten Gebiet beschränkt. Um z.B. Brunnen bei einer Berechnung der

Stromfunktion berücksichtigen zu können, muss ein Schnitt vom Rand des Modellgebiets zum Brunnen vorgenommen werden, sodass der Brunnen Bestandteil des Randes wird (siehe z.B. [70]). Dies ist keine besonders befriedigende Lösung, da zusätzliche Kopplungen an den durch den Schnitt bedingten Rändern vorgenommen werden müssen.

Im Falle einer isotropen hydraulischen Leitfähigkeit stehen Stromlinien und Linien gleicher Piezometerhöhe senkrecht aufeinander. Dies ist im Falle einer anisotropen hydraulischen Leitfähigkeit nicht mehr gewährleistet. Dies wird in Abb. 3.1 exemplarisch dargestellt. In diesem Beispiel wird ein quadratisches Gebiet betrachtet, in dem die hydraulische Leitfähigkeit einen Anisotropiefaktor von 20 aufweist und die Hauptrichtung des Tensors mit der x-Achse einen Winkel von 30° bildet. Die oberen und unteren Ränder sind für die Strömung dicht, an den rechten und linken Rändern ist ein Festpotential definiert.

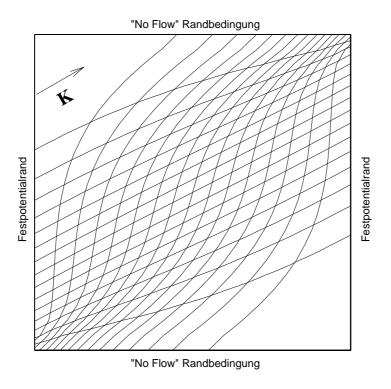


Abb. 3.1: Piezometerhöhen und Stromlinien für ein anisotropes Modellproblem.

Im dargestellten Beispiel stehen die Stromlinien und Linien gleicher Piezometerhöhe nicht senkrecht aufeinander. Für die meisten Strömungs- und Transportprobleme ist dies zunächst irrelevant. Sollen jedoch stromlinienorientierte Netze für die Durchführung von Transportberechnungen erstellt werden, ist eine Orthogonalität der beiden Linienscharen erforderlich. Für diesen Zweck kann ein Pseudopotential φ eingeführt werden [131]. Pseudopotentiallinien sind immer orthogonal zu Stromlinien. Für das in Abb. 3.1 dargestellte Beispiel sind die zugehörigen Pseudopotentiallinien in Abb. 3.2 dargestellt. Im mathematischen Sinn stellt das Pseudopotential zum Vektorfeld der Filtergeschwindigkeit dar ¹. Daraus ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$q = -K_{\phi} \nabla \phi \tag{3.1.6}$$

¹Im physikalischen Sinn beschreibt das Potential ein Energieniveau, weswegen die Piezometerhöhe häufig als Potential bezeichnet wird.

wobei K_{ϕ} die skalare Leitfähigkeit des Pseudopotentials darstellt. K_{ϕ} kann als die hydraulische Leitfähigkeit interpretiert werden, die in Richtung der Strömung wirkt. K_{ϕ} lässt sich wie folgt bestimmen:

$$K_{\phi} = det(\underline{\underline{K}}) \frac{q_x^2 + q_y^2}{K_{xx}q_y^2 - 2K_{xy}q_xq_y + K_{yy}q_x^2}$$
(3.1.7)

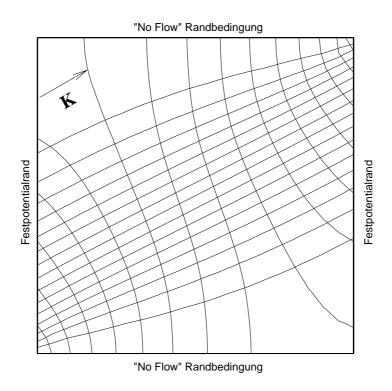


Abb. 3.2: Pseudopotentiallinien und Stromlinien für das in Abb. 3.1 dargestellte anisotrope Modellproblem.

Das Pseudopotential ϕ erfüllt denselben elliptischen Differentialgleichungstyp wie die Piezometerhöhe h und die Stromfunktion ψ :

$$\nabla \cdot (K_{\phi} \nabla \phi) = 0 \tag{3.1.8}$$

Entsprechend kann ϕ mit den gleichen numerischen Methoden ermittelt werden wie h [131].

3.2 Transport gelöster Substanzen

Für ein bekanntes Strömungsfeld kann der reaktive Transport eines gelösten Stoffes mit Hilfe der Transportgleichung beschrieben werden [67]:

$$n_e R_i \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\underline{q} c_i - n_e \underline{\underline{D}} \nabla c_i \right) - n_e r_i = 0$$
(3.2.9)

wobei R_i den Retardationskoeffizienten für den Stoff i, n_e die Porosität, r_i einen Quellen-/Senkenterm aufgrund reaktiver Prozesse und $\underline{\underline{D}}$ den Dispersionstensor nach der SCHEIDEGGER-Parametrisierung [164] darstellen. Für zweidimensionale Probleme nimmt $\underline{\underline{D}}$ die folgende Form an:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} \frac{v_x v_x \alpha_l + v_y v_y \alpha_t}{|\underline{v}_e|} + D_m & \frac{v_x v_y (\alpha_l - \alpha_t)}{|\underline{v}_e|} \\ \frac{v_x v_y (\alpha_l - \alpha_t)}{|\underline{v}_e|} & \frac{v_y v_y \alpha_l + v_x v_x \alpha_t}{|\underline{v}_e|} + D_m \end{bmatrix}$$
(3.2.10)

mit

$$\underline{v}_e = \frac{1}{n_e} \underline{q} \tag{3.2.11}$$

wobei D_m den molekularen Diffusionskoeffizienten, α_l und α_t die Längs- und bzw. Querdispersitvitäten, \underline{v}_e die Abstandsgeschwindigkeit und v_x , v_y die x- bzw. y-Komponenten von \underline{v}_e darstellen.

3.3 Stoffübergänge

3.3.1 Lokale Gleichgewichtsannahme

Die Einführung eines Retardationskoeffizienten in (Gl. 3.2.9) impliziert, dass die wässrige Phase die einzige mobile Phase im betrachteten Gebiet darstellt und die Konzentrationen in der wässrigen Phase lokal im thermodynamischen Gleichgewicht zu allen immobilen Phasen steht, d.h. das chemische Potential des betrachteten Stoffs ist in allen Phasen identisch. Unter der Annahme, dass der Stoffaustausch sich auf eine sorbierte Phase beschränkt, kann der Retardationskoeffizient wie folgt ermittelt werden [110]:

$$R_i = 1 + \underbrace{\frac{\partial c_i^s}{\partial c_i^a} \frac{1 - n_e}{n_e}}_{K_d^i}$$
(3.3.12)

wobei c_i^s die Konzentration in der Festphase ausgedrückt als Masse pro Volumen Feststoff, c_i^a die Konzentration in der wässrigen Phase und K_d^i den Verteilungskoeffizient für die Substanz i darstellen. Die Transportgleichung (Gl. 3.2.9) wird somit nichtlinear, wenn die Beziehung zwischen Feststoffkonzentration und wässriger Konzentration nichtlinear ist, wie dies z.B. für die FREUNDLICH- und LANGMUIR-Sorptionsisothermen der Fall ist [110].

Das einfachste Konzept für die Sorption beruht auf einem linearen Verteilungsgesetz. Das häufig angewendete $f_{OC}K_{OC}$ Konzept [108] beruht auf der Annahme, dass die Sorption einer hydrophoben Substanz ausschließlich an den organischen Bestandteilen der Feststoffmatrix stattfindet.

3.3. Stoffübergänge 21

Unter Einführung des Massenanteils der organischen Substanz f_{OC} und eines linearen Verteilungskoeffizientens zwischen organischer Substanz und Wasser K_{OC}^i für die Substanz i ergibt sich somit:

$$R_i = 1 + f_{OC} K_{OC}^i \rho \frac{1 - n_e}{n_e} \tag{3.3.13}$$

wobei ρ die Dichte der Feststoffmatrix darstellt. Der Verteilungskoeffizient K_{OC}^i ist von der Art der organischen Bodenbestandteile abhängig und kann nur bedingt von einem Grundwasserleiter auf einen anderen übertragen werden. Nichtsdestotrotz wird er zumeist wie eine ausschließlich substanzspezifische Konstante behandelt. Für Böden und Grundwasserleiter mit sehr niedrigen Anteilen an organischen Bestandteilen in der Feststoffmatrix kann die Sorption an Mineraloberflächen einen wesentlichen Bestandteil zur vollständigen Sorption leisten. Für einen solchen Fall ist das $f_{OC}K_{OC}$ Konzept nicht anwendbar (siehe hierzu die Abhandlung in [169]).

3.3.2 Kinetische Stoffübergänge

Auf der molekularen Skala ist die Kinetik des Stoffübergangs im Wesentlichen von der Diffusion durch eine oder mehrere Grenzschichten bestimmt. Hieraus ergibt sich eine Limitierung des Stoffübergangs durch die zugehörigen Diffusionskoeffizienten, die Dicke der diffusiven Grenzschichten sowie in bestimmten Fällen durch den advektiven Transport in nicht-diffusiven Grenzschichten. Je nach Gleichgewichtslage, Dicke der Grenzschichten und Strömungsgeschwindigkeit wird der Stoffübergang als langsamer oder schneller Prozess betrachtet, wobei ein langsamer Prozess kinetisch limitiert ist und durch ein System von Differentialgleichungen (DGL) beschrieben wird wohingegen ein schneller Prozess durch das lokale Gleichgewicht beschrieben wird [110]. Die einfachste Beschreibung der Kinetik ist ein Ansatz erster Ordnung, bei dem der Massenfluss proportional zur Abweichung der aktuellen Konzentration von der Gleichgewichtslage ist:

$$r_i = \alpha_s \left(\frac{c_i^s}{K_d^i} - c_i^a \right) \tag{3.3.14}$$

$$\frac{\partial c_i^s}{\partial t} = \alpha_s \left(c_i^a K_d^i - c_i^s \right) \tag{3.3.15}$$

Die Kinetik erster Ordnung beschreibt den diffusionskontrollierten Stoffübergang nur ansatzweise, da für die sorbierte Konzentration nur ein einzelner Wert berücksichtigt wird. Der Diffusionsprozess führt jedoch zu einem Konzentrationsprofil innerhalb der sorbierten Phase. Wird der Diffusionsprozess in der sorbierten Phase räumlich aufgelöst, ergibt sich ein Massenaustauschkoeffizient, der von der Sorptionsgeschichte abhängt (z.B. wurde in [46] ein zeitabhängiger Massenaustauschkoeffizient verwendet).

3.4 Mikrobielle Aktivität

3.4.1 Substratverbrauch

Michaelis-Menten Kinetik

Wie in Abschnitt 2.1.1 ausgeführt wurde, beruhen die Modellgleichungen zur Beschreibung der mikrobiellen Aktivität auf Ansätzen aus der Enzymkinetik. Der am häufigsten verwendete Ansatz ist die MICHAELIS-MENTEN-Kinetik. Sie geht davon aus, dass eine bestimmte Gesamtkonzentration eines Enzyms c_E im System vorhanden ist. Die Reaktion wird durch zwei Schritte bestimmt: die Anhaftung der gelösten Substanz an das Enzym und die Abgabe der transformierten Substanz vom Enzym in die wässrige Phase.

Für den ersten Schritt wird eine Kinetik zweiter Ordnung angenommen, die proportional zum Produkt der freien Enzymkonzentration und der gelösten Ausgangssubstanz ist. Für den zweiten Schritt wird eine Kinetik erster Ordnung im Hinblick auf den Komplex zwischen Enzym und anhaftender Substanz angenommen. Im stationären Zustand sind die Reaktionsraten des ersten und zweiten Schritts identisch. Für diesen Zustand kann die Umsatzrate r_i für den Stoff i wie folgt ermittelt werden [85]:

$$r_i = -\tilde{r}_{max} \frac{c_i}{K_m^i + c_i} \cdot c_E \tag{3.4.16}$$

wobei \tilde{r}_{max} die maximale Umsatzrate bezogen auf die Enzymkonzentration und K_m^i den MICHA-ELIS-MENTEN- oder MONOD-Koeffizienten darstellt. Die Abhängigkeit der Umsatzrate von der Stoffkonzentration c_i ist für niedrige Konzentrationen nahezu linear. Für hohe Konzentrationen konvergiert die Umsatzrate gegen die maximale Umsatzrate, da bereits alle reaktiven Zentren der Enzyme belegt sind.

Die Ermittlung von Enzymkonzentrationen c_E ist in Umweltmatrizes sehr schwierig. Vereinfachend wird deshalb angenommen, dass c_E proportional zur Biomassen-Konzentration X ist. Eine Substitution von c_E durch X in (Gl. 3.4.16) verändert nicht die grundsätzliche Form der Gleichung. \tilde{r}_{max} ist dann jedoch als maximale Umsatzrate bezogen auf die Biomasse anstelle der Enzymkonzentration zu definieren.

Wechselwirkungen zwischen mehreren Substanzen können durch Produkte mehrerer MICHAELIS-MENTEN-Terme beschrieben werden [111, 197, 26]. So wird der aerobe Abbau eines Substrats S häufig durch folgendes System von Gleichungen mit Doppel-MICHAELIS-MENTEN-Termen beschrieben [55, 128, 125, 71]:

$$r_{O} = -\frac{\tilde{r}_{max}}{Y_{O}} \frac{c_{O}}{(c_{O} + K_{O})} \frac{c_{S}}{(c_{S} + K_{S})} X$$

$$r_{S} = -\frac{\tilde{r}_{max}}{Y_{S}} \frac{c_{O}}{(c_{O} + K_{O})} \frac{c_{S}}{(c_{S} + K_{S})} X$$
(3.4.17)

wobei Y_i der stöchiometrische Koeffizient der Substanz i darstellt und die tiefgestellten Indizes O bzw. S sich auf den Sauerstoff und das Substrat beziehen.

3.4.2 Hemmungseffekte

Unspezifische Hemmung durch beliebige Substanzen

Die Hemmung durch beliebige Substanzen kann grundsätzlich durch Einführung eines Faktors f_{inh} ausgedrückt werden, der eins beträgt, wenn die Konzentration der Hemmsubstanz c_{inh} null beträgt, und für hohe Werte von c_{inh} gegen null konvergiert. Unter der Annahme, daß die Inhibition auf die Aktivierung eines einzelnen Inhibitionszentrums an einem Enzym zurückzuführen ist, kann der Inhibitionsfaktor f_{inh} wie folgt errechnet werden [141]:

$$f_{inh} = \frac{K_{inh}^i}{K_{inh}^i + c_{inh}} \tag{3.4.18}$$

Die Anwendung von (Gl. 3.4.18) beschränkt sich nicht nur auf den Fall eines enzymatisch identifizierten Inhibitionszentrums, sondern wird auch häufig dann verwendet, wenn der Mechanismus der Inhibition nicht geklärt ist. (Gl. 3.4.18) beschreibt eine Hyperbel, die für $c_{inh} = 0$ den Wert eins annimt und für $c_{inh} = K_{inh}$ den Wert 0.5. Das bedeutet, dass der Abfall über einen großen Konzentrationsbereich erfolgt. In [111] wurde dagegen ein zwei-parametrischer Ansatz verwendet, der einen steileren Abfall in der direkten Umgebung der Inhibitionskonzentration K_{inh}^i ermöglicht:

$$f_{inh} = 0.5 - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{c_{inh} - K_{inh}}{w_{inh}}\right) \tag{3.4.19}$$

wobei ein w_{inh} ein Maß für die Steilheit des Abfalls darstellt. Für $c_{inh} = K_{inh} - w_{inh}$ nimmt f_{inh} den Wert 0.75 an, für $c_{inh} = K_{inh}$ den Wert 0.5 und für $c_{inh} = K_{inh} + w_{inh}$ den Wert 0.25. Abb. 3.3 zeigt den Verlauf von f_{inh} nach (Gl. 3.4.18) und nach (Gl. 3.4.19) für $K_{inh} = 100$ und $W_{inh} = 20$.

Es ist offensichtlich, dass nach (Gl. 3.4.19) f_{inh} auch für $c_{inh} = 0$ kleiner eins beträgt. Das heißt, es läge eine Inhibition vor, auch wenn der inhibierende Stoff gar nicht vorhanden wäre. Dieses Verhalten erscheint nicht sinnvoll. Alternativ zu (Gl. 3.4.19) kann auch folgender zweiparametrischer Ansatz verwendet werden [141]:

$$f_{inh} = \frac{K_{inh}^{n_i}}{K_{inh}^{n_i} + c_{inh}^{n_i}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{c_{inh}}{K_{inh}}\right)^{n_i}}$$
(3.4.20)

wobei der Exponent $n_i > 1$ die Steilheit des Abfalls bestimmt. Für ganzzahlige Werte kann n_i als Anzahl der Inhibitionszentren an einem Enzym interpretiert werden. Im Gegensatz zu (Gl. 3.4.19) ist in (Gl. 3.4.20) gewährleistet, dass bei $c_{inh} = 0$ keine Inhibition vorliegt. (Gl. 3.4.20) ist in Abb. 3.3 vergleichend zu den anderen Inhibierungsansätzen graphisch dargestellt.

Substrathemmung

Bestimmte Stoffe, die grundsätzlich mikrobiell abgebaut werden, können bei höheren Konzentrationen toxisch wirken. Eine Möglichkeit dies in der mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik zu berücksichtigen, ist die Erweiterung der MICHAELIS-MENTEN-Gleichung durch HALDANE [141]:

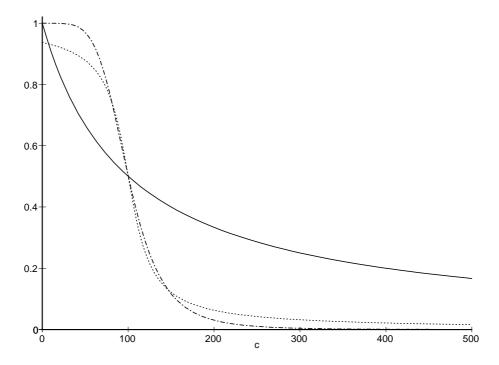


Abb. 3.3: Inhibitionsterm nach (Gl. 3.4.18) (durchgezogene Linie), nach (Gl. 3.4.19) (punktierte Linie) und nach (Gl. 3.4.20) (Strichpunkt-Linie). $K_{inh} = 100$, $w_{inh} = 20$, $n_i = 5$.

$$r_{j} = -\tilde{r}_{max}^{j} X \prod_{i=1}^{n_{Sub}} \frac{c_{i}}{K_{m}^{i} + c_{i} + \frac{c_{i}^{2}}{K_{i}^{i}}}$$
(3.4.21)

wobei K_i^i die Inhibitionskonzentration für den Stoff i ist. Die Reaktionsrate r_j konvergiert gegen null für $c_i >> K_i^i$. Durch Umformen lässt sich leicht zeigen, dass (Gl. 3.4.21) formal mit dem Produkt aus (Gl. 3.4.16) und (Gl. 3.4.18) identisch ist, allerdings können die Koeffizienten nicht direkt übernommen werden.

Kompetitive Inhibition

Das reaktive Zentrum eines Enzyms kann eine Affinität auf unterschiedliche Substanzen ausüben und eventuell an mehreren Substanzen ähnliche Transformationen katalysieren. (Gl. 3.4.16) wurde unter der Bedingung hergeleitet, dass nur eine Substanz einen Komplex mit dem Enzym bildet. Wenn man zwei Substanzen A und B berücksichtigt, die beide am Enzym E umgesetzt werden

ergibt sich folgende Beeinflussung der Reaktionsraten [141]:

$$r_{A} = -\tilde{r}_{max}^{A} \frac{c_{A}}{K_{m}^{A} \left(1 + \frac{c_{B}}{K_{i}^{B}}\right) + c_{A}} \cdot c_{E}$$

$$r_{B} = -\tilde{r}_{max}^{B} \frac{c_{B}}{K_{m}^{B} \left(1 + \frac{c_{A}}{K_{i}^{A}}\right) + c_{B}} \cdot c_{E}$$

$$(3.4.22)$$

(Gl. 3.4.22) kann als Abnahme des effektiven K_m^i -Wertes bei Anwesenheit eines konkurrierenden Stoffes interpretiert werden. Wenn sich die gegenseitige Beeinflussung lediglich darauf beschränkt, dass beide Substrate um dasselbe reaktive Zentrum konkurrieren, so ist K_m^A identisch zu K_i^A und K_m^B zu K_i^B [5]. Dies wird bei der Modellanwendung in Abschnitt 8.4 angenommen. Grundsätzlich sollte darauf hingewiesen werden, dass eine gute Übereinstimmung von Messdaten mit den Modellgleichungen der kompetitiven Hemmung (Gl. 3.4.22) allein noch kein hinreichender Beweis für die Existenz einer Konkurrenz am Enzym darstellt. Letztere Annahme sollte stets mechanistisch untermauert werden.

3.4.3 Mikrobielles Wachstum

Sofern die primäre Kohlenstoffquelle mit dem Elektronendonator oder -akzeptor übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass das mikrobielle Wachstum proportional zu den Umsatzraten ist. Die Annahme eines MICHAELIS-MENTEN-Ansatzes sowohl für den Elektronendonator als auch für den -akzeptor führt damit zu folgendem Gleichungssystem [55, 128, 125, 71]:

$$k_{gr} = \mu_{max} \frac{c_D}{(K_D + c_D)} \frac{c_A}{(K_A + c_A)}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = (k_{gr} - k_{dec})X$$

$$\frac{\partial c_D}{\partial t} = \frac{k_{gr}X}{Y_D}$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{k_{gr}X}{Y_A}$$
(3.4.23)

wobei μ_{max} die maximale Wachstumsrate, k_{gr} die aktuelle Wachstumsrate und k_{dec} die Sterberate erster Ordnung für die Biomasse darstellen. Die tiefgestellten Indizes D und A beziehen sich auf den Elektronendonator bzw. -akzeptor. Im Zusammenhang mit dem mikrobiellen Wachstum werden die MICHAELIS-MENTEN-Terme auch MONOD-Terme genannt [165].

Wenn sich die primäre Kohlenstoffquelle sowohl vom Elektronenakzeptor als auch vom Elektronendonator unterscheidet, sind die Umsatzraten zwar nach wie vor unabhängig von der Konzentration der primären Kohlenstoffquelle, letztere muss jedoch bei der Wachstumskinetik berücksichtigt werden. Dies kann z.B. durch Einführung eines dritten MICHAELIS-MENTEN-Terms er-

folgen:

$$k_{r} = \tilde{\mu}_{max} \frac{c_{D}}{(K_{D} + c_{D})} \frac{c_{A}}{(K_{A} + c_{A})}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \left(k_{r} \frac{c_{P}}{K_{P} + c_{P}} - k_{dec}\right) X$$

$$\frac{\partial c_{D}}{\partial t} = \frac{k_{r} X}{Y_{D}}$$

$$\frac{\partial c_{A}}{\partial t} = \frac{k_{r} X}{Y_{A}}$$

$$\frac{\partial c_{P}}{\partial t} = \frac{c_{P}}{K_{P} + c_{P}} \frac{k_{r} X}{Y_{P}}$$

$$(3.4.24)$$

(Gl. 3.4.24) ist eine Erweiterung von (Gl. 3.4.23), die nunmehr die mit dem Index *P* bezeichnete primäre Kohlenstoffquelle im Ausdruck für das Biomassenwachstum beinhaltet.

Problem des unbegrenzten Wachstums

Die Kombination von zwei MONOD-Termen für das mikrobielle Wachstum und einem Ansatz erster Ordnung für das Absterben der Biomasse in (Gl. 3.4.23) führt dazu, dass eine stationäre Biomassenkonzentration nur erreicht werden kann, wenn die Konzentration des Elektronendonators in einem bestimmten Verhältnis zur Konzentration des Elektronenakzeptors steht. Unter Einführung der dimensionlosen Konzentrationen $\tilde{c}_D = c_D/K_D$ und $\tilde{c}_A = c_A/K_A$ sowie dem Verhältnis zwischen Sterberate und maximaler Wachstumsrate $\tilde{k} = k_{dec}/\mu_{max}$ lässt sich dieser funktionale Zusammenhang wie folgt aus (Gl. 3.4.23) ableiten:

$$\tilde{k} = \frac{\tilde{D}}{(1+\tilde{D})} \frac{\tilde{A}}{(1+\tilde{A})}$$

$$\Rightarrow \tilde{D} = \frac{\tilde{k}\tilde{A}}{1+\tilde{A}-\tilde{k}\tilde{A}}$$
(3.4.25)

Wenn die linke Seite von (Gl. 3.4.25) größer als die rechte Seite wird, dann wächst die Biomasse, wird sie kleiner, dann stirbt die Biomasse ab. Da die tatsächliche Konzentration sich aus dem Zusammenspiel von Transport und mikrobiellen Verbrauch ergibt, strebt ein gekoppeltes Reaktions-Transport-System in den Bereichen mit Biomassenwachstum auf Dauer einen stationären Zustand, der (Gl. 3.4.25) entspricht, an. Dieser kann jedoch in der Nähe von Einleitungsstellen mit sehr hohen Biomassenkonzentrationen verbunden sein. Ein solches Zuwachsen von porösen Medien ist experimentell häufig festgestellt worden [47, 186, 40]. Es bestehen allerdings Grenzen der Biomassenakkumulation, z.B. wenn der gesamte Porenraum verstopft wird.

In einem Biophasen-Modell ergibt sich eine Limitierung des Biomassenwachstums durch die Kinetik des Stoffüberganges von der wässrigen in die Biophase [121]. In Modellen, die die Anhaftung und den Abtrag der Biomasse durch Scherkräfte berücksichtigen, ergibt sich eine maximale Biomassenkonzentration aus dem erhöhten Abtrag der Biomasse bei zunehmender Dicke

27

des Biofilms [185]. Diese physikalisch begründeten Modelle beinhalten schwer zu ermittelnde mikroskalige Parameter. Bei makroskaliger Betrachtung kann deshalb vereinfachend ein von der Biomasse abhängiger Hemmterm für die Wachstumsrate k_{gr} eingeführt werden[205]:

$$k_{gr} = \frac{X_{max} - X}{X_{max}} \tilde{\mu}_{max} \frac{c_D}{(K_D + c_D)} \frac{c_A}{(K_A + c_A)}$$
(3.4.26)

wobei die maximale Biomassenkonzentration X_{max} aus Experimenten ermittelt werden muss. Alle anderen Teilgleichungen von (Gl. 3.4.23) bzw. (Gl. 3.4.24) bleiben unverändert. In Modellen, die mehrere Biomasse-Arten berücksichtigen, empfiehlt es sich, die maximale Biomasse auf die Summe aller Biomasse-Arten zu beziehen, da der limitierende Biofilm von allen Organismen gemeinsam gebildet wird [121].

Kapitel 4

Grundsätzliche Aspekte der numerischen Simulation

4.1 Abhängigkeiten

Folgende wesentliche Prozesse sollen modelliert werden: die Grundwasserströmung, der Transport gelöster Substanzen und die reaktiven Wechselwirkungen. Der Stofftransport hängt stark vom Strömungsfeld ab, wohingegen das Strömungsfeld nur dann vom Stofftransport abhängig ist, wenn Dichte- oder Viskositätseffekte durch Konzentrationsveränderungen wirksam werden. Da derartige Wechselwirkungen in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden, können die Grundwasserströmungsgleichung und die Transportgleichung sequentiell gelöst werden.

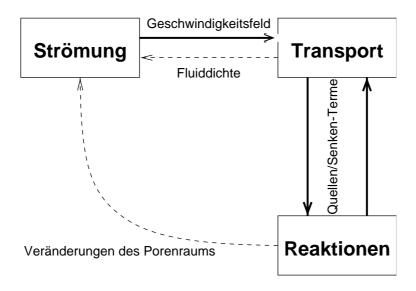


Abb. 4.1: Abhängigkeiten zwischen den betrachteten Prozessen. Durchgezogene Pfeile: starke Abhängigkeit; gestrichelte Pfeile: schwache Abhängigkeit.

Im Gegensatz hierzu bestehen starke Wechselwirkungen zwischen den reaktiven Prozessen und dem Stofftransport. Diese können durch einen reaktiven Quellen-/Senkenterm in der Transportgleichung und transportbezogene Quellen-/Senkenterme in den Reaktionsgleichungen ausgedrückt werden. In vielen numerischen Modellen werden allerdings die reaktiven Prozesse völlig unabhängig vom Stofftransport bearbeitet. Unterschiedliche Kopplungsmethoden zwischen Transport und reaktiven Prozessen werden in Abschnitt 6.5 behandelt.

Die reaktiven Prozesse können durch Fällung und Auflösung von Mineralen, Biomassenentwicklung oder Gasbildung zu einer Veränderung des Porenraums führen und somit das Strömungsfeld beeinflussen [184, 186, 47, 40]. Die charakteristische Zeitskala dieser Prozesse ist jedoch weit

größer als diejenige für die Strömung und den Transport. Deshalb ist es zulässig, die Veränderung der hydraulischen Eigenschaften durch die reaktiven Prozesse entkoppelt zu betrachten (schwache Abhängigkeit).

Abb. 4.1 verdeutlicht die Abhängigkeiten der einzelnen Prozesse. Im Weiteren werden schwache Abhängigkeiten vernachlässigt. Entsprechend erfolgt die numerische Simulation der Grundwasserströmung unabhängig vom Stofftransport und den reaktiven Prozessen. Die Ergebnisse der Strömungsberechnung stellen Eingangsparameter für die Transportberechnung dar. Die starke Wechselwirkung zwischen dem Transport und den reaktiven Prozessen wird in einem reaktives Transportmodell berücksichtigt.

4.2 Anforderungen

Für die numerische Lösung der in Kapitel 3 vorgestellten Gleichungssysteme existiert eine Vielzahl einsetzbarer Methoden. Die meisten numerischen Verfahren zur Behandlung des reaktiven Mehrkomponententransports beruhen auf einer Kombination bestehender Verfahren für den konservativen Stofftransport einerseits und reaktiven Prozessen in durchmischten Systemen andererseits. Diese Methoden wurden getrennt voneinander entwickelt und für den unabhängigen Gebrauch optimiert. Dies kann dazu führen, dass bestimmte Vorzüge der Verfahren bei einer Anwendung in gekoppelten Schemata nicht mehr zum Tragen kommen, wohingegen andere Vorteile erhalten bleiben. Die Auswahl der numerischen Methoden sollte deshalb auf der Grundlage der speziellen, im Folgenden dargelegten Anforderungen des reaktiven Mehrkomponententransports erfolgen.

4.2.1 Anforderungen an die Simulation reaktiver Prozesse

Die Gleichungen zur Beschreibung reaktiver Prozesse sind zumeist nichtlinear.

Anforderung 1 Das Verfahren muss eine effiziente Methode zur Linearisierung beinhalten.

Für schnelle Reaktion wird gewöhnlicherweise der Gleichgewichtszustand angenommen, wohingegen die Kinetik langsamer Prozesse im Modell berücksicht werden muss. Dies führt zu gekoppelten Systemen von algebraischen Gleichungen und Differentialgleichungen.

Anforderung 2 Das Verfahren muss differential-algebraische Gleichungssysteme (DAGLS) lösen können.

In vielen Anwendungen treten *steife* Systeme auf, d.h. die charakteristischen Zeiten für die relative Veränderung unterschiedlicher Komponenten unterscheiden sich stark voneinander. Dies erfordert aus Stabilitätsgründen für jedes Zeitintegrationsverfahren, das explizite Anteile beinhaltet, eine Zeitschrittweite, die sich an dem schnellsten Prozess orientiert. Im Gegensatz dazu kann bei voll-impliziten Verfahren auch für größere Zeitschrittweiten Stabilität erreicht werden.

Anforderung 3 Die Zeitintegration muss voll-implizit erfolgen.

Eine Ein-Schritt-Methode für die implizite Zeitintegration (Rückwärts-EULER Verfahren) erreicht lediglich eine Konsistenz erste Ordnung. Dies hat für ein steifes DGLS zur Folge, dass der Einfluss der schnelleren Prozesse auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf nicht mehr richtig approximiert werden kann [81]. Eine höhere Approximationsordnung kann durch Mehrschritt-Methoden erreicht werden.

Anforderung 4 Für die Zeitintegration sollte eine Mehrschritt-Methode angewendet werden.

Die "beste" Zeitschrittweite und Approximationsordnung ist problemabhängig und kann sich im Verlauf einer Simulation verändern. Zur Optimierung sowohl der Effizienz als auch der Stabilität sollten diese Parameter in Abhängigkeit vom Verhalten der Lösung variiert werden.

Anforderung 5 Die Zeitdiskretisierung sollte adaptiv im Hinblick auf die Schrittweite und Approximationsordnung sein.

Diese Anforderungen werden vom differential-algebraischen Gleichungslöser DASSL [150] erfüllt. DASSL ist eine Erweiterung des GEAR-Verfahrens [92] für steife Differentialgleichungssysteme auf differential-algebraische Systeme. Die algebraischen Gleichungen werden von den Differentialgleichungen nicht entkoppelt. Eine detailierte Beschreibung zu DASSL ist in [14] enthalten. DASPK [17] ist eine überarbeitetet Version von DASSL, die die Behandlung schwach besetzter Gleichungssysteme durch iterative Gleichungslöser ermöglicht.

DASSL beruht auf einer Mehrschritt-Methode zur Zeitintegration, die variable Zeitschrittweiten und variable Approximationsordnungen erlaubt, jedoch durch Interpolation auf vorhergehende Punkte gleichen zeitlichen Abstandes die Effizienz eines Verfahrens mit konstanter Schrittweite erreicht. Die Interpolation in der Zeit wird mit Polynomen bis fünfter Ordnung durchgeführt. Die Linearisierung erfolgt durch ein modifiziertes NEWTON-Verfahren. Die Adaptivität des Verfahrens garantiert eine hohe Stabilität und Genauigkeit. Der Anwender muss das DAGLS und seine JACOBI-Matrix in Form von FORTRAN-Unterprogrammen definieren. Da die Anfangsbedingungen die partielle zeitliche Ableitung beinhalten und konsistent zum DAGLS sein müssen, kann ihre Ermittlung bei stark nichtlinearen algebraischen Gleichungen aufwendig sein.

Für Verfahren, bei denen die reaktiven Prozesse entkoppelt vom Stofftransport behandelt werden, kann die Anwendung eines differential-algebraischen Gleichungslösers wie DASSL ineffizient sein, da die nichtlinearen algebraischen Gleichungen zweimal gelöst werden müssen: zunächst bei der Initialisierung des reaktiven Teilproblems sowie anschließend im DAGLS-Löser selbst. Alternativ hierzu bietet sich die Entkopplung der algebraischen Gleichungen von den Differentialgleichungen an, wie dies von mehreren Autoren empfohlen wird [111, 121]. Bei diesem Ansatz werden zunächst die algebraischen Gleichungen gelöst und die Ergebnisse als Anfangsbedingung für die Differentialgleichungen eingesetzt oder umgekehrt. Ein großer Vorteil dieser Verfahren beruht auf der Verwendbarkeit spezieller Löser für die Gleichgewichtschemie (z.B. PHREEQE [148]). Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Entkopplung die Konsistenz der Zeitintegration auf die erste Ordnung beschränkt.

4.2.2 Anforderungen an die Transportsimulation

Die Gleichungen zur Beschreibung der reaktiven Prozesse werden für gewöhnlich in Konzentrationen ausgedrückt. Normalerweise werden diese Gleichungen im Falle räumlich variabler Gebie-

te dadurch gelöst, dass das Gebiet in Kontrollvolumina unterteilt wird und die reaktiven Prozesse unabhängig in den einzelnen Kontrollvolumina berechnet werden. Entsprechend müssen zumindest die Ergebnisse einer Transportberechnung in Form von Konzentrationen in den Kontrollvolumina angegeben werden.

Anforderung 6 Zumindest die Ergebnisse der Transportberechnung müssen als Konzentrationen in Kontrollvolumina angegeben werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.3 diskutiert wurde, erfordern reaktive Wechselwirkungen die lokale Durchmischung der reagierenden Substanzen. Künstliche Diffusion kann zu einer Überschätzung der Durchmischung und damit der Umsatzraten führen. Da die Längs- gegenüber der Querdurchmischung dominiert, kann künstliche Diffusion noch eher in Längs- als in Querrichtung akzeptiert werden.

Anforderung 7 Die künstliche Diffusion, die durch eine numerische Methode zur Lösung des advektiven Transports ensteht, muss minimiert werden. Insbesondere künstliche **Querdiffusion** sollte vermieden werden.

Die Gleichungen zur Beschreibung der reaktiven Prozesse sind ausschließlich für positive Konzentrationen definiert. Im negativen Konzentrationsbereich spiegeln sie keinerlei physikalisches Verhalten wider. Einige Ausdrücke wie die MICHAELIS-MENTEN-Terme beinhalten einen Pol im negativen Konzentrationsbereich. Negative Konzentrationen können durch numerische Oszillationen entstehen. Eine Unterdrückung jeglicher numerischer Oszillationen ist für Monotonie erhaltende Transportverfahren gewährleistet [88].

Anforderung 8 Das Transportverfahren muss Monotonie erhalten.

Die reaktiven Wechselwirkungen der Substanzen führen zu verschärften Fronten. Es können Schockwellen auftreten. Diskontinuitäten in der Konzentrationsverteilung können auch durch Randbedingungen (z.B. Punktquellen) oder diskontinuierliche Parameterfelder, wie z.B. sprunghafte Veränderungen der hydraulischen Leitfähigkeit, entstehen.

Anforderung 9 Das Transportverfahren muss auch bei diskontinuierlichen Konzentrationsverteilungen und Parameterfeldern stabil sein.

Die reaktiven Quell-/Senkenterme sind räumlich verteilt und unabhängig vom Strömungsfeld. Dies muss bei jedem impliziten Kopplungsverfahren zwischen Transport und reaktiven Prozessen im Transportverfahren berücksichtigt werden können, gewöhnlicherweise durch Quellen-/Senkenterme nullter und erster Ordnung.

Anforderung 10 Das Transportverfahren sollte räumlich verteilte, vom Strömungsfeld unabhängige Quellen und Senken berücksichtigen können.

Anforderung 6 wird von jedem EULER'schen Verfahren erfüllt, da diese Verfahren auf der Aufteilung des Gebietes in ortsfeste Kontrollvolumina beruhen. Im Gegensatz hierzu werden beim klassischen LANGRANGE'schen Verfahren, dem *particle tracking*, virtuelle Teilchen mit definierter Masse betrachtet. Entsprechend müssen Konzentrationen in Kontrollvolumina bei diesem Verfahren durch eine räumliche Umverteilung in einem *postprocessing* Schritt ermittelt werden. Nach der Umverteilung können die Berechnungen zu den reaktiven Prozessen für jedes Kontrollvolumen durchgeführt werden. Abschließend müssen die nun veränderten Konzentrationen wieder auf die Teilchen verteilt werden [62]. Dieser Kopplungsansatz ist in Abb. 4.2 dargestellt

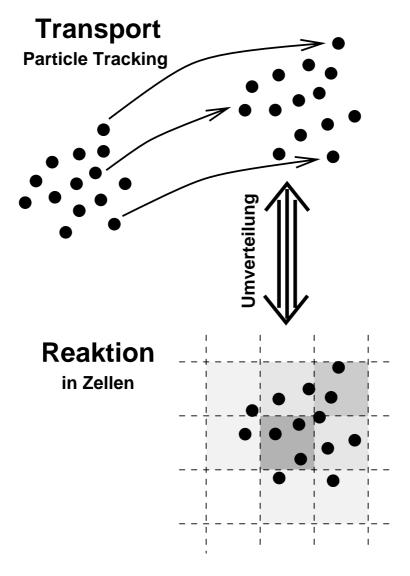
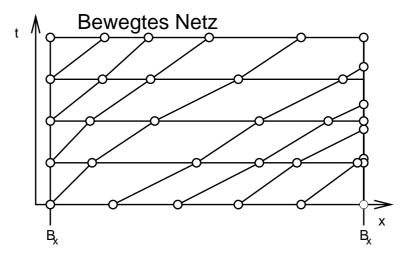


Abb. 4.2: Räumliche Umverteilung von Konzentrationen und Teilchenmassen zur Kopplung von *particle tracking* und reaktiven Prozessen.

Particle tracking erfüllt nicht Anforderung 10. Entsprechend ist das Verfahren auf die explizite Kopplung (= operator split = sequentielle Kopplung) von Transport und reaktiven Prozessen beschränkt.

EULER-LAGRANGE'sche Verfahren wie die *Eulerian Langrangian Localized Adjoint Method* (ELLAM) [23] beruhen auf sich bewegenden Kontrollvolumina, die sich der Charakteristik des advektiven Transports im Zeit-Raum-Kontinuum anpassen. Diese Verfahren erfüllen Anforderung

6. Theoretisch könnten sie auch Anforderung 10 erfüllen. In praktischen Anwendungen ist letzteres jedoch nur schwer zu erreichen. Substanzen unterschiedlicher Mobilität folgen unterschiedlichen Charakteristiken. Die entsprechend notwendige Verschneidung der Raum-Zeit-Elemente, die den Substanzen unterschiedlicher Mobilität zuzuweisen sind, erfordert vergleichsweise aufwendige geometrische Berechnungen. Folglich sind sich bewegende Netze, wie sie in Abb. 4.3 dargestellt sind, nicht anwendbar. In der praktischen Anwendung werden die Verfahren nur bei expliziter Kopplung mit den reaktiven Prozessen eingesetzt [22].



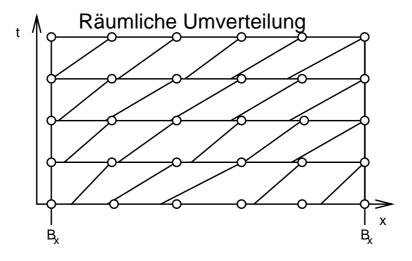


Abb. 4.3: Mögliche Zeit-Raum-Diskretisierungen für EULER-LAGRANGE'sche Methoden.

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die angesprochene räumliche Umverteilung der Ergebnisse bei Anwendung des *particle trackings* oder EULER-LAGRANGE'scher Methoden zu einer künstlichen Diffusion führt, die im Bereich jener liegt, die durch nichtlineare EULER'sche Methoden erzeugt wird. Dadurch wird der Hauptvorteil der genannten Methoden, dass sie keine künstliche Diffusion bewirken (Anforderung 7), z.T. aufgehoben. Nichtsdestotrotz stellen sie im Hinblick auf eine explizite Kopplung zu den reaktiven Prozessen eine attraktive Alternative zu den angedeuteten stabilisierten EULER'schen Methoden dar, da sie negative Konzentrationen vermeiden (Anforderung 8), ohne nichtlineare Terme in die Transportberechnung einzuführen.

Im Weiteren werden nur noch EULER'sche Methoden behandelt. Die wichtigen Aspekte der Monotonie und der künstlichen Diffusion werden ausführlich in Abschnitt 5.2 behandelt.

4.2.3 Anforderung an die Strömungssimulation

Sowohl der advektive als auch der diffusive Transport hängen von den Strömungsgeschwindigkeiten ab. Piezometerhöhen sind im Hinblick auf den Transport von geringerem Belang. Entsprechend sollte die Approximation der Geschwindigkeiten durch das numerische Verfahren, das für die Simulation der Grundwasserströmung verwendet wird, so genau wie möglich sein.

Anforderung 11 Das Verfahren sollte eine hohe Approximationsordnung für das Geschwindigkeitsfeld aufweisen.

Die Massenbilanz des advektiven Transport ist direkt von der Massenbilanz der Filtergeschwindigkeiten abhängig. Folglich muss die Massenbilanz der Grundwasserströmung lokal erfüllt sein, um die advektiven Flüsse genau wiedergeben zu können.

Anforderung 12 Das Verfahren muss die lokale Massenbilanz erfüllen.

Für die Transportberechnungen sind heterogene Strukturen von besonderm Interesse. Entsprechend sind Verfahren, die die Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe von Diskontinuitäten der hydraulischen Leitfähigkeit verschmieren, ungeeignet.

Anforderung 13 Die Lösung des Verfahrens muss Diskontinuitäten der hydraulischen Leitfähigkeit angemessen wiedergeben.

Kapitel 5

Bestehende Diskretisierungsansätze

Wie in Abschnitt 4.2.2 erläutert wurde, sind LAGRANGE'sche und EULER-LAGRANGE'sche Formulierungen im Hinblick auf den reaktiven Mehrkomponententransport weniger geeignet: Sie erfordern eine räumliche Umverteilung der Ergebnisse, wie sie von den Teilmodellen für den Transport und die reaktiven Prozesse ermittelt werden, und sind zudem auf eine sequentielle Kopplung zwischen den beiden Teilmodellen beschränkt. Deshalb werden im weiteren ausschließlich EULER'sche Verfahren behandelt.

5.1 EULER'sche Verfahren zur räumlichen Diskretisierung

Grundsätzlich lassen sich zwei EULER'sche Diskretisierungsverfahren für die Lösung von Erhaltungsgesetzen unterscheiden: die Methode der Finiten Elemente (FEM) und die Methode der Finiten Volumen (FVM). Eine vereinheitlichende Theorie, die beide Ansätze einschließt, ist z.B. in [88] enthalten. In den nächsten beiden Abschnitten wird eine kurze Einführung in diese Methoden gegeben. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Schemata sind in Abschnitt 6.2 und Abschnitt 6.4 detailierter beschrieben.

Grundsätzlich werden die Methoden für folgenden Grundtyp eines Erhaltungsgesetzes beschrieben:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{J}(u)) - s = 0 \tag{5.1.1}$$

wobei u die betrachtete Zustandsvariable, $\underline{J}(u)$ den zugehörigen Fluss und s einen Quellen-/Senkenterm darstellt. Im Falle der Grundwasserströmung ist u identisch mit der Piezometerhöhe h, $\underline{J}(u)$ mit der Filtergeschwindigkeit und s ist der Grundwasserneubildungs- und Entnahmeterm. Im Falle des reaktiven Transport ist u identisch mit dem Vektor der Konzentrationen, $\underline{J}(u)$ mit den advektiv-dispersiven Massenflüssen, und s beinhaltet die reaktiven Quellen-/Senkenterme.

5.1.1 Die Methode der Finiten Elemente

Da die Methode der Finiten Elemente (FEM) in vielen Lehrbüchern (z.B. [101]) behandelt wird, sollen ihre Prinzipien nur kurz wiederholt werden. Die räumliche Diskretisierung beruht bei der FEM auf der Unterteilung des Gebietes in Elemente, die durch Knoten charakterisiert werden. Sowohl die Raumkoordinaten als auch die Zustandsvariablen werden an den Knoten definiert und innerhalb des Elementes interpoliert (*isoparametrisches* Konzept) [7].

Folgende einfache Elementtypen sind am gebräuchlichsten:

- Lineare Röhrenelemente, die durch zwei Endpunkte charakterisiert werden, für eindimensionale Anwendungen,
- lineare Dreieckselemente und bilineare Viereckselemente, die durch die ihre Eckpunkte charakterisiert werden, für zweidimensionale Anwendungen,
- sowie Tetraederelemente und Hexaederelemente, die ebenfalls durch ihre Eckpunkte charakterisiert werden, für dreidimensionale Anwendungen.

Elementtypen mit mehr Knoten je Raumdimension ermöglichen eine höhere Approximationsordnung, bewirken jedoch auch sehr viel größere und stärker besetzte Gleichungssysteme und werden deshalb für Grundwasserströmungs- und -transportberechnungen seltener eingesetzt [77, 125]. Eine wichtige Annahme bei der FEM-Diskretisierung mit Hilfe der oben aufgeführten Elementtypen ist die Stetigkeit der betrachteten Zustandsvariablen.

Die Interpolation der Zustandsvariablen und der Raumkoordinaten innerhalb der Elemente erfolgt mit Hilfe der Ansatzfunktion \underline{N} (Gl. 5.1.2). Die Summe aller Einträge in \underline{N} muss an jedem Punkt im Element eins betragen.

$$u = \underline{N} \cdot \hat{\underline{u}} \tag{5.1.2}$$

 $\underline{\hat{u}}$ stellt den Vektor der Unbekannten an den Knoten dar. \underline{N} enthält je Knoten einen Eintrag. Für die oben aufgeführten ein- und zweidimensionalen Elementtypen sind die Ansatzfunktionen in Abb. 5.1 schematisch dargestellt.

In der Standardform der FEM wird der funktionale Zusammenhang zwischen dem Fluss $\underline{J}(u)$ und der Unbekannten u direkt in das Erhaltungsgesetz (Gl. 5.1.1) eingesetzt. Dies erfordert die Ermittlung des räumlichen Gradientens von u innerhalb der Elemente, was durch Multiplikation des Vektors der Unbekannten an den Knoten mit dem Gradienten der Ansatzfunktion bewerkstelligt werden kann:

$$\nabla u = (\nabla \underline{N})\,\hat{\underline{u}} \tag{5.1.3}$$

Durch die Einführung der Interpolation kann das Erhaltungsgesetz (Gl. 5.1.1) im Allgemeinen nicht mehr an allen Punkten innerhalb der Elemente gewährleistet werden. Es tritt ein lokaler Fehler, das Residuum ε , auf:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{J}(u)) - s = \varepsilon \tag{5.1.4}$$

wobei u und $\underline{J}(u)$ nunmehr die approximierten Werte innerhalb des Elementes darstellen. Das Residuum ε wird mittels der Wichtungsfunktion \underline{W} auf die Knoten umverteilt. Die wesentliche Forderung der FEM-Diskretisierung lautet, dass das Integral der gewichteten Residuen $\underline{W}\varepsilon$ über das Gesamtgebiet einen Nullvektor ergibt:

$$\int_{V} \underline{W} \varepsilon dV = \sum_{l=1}^{n_{el}} \int_{V_{el}} \underline{W} \varepsilon dV = \underline{0}$$
(5.1.5)

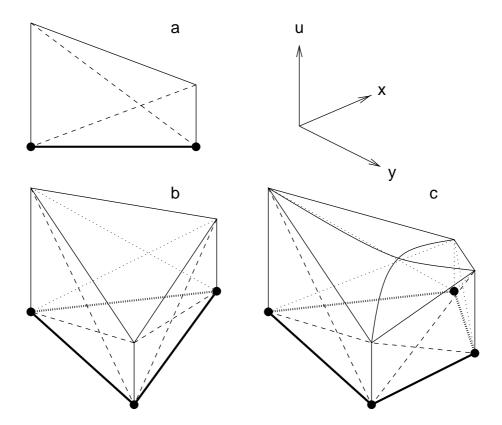


Abb. 5.1: Interpolation der Unbekannten *u* für ein- und zweidimensionale Elementtypen. a: Lineares Röhrenelement; b: lineares Dreieckselement; c: bilineares Viereckselemente.

Bei der GALERKIN-Methode ist die Wichtungsfunktion \underline{W} identisch zur Ansatzfunktion \underline{N} , bei den PETROV-GALERKIN-Methoden unterscheidet sich die Wichtungsfunktion \underline{W} von der Ansatzfunktion \underline{N} [28].

Nach Einsetzen von (Gl. 5.1.4) in (Gl. 5.1.5) und Anwendung des GREEN'schen Theorems zur partiellen Integration der Flussterme ergibt sich:

$$\sum_{1}^{n_{el}} \left(\int_{V_{el}} \underline{W} \frac{\partial u}{\partial t} dV - \int_{V_{el}} \nabla \underline{W} \underline{J}(u) dV + \int_{B_{el}} \underline{W} \underline{n} \cdot \underline{J}(u) dB - \int_{V_{el}} \underline{W} s dV \right) = \underline{0}$$
 (5.1.6)

wobei \underline{n} den nach außen gerichteten Einheitsvektor normal zur Elementoberfläche B darstellt. Es ist zu beachten, dass in (Gl. 5.1.6) die Interpolation innerhalb der Elemente noch nicht eingesetzt wurde.

Eine besondere Klasse der FEM stellen die gemischten Finiten Elemente dar. Bei diesem Ansatz werden sowohl u als auch $\underline{J}(u)$ als primäre Unbekannte verwendet. Dies erfordert spezielle Elementtypen [16]. Im Bereich der numerischen Behandlung der NAVIER-STOKES-Gleichungen werden die gemischten Methoden häufig verwendet, weil in diesem Fall, im Gegensatz zur Potentialströmung, ein rotationsbehaftetes Strömungsfeld vorliegt, das mit Hilfe der Druckverteilung allein nicht hinreichend bestimmt ist (siehe z.B. [93]). In den zurückliegenden Jahren hat die gemischte FEM vermehrt Anwendung für Grundwasserprobleme gefunden [25, 59, 140]. Die Methode der gemischt-hybriden Elemente wird in Abschnitt 6.2.1 beschrieben.

Im Standardfall der FEM wird lediglich u als primäre Unbekannte verwendet. Setzt man die Definition von $\underline{J}(u)$ für die Grundwasserströmung bzw. den Stofftransport sowie (Gl. 5.1.2) und (Gl. 5.1.3) in (Gl. 5.1.6) ein, so ergibt sich:

Die Randintegrale in (Gl. 5.1.7) und (Gl. 5.1.8) heben sich für interne Elementränder auf und müssen nur am Rand des Gesamtgebietes als Randbedingung definiert werden.

Bei der semidiskreten Formulierung der FEM wird für die zeitliche Diskretisierung eine von der Raumdiskretisierung unabhängige Methode angewendet (siehe Abschnitt 5.3). Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Ein-Punkt-Integration auf der Grundlage einer lineare Interpolation in Zeitrichtung. Die sich daraus ergebenden linearen Gleichungssysteme sind positiv-definit und symmetrisch im Fall der Grundwasserströmung sowie positiv-definit und unsymmetrisch im Fall des Stofftransports.

Folgende Eigenschaften des Diskretisierungsansatzes sind bemerkenswert:

- Es wird eine stetige Verteilung der betrachteten Zustandsvariablen angenommen. Im Fall der Grundwasserströmung ist dies eine wichtige Eigenschaft, da die Piezometerhöhen auch in der Natur kontinuierlich sind. Im Fall des Stofftransports kann Kontinuität problematisch sein, da in der Natur sehr scharfe Fronten auftreten können, die durch eine diskontinuierliche Approximation besser beschrieben werden können.
- Im Fall der Grundwasserströmung müssen die Geschwindigkeiten durch räumliche Ableitung in einem *postprocessing* Schritt ermittelt werden. Die Normalflüsse über die Elementkanten sind nicht konform, wohingegen die Flüsse parallel zu den Elementkanten konform sind. Dieses Verhalten ist nicht physikalisch. Bei Anwendung HERMITER Polynome [7] als Ansatz-und Wichtungsfunktionen kann diese Problem für den Fall konstanter hydraulischer Leitfähigkeiten <u>K</u> überwunden werden, das nicht-konforme Verhalten bleibt jedoch bei diskontinuierlichen hydraulischen Leitfähigkeiten erhalten.
- Für eindimensionale Anwendungen entspricht die GALERKIN-Methode der Methode der Finiten Volumen (FVM), wenn für Letztere die zentrale Wichtung der Zustandsvariable

und die arithmetrische Mittelung der Materialeigenschaften vorgenommen wird. Bestimmte PETROV-GALERKIN-Methoden entsprechen der *upstream*-Wichtung in der FVM ebenfalls bei arithmetrischer Mittelung der Materialeigenschaften. Wie im Abschnitt über die FVM gezeigt wird, ist die arithmetrische Mittellung für die Grundwasserströmung und die dispersiven Flüsse ungünstig.

• Bilineare Elemente führen auf einem strukturierten Netz zu einem 9-Punkt Differentiationsstern. Dies ermöglicht eine Konsistenz zweiter Ordnung für die gemischten Ableitungen $\partial u^2/\partial x \partial y$, die berücksichtigt werden müssen, wenn \underline{K} bzw. \underline{D} voll besetzte Matrizen darstellen. Für den advektiven Transport hingegen ist kein 9-Punkt-Stern erforderlich. Er kann sogar zu zusätzlichen Stabilitätsproblemen führen (siehe Abschnitt 5.2).

5.1.2 Die Methode der Finiten Volumen

Bei der Methode der Finiten Volumen (FVM) wird das Untersuchungsgebiet in eine bestimmte Anzahl Kontrollvolumina unterteilt. Grundsätzlich können die Kontrollvolumina jede räumliche Form aufweisen, im weiteren werden jedoch speziell viereckige Kontrollvolumina für zweidimensionale Anwendungen betrachtet. Im Gegensatz zur FEM, wird bei der FVM die Unbekannte u am Kontrollvolumen selbst und nicht an seinen Ecken definiert. Bei gitterorientierten Finiten Volumen bilden die Knoten eines Netzes die Zentren der Kontrollvolumina, wodurch eine zur FEM ähnliche Diskretisierung erreicht wird. Bei den hier behandelten elementorientierten Finiten Volumen sind die Knoten des Netzes die Ecken der Kontrollvolumina. Das Prinzip wird in Abb. 5.2 graphisch verdeutlicht.

Das generelle Erhaltungsgesetz (Gl. 5.1.1) wird nunmehr an den einzelnen Kontrollvolumina formuliert:

$$\int_{V_i} \frac{\partial u}{\partial t} dV + \int_{B_i} \underline{n} \cdot \underline{J}(u) dB - \int_{V_i} s dV = 0$$
(5.1.9)

wobei V_i das Volumen und B_i den Rand des Kontrollvolumens i darstellt. Durch Einführung einer Ein-Punkt-Integration vereinfacht sich (Gl. 5.1.9) wie folgt:

$$V_i \frac{\partial \hat{u}_i}{\partial t} + \sum_{b=1}^{n_B} A_b \underline{n} \cdot \underline{J}^b(u) - V_i s = 0$$
(5.1.10)

wobei \hat{u}_i den Mittelwert der betrachteten Zustandsvaribalen im Kontrollvolumen i und A_b die Fläche des Randes b darstellt. Die Summe der Gleichungen (Gl. 5.1.10) für alle Kontrollvolumina führt zu dem zu lösenden System gewöhnlicher Differentialgleichungen.

Ermittlung der Flüsse für die Grundwasserströmung und den dispersiven Transport

Der entscheidende Punkt bei der FVM ist die Ermittlung der Flüsse $\underline{J}(u)$. Im Falle elliptischer und parabolischer Erhaltungssätze wie bei der Grundwasserströmung und dem diffusiven Stofftransport sind die Flüsse proportional zu dem räumlichen Gradienten der Unbekannten u. Unter der

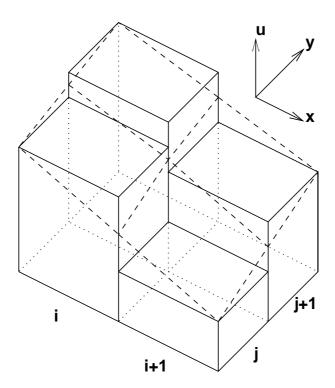


Abb. 5.2: Prinzip der elementorientierten Methode der Finiten Volumen (FVM) (durchgezogene Linie) im Vergleich zur FEM-Diskretisierung (gestrichelte Linie).

Annahme, dass der Wert im Schwerpunkt jeder Zelle genau dem mittleren Zellenwert entspricht, kann dieser Gradient für eindimensionale Anwendungen wie folgt approximiert werden:

$$\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{i+1/2} \approx \frac{2(u_{i+1} - u_i)}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}}$$
 (5.1.11)

wobei Δx_i die Gitterweite in Zelle *i* darstellt. Für konstante Werte von *K* bzw. *D* lassen sich die Flüsse somit direkt ermitteln. Wenn sich jedoch die Werte von *K* bzw. *D* von einer Zelle zur Nachbarzelle ändern, muss ein geeigneter Mittelwert eingesetzt werden. Dies lässt sich anhand der eindimensionalen Grundwasserströmung, bei der die Piezometerhöhe *h* die Unbekannte *u* darstellt, erklären (siehe Abb. 5.3).

Sowohl für den Fluss über die Grenzfläche als auch für die Piezometerhöhe wird Kontinuität verlangt. Dies ergibt:

$$q_{i,i+1} = -\frac{2(h_{i+1/2} - h_i)}{\Delta x_i} K_i = -\frac{2(h_{i+1} - h_{i+1/2})}{\Delta x_{i+1}} K_{i+1}$$
(5.1.12)

wobei $q_{i,i+1}$ die Filtergeschwindigkeit zwischen den Zellen i und i+1, sowie $h_{i+1/2}$ den Wert von h an der Grenzfläche darstellt. Letzterer kann nach Umstellung von (Gl. 5.1.12) wie folgt bestimmt werden:

$$h_{i+1/2} = \frac{\Delta x_i K_{i+1} h_{i+1} + \Delta x_{i+1} K_i h_i}{\Delta x_{i+1} K_i + \Delta x_i K_{i+1}}$$
(5.1.13)

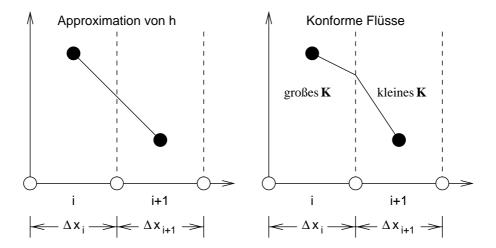


Abb. 5.3: FVM für die eindimensionale Grundwasserströmung. Approximation kontinuierlicher Filtergeschwindigkeiten und Piezometerhöhen an der Grenzfläche zweier Zellen mit unterschiedlicher hydraulischer Leitfähigkeit.

Nach Einsetzen von (Gl. 5.1.13) in (Gl. 5.1.12) ergibt sich:

$$q_{i,i+1} = -\frac{2(h_{i+1} - h_i)}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \underbrace{\left(\frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i+1})K_iK_{i+1}}{\Delta x_iK_{i+1} + \Delta x_{i+1}K_i}\right)}_{K_{i+1/2}}$$
(5.1.14)

wobei $K_{i+1/2}$ das abstandsgewichtete harmonische Mittel von K_i and K_{i+1} darstellt.

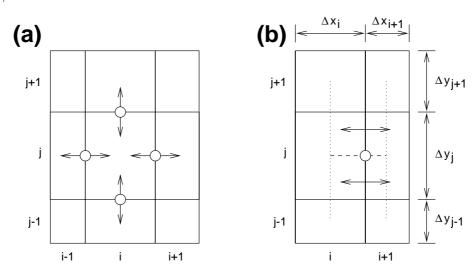


Abb. 5.4: FVM für zweidimensionale elliptisch/parabolische Problemstellungen. (a) Wahl der Entwicklungspunkte für die Ermittlung der Flüsse zwischen den Zellen. (b) Einflüsse der umgebenden Zellen auf den Fluss zwischen den Zellen i, j und i+1, j.

Für zweidimensionale Anwendungen sind in Abb. 5.4(a) die zur Zelle i, j gehörigen Flüsse aufgetragen. Die Flüsse werden an den Kantenmittelpunkten ermittelt. Hierbei kann für die Hauptdiagonaleinträge von $\underline{\underline{K}}$ bzw. $\underline{\underline{D}}$ dieselbe Mittelungsprozedur angewendet werden, wie sie für den

eindimensionalen Fall hergeleitet wurde. Im Gegensatz hierzu ist die Behandlung der Nebendiagonaleinträge schwieriger. Unter der Annahme eines rechteckigen zweidimensionalen Netzes soll zunächst der räumliche Gradient parallel zu einer Grenzfläche zwischen den Zellen i, j und i+1, j wie folgt ermittelt werden:

$$\frac{\partial u}{\partial y}\Big|_{i+1/2,j} \approx \frac{(u_{i,j+1} + u_{i+1,j+1} - u_{i,j-1} - u_{i+1,j-1})}{\Delta y_{j-1} + 2\Delta y_j + \Delta y_{j+1}}$$
(5.1.15)

Setzt man (Gl. 5.1.15) und (Gl. 5.1.11) in die Definition des Flusses zwischen den Zellen i, j und i+1, j ein, so ergeben sich u.a. Einflüsse der Diagonalzellen auf den Fluss und damit auf den Wert der Unbekannten in den Zellen i, j und i+1, j (siehe hierzu Abb. 5.4(b)). Der Einfluss der Diagonalzelle i+1, j+1 auf die Zelle i, j ergibt sich aus den Querflüssen an den Kanten i+1/2, j und i, j+1/2. Die zugehörigen Koeffizienten werden an den entsprechenden Kantenmittelpunkten berechnet.

Selbstverständlich besteht auch ein Rückeinfluss von der Zelle i, j auf die Zelle i+1, j+1. Allerdings werden die Koeffizienten hierfür an den Kanten i+1/2, j+1 und i+1, j+1/2 ermittelt und können sich somit von den erstgenannten unterscheiden. Daraus ergibt sich ein nichtsymmetrisches Gleichungssystem.

Ermittlung der Flüsse für den advektiven Transport

Im Falle hyperbolischer Erhaltungssätze erster Ordnung ist der Fluss über die Grenzfläche proportional zum Wert der Unbekannten u. Im Falle des advektiven Transportes muss der Normalanteil der Filtergeschwindigkeit mit einer Konzentration c an der Grenzfläche multipliziert werden, um den Massenfluss J_m über die Grenzfläche zu erhalten. Die Filtergeschwindigkeit ergibt sich hierbei direkt aus der Strömungsberechnung. Für die Wahl der Konzentration an der Grenzfläche bestehen hingegen mehrere Möglichkeiten wie z.B.:

- die mittlere Konzentration in der oberstromigen Zelle (upstream Wichtung) und
- dem arithmetrischen Mittelwert der Konzentrationen in der ober- und unterstromigen Zelle (zentrale Wichtung).

Eine Untersuchung des Abbruchfehlers, der sich aus einer TAYLOR-Reihenentwicklung ergibt, führt zu einer Genauigkeit zweiter Ordnung im Falle der zentrale Wichtung, wohingegen die *upstream* Wichtung nur von erster Ordnung genau ist (siehe z.B. [139]). Nichtsdestotrotz ist die *upstream* Wichtung physikalisch sinnvoll, da der Informationsfluss beim advektiven Transport von ober- nach unterstrom gerichtet ist. Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wird, erhält die *upstream* Wichtung die Monotonie einer Konzentrationsverteilung, wohingegen die zentrale Wichtung zu Oszillationen führen kann.

5.2 Monotonie und künstliche Diffusion

In Abschnitt 4.2.2 wurden Anforderungen an das Verfahren für die Transportsimulation aufgeführt. Eine besondere Bedeutung haben hierbei die Anforderungen 7 (Minimierung der künstlichen Diffusion) und 8 (Erhalt der Monotonie). Diese Anforderungen können von den klassischen EULER'schen Verfahren im Falle des advektionsdominierten Transports nicht gleichzeitig erfüllt werden. Die zentrale Wichtung bei der FVM und das GALERKIN-Verfahren bei der FEM führt zu Oszillationen, wenn die PECLET-Zahl $Pe = v_e \Delta x/D$ den Wert von zwei überschreitet. Dafür bewirken diese Verfahren keine künstliche Diffusion. Die *upstream* Wichtung ist monoton, bewirkt jedoch eine künstliche Diffusion mit einem Diffusionskoeffizienten von $v_e \Delta x/2$ [146].

In den folgenden Abschnitten soll erläutert werden, unter welchen Bedingungen FVM-Verfahren Monotonie erhalten können und welche Verfahren hierbei so wenig künstliche Diffusion wie möglich bewirken. Dies wird zunächst anhand des eindimensionalen advektiven Transports untersucht und anschließend auf mehrdimensionale Probleme erweitert. Abschließend soll die Monotonie für den dispersiven Transport angesprochen werden.

5.2.1 Monotone Verfahren für den eindimensionalen advektiven Transport

Slope Limiter Methoden

Um dem Verständnis näher zu kommen, unter welchen Bedingungen die Monotonie einer eindimensionalen FVM-Diskretisierung erreicht werden kann, wird zunächst die *upstream* Wichtung im Rahmen von GODUNOV [78] betrachtet. GODUNOV schlug zur Lösung von hyperbolischen Problemen vor, die explizite Lösung von RIEMANN-Problemen in Zellen vorzunehmen. Für eindimensionale Fragestellungen ist dies vergleichsweise einfach. Das Schema besteht aus drei Schritten:

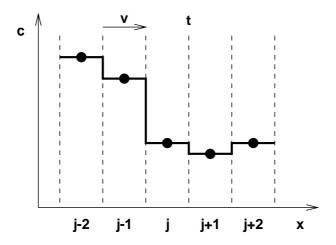
- 1. Konstruiere für gegebenen Mittelwerte der Unbekannten in Zellen c_i^n eine Funktion innerhalb der Zellen $\tilde{c}(x,t_n)$ (stückweise konstant im Falle des GODUNOV-Verfahrens).
- 2. Löse mit dieser Funktion den Erhaltungssatz exakt, um $\tilde{c}(x,t_{n+1})$ zu erhalten.
- 3. Berechne für die Lösung die Mittelwerte in den Zellen c_i^{n+1} .

Abb. 5.5 verdeutlicht das Verfahren für den Fall der stückweise konstanten Rekonstuktion der Konzentration. Mit den schwarzen Punkten werden die Mittelwerte des vorhergehenden Zeitschrittes bezeichnet und mit den offenen Kreisen die Mittelwerte der Konzentration für den neuen Zeitschritt.

Der über die Zeitschrittweite integrierte Massenfluss zwischen den Zellen i-1 und i ergibt sich entsprechend aus:

$$F_{i-1,i} = A_{i-1/2} v_{i-1,i} \Delta t c_{i-1}^n$$
(5.2.16)

Wie aus Abb. 5.5 hervorgeht, wird mit dem Verfahren die exakte Lösung ermittelt, wenn die COURANT-Zahl $Cr = v_e \Delta t/\Delta x$ genau eins beträgt. Eine COURANT-Zahl größer eins würde Instabilitäten bewirken, da bei der expliziten Zeitintegration die Information lediglich von einer Zelle



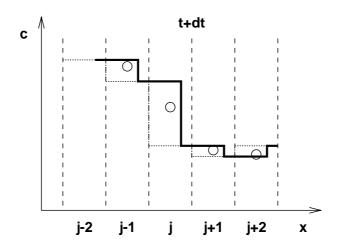


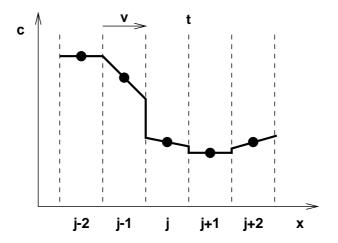
Abb. 5.5: Veranschaulichung des GODUNOV-Verfahens.

in ihre Nachbarzelle und nicht darüberhinaus übertragen werden kann. Eine COURANT-Zahl kleiner eins bewirkt infolge der Mittelung verschmierte Lösungen.

Die Monotonie erhaltende Wirkung der Schritte 2 und 3 liegt auf der Hand: Weder die exakte Lösung des RIEMANN-Problems noch die Mittelungsprozedur erzeugen neue Extrema. Im Falle der stückweise konstanten Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung in den Zellen ist auch Schritt 1 monoton. Sollen jedoch andere Rekonstruktionen verwendet werden, so muss zunächst sichergestellt werden, dass sie zu keinen neuen Extrema führen.

In diesem Zusammenhang sollte darauf hingewiesen werden, dass das inkonsistente PETROV-GALERKIN-Verfahren in der FEM der *upstream* Wichtung in der FVM entspricht. Bei eindimensionalen Problemen ergeben sich identische Mobilitätsmatrizen. Dies ist, wie im Weiteren gezeigt werden wird, für mehrdimensionale Probleme nicht der Fall.

Die einfachste Erweiterung des GODUNOV-Verfahrens beruht auf einer stückweise lineare Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung in den Zellen. Die Gruppe dieser Verfahren werden *slope limiter* Methoden genannt [191]. Um die Massenbilanz der Zelle zu erfüllen, muss die Konzentration im Zellenmittelpunkt der mittleren Zellenkonzentration entsprechen. Das Verfahren wird in Abb. 5.6 illustriert.



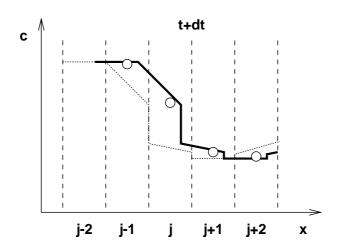


Abb. 5.6: Erweiterung des GODUNOV-Verfahrens unter Annahme einer stückweise linearen Konzentrationsverteilung.

Der über die Zeitschrittweite intgerierte Massenfluss zwischen den Zellen i-1 und i kann numehr nach Definition eines Gradienten s_i in der Zelle i wie folgt ermittelt werden:

$$F_{i-1,i} = A_{i-1/2} v_{i-1,i} \Delta t \left(c_{i-1}^n + s_{i-1}^n \left(\frac{\Delta x_{i-1} - v_{i-1,i} \Delta t}{2} \right) \right)$$
(5.2.17)

In (Gl. 5.2.17) wird eine explizite Zeitintegration angewendet. Dies ist strenggenommen nur für eindimensionale Probleme ohne Quellen und Senken möglich. Bei der semidiskreten Form des *slope limiter* Verfahrens wird die exkate Lösung des RIEMANN-Problems durch eine numerische Integration in Zeitrichtung ersetzt. Letztere kann implizit durchgeführt werden. Für einen bestimmten Zeitpunkt ergibt sich hierbei der Massenfluss an der Grenzfläche der Zellen aus:

$$J_{i-1,i,t} = v_{i_1,i,t}(c_{i-1,t} + s_{i-1,t}\Delta x_{i-1}/2)$$
(5.2.18)

Wenn man (Gl. 5.2.18) in (Gl. 5.1.10) einsetzt, ergibt sich ein nichtlineares Differentialgleichungssystem, das bei Anwendung impliziter Zeitintegrationsmethoden der Linearisierung bedarf. Im Gegensatz hierzu erfordert die explizite Methode für eindimensionale Probleme, wie sie in (Gl. 5.2.17) aufgeführt sind, kein Linearisierungsverfahren.

Der entscheidende Schritt des *slope limiter* Verfahrens besteht in der Wahl der Gradienten. Die Konstruktion einiger möglicher Gradienten, die sich direkt aus der Konzentrationsverteilung ergeben, sind in Abb. 5.7 dargestellt. Sie lassen sich wie folgt berechnen:

$$s_{lin}^{dwn} = \frac{2(c_{i+1} - c_i)}{\Delta x_{i+1} + \Delta x_i}$$

$$s_{max}^{dwn} = \frac{2(c_{i+1} - c_i)}{\Delta x_i}$$

$$s_{lin}^{up} = \frac{2(c_i - c_{i-1})}{\Delta x_i + \Delta x_{i-1}}$$

$$s_{max}^{up} = \frac{2(c_i - c_{i-1})}{\Delta x_i}$$
(5.2.19)

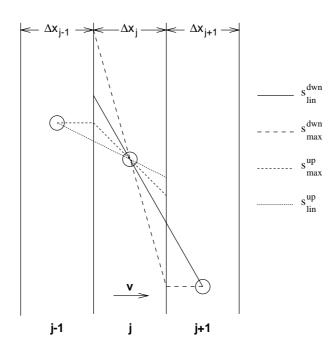


Abb. 5.7: Definition möglicher Gradienten für das *slope limiter* Verfahren.

Die Indizes der Zellen in (Gl. 5.2.19) nehmen in Strömungsrichtung zu. Im Folgenden wird eine Größe θ als Maß für die Krümmung der Konzentrationsverteilung eingeführt. θ ist wie folgt definiert:

$$\theta = \frac{s_{lin}^{up}}{s_{lin}^{dwn}} \tag{5.2.20}$$

In Abb. 5.8 sind die in (Gl. 5.2.19) definierten Gradienten als Funktion der Krümmung θ für den Fall eines äquidistanten Gitters als Linien dargestellt.

Wie bereits ausgeführt wurde, bewahrt das Gesamtverfahren die Monotonie einer Konzentrationsverteilung, wenn dies bei der Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung in den Zellen erreicht wird. Genau genommen ist die Wahl einer Monotonie erhaltende Rekonstruktion nicht in allen Fällen notwendig, da der Mittelungsprozess nach der exakten Lösung des RIEMANN-Problems zu einer Verschmierung der Konzentrationsverteilung führt. Wenn jedoch eine Monotonie erhaltende Rekonstruktion gewählt wird, müssen diese Verschmierungseffekte bei der Rekonstruktion nicht *a priori* abgeschätzt werden. Dies führt zu folgenden Einschränkungen bei der Wahl der Gradienten:

- Für eine Zelle, die ein lokales Extremum darstellt ($\theta < 0$) muss die Konzentrationsverteilung innerhalb der Zelle konstant sein (s = 0).
- Die rekonstruierte Funktion darf nicht zu örtlichen Konzentrationen außerhalb des Bereichs $[c_{j-1}, c_{j+1}]$ führen. Dies entspricht: $|s| < min(|s_{max}^{dwn}|, |s_{max}^{up}|)$.

Wenn s_{lin}^{dwn} als Gradient eingesetzt wird, so entspricht dies dem LAX-WENDROFF-Verfahren, wohingegen ein Gradient von s_{lin}^{up} dem BEAM-WARMING-Verfahren gleichkommt [122]. Diese beiden Verfahren weisen eine Konsistenz zweiter Ordnung auf. Entsprechend kann für jeden Gradienten zwischen s_{lin}^{up} und s_{lin}^{dwn} eine Konsistenz zweiter Ordnung angenommen werden. Wenn zusätzlich die oben aufgeführten Bedingungen zum Erhalt der Monotonie einer Konzentrationsverteilung erfüllt werden sollen, so kann im $\phi - \theta$ Diagramm eine Region zweiter Ordnung definiert werden, die die Monotonie einer Konzentrationsverteilung bewahrt. Diese Region ist in Abb. 5.8 dargestellt.

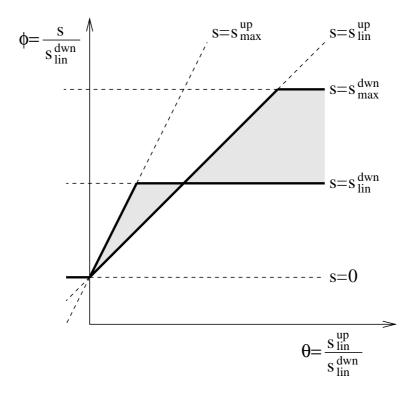


Abb. 5.8: Monotonie erhaltende Region zweiter Ordnung für das *slope limiter* Verfahren.

Es wurden verschiedene *limiter* Funktionen, die in die Monotonie erhaltende Region zweiter Ordnung fallen, entwickelt [122]. Der *minmod Limiter* folgt der unteren Begrenzung dieser Region,

wohingegen ROE's *Superbee Limiter* [161] der oberen Begerenzung folgt. Der VAN LEER *Limiter* entspricht einer glatten Interpolation ober- und unterstromiger Gradienten.

Die Rekonstruktion nach dem *minmod slope limiter* ist wie folgt definiert:

$$if s_{lin}^{dwn} \cdot s_{lin}^{up} < 0 then s = 0$$

$$elseif |s_{lin}^{up}| < |s_{lin}^{dwn}| then s = s_{lin}^{up}$$

$$else s = s_{lin}^{dwn}$$

$$(5.2.21)$$

Abb. 5.9 veranschaulicht beispielhaft die Anwendung des minmod slope limiter's.

Die Rekonstruktion für ROE's Superbee limiter ist folgendermaßen definiert:

$$\begin{array}{lll} if & s_{lin}^{dwn} \cdot s_{lin}^{up} < 0 & then & s = 0 \\ \\ elseif & |s_{max}^{up}| < |s_{lin}^{dwn}| & then & s = s_{max}^{up} \\ \\ elseif & |s_{lin}^{dwn}| > |s_{lin}^{up}| & then & s = s_{lin}^{dwn} \\ \\ elseif & |s_{lin}^{up}| < |s_{max}^{dwn}| & then & s = s_{lin}^{up} \\ \\ else & s = s_{max}^{dwn} \\ \end{array} \tag{5.2.22}$$

Der VAN LEER *limiter* ergibt sich für Nichtextrema aus dem harmonischen Mittel der linearen ober- und unterstromigen Gradienten:

Flux-Corrected Transport

Das *Flux-Corrected Transport* (FCT)-Verfahren wurde von BORIS & BOOK [13] entwickelt und stellte eines des ersten monotonen Verfahren höherer Ordnung dar. Es wurde von ZALESAK [200] für die Anwendung in mehreren Dimensionen erweitert und konnte im Gegensatz zum *slope limiter* Verfahren auf die FEM übertragen werden [149, 127].

Das Verfahren beruht darauf, eine monotone Methode niedriger Ordnung mit einer oszillierenden Methode höherer Ordnung im Sinne eines Prädiktor-Korrektor Verfahrens zu kombinieren, wobei das monotone Verfahren den Prädiktor darstellt. Die Flüsse höherer Ordnung werden in einer

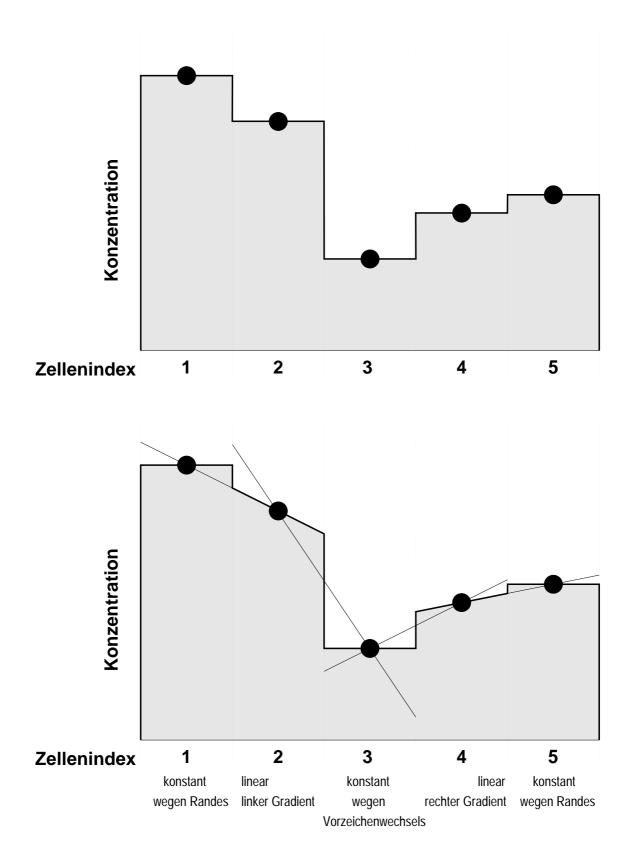


Abb. 5.9: Räumliche Approximation der Konzentrationen bei *upstream* Wichtung (oben) und bei Anwendung des *minmod slope limiter*'s (unten).

solchen Weise begrenzt, dass keine neuen Extrema im Vergleich zum zurückliegenden Zeitschritt und der Lösung niedrigerer Ordnung entstehen. Dadurch wird die Monotonie einer Konzentrationsverteilung erhalten. Dieses Prinzip wird in Abb. 5.10 veranschaulicht.

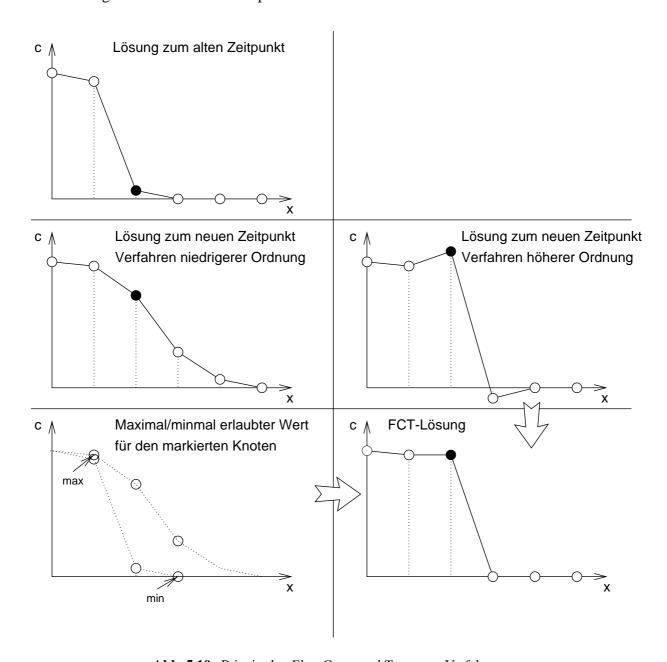


Abb. 5.10: Prinzip des Flux-Corrected Transport Verfahrens.

Die Massenflüsse F = JA werden zunächst unabhängig voneinder für das Verfahren höherer und niedrigerer Ordnung ermittelt. Die tiefgestellten Indizes h und l bezeichnen das Verfahren höherer bzw. niedrigerer Ordnung. Auf der Grundlage dieser beiden Flüsse kann ein sogenannter antidifusiver Fluss F_{ad} errechnet werden:

$$F_{ad}(i+1/2) = F_h(i+1/2) - F_l(i+1/2)$$
 (5.2.24)

Die antidiffusen Flüsse werden zum Erhalt der Monotonie durch die Einführung eines Faktors $T_{i+1/2}$ begrenzt:

$$F_{ad}^{c}(i+1/2) = T_{i+1/2}F_{ad}(i+1/2)$$
 (5.2.25)

wobei $T_{i+1/2}$ zwischen 0 und 1 liegt. Schließlich werden die korrigierten antidiffusen Flüsse, die zu einer Zelle gehören, zur Lösung niedrigerer Ordnung hinzuaddiert. Dies führt zur endgültigen Korrektorlösung:

$$\Delta c^{i} = F_{ad}^{c}(i-1/2) - F_{ad}^{c}(i+1/2)$$
(5.2.26)

$$\hat{c}_{fct}^i = c_l^i + \frac{\Delta t}{V_i} \Delta c^i \tag{5.2.27}$$

Die entscheidende Prozedur zur Begrenzung der antidiffusen Flüsse besteht aus den folgenden vier Schritten:

Addition aller positiven/negativen antidiffusiven Flüsse an einer Zelle

$$P_{i}^{+} = max(0, F_{ad}(i-1/2)) + max(0, -F_{ad}(i+1/2))$$

$$P_{i}^{-} = max(0, -F_{ad}(i-1/2)) + max(0, F_{ad}(i+1/2))$$
(5.2.28)

Definition der maximal/minimal zulässigen antidiffusen Flüsse an einer Zelle

$$Q_{i}^{+} = \frac{V_{i}}{\Delta t} \left(c_{i}^{max} - c_{i}^{l} \right)$$

$$Q_{i}^{-} = \frac{V_{i}}{\Delta t} \left(c_{i}^{min} - c_{i}^{l} \right)$$
(5.2.29)

mit der Definition von c_i^{max} und c_i^{min} :

$$c_{i}^{max} = max \left(c_{i}^{l}, c_{i+1}^{l}, c_{i-1}^{l}, c_{i}(t_{n}), c_{i+1}(t_{n}), c_{i-1}(t_{n}) \right)$$

$$c_{i}^{min} = min \left(c_{i}^{l}, c_{i+1}^{l}, c_{i-1}^{l}, c_{i}(t_{n}), c_{i+1}(t_{n}), c_{i-1}(t_{n}) \right)$$
(5.2.30)

Berechnung des Verhältnisses zwischen Q_i^{\pm} und P_i^{\pm}

$$R_{i}^{+} = \min\left(1, \frac{Q_{i}^{+}}{P_{i}^{+}}\right) \quad if \quad P_{i}^{+} \neq 0$$

$$= 0 \qquad if \quad P_{i}^{+} = 0$$

$$R_{i}^{-} = \min\left(1, \frac{Q_{i}^{-}}{P_{i}^{-}}\right) \quad if \quad P_{i}^{-} \neq 0$$

$$= 0 \qquad if \quad P_{i}^{-} = 0$$

$$(5.2.31)$$

Definition von $T_{i+1/2}$

$$T_{i+1/2} = \min \begin{pmatrix} R_i^+, R_{i+1}^+ & if & F_{ad}(i+1/2) > 0 \\ R_i^-, R_{i+1}^- & if & F_{ad}(i+1/2) < 0 \end{pmatrix}$$
(5.2.32)

Der FCT-Algorithmus ist nur dann monoton, wenn das Verfahren niedrigerer Ordnung monoton ist. In Gebieten glatter Konzentrationsverteilung erreicht es die Approximationsordnung des Verfahrens höherer Ordnung, in der Nähe von Diskontinuitäten ähnelt es mehr dem Verfahren niedrigerer Ordnung.

Der FCT-Algorithmus ist nichtlinear, die Linearisierung besteht jedoch nur aus einem einfachen Prädiktor-Begrenzungs-Korrektor Durchgang. Für mehrdimensionale Anwendungen, bei denen das *slope limiter* Verfahren eine implizite Zeitintegration und damit ein Linearisierungsverfahren erfordert, ist somit das FCT-Verfahren überlegen. Allerdings kann es nicht in die Linienmethode zur Zeitintegration (siehe Abschnitt 5.3) eingebunden werden, da Letzteres nur für semidiskrete Verfahren möglich ist.

Vergleich der Methoden

Mit den aufgeführten Methoden sowie einigen nicht aufgeführten FEM-Ansätzen wurden ausführliche Vergleichsrechnungen durchgeführt [31], die an dieser Stelle aus Platzgründen nicht wiederholt werden sollen. Folgende Schlussfolgerungen hatten sich hierbei ergeben:

- Alle linearen Methoden führen in der Nähe von Diskontinuitäten entweder zu oszillierenden Lösungen (z.B. das GALERKIN-Verfahren) oder zu starker künstlicher Diffusion (z.B. die *uspstream* gewichtete FVM).
- Monotonie erhaltende Verfahren höherer Ordnung müssen nichtlinear sein.
- Das FCT-Verfahren ist vergleichsweise einfach zu implementieren und erfordert etwa den doppelten Rechenaufwand im Vergleich zu linearen Verfahren. Eine weitere Linearisierung ist nicht erforderlich.
- Für eindimensionale Probleme ohne zusätzliche Quellen-/Senkenterme kann das *slope limiter* Verfahren mit expliziter Zeitintegration eingesetzt werden. Wenn jedoch eine implizite Zeitintegration erforderlich wird, steigt der Rechenaufwand wegen der Linearisierung dramatisch an.

- ROE's Superbee Limiter und das FCT-Verfahren führen zu vergleichbar scharfen Fronten.
- Für eindimensionale Probleme können die Standard-FVM-Ansätze *upstream* bzw. Zentralwichtung direkt in FEM-Ansätze übertragen werden. Dies gilt auch für das FCT-Verfahren. In Gegensatz hierzu kann das *slope limiter* Verfahren nicht auf die FEM übertragen werden. Es bestehen jedoch auch für die FEM Ansätze, die eine Addition künstlicher Diffusion vom Verhalten der Lösung abhängig machen [100].

5.2.2 Erweiterungen für den mehrdimensionalen advektiven Transport

Für die Erweiterung der *Slope limiter* Methode auf mehreren Dimensionen ist die exakte mehrdimensionale Lösung des RIEMANN-Problems notwendig. Die Ermittlung Letzterer ist vergleichsweise schwierig, wenn das Netz nicht an den Stromlinien orientiert ist. In diesem Fall müssen zur Ermittlung des über die Zeitschrittweite integrierten Massenflusses über eine Grenzfläche nicht nur die Gradienten in einer einzelnen sondern in mehreren oberstromigen Zellen berücksichtigt werden. Auf strukturierten Netzen bietet sich an, das zweidimensionale Problem in zwei eindimensionale Probleme jeweils bezogen auf die Spalten und Reihen zu entkoppeln und die Teilprobleme sequentiell zu lösen (*directional splitting*) [93]. Diese Entkopplung führt zu einem zusätzlichen Approximationsfehler. Darüberhinaus besteht auf unstruktierten Netzen keine Reihen- und Spaltenanordnung.

Um eine hohe Approximationsordnung des Verfahrens auf beliebigen Netzen zu erreichen, kann es nur in der semidiskreten From angewendet werden. Ein räumlicher Gradient der Konzentration innerhalb der Zelle muss nun für beide Raumrichtungen angegeben werden. Hierbei können alle aufgeführten *limiter* Funktionen verwendet werden. Allerdings entsteht bei diesem Ansatz ein großes nichtlineares Gleichungssystem, dessen Lösung vergleichsweise aufwendig ist.

Bei Anwendung stromlinienorientierter Netze vereinfacht sich der mehrdimensionale advektive Transport zu einer Gruppe quasi-eindimensionaler Probleme in Stromröhren, die unabhängig voneinander gelöst werden können. Damit kann die explizite Zeitintegrationsmethode wie sie in (Gl. 5.2.17) aufgeführt wurde, angewendet werden, und es entfällt eine weitere Linearisierung.

Eine Erweiterung des *FCT*-Verfahrens auf mehrere Dimensionen wurde von [200] eingeführt. Sie kann vergleichsweise einfach aus dem eindimensionalen Fall abgeleitet werden. Genauere Erläuterungen zum Einsatz des Verfahrens sind unter Berücksichtigung einiger spezifischer Erweiterungen der Methode in Abschnitt 6.4.1 wiedergegeben.

Anmerkungen zur FEM-Diskretisierung in mehrerern Dimensionen

Wie bereits ausgeführt wurde, ist die Approximation advektiver Flüsse durch die GALERKIN-Methode (FEM) und die zentral gewichtete FVM bei eindimensionalen Anwendungen identisch. Dies gilt ebenso für die Approximation der advektiver Flüsse durch das inkonsistente PETROV-GALERKIN-Verfahren und die *upstream* gewichtete FVM. Diese Identitäten bestehen bei mehrdimensionalen Anwendungen nicht mehr.

In der FEM werden die Flüsse in Form einer Mobilitätsmatrix durch die Interpolation-/Wichtungsprozedur ermittelt. Für Viereckselemente in einem strukturierten Netz führt dies zu einem 9-Punkt-Stern für den advektiven Transport. Im Gegensatz hierzu führt die FVM nach Abschnitt

5.1.2 zu einem 5-Punkt-Stern. Für den advektiven Transport ist bereits der 5-Punkt-Stern von zweiter Ordnung genau, da keine gemischten Ableitungen ermittelt werden müssen.

Für ein rechteckiges Netz mit regelmäßigem Gitterabstand und konstanten Koeffizienten können FEM-Flüsse leicht als FVM-Flüsse interpretiert werden, indem die Matrizen eines Knotens verglichen werden [31]. Aus diesem Vergleich ergibt sich:

- Die advektiven Flüsse zwischen zwei Knoten, wie sie sich aus dem GALERKIN-Verfahren ergeben, entsprechen der Summe dreier paralleler zentral gewichteter FVM-Flüsse mit den Wichtungen von 1/6 2/3 1/6.
- Dies gilt auch für die diffusiven Flüsse, die sich aus den Diagonaleinträgen D_{xx} und D_{yy} des Dispersionstensors ergeben. Die Terme der Querdiffusion sind bei der FEM identisch zur FVM, wie sie in Abschnitt 5.1.2 behandelt wurden.
- Die FEM-Massenmatrix besteht aus der Summe von je drei parallelen FVM-Massen je räumlicher Richtung. Die Wichtungen betragen wiederum 1/6 2/3 1/6 je räumlicher Richtung. Anwendung von *mass lumping* überführt die FEM-Massenmatrix in eine FVM-Massenmatrix, wohingegen *mass lumping* keine Veränderung der Mobilitätsmatrix beinhaltet [98].
- *Upstream* Wichtung in der FVM und das inkonsistente PETROV-GALERKIN-Verfahren sind nicht äquivalent im oben beschriebenen Rahmen: *upstream* Wichtung in der FVM führt zu einem Tensor der künstlichen Diffusion, der lediglich Diagonaleinträge beinhaltet, wohingegen der Tensor der künstlichen Diffusion beim inkonsistenten PETROV-GALERKIN-Verfahren voll besetzt ist. Bei günstiger Wahl der *upstream*-Koeffizienten kann die künstliche Diffusion damit auf die Strömungsrichtung begrenzt werden [86]. Für die *upstream* Wichtung in der FVM ist dies nur bei stromlinienorientierten Netzen möglich.

Abb. 5.11 veranschaulicht diese Ergebnisse. Knoten sind mit Kreisen, FVM-Zellen mit durchgezogenen Linien und FEM-Elements mit gestrichelten Linien bezeichnet. FVM-Flüsse sind mit Pfeilen dargestellt. Wichtungen der FVM-Masseneinträge in der FEM sind durch Grautönen angedeutet.

Vergleich der Verfahren

Wie im Fall des eindimensionalen Transports wurden auch für zweidimensionale Anwendungen ausführliche Testrechnungen durchgeführt, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann [31]. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Tests lassen sich wie folgt zusammenfassen:

• FEM- und FVM-Diskretisierungen verhalten sich bei mehrdimensionalen Problemen unterschiedlich. Der zugrundeliegende 9-Punkt-Stern der FEM zerstört die Monotonie erhaltende Eigenschaft des inkonsistenten PETROV-GALERKIN-Verfahrens für eindimensionale Anwendungen. Dies ergibt sich daraus, dass die Parallelflüsse, die zur Ermittlung des Massenflusses zwischen zwei Knoten bei der FEM miteinbezogen werden, von den Konzentrationen an den beiden Knoten selbst unabhängig sind. In der Nähe von Diskontinuitäten kann dies dazu führen, dass sich ein Massenfluss von einem Knoten weg ergeben kann, obwohl die Konzentration an dem Knoten null beträgt. Eine Stabilisierung der FEM erfodert die Einführung einer künstlichen Querdiffusion [100].

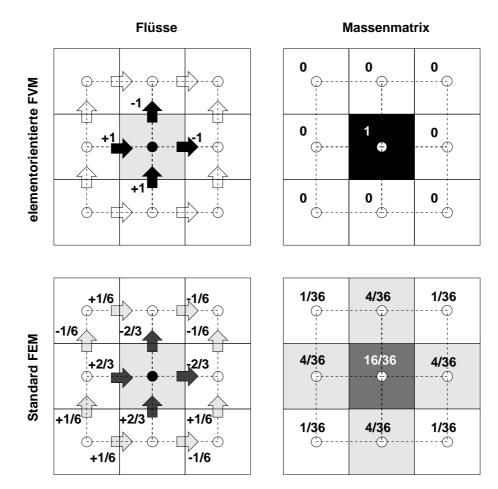


Abb. 5.11: Vergleich zwischen der FVM mit Zentralwichtung und dem GALERKIN-Verfahren (FEM).

- Die *upstream* gewichtete FVM führt zu starker künstlicher Querdiffusion, sofern das Netz nicht parallel zu den Stromlinien ausgerichtet ist.
- Nichtlineare Methoden wie die *slope limiter* und das FCT-Verfahren minimieren den Betrag der künstlichen Querdiffusion. In der direkten Umgebung von Diskontinuitäten verbleibt jedoch eine vergleichsweise hohe künstliche Querdiffusion.

5.2.3 Monotonie und dispersiver Transport

Zunächst erscheint es verwunderlich, dass im Zusammenhang mit dem dispersiven Transport Monotonieprobleme auftreten können, da der Diffusionsprozess von sich aus zu einem Konzentrationsausgleich führt. Für den Fall skalarer Diffusionskoeffizienten sowie für die Diagonaleinträge des Dispersionstensors ist bei impliziter Zeitintegration tatsächlich die Monotonie des Verfahrens gewährleistet. Dies ist jedoch für die Fllüsse aufgrund der Nebendiagonaleinträge in der Nähe von Diskontinuitäten nicht der Fall. Letzteres soll an einem vereinfachten Beispiel verdeutlicht werden.

Es wird von einer FVM-Diskretisierung auf einem Quadratraster ausgegangen. Die Abstandsgeschwindigkeit weist in die Diagonalrichtung, d.h. $v_x = v_y = |v|/\sqrt{2}$. Eine beliebige Längsdispersivität α_l wird angenommen, wohingegen als Grenzfall die Querdispersivität α_l auf null gesetzt

wird. Die molekulare Diffusion wird vernachlässigt. Unter diesen Annahmen ergibt sich folgender Dispersionstensor \underline{D} :

$$\underline{\underline{D}} = \frac{\alpha_l |\nu_e|}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$
 (5.2.33)

Im Weiteren werden die dispersiven Flüsse für eine Punktquelle in Zelle i, j betrachtet. Über die Zuflussränder findet kein diffusiver Massenfluss statt. Es wird die Zelle i+1, j-1 und die ihr zugehörigen Flüsse untersucht. Wegen der Symmetrie des Problems ergibt sich für die Zelle i-1, j+1 die gleiche Situation. Abb. 5.12 verdeutlicht das Modellproblem.

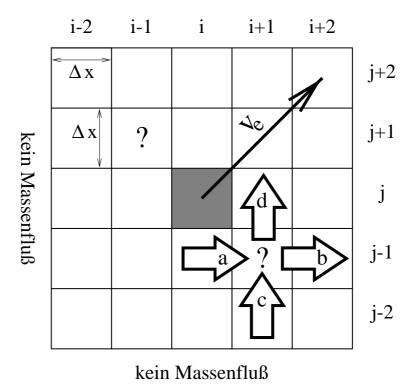


Abb. 5.12: Testfall für die Monotonie der mehrdimensionalen Dispersion; Problemstellung.

Im Anfangszustand beträgt die Konzentration in allen Zellen null, mit der Ausnahme der Zelle i, j. Entsprechend ergeben sich mit den Definitionen (Gl. 5.1.11) und (Gl. 5.1.15) folgende zur Zelle i+1, j-1 gehörenden dispersiven Flüsse:

a:
$$F_{i+1/2,j-1}^{d} = \frac{n_e \alpha_l |v_e|}{2} \left(\underbrace{\frac{c_{i,j-1} - c_{i+1,j-1}}{\Delta x}}_{=0} + \underbrace{\frac{c_{i,j-2} + c_{i+1,j-2} - c_{i,j} - c_{i+1,j}}{4\Delta x}}_{=-c_{i,j}/4\Delta x} \right) (5.2.34)$$

b:
$$F_{i+11/2,j-1}^d = \frac{n_e \alpha_l |v_e|}{2} \left(\underbrace{\frac{c_{i+1,j-1} - c_{i+2,j-1}}{\Delta x}}_{=0} + \underbrace{\frac{c_{i+1,j-2} + c_{i+2,j-2} - c_{i+1,j} - c_{i+2,j}}{4\Delta x}}_{=0} \right)$$

c:
$$F_{i+1,j-11/2}^d = \frac{n_e \alpha_l |v_e|}{2} \left(\underbrace{\frac{c_{i+1,j-2} - c_{i+1,j-1}}{\Delta x}}_{=0} + \underbrace{\frac{c_{i,j-2} + c_{i,j-1} - c_{i+2,j-2} - c_{i+2,j-1}}{4\Delta x}}_{=0} \right)$$

d:
$$F_{i+1,j-1/2}^{d} = \frac{n_e \alpha_l |v_e|}{2} \left(\underbrace{\frac{c_{i+1,j-1} - c_{i+1,j}}{\Delta x}}_{=0} + \underbrace{\frac{c_{i,j-1} + c_{i,j} - c_{i+2,j-1} - c_{i+2,j}}{4\Delta x}}_{=c_{i,j}/4\Delta x} \right)$$

Die Addition aller Flüsse von und zu Zelle i+1, j-1 führt zur Approximation der Konzentrationsveränderung in dieser Zelle aufgrund der dispersiven Flüsse im Anfangszustand:

$$\frac{\partial c_{i+1,j-1}}{\partial t} = \frac{1}{n_e \Delta x} \left(F_{i+1/2,j-1}^d - F_{i+11/2,j-1}^d + F_{i+1,j-11/2}^d - F_{i+1,j-1/2}^d \right)
= -\frac{\alpha_l |v_e| c_{i,j}}{4\Delta x^2}$$
(5.2.35)

(Gl. 5.2.35) ergibt sich direkt aus der 9-Punkt Differentiation für voll besetzte Dispersionstensoren. Die Konzentration in Zelle i+1, j-1 nimmt ab, obwohl sie im Anfangszustand null beträgt. Folglich erhält die 9-Punkt Differentiation für die Approximation dispersiver Flüsse nicht unbedingt die Monotonie einer Konzentrationsverteilung. Bei Anwendung einer 5-Punkt Differentiation würde diese Problem nicht auftreten. Dafür könnten in diesem Fall die gemischten Ableitungen gar nicht gebildet werden, und es würde eine starke künstliche Querdiffusion auftreten.

Diese Erkenntnis ist von speziellem Interesse bei der Implementation der FCT-Methode für den advektiv-dispersiven Transport. Da das Gesamtverfahren nur dann monoton ist, wenn das Verfahren niedrigerer Ordnung monoton ist, sollte beim Verfahren niedrigerer Ordnung auf eine 5-Punkt Differentiation zurückgegriffen werden. Im Verfahren höherer Ordnung sollte jedoch die 9-Punkt Differentiation verwendet werden.

Es mag eingewendet werden, dass das Monotonieproblem beim oben aufgeführten Beispiel im Wesentlichen auf unrealistische Parameter, insbesondere einer zu null gesetzten Querdispersivität beruht. Wäre die Dispersion der einzig wirksame Transportprozess - wie in dem Beispiel -, so würde bei Vorhandensein einer Querdispersion nach einer gewissen Zeit die Diskontinuität des Anfangszustandes verschmiert werden. Im Kontext des advektionsdominierten Transports können allerdings dauerhafte Diskontinuitäten z.B. in der Nähe von Einleitungen auftreten. Um ein monotones Gesamtverfahren zu erreichen, müssen sowohl die Verfahren für die Advektion als auch für die Dispersion unbedingte monotone Eigenschaften aufweisen.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Stromlinien in die Hauptrichtung des Dispersionstensors weisen. Folglich enthält der Dispersionstensor auf einem perfekt stromlinienorientierten Netz ausschließlich Diagonaleinträge, und es müssen keine gemischten Ableitungen gebildet

werden. Dadurch ist die unbedingt monotone 5-Punkt Differentiation für diese Netze von zweiter Approximationsordnung.

5.3 Zeitliche Diskretisierung

Die Formeln zur allgemeinen Herleitung der maßgeblichen Gleichungssysteme für die FEM (Gl. 5.1.6) bzw. die FVM (Gl. 5.1.9) enthalten partielle Ableitungen nach der Zeit. Mittels der beiden genannten Verfahren wurden bislang lediglich räumliche Gradienten in algebraische Gleichungen von Knoten- bzw. Zellenwerten überführt. Aus den partiellen Differentialgleichungen für das Zeit-Raum-Kontinuum werden somit Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen (DGLS), die die Unbekannte \hat{u} an allen Knoten oder Zellen sowie ihre zeitliche Ableitung $\partial \hat{u}/\partial t$ beinhalten:

$$\underline{F}\left(\underline{\hat{u}}, \frac{\partial \underline{\hat{u}}}{\partial t}, t\right) = \underline{0} \tag{5.3.36}$$

In der sogenannten Linienmethode werden diese Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen einem Gleichungslöser für DGLS zugeführt. Die Linienmethode setzt somit voraus, dass alle Terme der PDG nach demselben Schema räumlich diskretisiert werden. Für gekoppelte Systeme, die z.B. den advektiv-dispersiven Transport und reaktive Prozesse beschreiben, wäre es somit konsequent, auch die reaktiven Terme als DGLS bzw. als differential-algebraisches Gleichungssystem (DAGLS) zu formulieren und gemeinsam mit dem DGLS für den Transport zu lösen (siehe hierzu Abschnitt 6.5.3).

Das in Abschnitt 5.2 vorgestellte *FCT*-Verfahren kann nicht in die Linienmethode für das Gesamtverfahren eingebunden werden, weil es auf einem Prädiktor-Korrektor-Schema beruht, das nicht auf die reaktiven Terme angewendet werden kann. Allerdings kann die zeitliche Diskretisierung sowohl des Verfahrens höherer als auch desjenigen niedrigerer Ordnung mit der Linienmethode beschrieben werden. Für das *slope limiter* Verfahren gilt, dass die semidiskrete Variante in das Konzept der Linienmethode für das Gesamtverfahren eingebunden werden kann, die sehr viel effizientere explizite Variante jedoch nicht.

Im Weiteren sollen nur noch Verfahren zur zeitlichen Integration behandelt werden, die sich auf einen einzelnen Zeitschritt beziehen. Das heißt, zur Approximation der Zeitableitung werden lediglich die Lösung des zurückliegenden Zeitpunktes t und des neu zu berechnenden Zeitpunktes $t + \Delta t$ berücksichtigt.

Für die zeitliche Diskretisierung sind Finite-Differenzen-Schemata am gebräuchlichsten. Im Kontext der FEM werden jedoch auch Finite-Elemente-Diskretisierungen für die zeitabhängigen Terme verwendet (siehe z.B. [99]). Der große Vorteil einer konsistenten FEM-Formulierung besteht darin, dass Verfahren zur Fehlerabschätzung und Stabilisierung direkt von stationären Prozessen auf instationäre übertragen werden können [99]. Der große Nachteil der Verfahren beruht darauf, dass die zu behandelnden Gleichungssysteme größer und der rechnerische Aufwand zur Ermittlung der FE-Integrale höher werden. Deshalb wird in den in dieser Arbeit vorgestellten Programmen keine FE-Diskretisierung in Zeitrichtung vorgenommen.

Eine Finite-Differenzen-Diskretisierung von (Gl. 5.3.36) ergibt für den Zeitschritt [t, $t+\Delta t$]:

$$\underline{F}\left(\underline{\hat{u}}, \frac{\hat{u}(t+\Delta t) - \hat{u}(t)}{\Delta t}, t\right) = \underline{0}$$
(5.3.37)

Der entscheidende Punkt liegt nun darin, welcher Zeitpunkt für $\underline{\hat{u}}$ im ersten Eintrag des Funktionals \underline{F} gewählt wird. Für die betrachteten Gleichungen sind dies die diskretisierten Flüsse $\underline{J}(u)$. Werden die Flüsse zum Zeitpunkt t ermittelt, so vereinfacht sich das zu lösende Gleichungssystem, weil der Wert der Unbekannten zum neuen Zeitpunkt $t + \Delta t$ nur noch in der Zeitableitung auftritt. Dieses Verfahren wird als explizite EULER-Methode bezeichnet. Werden die Flüsse zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ bestimmt (implizite EULER-Methode), so muss ein großes lineares Gleichungssystem gelöst werden. Letzteres gilt auch bei gleicher Wichtung von t und $t + \Delta t$ (CRANK-NICOLSON-Verfahren). Abb. 5.13 veranschaulicht die Abhängigkeiten der Unbekannten u am Knoten i zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ bei Anwendung der voll expliziten und voll impliziten EULER-Methode.

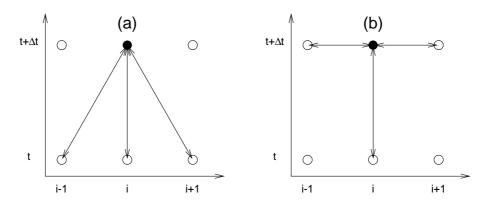


Abb. 5.13: Abhängigkeiten der Unbekannten u am Knoten i zum Zeitpunkt $t+\Delta t$; (a) voll explizite EULER-Methode; (b) voll implizite EULER-Methode.

Jedes Zeitintegrationsverfahren, das explizite Anteile beinhaltet, ist in der Wahl der Zeitschrittweiten beschränkt, da ein Fluss von einem Knoten oder einer Zelle über den direkten Nachbarn hinaus nicht approximiert werden kann (COURANT-Kriterium). Bei der voll impliziten Zeitintegration ergibt sich keine Einschränkung der Zeitschrittweite.

Aus einer Taylor-Reihen-Analyse geht hervor, dass sowohl das voll explizite, als auch das voll implizite Euler-Verfahren von erster Approximationsordnung ist, wobei die explizite Methode für die Advektion zu einem antidiffusen und die implizite zu einem diffusen Fehler führt [24]. Das Crank-Nicolson-Verfahren ist hingegen von zweiter Ordnung genau. Für die explizite Zeitintegration der advektiven Terme bestehen allerdings Korrekturmöglichkeiten wie das Lax-Wendroff-Verfahren in der FVM [120] und das Taylor-Galerkin-Verfahren in der FEM [58], die formal zu einer Genauigkeit zweiter Ordnung führen. Wie bereits ausgeführt wurde, fällt auch das explizite *slope limiter* Verfahren in diese Kategorie.

Im Vergleich zu den advektiven Flüssen fällt der Mehraufwand durch die implizite Behandlung für die dispersiven Flüsse im Transport bzw. für die Flüsse in der Grundwasserströmung geringer aus, weil das resultierende Gleichungssystem symmetrisch ist. Die höchste Stabilität wird hierbei mit der voll impliziten EULER-Methode erreicht.

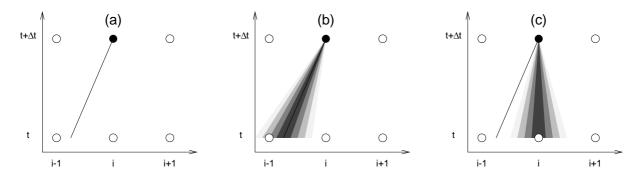


Abb. 5.14: Physikalische Abhängigkeit der Unbekannten u am Knoten i zum Zeitpunkt $t + \Delta t$; (a) rein advektiver Transport; (b) advektiv-dispersiver Transport; (c) rein advektiver und rein dispersiver Transport.

Abb. 5.14 verdeutlicht die physikalischen Abhängigkeiten der Unbekannten u am Knoten i zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ für verschiedene Fälle des Transportes. Der rein advektive Transport (Abb. 5.14(a)) lässt sich am besten mit einer Charakteristik beschreiben. Beim advektiv-dispersiven Transport (Abb. 5.14(b)) ergibt sich ein zusätzlicher Einfluss ober- und unterstromig zur Charakteristik. Hierbei ist zu bemerken, dass der von der Dispersion rührende Einfluss symmetrisch zur Charakteristik ist. Eine bloße Addition der reinen Advektion mit der reinen Dispersion, wie sie in Abb. 5.14(c) dargestellt ist, ergäbe physikalisch keinen Sinn. Dies bereitet für die gekoppelte Lösung der Advektions-Dispersions-Gleichung dahingehend Probleme, dass ein CRANK-NICOLSON-Verfahren für die Gesamtgleichung die dispersiven Flüsse nicht richtig wiedergibt.

Um die Wirkung der Advektion auf die dispersiven Flüsse richtig zu approximieren, müssten Elemente im Zeit-Raum-Kontinuum verwendet werden, deren Ränder der Charakteristik folgen. Dieser EULER-LANGRANGE'sche Ansatz wird z.B. bei der ELLAM verfolgt [23]. Bei Verwendung ortsfester Netze führt eine entkoppelte Betrachtung von Advektion und Dispersion zu einer physikalisch sinnvollen Approximation der dispersiven Flüsse. Hierbei wird die Lösung des advektiven Transports als Anfangsbedingung für den dispersiven Transport eingesetzt.

5.4 Berücksichtigung von Randbedingungen

Die Lösung sowohl der Grundwasserströmungsgleichung als auch der Transportgleichung setzt voraus, dass an den Rändern des Gebietes Randbedingungen definiert werden. Hierbei kommen u.a. folgende physikalische Typen in Betracht:

- Randbedingungen erster Art (DIRICHLET-Randbedingungen), bei denen der Wert der Unbekannten *u* festgesetzt ist,
- Fluss-Randbedingungen (NEUMANN-Randbedingungen), bei denen die Normalkomponente des Flusses über den Rand festgesetzt ist, sowie
- freie Zu-/Abfluss-Randbedingungen, bei denen der Gradient des Flusses am Rand null beträgt.

Randbedingungen erster Art erscheinen zunächst am einfachsten zu behandeln, da die Lösung an dem betreffenden Knoten bzw. der Zelle vorgegeben wird. Bei expliziter Zeitintegration wird die

Berechnung für den neuen Zeitpunkt durchgeführt und anschließend der Festwert für die Randbedingung eingesetzt. Bei impliziter Zeitintegration muss der Festwert aus dem Gleichungssystem eliminiert werden. Ausgehend von einem Gleichungssystem der Gestalt:

$$\underline{A}\underline{u} = \underline{b} \tag{5.4.38}$$

werden für einen Festwert an Knoten oder Zelle i alle Einträge $A_{i,j}$ und $A_{j,i}$ zu null gesetzt mit Ausnahme von $A_{i,i}$, der zu eins gesetzt wird. b_i wird auf den gewünschten Festwert u_i gesetzt und von allen anderen Einträgen b_j das Produkt $A_{j,i}u_i$ abgezogen. Es sollte angemerkt werden, dass für stationäre Fragestellungen, mindestens an einem Knoten bzw. einer Zelle ein Festwert vorgegeben werden muss, um ein reguläres Gleichungssystem zu erhalten.

Für die Grundwasserströmung und den dispersiven Transport können Flussrandbedingungen direkt implementiert werden, da die rechte Seite \underline{b} die Knoten- bzw. Zelleneinspeisungen beinhaltet. Für den advektiven Transport ist die Angabe eines Massenflusses als Randbedingung untypisch. Für Ränder, an denen ein Volumenstrom in das Gebiet besteht, kann eine Zuflusskonzentration vorgegeben werden, deren Produkt mit dem Volumenstrom den advektiven Massenfluss darstellt, der in die rechte Seite eingetragen wird. Für Ränder, an denen ein Volumenstrom aus dem Gebiet heraus besteht, sollte der advektive Massenfluss sich aus dem Volumenstrom und der Konzentration am Randknoten bzw. der Randzelle ergeben. Hierzu kann für die betroffene Zelle bzw. den Knoten zum Eintrag $A_{i,i}$ das Produkt $|Q_i|\Delta t$ addiert werden.

Freie Zu-/Abfluss-Randbedingungen sind von Bedeutung, wenn das Modellgebiet von der Umgebung nur schwer abzutrennen ist. Bei der Strömungsberechnung kann es z.B. schwierig sein, ein Modellgebiet in einem großräumigen Grundwasserleiter einzugrenzen, wenn keine Festpotentiale etwa durch Oberflächengewässer und keine Flussrandbedingungen etwa durch Gebirgsränder vorgegeben sind. In einem solchen Fall stellt der Gebietsrand einen willkürlichen Schnitt in einem kontinuierlichen Raum dar. Durch die Annahme, dass sich der Fluss jenseits der Modellgrenze nicht verändert, wird gewissermaßen die Schärfe der Randwahl verringert.

Freie Zu-/Abfluss-Randbedingungen wurden in den Programmen, die im Weiteren beschrieben werden, nicht implementiert. Eine Beschreibung der Implementation ist z.B. [68] zu entnehmen. Eine Konsequenz hieraus ist, dass für die im Weiteren vorgestellten Transportprogramme die Ränder für die Dispersion geschlossen sind. Diese Einschränkung erscheint angesichts des starken Überwiegens des advektiven Transports im Vergleich zum dispersiven Transport von minderer Bedeutung.

Kapitel 6

Verwendete numerische Methoden

6.1 Abläufe der entwickelten Programme

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche numerische Implementationen für den reaktiven Mehrkomponententransport vorgestellt. Das Strömungs- und Transportprogramm CONMIX ¹ berechnet die Grundwasserströmung und den reaktiven Stofftransport auf demselben rechtwinkligen Netz. Das Transportprogramm CONTRACT-4 ², berechnet den reaktiven Mehrkomponententransport auf einem stromlinienorientierten Netz, das vom Strömungsprogramm und Netzgenerator GRAS ³ erzeugt wird. Die Abfolge der einzelnen Programmeinheiten ist in Abb. 6.1 bzw. Abb. 6.2 dargestellt.

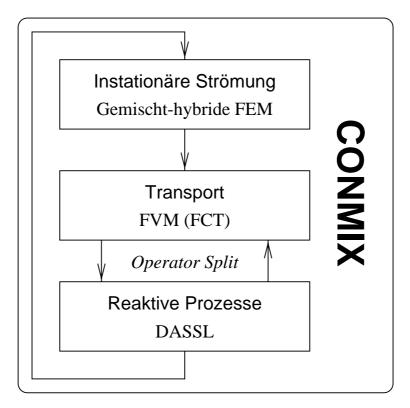


Abb. 6.1: Programmabfolge für den reaktiven Mehrkomponententransport auf einem rechtwinkligen Netz.

In beiden Programmen erfolgt die Berechnung der Grundwasserströmung mithilfe der Methode der gemischt-hybriden Finiten Elemente. Bei anschließender Erzeugung eines stromlinienorientierten Netzes beschränkt sich die Grundwasserströmung auf den stationären Zustand, wohinge-

¹CONTRACT on a velocity field by mixed FEM

²Contaminant transport and chemical transformations

³Grid along streamlines

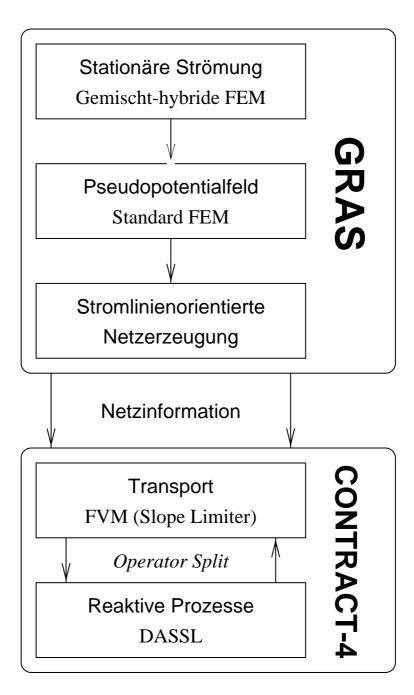


Abb. 6.2: Programmabfolge für den reaktiven Mehrkomponententransport auf einem stromlinienorientierten Netz.

gen diese Einschränkung nicht besteht, wenn der Transport auf demselben Netz berechnet wird wie die Grundwasserströmung.

Die räumliche Diskretisierung des Transportproblems basiert auf der FVM. Zur Stabilisierung des advektiven Transport wird im Falle des rechtwinkligen Netzes die *Flux-Corrected Transport* Methode (FCT) verwendet, im Falle des stromlinienorientierten Netzes die *slope limiter* Methode. In beiden Programmen wird gegenwärtig eine sequentielle Kopplung zwischen Transport und reaktiven Prozessen vorgenommen. Der Vergleich unterschiedlicher Kopplungsmethoden in Abschnitt 6.5 wurde zum Teil mit vorhergegangenen Versionen von CONTRACT durchgeführt [31].

6.2 Verwendete Methoden für die Strömungsberechnung

Wie bei der allgemeinen Beschreibung der FEM bereits ausgeführt wurde, weist die Standard-FEM bezüglich der Approximation von Geschwindigkeitsfeldern zwei wesentliche Nachteile auf: (1) Die Flüsse über die Elementkanten sind nicht-konform, und es wird (2) eine arithmetrische Mittelung der hydraulischen Leitfähigkeiten durchgeführt, die zu Verschmierungen in der Nähe von Parametersprüngen führt [59]. Gleichzeitig ergibt die Standard-FEM jedoch eine physikalisch sinnvolle, weil kontinuierliche Verteilung der Piezometerhöhen.

Die FVM, wie sie hier vorgestellt wurde, erschwert die Definition von Piezometerhöhen als echte *Rand*bedingungen. Zumeist werden die Randwerte als Festpotential in der ersten Reihe von Zellen definiert [133]. Darüberhinaus ist die unklare Mittelung der Nebendiagonaleinträge im Dispersionstensor unbefriedigend.

Die gemischte FEM ermöglicht es, eine gegenüber der Standard-FEM verbesserte Approximation der Flüsse vorzunehmen. Sie wird deshalb in den hier vorgestellten Programmen zur Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes eingesetzt. Gleichzeitig erfordert die Konstruktion stromlinienorientierter Gitter jedoch eine kontinuierliche Verteilung des Pseudopotentials. Da diese nicht durch *postprocessing* aus der Geschwindigkeitsverteilung abgeleitet werden kann [32], wird zur Berechnung der Pseudopotentialverteilung die Standard-FEM eingesetzt.

6.2.1 Gemischt-hybride FEM zur Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes

An dieser Stelle erfolgt lediglich eine kurze Beschreibung des gemischten FEM, eine ausführlichere Behandlung der Methode und der zugrundeliegenden Konzepte kann z.B. [25] entnommen werden. Insbesondere wird nur der einfachste Fall der gemischten FEM diskutiert, der Raum der RAVIART-THOMAS Funktionen nullter Ordnung [154]. Ansätze höherer Ordnung werden z.B. in [16] vorgestellt.

Im Gegensatz zur normalen FEM stellen beim gemischten Ansatz sowohl die Volumenflüsse \underline{q} als auch die Piezometerhöhen h die primären Unbekannten für die numerische Lösung der Grundwasserströmungsgleichung dar. Im einfachsten Fall für zweidimensionale Viereckselemente erfolgt die Approximation durch die vier Normalflüsse über die Kanten a-d und einen über das Element konstanten Wert der Piezometerhöhe (siehe Abb. 6.3).

Die Ansatz- und Wichtungsfunktion N_h für die Piezometerhöhe h beträgt über das gesamte Element eins, wohingegen für die Komponenten der Filtergeschwindigkeit innerhalb des Elementes

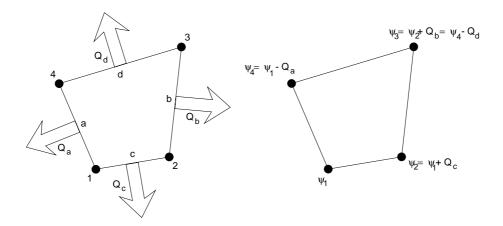


Abb. 6.3: Nummerierung der Knoten, Kanten und Flüsse für die gemischten und gemischt-hybriden FEM sowie Ermittlung der Stromfunktion aus den Kantenflüssen.

eine lineare Interpolation der Kantenflüsse $\underline{\hat{\mathcal{Q}}}$ mit Hilfe der Ansatzfunktion $\underline{\underline{N}}_q$ durchgeführt wird:

$$\underline{q} = \underline{N}_{q} \begin{bmatrix} \hat{Q}_{a} \\ \hat{Q}_{b} \\ \hat{Q}_{c} \\ \hat{Q}_{d} \end{bmatrix}$$

$$(6.2.1)$$

wobei \hat{Q}_i den auswärts gerichteten Normalfluss über Kante i darstellt (zur Kantenbezeichnung siehe auch Abb. 6.3). Die lineare Interpolation der Geschwindigkeit wird in Abb. 6.4 für ein quadratisches Element graphisch verdeutlicht.

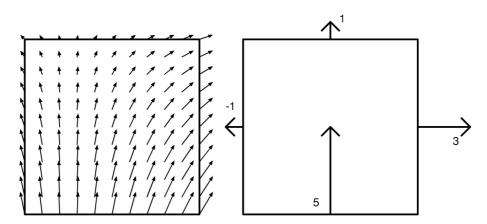


Abb. 6.4: Lineare Interpolation von Kantengeschwindigkeiten in der gemischten FEM. Rechts: Werte der Kantengeschwindigkeiten; links: interpoliertes Geschwindigkeitsfeld.

Im Weiteren wird mit $\nabla \cdot \underline{\underline{N}}_q$ die Divergenz der Ansatzfunktion für die Filtergeschwindigkeit bezeichnet. Sie ergibt sich aus der Addition der partielllen Ableitungen der x-Komponente von $\underline{\underline{N}}_q$ nach der Raumkoordinate x und der und y-Komponente von $\underline{\underline{N}}_q$ nach der Raumkoordinate y. $\nabla \cdot \underline{\underline{N}}_q$ ist ein Vektor mit je einem Eintrag je Kante.

Für die Kontinuitätsgleichung (Gl. 3.1.1) wird die Piezometerhöhe h als primäre Unbekannte eingesetzt, für das DARCY'sche Filtergesetz die Normalflüsse \underline{Q} . In beiden Fällen wird die GALERKIN-Methode angewendet:

$$\underbrace{\int_{V} N_{h} S N_{h} dV}_{SV_{el}} \underbrace{\frac{\partial \hat{h}}{\partial t}}_{} + \underbrace{\int_{V} N_{h} \nabla \cdot \underline{N}_{q} dV}_{D^{T}} \underbrace{\hat{Q}}_{} - \underbrace{\int_{V} N_{h} q_{s} dV}_{Q_{s}} = 0$$
(6.2.2)

$$\int_{V} \underline{\underline{N}}_{q}^{T} \underline{\underline{K}}^{-1} \underline{\underline{N}}_{q} dV \underline{\hat{Q}} + \int_{V} \underline{\underline{N}}_{q}^{T} \nabla N_{h} dV \hat{h} = \underline{0}$$

$$(6.2.3)$$

Mit der Einführung von Q_s in (Gl. 6.2.2) werden die Quellen und Senken im Element gleichmäßig über das Element verteilt. Dies ist insbesondere für die Definition von Brunnen bedeutsam.

Der zweite Term in (Gl. 6.2.3) beinhaltet eine räumliche Ableitung der Ansatzfunktion für die Piezometerhöhe N_h , die über das Element konstant ist. Durch partielle Integration kann diese Ableitung auf die Wichtungsfunktion der Filtergeschwindigkeit umgelegt werden:

$$\underbrace{\int_{V} \underline{\underline{N}_{q}^{T}} \underline{\underline{K}}^{-1} \underline{\underline{N}_{q}} dV}_{\underline{\underline{Q}}} \quad \underline{\underline{Q}} \quad - \underbrace{\int_{V} \left(\nabla \cdot \underline{\underline{N}_{q}} \right)^{T} N_{h} dV}_{\underline{\underline{D}}} \quad \hat{h} \quad + \underbrace{\int_{B} \underline{\underline{N}_{q}^{T}} \underline{n} h dB}_{\underline{\hat{h}}_{B}} = \underline{0} \tag{6.2.4}$$

Hierbei stellt \hat{h}_B den Vektor der Piezometerhöhen an den Kanten dar. Da für die Normalflüsse eine konstante Verteilung entlang der Kanten angenommen wird, sind auch die Kantenpiezometerhöhen konstant über die Kanten. Sie unterscheiden sich jedoch von der Piezometerhöhe des Elements. Diese diskontinuierliche Approximation der Piezometerhöhen ist physikalisch nicht sinnvoll, sie ermöglicht jedoch die Annahme konformer Flüsse über die Kanten.

Unter Anwendung einer Diskretisierung in Zeitrichtung wird in der gemischten FEM (Gl. 6.2.2) zur Lösung der elementinternen Piezometerhöhen \hat{h} verwendet. Zusätzlich wird (Gl. 6.2.4) zur Lösung der Normalflüsse $\underline{\hat{Q}}$ verwendet. Zur Kopplung der elementbezogenen Gleichungen gelten folgende zusätzliche Beziehungen:

- Die Kantenpiezometerhöhe \hat{h}_B^i ist für beide Elemente, die die Kante i teilen, gleich. Deshalb verschwindet der Term in (Gl. 6.2.4), der mit der Bezeichnung $\hat{\underline{h}}_B$ zusammengefasst ist, für alle Elementkanten im Innern des Gebietes.
- Der Normalfluss \hat{Q}_i ist ebenfalls für beide Elemente, die die Kante i teilen, gleich. Es muss jedoch berücksichigt werden, dass in den obigen Gleichungen \hat{Q}_i so definiert wurde, dass es auswärts gerichtet positiv ist. Entsprechend muss bei der Kopplung zweier benachbarter Elemente an einem Element \hat{Q}_i durch $-\hat{Q}_i$ ersetzt werden.
- ullet An den Gebietsrändern müssen entweder \hat{h}^i_B oder \hat{Q}_i als Randbedingung vorgegeben werden.

Koordinatentransformation

Um das Verfahren auf Viereckselemente beliebiger Form anwenden zu können, wird eine Koordinatentransformation vorgenommen, die die Elemente auf quadratische Referenzelemente mit Kantenlänge eins und einer konstanten Dicke von eins abbildet. Die globalen Koordinaten innerhalb des Elements ergeben sich folgendermaßen aus der Interpolation der Eckpunkt-Koordinaten:

$$\underline{x}(r,s) = \underbrace{[(1-r)(1-s), r(1-s), rs, (1-r)s]}_{\underline{N}_{x}} \underbrace{\begin{bmatrix} x_{1} & y_{1} \\ x_{2} & y_{2} \\ x_{3} & y_{3} \\ x_{4} & y_{4} \end{bmatrix}}_{\underline{\underline{X}}}$$
(6.2.5)

wobei \underline{N}_x die Ansatzfunktion der Koordinaten, sowie r,s die lokalen Koordinaten mit r=s=0 an Punkt 1, r=1,s=0 an Punkt 2, r=s=1 an Punkt 3 und r=0,s=1 an Punkt 4 des Vierecks bezeichnen. Die JACOBI-Matrix $\underline{\underline{J}}$ besteht aus den partiellen Ableitungen der Transformationsfunktion nach den lokalen Koordinaten:

$$\underline{\underline{J}} = \begin{bmatrix} s-1 & 1-s & s & -s \\ r-1 & -r & r & 1-r \end{bmatrix} \underline{\underline{X}}$$
 (6.2.6)

Es gelten folgende Transformationsregeln:

$$\int_{V} dV = \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \Delta z \det(\underline{\underline{J}}) ds dr$$
 (6.2.7)

$$\underline{q} = \frac{1}{\Delta z \det(\underline{J})} \underline{J} \underline{\tilde{q}}$$
 (6.2.8)

$$\nabla \cdot (\underline{q}) = \frac{1}{\Delta z \det(\underline{\underline{J}})} \tilde{\nabla} \cdot \underline{\tilde{q}}$$
 (6.2.9)

wobei Δz die Elementdicke darstellt, die im generellen Fall innerhalb des Elements variieren kann. Mit $\underline{\tilde{q}}$ wird die Filtergeschwindkeit in lokalen Koordinaten entsprechend der PIOLA-Transformation (siehe z.B. [3]), sowie mit $\tilde{V} \cdot ()$ die Divergenz im lokalen Koordinatensystem bezeichnet. Die Ansatzfunktion der Geschwindigkeit in lokalen Koordinaten $\underline{\tilde{N}}_q$ und ihre Divergenz im lokalen Koordinatensystem $\tilde{\nabla} \cdot (\underline{\tilde{N}}_q)$ sind für den linearen Ansatz wie folgt definiert:

$$\underline{\underline{\tilde{N}}}_{q} = \begin{bmatrix} r-1 & r & 0 & 0 \\ & & & \\ 0 & 0 & s-1 & s \end{bmatrix}$$

$$(6.2.10)$$

$$\tilde{\nabla} \cdot (\underline{\underline{\tilde{N}}}_q) = [1 \ 1 \ 1 \ 1] \tag{6.2.11}$$

Entsprechend ergibt sich die Ansatzfunktion der Geschwindigkeit in globalen Koordinaten $\underline{\underline{N}}_q$ wie folgt:

$$\underline{\underline{N}}_{q} = \frac{1}{\Delta z \det(\underline{\underline{J}})} \underline{\underline{J}} \underline{\underline{\tilde{N}}}_{q}$$
 (6.2.12)

Substitution von (Gl. 6.2.12) und (Gl. 6.2.7) in die Definition der Matrix <u>A</u> in (Gl. 6.2.4) ergibt:

$$\underline{\underline{A}} = \int_{V} \underline{\underline{N}}_{q}^{T} \underline{\underline{K}}^{-1} \underline{\underline{N}}_{q} dV$$

$$= \int_{V} \frac{1}{(\Delta z \det(\underline{\underline{J}}))^{2}} \underline{\underline{\tilde{N}}}_{q}^{T} \underline{\underline{J}}^{T} \underline{\underline{K}}^{-1} \underline{\underline{J}} \underline{\tilde{N}}_{q} dV$$

$$= \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \frac{1}{\Delta z \det(\underline{\underline{J}})} \underline{\underline{\tilde{N}}}_{q}^{T} \underline{\underline{J}}^{T} \underline{\underline{K}}^{-1} \underline{\underline{J}} \underline{\tilde{N}}_{q} dr ds$$
(6.2.13)

Substitution von (Gl. 6.2.9) und (Gl. 6.2.7) in die Definition des Divergenzvektors \underline{D} in (Gl. 6.2.4) ergibt:

$$\underline{D} = \int_{V} \left(\nabla \cdot \underline{\underline{N}}_{q} \right)^{T} N_{h} dV$$

$$= \int_{V} \frac{1}{\Delta z \det(\underline{\underline{J}})} \left(\tilde{\nabla} \cdot \underline{\tilde{N}}_{q} \right)^{T} N_{h} dV$$

$$= \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \left(\tilde{\nabla} \cdot \underline{\tilde{N}}_{q} \right)^{T} N_{h} ds dr$$

$$= \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$
(6.2.14)

Folglich beinhaltet der Divergenzvektor \underline{D} unabhängig von der Form des Elementes ausschließlich Einträge des Wertes eins. $\underline{\underline{A}}$ kann z.B. durch GAUSS-Quadratur oder im Falle einfacher Elementgeometrien analytisch erfolgen (siehe z.B. [32] für Rechteckselemente).

Hybridisierung

Offensichtlich wird (Gl. 6.2.2) für den stationären Fall unabhängig von \hat{h} . Hieraus ergibt sich ein Gleichungssystem, das Einträge des Wertes null in der Hauptdiagonalen beinhaltet. Das Gleichungssystem hat zwar eine eindeutige Lösung, aber die meisten numerischen Gleichungslöser

versagen bei einem derartigen System. Mithilfe der Hybridisierung [4] wird dieses Problem umgangen, indem das Gleichungssystem derartig umgestellt wird, dass ausschließlich die Kantenpiezometerhöhen \hat{h}_B als primäre Unbekannte verwendet werden können. Dies soll zunächst für den Fall stationärer und anschließend für instationäre Strömungen behandelt werden.

Stationäre Strömung Aus (Gl. 6.2.4) ergibt sich folgender Vektor der Normalflüsse $\underline{\hat{Q}}$ als Funktion der Kantenpiezometerhöhen $\underline{\hat{h}}_B$ und der Elementpiezometherhöhe \hat{h} :

$$\underline{\hat{Q}} = (\underline{\underline{D}}^T \underline{\underline{A}}^{-1})^T \hat{h} - \underline{\underline{A}}^{-1} \underline{\hat{h}}_B$$
(6.2.15)

Für den stationären Zustand vereinfacht sich zudem (Gl. 6.2.2) zu:

$$\underline{D}^T \underline{\hat{Q}} - Q_s = 0 \tag{6.2.16}$$

Durch Einsetzen von (Gl. 6.2.15) in (Gl. 6.2.16) ergibt sich:

$$\underline{\underline{D}^T \underline{\underline{A}^{-1} \underline{D}}} \hat{h} - \underline{\underline{\beta}} \underline{\hat{h}}_B - Q_s = 0$$
(6.2.17)

(Gl. 6.2.17) kann derartig umgestellt werden, dass sich die Elementpiezometherhöhe \hat{h} aus den Kantenpiezometerhöhen \hat{h}_B und der elementweisen Einspeisung Q_s errechnen lässt:

$$\hat{h} = \underbrace{\frac{1}{\alpha} \underline{\beta}}_{s} \underbrace{\hat{h}_{B}}_{h} + \frac{Q_{s}}{\alpha}$$
(6.2.18)

Durch Einsetzen von (Gl. 6.2.18) in (Gl. 6.2.15) ergibt sich der funktionale Zusammenhang zwischen den Kantenpiezometerhöhen $\hat{\underline{h}}_B$ und den Normalflüssen $\hat{\underline{Q}}$:

$$\underline{\hat{Q}} = \underbrace{\left(\frac{1}{\alpha}\underline{\underline{A}}^{-1}\underline{D}\underline{D}^{-1}\underline{\underline{A}}^{-1} - \underline{\underline{A}}^{-1}\right)}_{\underline{B}} \hat{\underline{h}}_{B} + \underline{s}^{T}Q_{s}$$
(6.2.19)

Für eine gegebene Kante *i* muss die Summe der auswärts gerichteten Normalflüsse der angrenzenden Elemente null ergeben. Dadurch ergibt sich die Kopplung zwischen den Elementen *el* und *EL*:

$$\hat{Q}_{i}^{el} + \hat{Q}_{i}^{EL} = 0$$

$$\sum_{j=1}^{4} B_{ij}^{el} \hat{h}_{B}^{j} + \sum_{k=1}^{4} B_{ik}^{EL} \hat{h}_{B}^{k} = -s_{i}^{el} Q_{s}^{el} - s_{i}^{EL} Q_{s}^{EL}$$
(6.2.20)

(Gl. 6.2.20) wird nunmehr als maßgebliche Gleichung zur Bestimmung der Kantenpiezometerhöhe \hat{h}_B^i an Kante i verwendet. Das gesamte Gleichungssystem beinhaltet n_{Kan} Gleichungen für alle Kantenpiezometerhöhen, wobei n_{Kan} die Gesamtzahl der Kanten im diskretisierten Gebiet darstellt. An den Rändern des Gesamtgebietes muss entweder der Normalfluss \hat{Q}_i oder die Piezometerhöhe am Rand \hat{h}_B^i als Randbedingung definiert sein. Die gemischt-hybride FEM ermöglicht somit im Gegensatz zur zellenorientierten FVM eine Definition der Piezometerhöhe am Gebietsrand statt in der ersten Zelle.

Das sich aus (Gl. 6.2.20) ergebende System linearer Gleichungen ist symmetrisch und positivdefinit. Es kann mit einem konjugierten Gradienten-(CG)-Verfahren gelöst werden. In den hier vorgestellten Programmen wurde eine Diagonalskalierung zur Vorkonditionierung verwendet. Der Gleichungslöser wurde der Programmbibliothek SLAP [170] entnommen.

Instationäre Strömung Das Hybridisierungsverfahren für instationäre Strömungen folgt im Wesentlichen der Prozedur für stationäre Strömungen. Da (Gl. 6.2.15) auf dem DARCY'schen Filtergesetz beruht, gilt es gleichermaßen für stationäre wie für instationäre Strömungen. Wenn für die Terme der Piezometerhöhe und der Flüsse ausschließlich der neue Zeitpunkt berücksichtigt wird (implizite Zeitintegration), verändert sich (Gl. 6.2.2) zu:

$$\frac{SV_{el}}{\Lambda t}\hat{h}^{n+1} + \underline{D}^T\underline{\hat{Q}}^{n+1} - Q_s - \frac{SV_{el}}{\Lambda t}\hat{h}^n = 0$$
(6.2.21)

Substitution von (Gl. 6.2.15) in (Gl. 6.2.21) ergibt:

$$\underbrace{\left(\underline{D}^{T}\underline{\underline{A}}^{-1}\underline{D} + \frac{SV_{el}}{\Delta t}\right)}_{\boldsymbol{\alpha}^{*}}\hat{h}^{n+1} - \underline{\beta}\underline{\hat{h}}_{B}^{n+1} - \underbrace{\left(Q_{s} + \frac{SV_{el}}{\Delta t}\hat{h}^{n}\right)}_{Q_{s}^{*}} = 0$$
(6.2.22)

(Gl. 6.2.22) entspricht (Gl. 6.2.17) mit dem einzigen Unterschied, dass die Ausdrücke α und Q_s durch α^* bzw. Q_s^* ersetzt wurden. Entsprechend können (Gl. 6.2.18),(Gl. 6.2.19), (Gl. 6.2.20) für den instationären Fall umformuliert werden. Zunächst die Ermittlung der elementinternen Piezometerhöhen \hat{h}^{n+1} auf Grundlage der Kantenpiezometerhöhen $\hat{\underline{h}}_B^{n+1}$:

$$\hat{h}^{n+1} = \underbrace{\frac{1}{\alpha^*} \underline{\beta}}_{s^*} \underline{\hat{h}}_B^{n+1} + \frac{Q_s^*}{\alpha^*}$$
(6.2.23)

Die Ermittlung der Normalflüsse $\hat{\underline{Q}}^{n+1}$ auf Grundlage der Kantenpiezometerhöhen $\hat{\underline{h}}_{B}^{n+1}$:

$$\underline{\underline{\hat{Q}}}^{n+1} = \underbrace{\left(\frac{1}{\alpha^*}\underline{\underline{A}}^{-1}\underline{D}\underline{D}^{-1}\underline{\underline{A}}^{-1} - \underline{\underline{A}}^{-1}\right)}_{\underline{\underline{B}}^*} \underline{\hat{h}}_B^{n+1} + \underline{s}^{*T}Q_s^*$$
(6.2.24)

Schließlich die Einführung der Kopplungsbedingung an den Elementkanten:

$$\hat{Q}_{i}^{*el} + \hat{Q}_{i}^{*EL} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{4} B_{ij}^{*el} \hat{h}_{B}^{j} + \sum_{k=1}^{4} B_{ik}^{*EL} \hat{h}_{B}^{k} = -s_{i}^{*el} Q_{s}^{*el} - s_{i}^{*EL} Q_{s}^{*EL}$$
(6.2.25)

Wie im Fall der stationären Strömung ist das resultierende System linearer Gleichungen symmetrisch und positiv-definit und kann mit einem CG-Löser gelöst werden. Im Programm CON-MIX wurde eine Diagonalskalierung zur Vorkonditionierung eingesetzt. Der Gleichungslöser entstammt der Programmbibliothek SLAP [170].

Postprocessing

Da in der gemischt-hybriden FEM die Kantenpiezometerhöhen $\hat{\underline{h}}_B$ die wesentlichen Unbekannten darstellen, müssen die anderen Größen mittels Postprocessing ermittelt werden. Die Normalflüsse $\underline{\hat{Q}}$ können für jedes Element mittels (Gl. 6.2.19) berechnet werden, die elemtinternen Piezometerhöhen \hat{h} mittels (Gl. 6.2.18) für stationäre bzw. (Gl. 6.2.23) für instationäre Bedingungen.

Für stationäre Strömungen können zudem lokale Werte der Stromfunktion ψ an den Elementecken ermittelt werden. Wenn man den Wert der Stromfunktion am Knoten 1 willkürlich auf null setzt, so ergeben sich für die anderen drei Knoten:

$$\psi_{1} = 0$$

$$\psi_{2} = \psi_{1} + \frac{Q_{c}}{\Delta z}$$

$$\psi_{3} = \psi_{2} + \frac{Q_{b}}{\Delta z} = \psi_{4} - \frac{Q_{d}}{\Delta z}$$

$$\psi_{4} = \psi_{1} - \frac{Q_{a}}{\Delta z}$$

$$(6.2.26)$$

(Gl. 6.2.26) erfordert, dass die Summe aller auswärts gerichteten Normalflüsse Q_i an einem Element null ergibt. Dies ist für alle Elemente ohne Quelle oder Senke erfüllt. Für Elemente mit $Q_s \neq 0$, wie z.B. Brunnenelemente, kann keine lokale Stromfunktion angegeben werden.

Die Möglichkeit, konforme elementweise bilineare Verteilungen der Stromfunktion für Viereckselemente zu konstruieren, stellt einen großen Vorteil der gemischten und gemischt-hybriden FEM gegenüber der Standard-FEM dar. Die Überlegenheit der gemischten Methoden gegenüber der Standard-FEM wurde von mehreren Autoren dokumentiert [59, 140]. In [44] wird ein *postprocessing* Ansatz für die Standard-FEM vorgestellt, der ebenfalls zu konformen, stückweise bilinearen Stromfunktionen führt. Wenn jedoch die hydraulische Leitfähigkeit elementweise definiert wird, werden nach der Standard-FEM die hydraulischen Leitfähigkeiten arithmetrisch anstatt harmomisch gemittelt. Dies führt zu einer verfälschten Approximation des Geschwindigkeitsfeldes in der Nähe von Sprüngen in der hydraulischen Leifähigkeit. Die genannte verbesserte Methode

zum *postprocessing* von Standard-FEM-Lösungen kann diesen Nachteil der Standard-FEM nicht ausgleichen.

Es muss jedoch auch darauf hingewiesen werden, dass die Approximation der Piezometerhöhen, wie sie in der gemischten und gemischt-hybriden FEM vorgenommen wird, nicht-konform ist. Die Piezometerhöhenverteilung der Standard-FEM ist dagegen kontinuierlich, was physikalisch sinnvoller ist. Als Konsequenz hieraus wird im Programm GRAS die Geschwindigkeitsverteilung mittels der gemischt-hybriden FEM, die Verteilung der Pseudopotentiale jedoch mittels der Standard-FEM berechnet.

6.2.2 Berechnung der Pseudopotentiale

Das Prinzip der GALERKIN-Methode wurde bereits in Abschnitt 5.1.1 erklärt. Für die Berechnung der Pseudopotentiale im Programm GRAS wird das isoparametrische Konzept verfolgt, bei dem die bilineare Ansatz- und Wichtungsfunktion der Interpolationsfunktion der Koordinaten N_x , wie sie in (Gl. 6.2.5) definiert wurde, entspricht (siehe z.B. [87]). Der Gradient der Ansatzfunktion ∇N_x ergibt sich aus:

$$\nabla \underline{N}_{x} = \underline{J}^{-1} \tilde{\nabla} \underline{N}_{x} \tag{6.2.27}$$

mit

$$\tilde{\nabla}\underline{N}_{x} = \begin{bmatrix} s-1 & 1-s & s & -s \\ r-1 & -r & r & 1-r \end{bmatrix}$$

$$(6.2.28)$$

Die Anwendung der GALERKIN-Methode sowie der Regeln zur Koordinatentransformation auf die partielle Differentialgleichung für die Pseudopotentiale (Gl. 3.1.8) führt zu folgendem System elementbezogener Gleichungen:

$$\underbrace{\int_{V} (\nabla \underline{N}_{x})^{T} \underline{K}_{\Phi} \nabla \underline{N}_{x} dV}_{\underline{\underline{\Phi}}} \hat{\underline{\Phi}} = - \int_{B} \underline{N}_{x}^{T} \underline{n} \underline{q} dB$$
(6.2.29)

$$\int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \Delta z \left(\tilde{\nabla} \underline{N}_{x} \right)^{T} \underline{\underline{J}}^{-1} \underline{\underline{K}}_{\phi} \underline{\underline{J}}^{-1} \tilde{\nabla} \underline{N}_{x} \det(\underline{\underline{J}}) dr ds \hat{\underline{\phi}} = -\underline{\underline{Q}}_{nod}$$

wobei $\underline{\underline{M}}$ die Mobilitätsmatrix und $\underline{\underline{Q}}_{nod}$ den Vektor der Normalflüsse über die Elementkanten ausgedrückt als Knoteneinspeisungen darstellt.

Die Summe aller \underline{Q}_{nod} -Beiträge an einem Knoten ergibt null für stationäre Strömungsbedingungen. Deshalb muss \underline{Q}_{nod} für interne Knoten nicht bestimmt werden. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass sich die Normalflüsse über die Elementkanten bei der Standard-FEM zur gemischten FEM leicht unterscheiden. Im Fall der Standard-FEM wird die lokale Massenbilanz am Knoten-*Patch* erfüllt, wohingegen sie in der gemischten FEM am Element erfüllt ist. Hieraus ergibt sich,

dass die Normalflüsse aus der gemischten FEM für Knoten im Innern des Gebiets nicht direkt in (Gl. 6.2.29) eingesetzt werden können.

An den Rändern des Gesamtgebietes müssen die Randbedingungen für (Gl. 6.2.29) definiert werden. Für diesen Fall werden Normalflüsse über die Elementkanten aus der Lösung der gemischthybriden FEM zur Bestimmung von \underline{Q}_{nod} als Randbedingung eingesetzt. Hierzu wird der Normalflüss über eine Elementkante zu gleichen Teilen auf die beiden Knoten aufgeteilt. Dies wird nicht nur für die NEUMANN-Ränder des ursprünglichen Problems, sondern auch für die DIRICHLET-Ränder durchgeführt.

Die Elementmatrizen für Elemente, die einen Brunnen beinhalten (Brunnenzellen), werden eliminiert. Anstatt dessen werden die Normalflüsse über die Kanten der Brunnenzellen als NEUMANN-Ränder eingesetzt.

Um ein reguläres Gleichungssystem zu erhalten, muss zumindest ein Knotenwert des Pseudopotentials ϕ vorgegeben werden. Im Programm GRAS wird hierzu am Knoten der linken unteren Ecke des Gesamtgebietes ein willkürlicher Wert identisch zur Piezometerhöhe eingesetzt. Zur Berechnung der Pseudopotentiale werden keine weiteren DIRICHLET-Ränder definiert.

Das resultierende Gleichungssystem ist wie das System zur Bestimmung des Geschwindigkeitsfeldes symmetrisch und positiv-definit. Es wird im Programm GRAS mit einem diagonalskalierten CG-Löser gelöst.

6.3 Erzeugung stromlinienorientierter Netze

Die Verwendung stromlinienorientierter Netze bei der Simulation des Stofftransports im Grundwasser wurde von FRIND & MATANGA [70] eingeführt. In dieser Arbeit wurden die Stromfunktion und die Piezometerhöhenverteilung mit Hilfe der Standard-FEM berechnet und anschließend ein stromlinienorientiertes Netz konstruiert, das für Transportberechnungen mit der Standard-FEM benutzt wurde. Die Methode wurde u.a. auch für reaktive Transportprobleme verwendet [69, 128]. Es konnten jedoch keine Brunnen berücksichtigt werden. Letzteres ist bei der im Weiteren vorgestellte Methode möglich. Für die Konstruktion der Stromlinien wird ein verändertes Verfahren benutzt. Ferner erfolgt sowohl die vorangehende Strömungsberechnung als auch die anschließende Transportberechnung mit anderen Diskretisierungsmethoden.

6.3.1 Grundsätzliches Vorgehen

Die Erzeugung stromlinienorientierter Netze beruht grundsätzlich auf den folgenden Schritten:

- Finde alle Staupunkte im Gebiet.
- Verfolge Stromlinien, die an den Staupunkten beginnen und entweder an einem Rand des Gebiets oder in einem Element, das einen Brunnen beinhaltet, enden. Berücksichtige als Sonderfall Stromlinien, die sowohl an einem Staupunkt beginnen als auch enden.
- Drehe die Richtung von Stromlinien um, die nach oberstrom orientiert sind.
- Lösche eventuell doppelt auftretende Stromlinien.

- Verfolge Stromlinien, die an den Zuflussrändern des Gebietes beginnen. Die Abstände zwischen den Startpunkten werden so gewählt, dass der Durchfluss möglichst in allen Stromröhren gleich groß ist. Die Stromlinien enden entweder an Abflussrändern des Gebietes oder an Brunnenzellen.
- Verfolge Stromlinien, die an Zugabebrunnen beginnen. Die Stromlinien enden wiederum entweder an Abflussrändern des Gebietes oder an Brunnenzellen.
- Bestimme die Werte des Pseudopotentials an allen Punkten, mit denen die Stromlinien beschrieben werden.
- Ermittle den minimalen und den maximalen Wert des Pseudopotentials sowie die Werte des Pseudopotentials an allen Staupunkten.
- ullet Teile den Bereich der Pseudopotentialwerte in \pm gleichgroße Bereiche ein. Hierbei müssen die Werte an den Staupunkten erhalten bleiben.
- Suche nach den erforderlichen Werten des Pseudopotentials entlang aller Stromlinien unter Anwendung einer linearen Interpolation zwischen den Pseudopotentialwerten aufeinanderfolgender Punkte einer Stromlinie.
- Wähle die Punktpaare gleichen Pseudopotentialwerts auf benachbarten Stromlinien und definiere Viereckselemente, die durch die Isopotentiale und die Stromlinien begrenzt werden. Konstruiere Dreiecke und Fünfecke, wenn die Gebietsränder die Stromröhren schräg schneiden.
- Gebe die Knoten, die die Elemente beschreiben, sowie die Elementinzidenzien und die Interface-Informationen in einer Ausgabedatei aus.

Diese Schritte sollen in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

6.3.2 Bestimmung der Staupunkte

Reguläre Staupunkte

An Staupunkten betragen definitionsgemäß alle Geschwindigkeitskomponenten null. Hieraus ergibt sich eine einfache Detektion von Staupunkten innerhalb eines Elementes oder an Elementkanten, da bei der gemischt-hybriden FEM eine lineare Interpolation der Geschwindigkeitskomponenten vorgenommen wird. Für Rechteckselemente gilt:

$$q_x = \frac{x_s - \Delta x}{\Delta x \Delta y \Delta z} Q_a + \frac{x_s}{\Delta x \Delta y \Delta z} Q_b \stackrel{!}{=} 0 \qquad q_y = \frac{y_s - \Delta y}{\Delta x \Delta y \Delta z} Q_c + \frac{y_s}{\Delta x \Delta y \Delta z} Q_d \stackrel{!}{=} 0$$
 (6.3.30)

wobei x_s und y_s die Koordinaten des Staupunktes bezogen auf die linke untere Ecke des Elements darstellen. (Gl. 6.3.30) lässt sich nach diesen Koordinaten wie folgt auflösen:

$$x_s = \frac{\Delta x Q_a}{Q_a + Q_b} \qquad 0 \le x_s \le \Delta x \qquad y_s = \frac{\Delta y Q_c}{Q_c + Q_d} \qquad 0 \le y_s \le \Delta y \qquad (6.3.31)$$

Neben den Staupunkten innerhalb der Elemente oder an den Elementkanten können die Staupunkte auch an den Elementecken (= Knoten) auftreten. An diesen Punkten sind die Geschwindigkeitskomponenten diskontinuierlich, da die Flüsse entlang der Kanten konstant sind und von Kante zu Kante variieren können. An Knoten-Staupunkten muss jedoch das Vorzeichen des Normalflusses paralleler Kanten für beiden Raumrichtungen wechseln.

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass unter stark anisotropen Bedingungen einzelne Staupunkte durch die numerische Diskretisierung als mehrfache Staupunkte approximiert werden. Dies erfordert eine spezielle Korrektur, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen wurde.

Staupunkte an schwachen Brunnen

Für Elemente, die einen Brunnen beinhalten, sind grundsätzlich zwei Fälle zu unterscheiden. Ein *starker* Brunnen zeichnet sich dadurch aus, dass im Falle eines Zugabebrunnens an allen Rändern des Elements die Normalflüsse nach außen gerichtet sind und im Falle eines Entnahmebrunnens nach innen. Für die Bestimmung der Staupunkte kann dies als der reguläre Fall betrachtet werden, da der Staupunkt außerhalb des Brunnenelements liegt. Im Falle eines *schwachen* Brunnens sind nicht alle Flüsse nach außen bzw. innen gerichtet. Abb. 6.5(a) veranschaulicht diese Situation. Bei schwachen Brunnen liegt der zugehörige Staupunkt folglich innerhalb der Brunnenzelle.

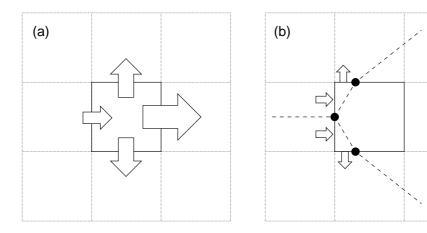


Abb. 6.5: Definition eines schwachen Brunnens. (a) Volumenströme an der Brunnenzelle. (b) Bestimmung des Staupunkts und der anschließenden Stromlinien.

Für particle tracking Simulationen, die auf Strömungsfeldern basieren, die mit Hilfe der Methode der Finiten Differenzen errechnet werden, hat ZHENG [202] ein halbanalytisches Korrekturverfahren für schwache Quellen und Senken entwickelt. Das Verfahren basiert auf der Überlagerung der analytischen Lösung im Umfeld eines Brunnens in einem unbegrenzten Grundwasserleiter einerseits und der gemittelten Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Brunnenzelle, wie sie sich aus den Kantenflüssen ergibt, andererseits. Obwohl das Verfahren zur Ermittlung von Bahnlinien in den Brunnenzellen erfolgreich eingesetzt werden konnte, weist es einige gravierende Nachteile auf:

• Das Strömungsfeld ist über die Elementkanten nicht konform.

- Die Bestimmung des Staupunktes erfordert eine rechenintensive nichtlineare Optimierung.
- Die krummlinigen Stromlinien innerhalb der Brunnenzelle erfordern eine numerische Integration zur Konstruktion der Stromlinien. Dies ist für keine andere Zelle notwendig.

Deshalb wurde im Programm GRAS ein vereinfachter Ansatz zur Bestimmung von Staupunkten, die zu schwachen Brunnen gehören, sowie ihrer anschließenden Stromlinien gewählt:

- Zunächst wird die irreguläre Kante bestimmt. Dies ist im Fall eines Zugabebrunnens die Zuflusskante, im Fall eines Entnahmebrunnens die Abflusskante.
- Für den Staupunkt wird angenommen, dass er sich in der Mitte der irregulären Kante befindet.
- Innerhalb der Brunnenzelle werden die beiden Grenzstromlinien linearisiert. Die Austrittspunkte werden an den benachbarten Kanten so festgelegt, dass der Normalfluss über die Kanten integriert vom Staupunkt bis zum Austrittspunkt null beträgt. Dies ist in Abb. 6.5(b) dargestellt.

Das hier vorgeschlagene *ad-hoc* Verfahren ist nicht exakt. Die wahre Lage des Staupunktes befindet sich innerhalb der Brunnenzelle und nicht an ihrem Rand. Ferner erscheint die Wahl der Kantenmitte als Lage des Staupunktes willkürlich. Allerdings wird der Betrag des irregulären Flusses im Vergleich zu den regulären Flüssen in den meisten Anwendungen vergleichsweise klein sein. Deshalb ist der Versatz der Grenzstromlinien durch die ungenaue Bestimmung des Staupunktes unter praktischen Gesichtspunkten vernachlässigbar.

6.3.3 Konstruktion der Stromlinien

Stromlinien, die an Staupunkten beginnen

Für Modellgebiete, die Brunnen beinhalten, stellen die Grenzstromlinien die wichtigsten Stromlinien dar. Grenzstromlinien bezeichnen die Grenze zwischen dem Wasser, das einem Zugabebrunnen entstammt bzw. einem Entnahmebrunnen zufließt, vom Wasser der Grundströmung. Grenzstromlinien verlaufen durch den Staupunkt, der zu einem Brunnen gehört. Folglich beginnt die Konstruktion der Stromlinien an den Staupunkten.

Staupunkten im Gebietsinnern erfordern für gewöhnlich vier, Staupunkte am Gebeitsrand drei und Staupunkte an Ecken des Gebites zwei anschließende Stromlinien. Bei der oben beschriebenen Konstruktion der Staupunkte an schwachen Brunnen ergeben sich drei anschließende Stromlinien.

Die Konstruktion der Stromlinien beruht auf einem *tracking* Algorithmus. Hierbei werden die Werte der Stromfunktion innerhalb einzelner Elemente ausgewertet (Gl. 6.2.26). Wegen der lokalen Ermittlung der Stromfunktion kann der *tracking* Algorithmus unabhängig davon durchgeführt werden, ob eine Stromfunktion für das Gesamtgebiet errechnet werden kann. Letzteres ist bei Gebieten, die einen Brunnen beinhalten, nicht direkt möglich. Mit der Wahl der lokalen Stromfunktion werden diese Schwierigkeiten auf die Brunnenzelle selbst beschränkt.

Wenn der Staupunkt innerhalb eines Elements liegt, so weisen die Anschlusspunkte der vier Stromlinien auf den Elementkanten denselben Wert der lokalen Stromfunktion auf wie der Staupunkt. Liegt der Staupunkt selbst auf einer Elementkante, so werden die Anschlusspunkte der Stromlinien auf den Kanten in beiden benachbarten Elementen identifiziert. Liegt der Staupunkt auf einem Knoten, müssen alle vier Anschlusselemente auf Kantenpunkte mit gleichem Wert der lokalen Stromkfunktion untersucht werden.

Nachdem der erste Anschlusspunkt der Stromlinie identifiziert wurde, schließt sich die Verfolgung der Stromlinie von Elementkante zu Elementkante an, bis der Rand des Gebietes, eine Brunnenzelle oder ein anderer Staupunkt erreicht wird.

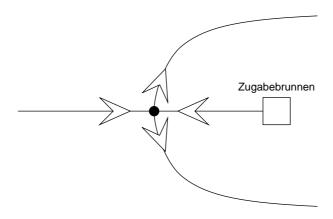


Abb. 6.6: Orientierung der Stromlinien an einem Staupunkt, der zu einem Zugabebrunnen gehört. Pfeilspitzen weisen in Strömungsrichtung.

Von den vier Stromlinien, die an einem normalen Staupunkt beginnen, sind zwei Stromlinien falsch orientiert. Abb. 6.6 veranschaulicht die Situation für einen Zugabebrunnen. Um eine strenge Ausrichtung der Stromlinien in Richtung der Strömung zu gewährleisten, müssen Stromlinien, deren Endpunkte einen höheren Wert der Piezometerhöhe iaufweisen als der Staupunkt, umgedreht werden. Da die Punkte einer Stromlinie in einer Liste abgelegt sind, kann die Umkehrung der Richtung durch Vertauschen der Querverweise bewerkstelligt werden.

Wenn eine Stromlinie sowohl an einem Staupunkt beginnt als auch endet, wird dieselbe Stromlinie doppelt konstruiert. Um Verwirrungen bei der Konstruktion der Elemente zu verhindern, wird die falsch orientierte Stromlinie eliminiert.

Vorgehen zur Verfolgung der Stromlinien

Ausgehend von einem gegebenen Punkt auf einer Stromlinie an einer Kante oder einem Knoten wird der nächste Punkt der Stromlinie auf den Kanten der Nachbarelemente gesucht. Hierbei müssen der Eintritts- und der Austrittspunkt denselben Wert der lokalen Stromfunktion aufweisen. Der lokale Wert der Stromfunktion entlang einer Kante wird durch lineare Interpolation der beiden Knotenwerte ermittelt.

Komplikationen können sich dadurch ergeben, dass der Austrittspunkt der Stromlinie sehr dicht an einem Knoten liegen kann. Insbesondere für Stromlinien entlang der Gebietsgrenze könnte sich durch Rundungsfehler ergeben, dass eine Stromlinie das Gebiet an einem an sich als abflusslos definierten Rand verlässt. Um solche Fehler zu vermeiden, wird der Austrittspunkt einer

Stromlinie auf den Knoten n gelegt, wenn der Wert der lokalen Stromfunktion im Bereich von $\psi_n \pm 10^{-4} max_{el}(\psi)$ liegt, wobei ψ_n den lokalen Knotenwert der Stromfunktion und $max_{el}(\psi)$ der maximal auftretende Wert der lokalen Stromfunktion im Element darstellt. Die Größe 10^{-4} ist ein heuristischer Parameter der räumlichen Genauigkeit.

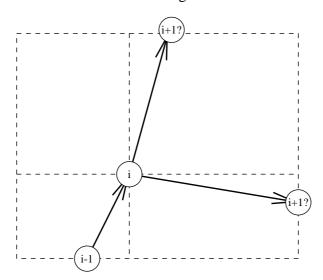


Abb. 6.7: Wahl des folgenden Punkts auf einer Stromlinie für nichteindeutige Situationen. (i) und (i-1) bezeichnen den letzten und vorletzten Punkt, mit (i+1?) werden die beiden möglichen Folgepunkte bezeichnet. Es wird der Punkt mit der geringsten Änderung der Stromlinienrichtung gewählt.

Insbesondere wenn der zuletzt bestimmte Punkt einer Stromlinie ein Knoten ist, können mehr als ein möglicher Folgepunkt in den Nachbarelementen gefunden werden. In diesem Fall wird derjenige Punkt als zuverlässigster Nachfolgepunkt ausgewählt, der zur geringsten Veränderung der Stromlinenrichtung führt. Dies ist in Abb. 6.7 dargestellt.

Anfangspunkte an Zuflussrändern und Zugabebrunnen

Zur Konstruktion von Stromlinien, die an Zuflussrändern beginnen, werden zunächst alle Randabschnitte des Gebiets bestimmt, über die Wasser einströmt. Eine Zuflussabschnitt kann entweder durch einen Wechsel von Zufluss zu Abfluss oder keinem Fluss begrenzt werden oder durch einen Anfangspunkt einer Grenzstromlinie. Abb. 6.8 veranschaulicht die Situation für ein Gebiet mit zwei Zugabebrunnen in einer parallelen Grundströmung.

Für alle Zuflussabschnitte wird der Gesamtzufluss über den Randabschnitt durch Integration ermittelt. Für einen vorgegebene Maximaldurchfluss je Stromröhre ΔQ_m und den Gesamtzufluss Q_i^t des Zuflussabschnitts i, errechnet sich der Zufluss je Stromröhre für diesen Zuflussabschnitt aus:

$$\Delta Q_i = \frac{Q_i^t}{\text{INT}\left(\frac{Q_i^t}{\Delta Q_m} + 1\right)}$$
(6.3.32)

wobei INT die Integer-Funktion darstellt. Die Anwendung von (Gl. 6.3.32) gewährleistet, dass die Durchflüsse je Stromröhre für alle Stromröhren, die zu einem Zuflussabschnitt gehören, identisch

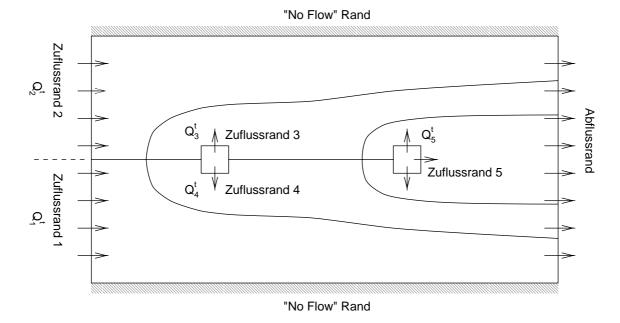


Abb. 6.8: Ränder für ein einfaches Modellproblem mit zwei Zugabebrunnen.

sind. Sie können sich jedoch von Zuflussabschnitt zu Zuflussabschnitt leicht unterscheiden. Hierbei ist zu bemerken, dass bei der klassischen Analyse von Strömungsnetzen davon ausgegangen wird, dass der Durchfluss in allen Stromröhren mit Ausnahme von Stromröhren, die durch Grenzstromlinien zerschnitten werden, gleich ist. Dies kann dazu führen, dass am Gebietsrand oder entlang von Grenzstromlinien sehr schmale Rest-Stromröhren auftreten. Das Programm GRAS konstruiert allerdings Strömungsnetze für den Zweck der Transportberechnung. Die Anwendung von (Gl. 6.3.32) garantiert hierbei eine größere Regelmäßigkeit der konstruierten Stromröhren.

Wenn der Anfangs- oder Endpunkt eines Zuflussabschnitts keine Grenzstromlinie darstellt, muss von diesem Punkt an eine Stromlinie konstruiert werden. Alle weitere Anfangspunkte ergeben sich daraus, dass der Durchfluss je Stromröhre gleich dem zuvor errechneten Wert ΔQ_i ist. Die Bestimmung der Anfangspunkte an Zugabebrunnen unterscheidet sich nicht vom Vorgehen für die Zuflussabschnitte an den Gebietsrändern. Die weitere Konstruktion der Stromlinien entspricht der beschriebenen Konstruktion der Grenzstromlinien.

6.3.4 Bestimmung der Pseudopotentiallinien

Theoretisch wäre es möglich, die Konstruktion der Pseudopotentiallinien auf dieselbe Art durchzuführen wie die der Stromlinien. Dies würde jedoch bedeuten, dass zwei Polygonzugscharen unabhängig voneinder bestimmt würden und für diese anschließend die Schnittpunkte bestimmt werden müssten. Die aufwendige Ermittlung der Schnittpunkte kann vereinfacht werden, indem die Pseudopotentialwerte bereits für die Punkte, die die Stromlinien beschreiben, durch bilineare Interpolation in den Elementen ermittelt werden.

Nachdem die maximal und minimal auftretenden Werte des Pseudopotentials für das Gesamtgebiet ϕ_{min} und ϕ_{max} sowie die Werte des Pseudopotentials für alle Staupunkte ϕ_s^j ermittelt wurden, wird der Bereich der Pseudopotentialwerte unterteilt. Die Werte an den Staupunkten werden aufsteigend sortiert und die nun ermittelten Unterbereiche der Pseudopotentialwerte in gleich große

Abschnitte unterteilt:

$$\Delta \phi_{j,j+1} = \frac{\phi_s^{j+1} - \phi_s^j}{\text{INT}\left(\frac{\phi_s^{j+1} - \phi_s^j}{\Delta \phi_m} + 1\right)}$$
(6.3.33)

 $\Delta \phi_m$ stellt die vorgegebene maximale Pseudopotentialdifferenz zwischen zwei Pseudopotentiallinien, $\Delta \phi_{j,j+1}$ die ermittelte Pseudopotentialdifferenz zwischen ϕ_s^j und ϕ_s^{j+1} dar. Diese Unterteilung erfolgt ebenso für die Pseudopotentialbereiche beginnend mit ϕ_{min} bzw. endend mit ϕ_{max} . Nach Abarbeitung aller Pseudopotentialbereiche ergibt sich der Satz der geforderten Pseudopotentialwerte für die Isolinien. Wie für die Stromlinien können somit leichte Änderungen der Potentialdifferenz je Isolinie von Unterbereich zu Unterbereich auftreten. Dies wäre zwar wiederum untypisch für die klassische Strömungsnetzanalyse, verhindert jedoch das Auftreten kleiner Elemente in der Nähe der Staupunkte oder am Gebietsrand.

Im nächsten Schritt werden die geforderten Pseudopotentialwerte entlang aller Stromlinien gesucht. Hierbei wird eine lineare Interpolation der Pseudopotentialwerte der existierenden Punkte der Stromlinien durchgeführt. Wenn für den Stromlinienabschnitt zwischen den Punkten i und i+1 festgestellt wurde, dass der gesuchte Pseudopotentialwert ϕ_r zwischen den Werten ϕ_i und ϕ_{i+1} an den Punkten liegt, ergibt sich das Koordinatenpaar (x_r, y_r) des Schnittpunktes zwischen der zu ϕ_r gehörenden Pseudopotentiallinie und der Stromlinie aus:

$$x_r = x_i + \frac{\phi_r - \phi_i}{\phi_{i+1} - \phi_i} (x_{i+1} - x_i) \qquad y_r = y_i + \frac{\phi_r - \phi_i}{\phi_{i+1} - \phi_i} (y_{i+1} - y_i)$$
 (6.3.34)

Wenn der Wert des Pseudopotentials an einem bestehenden Punkt einer Stromlinie im Bereich von $\phi_r \pm 10^{-4} \Delta \phi_{j,j+1}$ liegt, wird der Schnittpunkt mit der Pseudopotentiallinie auf den bestehenden Punkt gelegt. Für alle anderen Fälle werden die Schnittpunkte in die Liste der Punkte, die zu einer Stromlinie gehören eingefügt. Die Schnittpunkte werden für die Konstruktion der Elemente markiert.

Die Abspeicherung der Knoten einer Stromlinie in Form einer doppelt verknüpften Liste erleichtert das Einfügen zusätzlicher Punkte. Für den neuen Punkt müssen lediglich die Zeiger vom vorhergehenden und nachfolgenden Punkt umgestellt werden, sowie die Zeiger auf diese Punkte für den neuen Punkt abgespeichert werden. Die Abspeicherung in From eines normales Feldes würde hingegen aufwendige Verschiebungen erfordern.

6.3.5 Konstruktion der Elemente

Eine Stromröhre wird durch zwei benachbarte Stromlinien beschrieben. Die Stromröhren werden durch die Pseudopotentiallinien in Elemente unterteilt. Beginnend an den Zuflussrändern oder an Zugabebrunnen werden die ersten Schnittpunkte zwischen Stromlinien und Pseudopotentiallinien auf benachbarten Stromlinien bestimmt. Dies erfolgt anhand der oben genannten Markierung der Schnittpunkte. Sind die Pseudopotentialwerte der beiden Schnittpunkte identisch, so kann direkt das erste Element aus den Anfangspunkten und den beiden Schnittpunkten erstellt werden. Unterscheiden sich jedoch die Pseudopotentialwerte der beiden Schnittpunkte, so stehen der Gebietsrand und die Stromlinien nicht senkrecht aufeinander. In dem genannten Fall schneidet die

81

Pseudopotentiallinie mit dem höheren Wert den Gebietsrand zwischen den Anfangspunkten der beiden Stromlinien.

Der Schnittpunkt zwischen Pseudopotentiallinie und Rand wird durch lineare Interpolation ermittelt. Als direkte Folge des schrägen Schnittes wird die Stromröhre am Rand in ein Dreieck und ein Fünfeck unterteilt. Das Dreieck wird durch zwei Kanten senkrecht zur Strömung (Längs-Interface) und eine Kante parallel zur Strömung (Quer-Interface) beschrieben. Das Fünfeck weist drei Längs-Interfaces und zwei Quer-Interfaces auf. Abb. 6.9 verdeutlicht die Situation.

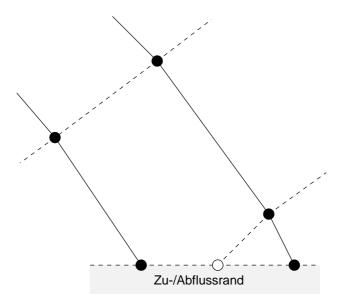


Abb. 6.9: Bildung eines Dreiecks und eines Fünfecks für Stromröhren, die den Gebietsrand schräg schneiden. Gefüllte Kreise: bestehende Schnittpunkte zwischen Stromlinien und Pseudopotentiallinien, offene Kreise: ermittelter Punkt auf dem Gebietsrand, durchgezogene Linie: Quer-Interface, gestrichelte Linie: Längs-Interface.

Die meisten Elemente können als Vierecke beschrieben werden. Hierbei wird von den ursprünglichen Stromlinien lediglich die Lage der Schnittpunkte mit den Pseudopotentiallinien beibehalten. Nachdem die Elemente an den Zuflussrändern ermittelt wurden, können die folgenden Elemente einer Stromröhre generiert werden, indem auf beiden Stromlinien nach den nächsten Schnittpunkten mit Pseudopotentiallinien gesucht wird. Am Abflussrand oder an Zellen, die einen Entnahmebrunnen beinhalten, hört die Generierung der Stromröhre auf. Falls notwendig, müssen am Ende nochmals Dreieecke und Fünfecke analog zum Vorgehen bei den Zuflussrändern eingesetzt werden.

Ein spezielles Problem stellt sich, wenn eine der beiden Stromlinien, die eine Stromröhre beschreiben, auf einen Staupunkt trifft. Dies geschieht bei Grenzstromlinien, die ursprünglich vom Staupunkt beginnend konstruiert und anschließend umorientiert wurden. Im Gegensatz zu allen anderen Punkten ist die Fortsetzung der Stromlinie von einem Staupunkt aus nicht eindeutig, da sich an einem Staupunkt zwei Stromlinien kreuzen. Von den drei möglichen Folgepunkten wird derjenige ausgesucht, der den geringsten Abstand zum Folgepunkt auf der anderen Stromlinie aufweist. Dies ist in Abb. 6.10 dargestellt.

Die Netzgenerierung wird mit der Ausgabe einer Binärdatei, die die Netzinformationen beinhaltet, abgeschlossen. Dies umfasst:

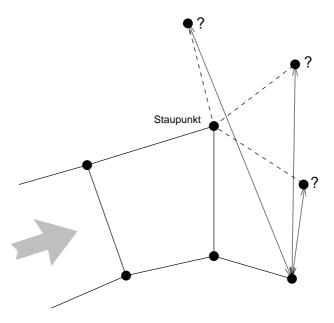


Abb. 6.10: Bestimmung des Folgepunktes einer Stromröhre an einem Staupunkt. Durchgezogene Linie: Bisher bestimmte Interfaces. Gestrichelte Linie: Mögliche Fortsetzungen hinter dem Staupunkt.

- Die Koordinaten aller Knoten des generierten Netzes,
- eine Liste aller Längs-Interfaces mit den jeweiligen Knoten, den ober- und unterstromigen Elementen und dem Durchfluss über das jeweilige Interface,
- eine Liste aller Quer-Interfaces mit den jeweiligen Knoten sowie den anschließenden Elementen,
- eine Liste aller Elemente mit den jeweiligen Knoten,
- eine Liste aller Zuflussabschnitte mit den zugehörigen Längs-Interfaces und
- eine Liste aller Zugabebrunnen mit den jeweiligen Knoten und den zugehörigen Längs-Interfaces.

6.3.6 Beschränkungen

Die beschriebene Methode der Netzerzeugung hängt stark von regulären Ergebnissen des Geschwindigkeits- und Pseudopotentialfeldes ab. In diesem Zusammenhang schließt die Regularität insbesondere folgende Punkte ein:

- Die numerisch bestimmten Strom- und Pseudopotentiallinien stehen senkrecht aufeinander.
- Die Sattelpunkte des Pseudopotentials und der Stromfunktion sind identisch.
- Die Staupunkte werden durch einen einzelnen Punkt approximiert, an dem beide Komponenten der numerisch bestimmten Geschwindigkeit null betragen.

Obwohl bei der algorithmischen Umsetzung im Programm GRAS verschiedene mögliche numerische Fehlerquellen, wie z.B. das doppelte Auftreten desselben Pseudopotentialwertes auf einer Stromlinie oder die nichteindeutige Fortsetzung einer Stromlinie, korrigiert werden können, kann nicht unbedingt für jedes Modellproblem ein Netz generiert werden. Dies ist z.T. von der erwünschten Auflösung des Durchflusses je Stromröhre und der Pseudopotentialdifferenz je Pseudopotentiallinie abhängig.

Ernsthafte Probleme bestehen, wenn die Bestimmung der Staupunkte nicht eindeutig erfolgen kann. Dies tritt z.B. auf, wenn eine starke Anisotropie mit Orientierung schräg zum Netz der Strömungsberechnung angenommen wird.

Unter anisotropen Bedingungen können auch die Sattelpunkte der berechneten lokalen Stromfunktion und des berechneten Pseudopotentials auseinanderfallen. Kleinere Unterschiede in der Lage der Staupunkte können ausgeglichen werden, Unterschiede größer als der Gitterabstand für die Strömungsberechnung hingegen nicht.

Das Verfahren ist auf zweidimensionale Modellprobleme beschränkt. Prinzipiell ist eine Erweiterung auf drei Dimensionen möglich [132]. Allerdings müssen in drei Dimensionen Grenzstromflächen anstelle von Grenzstromlinien betrachtet werden. Die Konstruktion eines Netzes, das diese Grenzstromflächen genau wiedergibt, wäre unter heterogenen Bedingung ziemlich aufwendig.

Die Beschränkung des Verfahrens auf stationäre Strömungsfelder kann grundsätzlich nicht überwunden werden. Unter instationären Strömungsbedingungen müsste ein Netz, das die Grenzstromlinien genau wiedergibt, mit der Zeit räumlich verschoben werden. Ansätze, die auf sich bewegenden Netzen basieren, können den EULER-LAGRANGE'schen Methoden entliehen werden. Allerdings kann das Nachführen der Netze durch die unterschiedliche Mobilität der Stoffe im Mehrkomponententransport wesentlich erschwert werden [199].

6.4 Verwendete Methoden für die Transportberechnung

In den nachfolgenden Abschnitten werden die eingesetzten Methoden zur Transportberechnung auf rechteckigen wie auf stromlinienorientierten Netzen erläutert. Bei beiden erfolgt die Zeitintegration voll explizit für die Advektion und voll implizit für die Dispersion. Allerdings werden unterschiedliche Ansätze zur Stabilisierung eingesetzt.

6.4.1 Transportberechnung auf einem rechtwinkligen Netz

Zur Berechnung des Transports auf rechteckigen Netzen wird im Programm CONMIX die FCT-Methode eingesetzt. Im Folgenden werden einige Besonderheiten bei der Approximation der dispersiven und advektiven Flüsse hingewiesen, sowie die zweidimensionale FCT-Implementierung erklärt.

Dispersive Flüsse

Wie in Abschnitt 5.1.2 dargestellt wurde, ergibt die Standarddiskretisierung dispersiver Flüsse bei vollbesetzten Dispersionstensoren nichtsymmetrische Gleichungssysteme. Die Symmetrieei-

genschaft der Gleichungssysteme für elliptische und parabolische Fragestellungen trägt jedoch wesentlich zur Effizienz der einsetzbaren Gleichungslöser bei [83]. In der FEM ergeben sich symmetrische Gleichungssysteme für beliebige Dispersionstensoren auf beliebigen Netzen. Eine Möglichkeit, auch für die FVM ein symmetrisches Gleichungssystem zu erhalten, besteht darin, die Flüsse, die sich ausschließlich aus den Nebendiagonaleinträgen D^{xy} ergeben, (1) an den Gitterknoten zu ermitteln und hierzu (2) eine FEM-Formulierung zu verwenden, bei der die Elementecken mit den Zellenmittelpunkten identisch sind.

Die Mobilitätsmatrix, die sich für die Transportgleichung ausschließlich aus den Nebendiagonalelementen des Dispersionstensors ergibt, nimmt für beliebige Rechtecke folgende Gestalt an:

$$\underline{\underline{M}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}D^{xy} & 0 & -\frac{1}{2}D^{xy} & 0\\ 0 & \frac{1}{2}D^{xy} & 0 & -\frac{1}{2}D^{xy}\\ \frac{1}{2}D^{xy} & 0 & -\frac{1}{2}D^{xy} & 0\\ 0 & \frac{1}{2}D^{xy} & 0 & -\frac{1}{2}D^{xy} \end{bmatrix}$$

$$(6.4.35)$$

wobei die Zellennumerierung um einen Knoten im Uhrzeigersinn erfolgt. (Gl. 6.4.35) lässt sich auch als Addition zweier Diagonalflüsse über eine Zellenecke interpretieren, wobei der Leitfähigkeitskoeffizient für den Fluss zwischen der linken unteren und der rechten oberen Zelle den Wert $\frac{1}{2}D^{xy}$ und für den Fluss zwischen der linken oberen und der rechten unteren Zelle den Wert $-\frac{1}{2}D^{xy}$ annimmt. Im Kontext des dispersiven Transport ergeben sich die gleichen Koeffzienten.

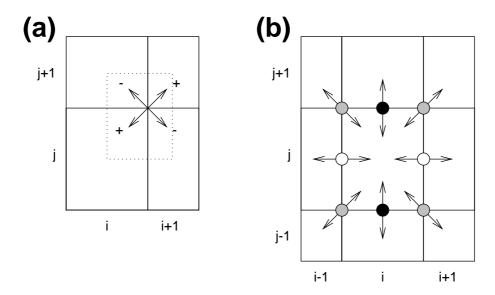


Abb. 6.11: Ermittlung des Flüsse, die sich aus den Nebendiagonaleinträgen D^{xy} ergeben, an den Gitterknoten. (a) Diffusiver und antidiffusiver Fluss an dem Gitterknoten i+1/2, j+1/2. (b) Gesamt-Differentiationsstern für die Zelle i, j und Wahl der Entwicklungspunkte: Schwarze Punkte: D^{yy} -zugehörige Flüsse, weiße Punkte: D^{xx} -zugehörige Flüsse, graue Punkte: D^{xy} -zugehörige Flüsse,

Diese Vorgehen wird in Abb. 6.11(a) anhand des Gitterknotens i + 1/2, j + 1/2 illustriert. Für die Zelle i, j sind nunmehr insgesamt 8 Flüsse zu berücksichtigen, deren Entwicklungspunkte in Abb. 6.11(b) dargestellt sind.

Es bleibt zu bemerken, dass die korrekte Approximation des Dispersionstensors auf einem rechteckigen beliebig orientierten Netz zu zusätzlichen diffusiven Diagonalflüssen in Richtung der
Strömung und zu antidiffusen Diagonalflüssen quer hierzu führt. Dies ist nicht auf die verwendete
FEM-Formulierung zur Bewahrung symmetrischer Eigenschaften zurückzuführen. Für Quadratgitter mit konstanten Koeffizienten ergibt das Verfahren durch Einsetzen von (Gl. 5.1.15) in die
Definition der Flüsse über die Kanten ein identisches Gleichungssystem. Der genannte antidiffuse
Fluss ist von besonderer Bedeutung für die Monotonie des Verfahrens und muss entsprechend bei
der FCT-Implemtierung im Verfahren niedrigerer Ordnung elminiert werden.

Bei dem geschilderten Vorgehen ist bisher nicht geklärt, wie die Nebendiagonaleinträge D^{xy} an den Knoten zu ermitteln sind. Für jede Zelle lässt sich ein eigener Wert an dem Knoten ermitteln. Im Gegensatz zum eindimensionalen Fall und zu den Flüssen, die sich aus den Hauptdiagonaleinträgen ergeben, kann eine Mittelungsregel nicht anhand der gleichzeitigen Kontinuität der Flüsse und der Unbekannten abgeleitet werden. Letztere ist bei diskontinuierlichen Koeffizienten nicht möglich.

Würde allerdings eine arithmetrische Mittelung dieser Werte vorgenommen werden, könnten an einer Zelle Diagonalflüsse auftreten, in der selbst der Nebendiagonaleintrag null beträgt. Insofern ergibt eine mit den Zellvolumina gewichtete harmonische Mittelung einen physikalisch sinnvolleren Wert:

$$K_{i+1/2,j+1/2}^{xy} = \frac{V_{i,j} + V_{i,j+1} + V_{i+1,j} + V_{i+1,j+1}}{\frac{V_{i,j}}{D_{i,j}^{xy}} + \frac{V_{i,j+1}}{D_{i,j+1}^{xy}} + \frac{V_{i+1,j}}{D_{i+1,j}^{xy}} + \frac{V_{i+1,j+1}}{D_{i+1,j+1}^{xy}}}$$
(6.4.36)

wobei die Werte $D_{i,j}^{xy}$ innerhalb der Zelle jeweils an der Ecke i+1/2, j+1/2 ermittelt werden. Wenn das Vorzeichen des Koeffizienten von Zelle zu Zelle wechselt, sollte der gemittelte Koeffizient zu null gesetzt werden.

Advektive Flüsse

Als Verfahren niedrigerer Ordnung wird ein FVM-Verfahren mit *upstrem* Wichtung eingesetzt, als Verfahren höherer Ordnung eines mit zentraler Wichtung. Da die Zeitintegration für die Advektion voll explizit erfolgt, wird, um eine Konsistenz zweiter Ordnung zu erreichen, das LAX-WENDROFF-Verfahren angewendet [120].

Beim LAX-WENDROFF-Verfahren wird ein künstlicher Diffusionsterm zu den advektiven Flüssen addiert, um den antidiffusen Fehler der expliziten Zeitintegration auszugleichen. Der Diffusionstensor \underline{D}_{corr} kann aus einer TAYLOR-Reihenentwicklung abgeleitet werden [120] und beträgt:

$$\underline{\underline{D}}_{corr} = \begin{bmatrix} \frac{\Delta t}{2} v_x^2 & \frac{\Delta t}{2} v_x v_y \\ \frac{\Delta t}{2} v_x v_y & \frac{\Delta t}{2} v_y^2 \end{bmatrix}$$
(6.4.37)

wobei v_x und v_y die Komponenten der Abstandsgeschwindigkeit darstellen. Die Flüsse der Korrekturdiffusion werden auf der Grundlage der Konzentrationsverteilung zum alten Zeitpunkt berechnet. Im Gegensatz hierzu erfolgt die Berechnung der natürlichen diffusiven Flüsse anhand der Konzentrationsverteilung zum neuen Zeitpunkt

Das explizite Zeitintegrationsverfahren erfordert, dass die modifizierte COURANT-Zahl Cr den Wert eins nicht übersteigt, wobei Letztere wie folgt definiert ist:

$$Cr = \frac{\Delta t}{V_{el}} \max \left(\sum_{i=1}^{n_K^{el}} \max(\underline{Q}_i \cdot \underline{n}_i, 0), \sum_{i=1}^{n_K^{el}} \max(-\underline{Q}_i \cdot \underline{n}_i, 0) \right)$$
(6.4.38)

mit dem Volumenfluss \underline{Q}_i über Kante i und dem zugehörigen Normalenvektor n_i sowie der Anzahl an Elementkanten n_K^{el} .

Zweidimensionale FCT Implementierung

Die mehrdimensionale Erweiterung des *FCT*-Verfahrens, wie es in Abschnitt 5.2.1 erklärt wurde, wurde von ZALESAK [200] eingeführt. Es wird hier für zweidimensionale Anwendungen dargestellt. Als neuer Aspekt wird beachtet, dass sich die Flüsse des Verfahrens höherer und niedrigerer Ordnung in der Approximation nicht nur der Advektion sondern auch der Dispersion voneinander unterscheiden können. Wie in Abschnitt 5.2.3 begründet wurde, empfiehlt es sich, für das Verfahren niedrigerer Ordnung eine 5-Punkt-Differentiation der dispersiven Flüsse vorzunehmen und für das Verfahren höherer Ordnug eine 9-Punkt-Differentiation.

Wie oben dargestellt wurde, werden in CONMIX bei der 9-Punkt-Differentiation die Einflüsse der Nebendiagonaleinträge von $\underline{\underline{D}}$ formal in Diagonalflüsse überführt. Derartige Diagonalflüsse bestehen bei der 5-Punkt-Differentiation nicht. Die Berücksichtigung von Diagonalflüssen im *FCT*-Verfahren für die FVM führt zu einer Variante der Methode, die der FEM-Version des *FCT*-Verfahrens [149] ähnlich ist.

Die in (Gl. 5.2.24) definierten antidiffusen Flüsse werden nunmehr für beide Raumrichtungen und die Diagonalen bestimmt:

$$F_{ad}^{x}(i+1/2,j) = F_{h}^{x}(i+1/2,j) - F_{l}^{x}(i+1/2,j)$$

$$F_{ad}^{y}(i,j+1/2) = F_{h}^{y}(i,j+1/2) - F_{l}^{y}(i,j+1/2)$$

$$F_{ad}^{xy}(i+1/2,j+1/2) = F_{h}^{xy}(i+1/2,j+1/2)$$

$$F_{ad}^{yx}(i+1/2,j+1/2) = F_{h}^{yx}(i+1/2,j+1/2)$$

$$(6.4.39)$$

wobei $F_{ad}^{xy}(i+1/2,j+1/2)$ den Diagonalfluss von Zelle i,j zu Zelle i+1,j+1 und $F_{ad}^{yx}(i+1/2,j+1/2)$ den Diagonalfluss von Zelle i,j+1 zu Zelle i+1,j darstellt. Diese antidiffusen Flüsse werden durch den für die jeweilige Grenzfläche spezifischen Faktor $T_{i+1/2,j}$, $T_{i,j+1/2}$,

 $T_{i+1/2, j+1/2}^{xy}$ und $T_{i+1/2, j+1/2}^{yx}$ korrigiert:

$$F_{ad}^{x,c}(i+1/2,j) = T_{i+1/2,j}F_{ad}^{x}(i+1/2,j)$$

$$F_{ad}^{y,c}(i,j+1/2) = T_{i,j+1/2}F_{ad}^{y}(i,j+1/2)$$

$$F_{ad}^{xy,c}(i+1/2,j+1/2) = T_{i+1/2,j+1/2}^{xy}F_{ad}^{xy}(i+1/2,j+1/2)$$

$$F_{ad}^{yx,c}(i+1/2,j+1/2) = T_{i+1/2,j+1/2}^{yx}F_{ad}^{yx}(i+1/2,j+1/2)$$

$$(6.4.40)$$

Die Korrektorlösung wird ermittelt, indem alle korrigierten antidiffusen Flüsse, die zu einer Zelle gehören, zur Lösung des Verfahrens niedrigerer Ordnung addiert werden:

$$\Delta c^{i,j} = F_{ad}^{x,c}(i-1/2,j) - F_{ad}^{x,c}(i+1/2,j)$$

$$+ F_{ad}^{y,c}(i,j-1/2) - F_{ad}^{y,c}(i,j+1/2)$$

$$+ F_{ad}^{xy,c}(i-1/2,j-1/2) - F_{ad}^{xy,c}(i+1/2,j+1/2)$$

$$+ F_{ad}^{yx,c}(i-1/2,j+1/2) - F_{ad}^{xy,c}(i+1/2,j-1/2)$$

$$\hat{c}_{fct}^{i,j} = c_l^{i,j} + \frac{\Delta t}{V_{i,j}} \Delta c^{i,j}$$

$$(6.4.41)$$

Die Begrenzungsprozedur besteht aus den folgenden vier Schritten:

Addition aller positiven/negativen antidiffusen Flüsse an einer Zelle

$$\begin{split} P_{i,j}^{+} &= \max\left(0, F_{ad}^{x}(i-1/2, j)\right) + \max\left(0, -F_{ad}^{x}(i+1/2, j)\right) \\ &+ \max\left(0, F_{ad}^{y}(i, j-1/2)\right) + \max\left(0, -F_{ad}^{y}(i, j+1/2)\right) \\ &+ \max\left(0, F_{ad}^{xy}(i-1/2, j-1/2)\right) + \max\left(0, -F_{ad}^{xy}(i+1/2, j+1/2)\right) \\ &+ \max\left(0, F_{ad}^{xy}(i-1/2, j+1/2)\right) + \max\left(0, -F_{ad}^{xy}(i+1/2, j-1/2)\right) \\ P_{i,j}^{-} &= \max\left(0, -F_{ad}^{x}(i-1/2, j)\right) + \max\left(0, F_{ad}^{x}(i+1/2, j)\right) \\ &+ \max\left(0, -F_{ad}^{y}(i, j-1/2)\right) + \max\left(0, F_{ad}^{y}(i, j+1/2)\right) \\ &+ \max\left(0, -F_{ad}^{xy}(i-1/2, j-1/2)\right) + \max\left(0, F_{ad}^{xy}(i+1/2, j+1/2)\right) \\ &+ \max\left(0, -F_{ad}^{xy}(i-1/2, j+1/2)\right) + \max\left(0, F_{ad}^{xy}(i+1/2, j-1/2)\right) \end{split}$$

Definition der maximal/minimal erlaubten antidiffusen Flüsse an einer Zelle

$$Q_{i,j}^{+} = \frac{V_{i,j}}{\Delta t} \left(c_{i,j}^{max} - c_{i,j}^{l} \right)$$

$$Q_{i,j}^{-} = \frac{V_{i,j}}{\Delta t} \left(c_{i,j}^{min} - c_{i,j}^{l} \right)$$
(6.4.43)

mit der Definition von $c_{i,j}^{max}$ und $c_{i,j}^{min}$:

$$c_{i,j}^{max} = \max \left(c_{i,j}^{l}, c_{i+1,j}^{l}, c_{i-1,j}^{l}, c_{i,j+1}^{l}, c_{i,j-1}^{l}, c_{i,j-1}^{l}, c_{i,j-1$$

Berechnung des Verhältnisses zwischen $Q_{i,j}^{\pm}$ und $P_{i,j}^{\pm}$

$$R_{i,j}^{+} = \min\left(1, \frac{Q_{i,j}^{+}}{P_{i,j}^{+}}\right) \quad if \quad P_{i,j}^{+} \neq 0$$

$$= 0 \qquad if \quad P_{i,j}^{+} = 0$$

$$R_{i,j}^{-} = \min\left(1, \frac{Q_{i,j}^{-}}{P_{i,j}^{-}}\right) \quad if \quad P_{i,j}^{-} \neq 0$$

$$= 0 \qquad if \quad P_{i,j}^{-} = 0$$

$$(6.4.45)$$

Definition von $T_{i+1/2,j}$ **und** $T_{i,j+1/2}$

$$T_{i+1/2,j} = \min \begin{pmatrix} R_{i,j}^-, R_{i+1,j}^+ & if & F_{ad}^x(i+1/2,j) > 0 \\ R_{i,j}^-, R_{i+1,j}^+ & if & F_{ad}^x(i+1/2,j) < 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{i,j+1/2} = \min \begin{pmatrix} R_{i,j}^-, R_{i,j+1}^+ & if & F_{ad}^y(i,j+1/2) > 0 \\ R_{i,j}^-, R_{i,j+1}^+ & if & F_{ad}^y(i,j+1/2) < 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{i+1/2,j+1/2}^{xy} = \min \begin{pmatrix} R_{i,j}^-, R_{i+1,j+1}^+ & if & F_{ad}^{xy}(i+1/2,j+1/2) > 0 \\ R_{i,j}^-, R_{i+1,j+1}^+ & if & F_{ad}^{xy}(i+1/2,j+1/2) < 0 \end{pmatrix}$$

$$T_{i+1/2,j+1/2}^{yx} = \min \begin{pmatrix} R_{i,j+1}^-, R_{i+1,j}^+ & if & F_{ad}^{yx}(i+1/2,j+1/2) > 0 \\ R_{i,j+1}^-, R_{i+1,j}^+ & if & F_{ad}^{yx}(i+1/2,j+1/2) < 0 \end{pmatrix}$$

Die Einbeziehung der dispersiven Flüsse in die Limitierungsprozedur des *FCT*-Verfahrens garantiert die unbedingte Monotonie des Verfahrens, auch wenn eine starke Anisotropie der Dispersion vorliegt. Dieser Aspekt wurde bei veröffentlichten Anwendungen des Verfahrens auf den advektiv dominierten Transport bislang nicht berücksichtigt [91].

6.4.2 Transportberechnung auf einem stromlinienorientierten Netz

Das Transportprogramm CONTRACT-4 basiert auf stromlinienorientierten Netzen, die vom Programm für die Strömungsberechnung und die Netzgenerierung GRAS in Form binären Eingabedateien bereit gestellt werden. Die Elemente im Transportprogramm werden als Finite Volumen betrachtet. Entsprechend werden die Konzentrationen auf der Ebene der Elemente und nicht knotenweise definiert.

CONTRACT-4 basiert auf einem 3-Schritt-Ansatz. Ausgehend von der Lösung des vorangegangenen Zeitschritts c(t), wird zunächst der advektive Transport mit Hilfe eines expliziten slope limiter Verfahrens berechnet. Die Lösung für den advektiven Transport $c_{ad}(t+\Delta t)$ wird als Anfangsbedingung für die Berechnung des dispersiven Transports verwendet. Die voll-implizite Berechnung des dispersiven Transports führt zur Lösung des konservativen Transports $c_{tr}(t+\Delta t)$. Advektion und Dispersion werden für jede mobile Komponente berechnet. $c_{tr}(t+\Delta t)$ stellt die Anfangsbedingung für die reaktiven Prozesse dar, die unabhängig voneinander in jedem Element berechnet werden.

Das Prinzip der FVM wurde bereits in Abschnitt 5.1.2 behandelt. Allerdings beruht die Definition der räumlichen Gradienten in (Gl. 5.1.11) und (Gl. 5.1.15) auf rechtwinkligen Netzen. In diesen Gleichungen werden Gitterweiten Δx bzw. Δy verwendet, die in dieser Art bei beliebig geformten Kontrollvolumina nicht auftreten.

Approximation der Gradienten für stromlinienorientierte Elemente

Sowohl für die Approximation der dispersiven Flüsse als auch für das *slope limiter* Verfahren müssen räumliche Gradienten ermittelt werden. Die relevanten Gradienten sind in Strömungsrichtung und orthogonal dazu orientiert. Abb. 6.12(a) zeigt ein perfekt stromlinienorientiertes Viereckselement mit krummlinigen Kanten, die an den Elementecken orthogonal zueinander stehen. Die vom Programm GRAS generierten Elemente weisen jedoch geradlinige Kanten auf, sodass sie nicht perfekt an die Stromlinien angepasst sind (siehe Abb. 6.12(b)). Durch Koordinatentransformation lassen sich beide Elementtypen in ein Quadratelement mit Einheitskantenlänge in lokalen Koordinaten überführen (siehe Abb. 6.12(c)). Die Strömungsrichtung soll von links nach rechts erfolgen.

Die effekten Längen, die zur Ermittlung der Gradienten in Strömungsrichtung und orthogonal dazu verwendet werden, ergäben sich im krummlinigen Element aus der Länge des Bogens entlang der Strom- bzw. Pseudopotentiallinie vom vom Punkt S bis zur Elementkante. Hierbei liegt der Punkt S sowohl auf der Strom- als auch auf der Pseudopotentiallinie, die die Fläche des Elements jeweils halbieren. Wegen der stromlinienorientierten Ausrichtung der Elemente weisen diese Wirklinien in Richtung der lokalen Koordinaten r und s. Deswegen wird der Punkt S im Weitren als Schwerpunkt in Bezug auf die lokalen Koordinaten r, s bezeichnet. Durch die Vierecksapproximation ergeben sich gerade Wirklinien, die im Allgemeinen nicht exakt orthogonal zur Kante stehen. Ihre Länge lässt sich wie folgt bestimmen:

- Ermittle den Schwerpunkt des Vierecks in Bezug auf die lokalen Koordinaten (r_S, s_S) .
- Transformiere die lokalen Koordinaten des Punktes S sowie der Hilfspunkte I $(r_S, 0)$, II $(s_S, 1)$, III $(r_S, 1)$ und IV $(0, s_S)$ in globale Koordinaten.

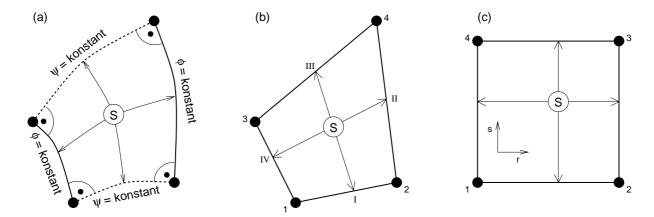


Abb. 6.12: Approximation des Gradienten entlang und orthogonal zu der Strömungsrichtung. (a) Perfekt stromlinienorientiertes Viereckselement; (b) Approximation durch ein Viereckselement mit geradlinigen Kanten; (c) Viereckselement in lokalen Koordinaten. S: Schwerpunkt in Bezug auf die lokalen Koordinaten *r*, *s*.

• Bestimme die Abstände der Hilfspunkte vom Punkt S in globalen Koordinaten.

Die letztgenannten Abstände werden im weiteren als die halbe apparente Länge $l_{i,m}^i/2$ des Elements i in Bezug auf das Längsinterface i, m bzw. als die halbe apparente Breite $w_{i,j}^i/2$ des Elements i in Bezug auf das Querinterface i, j bezeichnet, wobei das Element m in Strömungsrichtung zum Element i benachbart ist und das Element j quer dazu (siehe Abb. 6.13).

Der Längsgradient $\nabla c_{i,m}$ zwischen den Zellen i und m kann nun wie folgt ermittelt werden:

$$\nabla c_{i,m} = \frac{2(c_m - c_i)}{l_{i,m}^i + l_{i,m}^m} \tag{6.4.47}$$

Für den Quergradienten $\nabla c_{i,j}$ zwischen den Zellen i und j ergibt sich entsprechend:

$$\nabla c_{i,j} = \frac{2(c_j - c_i)}{w_{i,j}^i + w_{i,j}^j} \tag{6.4.48}$$

Der Lage des Punktes S in lokalen Koordinaten (r_S, s_S) ergibt sich aus der Division der ersten Flächenmomente in r- und s-Richtung M_r^{A1} bzw. M_s^{A1} durch die Fläche A des Elements:

$$r_S = \frac{M_r^{A1}}{A} \qquad s_S = \frac{M_s^{A1}}{A} \tag{6.4.49}$$

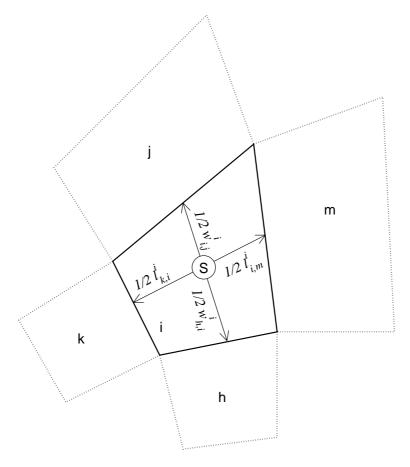


Abb. 6.13: Apparente Breiten und Längen des Elements i. Strömungsrichtung: Zellen $k \to i \to m$.

mit

$$A = \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \det(\underline{\underline{J}}) dr ds = \left| \frac{1}{2} ((x_{1} - x_{3})(y_{2} - y_{4}) - (y_{1} - y_{3})(x_{2} - x_{4})) \right|$$

$$M_{r}^{A1} = \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} r \det(\underline{\underline{J}}) dr ds = \left| \frac{1}{4} x_{1} y_{2} - \frac{1}{12} x_{1} y_{3} - \frac{1}{6} x_{1} y_{4} - \frac{1}{4} x_{2} y_{1} + \frac{1}{3} x_{2} y_{3} - \frac{1}{12} x_{2} y_{4} \right|$$

$$+ \frac{1}{12} x_{3} y_{1} - \frac{1}{3} x_{3} y_{2} + \frac{1}{4} x_{3} y_{4} + \frac{1}{6} x_{4} y_{1} + \frac{1}{12} x_{4} y_{2} - \frac{1}{4} x_{4} y_{3} \right|$$

$$M_{s}^{A1} = \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} s \det(\underline{\underline{J}}) dr ds = \left| + \frac{1}{6} x_{1} y_{2} + \frac{1}{12} x_{1} y_{3} - \frac{1}{4} x_{1} y_{4} - \frac{1}{6} x_{2} y_{1} + \frac{1}{4} x_{2} y_{3} - \frac{1}{12} x_{2} y_{4} - \frac{1}{12} x_{3} y_{1} - \frac{1}{4} x_{3} y_{2} + \frac{1}{3} x_{3} y_{4} + \frac{1}{4} x_{4} y_{1} + \frac{1}{12} x_{4} y_{2} - \frac{1}{3} x_{4} y_{3} \right|$$

$$- \frac{1}{12} x_{3} y_{1} - \frac{1}{4} x_{3} y_{2} + \frac{1}{3} x_{3} y_{4} + \frac{1}{4} x_{4} y_{1} + \frac{1}{12} x_{4} y_{2} - \frac{1}{3} x_{4} y_{3} \right|$$

Die Transformation in globale Koordinaten erfolgt nach dem isoparametrischen Konzept gemäß (Gl. 6.2.5).

Dispersiver Transport

Für die Ermittlung der dispersiven Flüsse werden keine gemischten Ableitungen gebildet, da das Netz bereits auf Längs- und Querinterfaces in Bezug auf die Strömung aufbaut. Durch Einsetzen von (Gl. 6.4.47) und (Gl. 6.4.48) in die Definition des dispersiven Flüsses können die über das Zeitinkrement Δt integrierten dispersiven Flüsse über Längs- und Querinterfaces wie folgt berechnet werden:

$$F_{i,m}^{dl} = \Delta t A_{i,m}^{l} (q_{i,m} \alpha_l + n_e D_m) \frac{2(c_i - c_m)}{l_{i,m}^{l} + l_{i,m}^{m}}$$
(6.4.51)

$$F_{i,j}^{dt} = \Delta t A_{i,j}^t (q_e \alpha_t + n_e D_m) \frac{2(c_i - c_j)}{w_{i,j}^i + w_{i,j}^j}$$
(6.4.52)

wobei $q_{i,m}$ die Filtergeschwindigkeit über das Längsinterface zwischen den Elementen i und m darstellt. (Gl. 6.4.52) beinhaltet eine effektive Filtergeschwindigkeit q_e für ein Querinterface. Da die Geschwindigkeiten nicht an den Quer- sondern den Längsinterfaces definiert sind, wird diese effektive Filtergeschwindigkeit q_e durch arithmetrische Mittelung der Filtergeschwindigkeiten an den jeweils zwei Längsinterfaces innerhalb der beiden Elemente und anschließender abstandsgewichteter harmonischer Mittelung zwischen den beiden Elementen ermittelt:

$$q_e = \frac{(w_{i,j}^i + w_{i,j}^j)q_iq_j}{q_iw_{i,j}^j + q_jw_{i,j}^i}$$
(6.4.53)

wobei q_i und q_j die arithmetrisch gemittelten Filtergeschwindigkeiten in den Elementen i bzw. j darstellen.

Die Gleichungen für die dispersiven Flüsse werden an allen Interfaces aufgestellt, die Speicherterme an allen Elementen. Es wird ein EULER-Rückwärts-Verfahren für die Zeitintegration verwendet. Für das sich daraus ergebende lineare Gleichungssystem wird ein CG-Löser mit unvollständiger CHOLESKY-Faktorisierung verwendet [170]. Die Matrix und die Vorkonditionierungsmatrix werden zu Beginn der Simulation einmalig ermittelt und in allen Zeitschritten verwendet.

Advektiver Transport

Für die Berechnung des advektiven Transports wird das *slope limiter* Verfahren, wie es in Abschnitt 5.2.1 erklärt wurde, verwendet. Da das verwendete Netz an den Stromlinien orientiert ist, kann der advektive Transport quasi-eindimensional betrachtet werden. Jedes Element ist mit genau zwei Nachbarelementen verbunden: einem oberstromigen und einem unterstromigen. Dies erlaubt die explizite Zeitintegration, wie sie in (Gl. 5.2.17) vorgenommen wurde.

Im Programm CONTRACT-4 wird ROE's *Superbee limiter* verwendet. Um das Verfahren auf nicht-rechteckige Elemente anwenden zu können, werden die Gradienten, wie sie in (Gl. 5.2.19)

angegeben sind, wie folgt umdefiniert:

$$s_{lin}^{dwn} = \frac{2(c_{j+1} - c_{j})}{l_{j,j+1}^{j+1} + l_{j,j+1}^{j}}$$

$$s_{max}^{dwn} = \frac{2(c_{j+1} - c_{j})}{max \left(l_{j,j+1}^{j+1}, l_{j,j+1}^{j}\right)}$$

$$s_{lin}^{up} = \frac{2(c_{j} - c_{j-1})}{l_{j-1,j}^{j} + l_{j-1,j}^{j-1}}$$

$$s_{max}^{up} = \frac{2(c_{j} - c_{j-1})}{max \left(l_{j-1,j}^{j}, l_{j-1,j}^{j-1}\right)}$$
(6.4.54)

6.5 Kopplung von Transport und reaktiven Prozessen

Für die Kopplung zwischen dem advektiv-dispersiven Transport und den reaktiven Prozessen stehen grundsätzlich zwei unterschiedliche Ansätze zu Verfügung: Bei einer *expliziten* Kopplung werden die Teilprozesse unabhängig voneinander gelöst, ein Austausch zwischen den Prozessen findet nur über die Ergebnisse statt. Bei den *impliziten* Kopplungsverfahren wird der jeweils andere Prozess bei der Lösung eines Teilprozesses mitberücksichtigt.

Im Folgenden werden das explizite Kopplungsschema (hier als *operator split* Verfahren bezeichnet) und zwei implizite Schemata vorgestellt und miteinander verglichen. Für die drei Verfahren werden die Vor- und Nachteile aufgeführt sowie die Bedingungen, die sich für die numerischen Verfahren zur Simulation der Teilprozesse aus den Kopplungsverfahren ergeben.

6.5.1 Operator Split Ansatz

Die grundlegende Idee des *operator split* Ansatzes [198] besteht darin, das gekoppelte Problem in ein Transportproblem und ein Reaktionsproblem aufzuteilen und beide Teilprobleme unabhängig voneinander in einer Sequenz zu lösen:

$$c(t_{n+1}) = c(t_n) + \Delta c_{trans} + \Delta c_{chem}$$

$$(6.5.55)$$

Dies führt zu folgendem Schema:

1. Nehme $c(t_n)$ als Anfangsbedingung und löse:

$$\tilde{c}_{n+1} = \int_{t_n}^{t_{n+1}} \text{Transport ohne Reaktionen } dt$$

2. Nehme \tilde{c}_{n+1} als Anfangsbedingung und löse:

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

3. Gehe zum nächsten Zeitschritt.

Im Transportschritt muss eine lineare PDG je mobiler Komponente gelöst werden, im Reaktionsschritt ein nichtlineares DAGLS je Knoten oder Zelle.

Es bestehen Varianten der Methode wie z.B. die 3-Schritt-Methode [181], in der zunächst der Transportschritt für das halbe Zeitinkrement gelöst wird, dann der Reaktionsschritt für das ganze Zeitinkrement und schließlich der Transportschritt für die zweite Hälfte des Zeitinkrements. Dieses Vorgehen wurde für den mikrobiell beeinflussten Stofftransport im Grundwasser z.B. von [205] eingesetzt.

Die Vorteile des *operator split* Ansatzes liegen auf der Hand. Das Verfahren ist einfach zu implementieren, der rechnerische Aufwand ist gering , und das Transportschema kann völlig unabhängig vom Schema für die reaktiven Prozesse optimiert werden.

Das Hauptproblem des Ansatzes liegt in der Erzeugung eines nicht bestimmbaren Kopplungsfehlers. Die simulierten Prozesse treten in der Natur gleichzeitig auf und beeinflussen sich gegenseitig, werden aber entkoppelt in einer Sequenz betrachtet. Unter ungünstigen Bedingungen kann die Entkopplung zu Instabilitäten führen, die lediglich durch die Wahl kleiner Zeitschrittweiten verhindert werden können. Ein Fehlerschätzer besteht nach Wissen des Verfassers nur für vereinfachte reaktive Problemstellungen wie dem Abbau erster Ordnung oder der einfachen MICHAELIS-MENTEN-Kinetik [107, 138].

Als Kopplungsbedingung tritt bei dem *operator split* Ansatz lediglich der Austausch von Konzentrationen zwischen den beiden Halbschritten auf. Die räumliche Diskretisierung der Transportberechnung darf sich von derjenigen der Reaktionsberechnung unterscheiden, sofern die Ergebnisse räumlich umverteilt werden.

6.5.2 Iterative Zwei-Schritt Methode

Die Einführung einer Iteration in den *operator split* Ansatz vermag den Kopplungsfehler des Verfahrens zu begrenzen. Das Verfahren in [111] enthält einen reaktiven Quellen-/Senkenterm im Transportschritt, der durch den Reaktionsschritt iterativ erneuert wird. Wie im *operator split* Ansatz wird die Zwischenkonzentration \tilde{c}_{n+1} als Anfangsbedingung für den Reaktionsschritt eingesetzt.

Diese Methode lässt sich dahingehend modifizieren, dass die Lösung des letzten Zeitschritts als Anfangsbedingung für beide Halbschritte eingesetzt werden kann [36]. Dies erfordert die Definition einer expliziten Transportrate für den Reaktionsschritt. Das Prinzip lässt sich wie folgt erklären:

$$c_i(t_{n+1}) = \int_{t_n}^{t_{n+1}} \tau_i + r_i dt$$
 (6.5.56)

95

wobei τ_i die Transportrate für die Komponente i am betrachteten Knoten und r_i den zugehörigen reaktiven Quellen-/Senkenterm darstellen. Im Transportschritt wird τ_i implizit berechnet und r_i explizit berücksichtigt, wohingegen im Reaktionsschritt τ_i einen explizit vorgegebenen Term nullter Ordnung darstellt und r_i implizit berechnet wird. Dies führt zu folgendem Schema:

1. Übernnehme die reaktive Rate vom letzten Zeitschritt als Anfangsschätzung zur Initialisierung eines neuen Zeitschrittes:

$$r_{i,n+1}^{(0)} = r_{i,n}$$

2. Nehme $c_i(t_n)$ als Anfangsbedingung für den Transportschritt und löse:

$$c_{i,n+1}^{trans,(v)} = \int_{t_n}^{t_{n+1}} trans - r_{i,n+1}^{(v-1)} dt$$

3. Berechne die explizite Transportrate für den Iterationsschritt v:

$$\tau_{i,n+1}^{(v)} = \frac{c_{i,n+1}^{trans,(v)} - c_i(t_n)}{t_{n+1} - t_n} + r_{i,n+1}^{(v-1)}$$

4. Nehme $c(t_n)$ als Anfangsbedingung für den Reaktionsschritt und löse:

5. Berechne die explizite Reaktionsrate für den Iterationsschritt v:

$$r_{i,n+1}^{(v)} = rac{c_{i,n+1}^{chem,(v)} - c_i(t_n)}{t_{n+1} - t_n} - au_{i,n+1}^{(v)}$$

6. Überprüfe die Konvergenz:

$$\|c_{i,n+1}^{\textit{chem},(v)} - c_{i,n+1}^{\textit{trans},(v)}\| < \epsilon_i ?$$

7. Gehe zurück zum Transportschritt mit v = v + 1 oder weiter zum nächsten Zeitschritt.

Wie beim *operator split* Ansatz muss für jeden Transportschritt eine lineare PDG je mobiler Komponente sowie im Reaktionsschritt ein nichtlineares DAGLS je Knoten oder Zelle gelöst werden.

Der Hauptvorteil gegenüber dem *operator split* Ansatz liegt in der Überprüfung und Begrenzung des Kopplungsfehlers. Allerdings müssen beide Halbschritte mehrmals berechnet werden, was zu einem höheren Rechenaufwand führt. Die eingesetzten Methoden für die beiden Halbschritte können fast unabhängig voneinander optimiert werden. Die Implementierung ist vergleichsweise

einfach, sodass grundsätzlich alle EULER'schen Transportmodelle zu Modellen für den reaktiven Mehrkomponententransport erweitert werden können.

Ein Hauptproblem des Verfahrens besteht darin, dass die Konvergenz, die im sechsten Schritt des Schemas überprüft wird, für eine beliebige Wahl der Zeitschrittweite nicht *a priori* garantiert werden kann. Die Wahl der Zeitschrittweite ist vom Konvergenzverhalten des Kopplungsschemas abhängig. Die höchste Effizienz kann erreicht werden, wenn die Zeitschrittweite an das Konvergenzverhalten angepasst wird. Mögliche Kriterien hierzu wären die Anzahl der benötigten Iterationsschritte oder die Konvergenzrate.

Es ist darauf hinzuweisen, dass die iterative Zwei-Schritt-Methode zwei Linearisierungen enthält: eine im Kopplungsschema und eine zweite im Reaktionsschritt. Falls für den Transportschritt ein nichtlineares Verfahren eingesetzt wird, ergeben sich sogar drei Linearisierungen. Dies kann unter bestimmten Umständen weniger effizient sein als ein direktes Kopplungsverfahren, bei dem das Gesamtsystem der Gleichungen konsistent linearisiert wird (siehe Abschnitt 6.5.3).

Im Vergleich zum *operator split* Ansatz bestehen erweiterte Kopplungsbedingungen. Das Verfahren für den Transportschritt muss räumlich verteilte, von der Strömung unabhängige Quellen- und Senkenterme berücksichtigen können, und im Reaktionsschritt ist die Transportrate als zusätzlicher Term nullter Ordnung miteinzubeziehen. Die räumliche Diskretisierung muss für den gesamten Zeitschritt übereinstimmen und nicht nur für den Austausch der Ergebnisse.

6.5.3 Direkte Kopplung

Im direkten Kopplungschema werden die PDG für den Transport und das DAGLS für die reaktiven Prozesse gleichzeitig gelöst. In [128] wurde hierzu ein von den reaktiven Prozessen bestimmter nichtlinearer Term erster Ordnung in die Transportgleichung eingeführt, die mit der FEM gelöst wurde. Zur Linearisierung wurde eine PICARD-Iteration verwendet. In einer dreidimensionalen Anwendung haben dieselben Verfasser den Ansatz vereinfacht, indem sie die reaktiven Terme explizit berücksichtigt haben [71]. In [21] wurde sowohl ein reaktiver Term erster als auch ein reaktiver Term nullter Ordnung in die Transportgleichung eingeführt, welche mit der FEM unter Verwendung lokal adjungierter Testfunktionen gelöst wurde. Hierbei wurden die Reaktionsraten auf der Grundlage von Konzentrationen, die durch eine Projektion der Knotenkonzentrationen der letzten beiden Zeitschritte abgeschätzt wurden, berechnet.

Im Gegensatz zu den genannten Verfahren, bei denen die reaktiven Terme in ein Verfahren zur Lösung des Transportproblems integriert wurden, soll an dieser Stelle ein klassisches Linienverfahren vorgestellt werden. Diese Methode wurde z.B. in einem Programm zur Lösung reaktiver Transportprobleme in unterschiedlichen aquatischen Systemen verwendet [157].

Hierzu wird die Transportgleichung räumlich mittels eines EULER'schen Verfahrens diskretisiert, sodass die n_{Komp} PDG's für den Transport in ein System von $n_{Komp} \cdot n_{Kn}$ gewöhnlichen DGL's überführt werden. Letztere werden nun mit den n_{Kn} DAGLS's, die die reaktiven Prozesse an den Knoten beschreiben, kombiniert, sodass eine großes DAGLS der Ordnung $n_{Komp} \cdot n_{Kn}$ entsteht. Dieses DAGLS wird mittels des Lösers DASPK integriert [17].

Damit kann eine konsistente Linearisierung des Gesamtproblems erreicht werden. Die Eigenschaften des DAGLS-Lösers wie die Adaptivität in der Wahl der Zeitschrittweite und der Approximationsordnung können für die Lösung des gekoppelten Systems genutzt werden. Eine konsi-

stente Initialisierung muss nur einmal für die gesamte Berechnung durchgeführt werden.

Der rechnerische Aufwand des Verfahrens ist allerdings vergleichsweise hoch, da das gekoppelte System groß, nichtlinear und steif ist. Bei Verfahren, die auf der Entkopplung von Transport und reaktiven Prozessen beruhen, können die Einzelverfahren unabhängig voneinander optimiert werden. Da die großen Gleichungssysteme, die sich aus der Transportdiskretisierung ergeben, linear sind, müssen bei den entkoppelten Verfahren zwar viele, aber nur kleine Systeme, nämlich diejenigen für die reaktiven Prozesse an allen Knoten, linearisiert werden. Im Gegensatz hierzu wird bei der direkten Kopplung ein sehr großes System linearisiert. Dies erfordert lange Rechenzeiten. Andererseits sind weniger Iterationen erforderlich, was zu verringerten Rechenzeiten führt. Die durch die Linearisierung entstandenen linearen Gleichungssysteme können stark nichtsymmetrisch und schlecht konditioniert sein und erfordern somit rechnerisch aufwendige Gleichungslöser.

Die Kopplungsbedingungen sind im Vergleich zu den beiden anderen Kopplungsverfahren am weitreichendsten. Die räumliche Diskretisierung muss für den Transport und die reaktiven Prozesse identisch sein. Außerdem muss die Diskretisierung für den Transport in das Linienverfahren integrierbar sein, sodass ausschließlich semidiskrete Verfahren angewendet werden können.

6.5.4 Vergleich der Kopplungsansätze

Als Testfall für den Vergleich der Kopplungsansätze wird die reduktive Dechlorierung von Tetrachlorethen (PCE) in einer 100 m langen Stromröhre betrachtet. Der Testfall wird in Abschnitt 8.3 detailierter beschrieben. Es werden sechs mobile Komponenten berücksichtigt: die vier chlorierten Ethene, das unchlorierte Ethen und ein nicht spezifizierter Elektronendonator. Die Konzentrationen dieser Stoffe in einer sorbierten Phase sowie vier unterschiedliche Biomassen, die jeweils einen Reduktionsschritt katalysieren, werden als immobile Komponenten in die reaktiven Berechnungen miteinbezogen. Die Modelannahmen inklusive der Gleichungen und Parameter werden in Abschnitt 8.3 beschrieben.

Als Anfangszustand wird eine über das Gesamtgebiet homogene PCE-Kontamination angenommen. Die sorbierte und die gelöste Phase befinden sich im Gleichgewicht. Weder die Metaboliten, noch der Elektronendonator sind vorhanden. Es werden homogen verteilte, betragsmäßig sehr kleine Anfangsbiomassen angenommen.

Vom Beginn der Simulation an wird Wasser, das mit dem Elektronendonator beladen ist, in das Gebiet über den Zuflussrand eingebracht. Dies führt zur Stimulierung der mikrobiellen Aktivität und damit zum Substratverbrauch sowie zum Enstehen der niedriger chlorierten Metabolite.

In den Modellläufen werden 50 Tage Elektronendonator-Zugabe simuliert. Abb. 6.14 zeigt die Konzentrationsverteilung der gelösten Stoffe nach 30 Tagen.

Folgende numerische Verfahren werden eingesetzt:

- Die direkte Kopplung, wie in Abschnitt 6.5.3 dargestellt. Hierbei basiert die Transportdiskretisierung auf der FVM unter Verwendung von ROE's *Superbee limiter*. Die Zeitschrittweite wird durch den DASPK-Löser adaptiv angepasst.
- Die iterative Zwei-Schritt-Kopplung, wie in Abschnitt 6.5.2 dargestellt. Für die Modellierung des Transports wird die FEM verwendet, wobei der advektive Anteil durch das

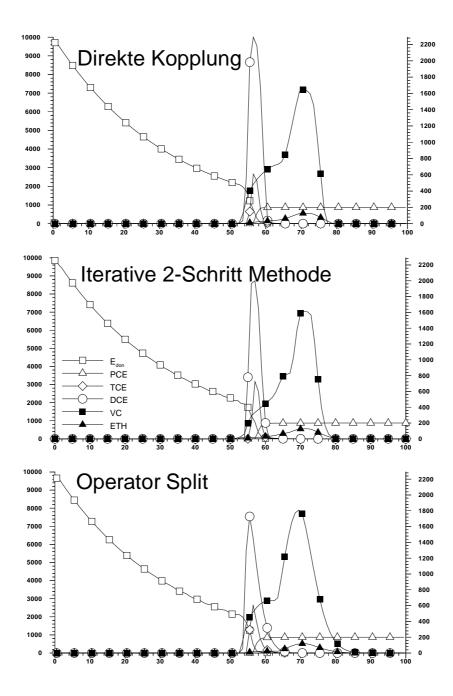


Abb. 6.14: Reduktive Dechlorierung von PCE in einem eindimensionalen System. Längsprofile der gelösten Konzentrationen 30 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe. Vergleich der drei Kopplungsansätze für die reaktiven Prozesse und den Transport.

FCT-Verfahren stabilisiert wird. Für die Zeitdiskretisierung des Transportschritts wird die CRANK-NICOLSON Integration verwendet. Die Zeitschrittweite ist aus Konvergenzgründen auf 225 s begrenzt. Eine adaptive Zeitschrittwahl kommt nicht zur Anwendung. Für die reaktiven Prozesse wird DASSL verwendet [150]. Das Verfahren ist ausführlich in [31] dargestellt.

• Die *operator split* Kopplung, wie in Abschnitt 6.5.1 dargestellt. Für die Modellierung des reaktiven Transports wird das Programm CONMIX verwendet. Um das COURANT-Kriterium einzuhalten, wird die Zeitschrittweite auf 30000 s festgesetzt.

Alle Programme sind in FORTRAN 77 abgefasst. In Tabelle 6.1 wird die Effizienz der gewählten numerischen Verfahren für eine Hewlett-Packard 735-125 Workstation unter dem Betriebssystem HP-UNIX verglichen. Physikalische Erläuterungen zu den Berechnungen sind Abschnitt 8.3 zu entnehmen. An dieser Stelle sollen lediglich die drei Kopplungsmethoden verglichen werden.

Zunächst kann eine gute qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse festgestellt werden. Das Gesamtverhalten wird in allen Simulation gleich wiedergegeben. Der *operator split* Ansatz zeigt ein signifikantes Vorlaufen der Front. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die reaktiven Prozesse zu einer Retardation der Frontgeschwindigkeiten führen. Die Retardation wird im Transportschritt nicht direkt berücksichtigt. Entsprechend werden die Fronten im Transportschritt zu schnell weiterbewegt. Im folgenden Reaktionsschritt werden zwar die Konzentrationsveränderungen abgebaut, aber offensichtlich nicht in einem ausreichenden Maß. Durch Wahl eines kleineren Zeitschrittes könnte die Approximation der reaktiven Front durch den *operator split* Ansatz verbessert werden.

	Anzahl der	CPU-Zeit	CPU-Zeit	
	Zeitschritte		je Zeitschritt	
Direkte Kopplung	10 532	2 h 43 min 31 s	0.93 s	
Iterative 2-Schritt-Methode	19 200	33 h 22 min 52 s	6.26 s	
Operator split Ansatz	144	27 min 26 s	11.43 s	

Tabelle 6.1: Effizienz der Kopplungsansätze für den Testfall.

Entsprechend den Erwartungen ist der rechnerische Aufwand für den *operator split* Ansatz am geringsten. Allerdings ist dies auch auf die geringe Anzahl an Zeitschritten zurückzuführen. Die relativ hohe CPU-Zeit je Zeitschritt ist ein Effekt der großen Zeitschrittweite und der starken Abweichung vom Fließgleichgewichtszustand zu Beginn des Reaktionsschritt durch den entkoppelten transportbedingten Stoffeintrag. Dadurch beginnt der DASSL mit sehr kleinen internen Zeitschritten für die Reaktionsberechnungen.

Die Effizienz des iterativen Zwei-Schritt-Verfahrens ist schlechter als diejenige der direkten Kopplung. Dies könnte sich durch die Anwendung einer adaptiven Zeitschrittwahl im iterativen Zwei-Schritt-Verfahren verändern. Allerdings trägt die konsistente Linearisierung der direkten Kopplung ihren Anteil bei. Die durchschnittliche Zeitschrittweite entspricht bei der direkten Kopplung etwa der halben Zeitschrittweite für das iterative Zwei-Schritt-Verfahren, die CPU-Zeit je Zeitschritt ist jedoch sechsfach geringer. Die häufige Neuberechnung kleiner DAGLS-Probleme erweist sich zumindest bei dem gewählten Testfall als weniger effizient als die Integration eines großen DAGLS.

Es ist zu beachten, dass der Vergleich bei mehrdimensionalen Problemen anders ausfallen kann. Bei derartigen Fragestellungen werden zumeist mehr Unbekannte betrachtet und die Matrizen der resultierenden linearen Probleme sind schlechter konditioniert als bei eindimensionalen Problemen.

6.5.5 Zusammenfassung

Die Berücksichtigung reaktiver Prozesse in einem Transportmodell führt zu zusätzlichen Anforderungen an die Numerik des Transportverfahrens (siehe hierzu Abschnitt 4.2.2). Die Wahl eines Transportverfahrens hängt von der Wahl der Kopplungsmethode ab.

Die dargestellten Kopplungsmethoden lassen sich wie folgt charakterisieren:

- Die *operator split* Methode stellt den Kopplungsansatz mit der geringsten Anzahl an zusätzlichen Bedingungen dar und ermöglicht die Anwendung aller Transportschemata für den reaktiven Mehrkomponententransport. Der Kopplungsfehler ist unbekannt, entsprechend sollten keine zu großen Zeitinkremente gewählt werden.
- Die direkte Kopplung stellt die konsistenteste Kopplungsmethode dar und weist sich durch hohe Genauigkeit und Stabilität aus. Der Ansatz ist begrenzt auf EULER'sche Transportschemata, die sich in die Linienmethode einfügen lassen. Bei mehrdimensionalen Anwendungen müssen sehr große DAGLS gelöst werden. Das Verfahren erfordert sehr stabile lineare Gleichungslöser.
- Die iterative Zwei-Schritt-Methode stellt eine Art Kompromiss dar. Sie ermöglicht einerseits die Begrenzung des Kopplungsfehlers und andererseits die weitgehend unabhängige Behandlung der reaktiven Terme und des Stofftransports. Allerdings kann die Konvergenz des Verfahrens sehr kleine Zeitschritte erfordern.

Im Testfall ist die direkte Kopplung effizienter als die iterative Zwei-Schritt-Methode. Zum Teil kann dies als Ergebnis der konsistenten Linearisierung gewertet werden. Die Anpassung der Zeitschrittweite an das Lösungsverhalten trägt mit Sicherheit zur vergleichsweise hohen Effizienz der direkten Kopplung bei.

Zumindest für eindimensionale Fragestellungen erschient der rechnerische Aufwand für die direkte Kopplung akzeptabel. Aufgrund der Genauigkeit und Stabilität kann deshalb der Einsatz dieses Verfahrens für eindimensionale Fragestellungen empfohlen werden.

Der *operator split* Ansatz erscheint aus der Sicht der numerischen Analyse steifer Systeme zunächst als schlechte Wahl. Er konnte jedoch in vielen Anwendungen erfolgreich eingesetzt werden [43, 42, 97, 69, 71, 197, 55, 125, 130]. Für große Modellgebiete, die mit mehreren Zehntausend Knoten diskretisiert werden, mag der *operator split* Ansatz sogar das einzig praktisch einsetzbare Verfahren für den reaktiven Mehrkomponententransport darstellen. Die Einschränkungen des Verfahrens sollten jedoch bei seinem Einsatz berücksichtigt werden. Es empfiehlt sich für jede spezielle Anwendung, die Genauigkeit des *operator split* Verfahrens durch den Vergleich mit implizit gekoppelten Verfahren anhand eindimensionaler Modellrechnungen zu überprüfen und dem anschließend mehrdimensionale Berechnungen mit dem Verfahren durchzuführen.

Kapitel 7

Anwendungen auf den aeroben Schadstoffabbau

Um die Abhängigkeit der mikrobiellen Aktivität von der räumlichen Verteilung hydraulischer Eigenschaften exemplarisch zu demonstrieren, wird im Folgenden auf das in der Literatur häufig verwendete System des Sauerstoff-limitierten aeroben Schadstoffabbaus zurückgegriffen [55, 128, 125, 71]. Dieses stark vereinfachte mikrobielle System berücksichtigt einen Schadstoff, für den Sorption im Gleichgewicht angenommen wird, Sauerstoff, sowie eine immobile Biomasse. Für diesen Fall nimmt (Gl. 3.4.23) folgende Form an (vergleiche auch (Gl. 3.4.17)):

$$k_{gr} = \mu_{max} \frac{c_O}{(K_O + c_O)} \frac{c_S}{(K_S + c_S)}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = (k_{gr} - k_{dec})X$$

$$r_O = -\frac{k_{gr}X}{Y_O}$$

$$r_S = -\frac{k_{gr}X}{Y_S}$$
(7.0.1)

wobei c_O die Sauerstoff- und c_S die Schadstoffkonzentration darstellen. Die Retardationskoeffizienten werden in dem Modell mit der $f_{OC}K_{OC}$ Beziehung (Gl. 3.3.13) ermittelt. Für die folgenden Anwendungen sind die reaktiven Parameter in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Reaktive Parameter für die Testfälle zum aeroben Abbau.

Mikrobiolog	gische Parameter				
$Y_O = 0.032$	$Y_S = 0.09$	$K_O = 0.2 \text{ mg/l}$	$K_S = 2.0 \text{ mg/l}$		
$\mu_{max} = 5/d$	$k_{dec} = 0.05/d$				
Sorptionseigenschaften					
$f_{OC} = 0.002$	$\rho = 2600 \text{ kg/m}^3$	$K_{OC}^{S} = 330 \text{ l/kg}$	$K_{OC}^{O} = 0 \text{ l/kg}$		

In Abschnitt 7.1 wird ein quasi-eindimensionales System betrachtet, in dem durch die Randbedingungen eine nahezu parellele Strömung vorgegeben ist. Dieses Beispiel dient dazu, die Anwendbarkeit von Makrodispersionsansätzen für den Transport wechselwirkender Stoffe zu überprüfen. In Abschnitt 7.2 wird dagegen eine punktförmige Einleitung simuliert, bei der die mikrobiellen Umsätze durch die Querdurchmischung limitiert werden. Dieses Beispiel dient dazu, den Einfluss der Netzorientierung auf die Qualität der numerischen Simulation darzustellen.

7.1 Reaktiver Transport in einem heterogenen quasi-eindimensionalen Grundwasserleiter

7.1.1 Problemstellung

Anhand eines quasi-eindimensionalen Modellproblems sollen die Effekte der räumlichen Variabilität der hydraulischen Leitfähigkeit auf die mikrobielle Aktivität im Untergrund demonstriert werden. Diese Effekte werden mit jenen des konservativen Stofftransports verglichen. Insbesondere wird untersucht, inwieweit die in Abschnitt 2.2.2 aufgeführten Homogenisierungsansätze für den konservativen Stofftransport auf den Transport wechselwirkender Substanzen übertragen werden kann.

In praktischen Anwendungen ist die wahre Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit im Allgemeinen nicht bekannt. Häufig stehen ausschließlich integrale Informationen, wie sie aus Pumpversuchen und Tracertests zwischen zwei Brunnen gewonnen werden können, für die hydraulische Charakterisierung eines Standortes zur Verfügung.

Beim sogenannten *inter-well* Tracertest wird ein Markierungsstoff in einen Zugabebrunnen gegeben und sein Durchbruch in einem Entnahmebrunnen erfasst. Die hiermit ermittelte Durchbruchskurve stellt eine über alle Stromröhren integrierte Information dar.

Im dargestellten Modellproblem wird dieser Tracertest vereinfacht, indem anstelle der Simulation einer divergent-konvergenten Strömung zwischen zwei Brunnen ein quasi-eindimensionales Strömungsfeld in einem rechteckigen Gebiet betrachtet wird. Über zwei Ränder des Gebietes findet kein Fluidaustausch statt. An den beiden anderen Rändern wird eine feste Piezometerhöhe als Randbedingung festgelegt. Der Tracer wird homogen über den Zuflussrand zugegeben. Die Durchbruchskruve ergibt sich aus der abflussgewichteten Konzentration im Wasser, das über den gesamten Abflussrand das Gebiet verlässt.

Für das reaktive Transportproblem wird eine homogene Verteilung eines sorbierenden Schadstoffs als Anfangsbedingung angenommen. Das System enthält zunächst keinen Sauerstoff. Letzterer wird mit dem zufließenden Wasser bei konstanter Zuflusskonzentration in das Gebiet eingebracht. Sowohl für den Sauerstoff als auch für den Schadstoff werden Durchbruchskurven in derselben Weise ermittelt wie für den konservativen Tracer. Die Modellkonfiguration ist in Abb. 7.1 dargestellt.

Für ein rechteckiges Gebiet wird eine geostatistische Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit definiert. Dieses rechtwinklige Netz wird zur Strömungsberechnung mittels der gemischthybriden FEM, wie sie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben ist, verwendet. Für die Simulation des zweidimensionalen Transports werden zwei Netze verwendet: einerseits das rechteckige Netz, auf dem die hydraulische Leitfähigkeit definiert ist, und andererseits ein stromlinienorientiertes Netz, dessen mittlere Auflösung dem rechteckigen Netz entspricht. Die Durchbruckskurven, die mit Hilfe der beiden Verfahren für die Transportberechnung ermittelt werden, werden miteinander verglichen. Die eingesetzten Methoden zur Strömungsberechnung sind in Abschnitt 6.2 beschrieben, die stromlinienorientierte Netzgenerierung in Abschnitt 6.3 und die beiden Transportprogramme CONMIX bzw. CONTRACT-4 in Abschnitt 6.4.1 bzw. Abschnitt 6.4.2

Zusätzlich werden die reaktiven Durchbruchskurven, die unter Verwendung des stromlinienorientierten Netzes ermittelt werden, mit den Durchbruchskurven aus eindimensionalen Berechnun-

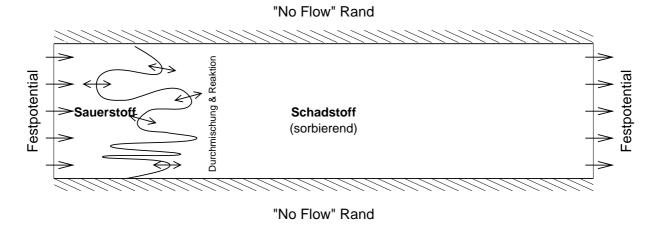


Abb. 7.1: Problemstellung für die homogene Sauerstoffzugabe in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter.

gen verglichen. Die eindimensionalen Berechnungen beruhen auf der Interpretation der berechneten Tracerdurchbruchskurven mit Hilfe unterschiedlicher Makrodispersionsansätze. Insbesondere werden das FICK'sche Makrodispersionsmodell, das Zwei-Bereiche-Modell [41, 190, 19] und das stochastische Stromröhren-Modell [189, 176, 177] auf ihre Verwendbarkeit für reaktive Fragestellungen überprüft.

Hydraulische Parameter für das Modellproblem

In dem Modell wird ein heterogener sandiger Grundwasserleiter nachgebildet. Es wird ein Ausschnitt von 80 m Länge und 20.5 m Breite betrachtet. Zur Erzeugung einer stochastischen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit sowie zur Strömungsberechnung wird das Modellgebiet in 160 auf 41 Zellen in die Längs- bzw. Querrichtung unterteilt. Als Mächtigkeit des Grundwasserleiters werden 10 m angenommen.

Zur Erzeugung einer GAUSS'schen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit dient das Programmpaket GSLIB [54]. Die Standardabweichung der logarithmierten hydraulischen Leitfähigkeit σ_{lnK} beträgt 1.0. Dies stellt einen typischer Wert für Sandgrundwasserleiter dar [74]. Die Korrelationslänge beträgt 4 m. Für die Zellenwerte der hydraulischen Leitfähigkeit wird Isotropie angenommen. Tabelle 7.2 fasst die hydraulischen Eigenschaften zusammen. In Abb. 7.2 ist die erzeugte Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit dargestellt.

Bei der Transportberechnung mit CONMIX wird dasselbe Netz verwendet wie für die Strömungsberechnung, bei der Transportberechnung mit CONTRACT-4 wird ein stromlinienorientiertes Netz verwendet, das aus 6560 Elementen in 41 Stromröhren besteht (siehe Abb. 7.3).

7.1.2 Ergebnisse für einen konservativen Tracer

Wegen der höheren numerischen Genauigkeit wird als Tracertest eine stufenförmige gegenüber einer pulsartigen Zugabe bevorzugt. Vom Beginn der Simulation an wird der Markierungsstoff über den Zuflussrand mit einer über den Rand konstant zu eins gesetzten Konzentration zugegeben.

Tabelle 7.2: Hydraulische Eigenschaften des zweidimensionalen Modells	lgrundwasserleiters.
--	----------------------

Geometrische Parameter des Gebiets						
$L\ddot{a}nge = 80 m$	Breite = $20.5 m$	Mächtigkeit = $10 m$				
Geostatistische Parameter des Feldes der hydraulischen Leitfähigkeit						
$\overline{K} = 10^{-3} m/s$	$\sigma_{lnK} = 1.0$	$\lambda_l = 4 m$	$\lambda_t = 4 m$			
Hydraulische Randbedingungen						
$h_{\text{Zufluss}} - h_{\text{Abfluss}} = 0.8 \ m$						
Homogene Transporteigenschaften						
$n_e = 0.3$	$\alpha_l = 0.01m$	$\alpha_t = 0.002m$	$D_m = 10^{-9} \ m^2/s$			

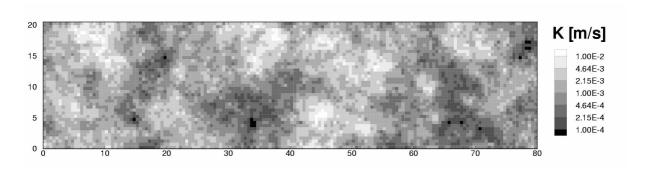


Abb. 7.2: Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit für die Modellberechnungen zum aeroben Schadstoffabbau.

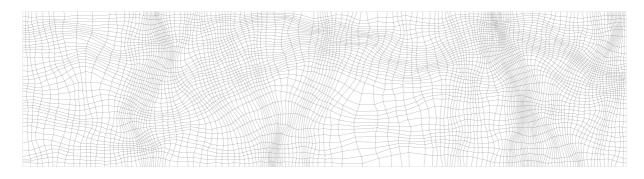


Abb. 7.3: Homogene Zugabe von Sauerstoff in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Verwendetes stromlinienorientiertes Netz.

In einem Feldexperiment wäre die Verteilung des Markierungsstoffes im Untergrund weitgehend unbekannt, sofern nicht zahlreiche Beprobungspunkte untersucht würden. In den meisten praktischen Anwendungen beschränkt sich Messung auf die Erfassung der Abflusskonzentration im Entnahmebrunnen. Deshalb soll auch in der numerischen Simulation die integrierte Abflusskonzentration für die weitere Interpretation herangezogen werden.

Ergebnisse der Berechnungen auf den zweidimensionalen Netzen

Abb. 7.4 zeigt die integrierte Durchbruchskurven des Markierungsstoffes aufgrund der zweidimensionalen Berechnungen auf beiden eingesetzten Netzen. Die Kurven zeigen eine zeitliche Verschmierung des Durchbruchs, die im Wesentlichen die Verteilung schneller und langsamer Stromröhren wiedergibt.

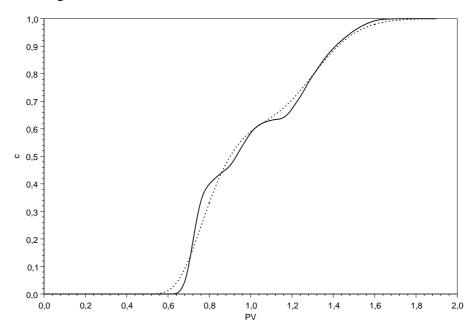


Abb. 7.4: Homogene Zugabe eines Tracers in einen heterogenenen Grundwasserleiter. Durchbruchskurven für die zweidimensionalen Berechnung. Durchgezogene Linie: stromlinienorientiertes Netz; punktierte Linie: rechteckiges Netz.

Die nicht dargestellte räumliche Verteilung des Tracers weist einen scharfen, jedoch unregelmäßig geformten Frontverlauf auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die lokalen Dispersivitäten ziemlich klein sind und der Tracer in den besser durchlässigen Bereichen schneller transportiert wird als in den schlechter durchlässigen.

Die Durchbruchskurve für das stromlinienorientierte Netz zeigt drei Stufen an, die in der Durchbruchskurve für das rechteckige Netz verschmiert sind. Dies deutet darauf hin, dass die Berechnung auf dem rechteckigen Netz zu künstlicher Querdiffusion führt. Dennoch kann eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Als Fehlermaß ε dient die Wurzel der gemittelten Abweichungsquadrate (Gl. 7.1.2). Es beträgt für den Vergleich der beiden Kurven 0.0226.

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{n_{rec}} \sum_{i=1}^{n_{rec}} \left(c_{rec}^{i} - c_{str}^{i} \right)^{2}}$$
 (7.1.2)

 n_{rec} stellt die Zahl der Ausgabepunkte der Durchbruchskurve für das rechteckige Netz, c_{rec}^i den i-ten Wert für das rechteckige Netz und c_{str}^i den zeitgleichen Wert für das stromlinienorientierte Netz dar. Da sich die zeitliche Diskretisierung zwischen den beiden Berechnungen unterscheiden kann, muss c_{str}^i durch lineare Interpolation zwischen den berechneten Ausgabepunkten für das stromlinienorientierte Netz ermittelt werden.

Quasi-eindimensionale Analyse

Die integrierte Abflusskonzentration der zweidimensionalen Berechnung auf dem stromlinienorientierten Netz wird für die Interpretation unter Anwendung der in Abschnitt 2.2.2 aufgeführten konzeptionellen Modelle für die Makrodispersion verwendet. Hierbei kommt der FICK'sche Makrodispersionsansatz, der Zwei-Bereiche-Ansatz [41, 190, 19] und das stochastische Stromröhren-Modell [189, 176, 177] zur Anwendung. Die Parameter für diese Modellansätze werden durch Anpassung analytischer oder numerischer Lösungen an die Durchbruchskurve ermittelt. In einem zweiten Schritt werden mit denselben Parametern Berechnungen zum reaktiven Transport durchgeführt, wobei die reaktiven Parameter in allen Modellen einschließlich der zweidimensionalen Berechnungen auf den beiden Netzen identisch sind.

Für das FICK'sche Makrodispersionsmodell wird eine effektive homogene Durchlässigkeit K_e von $1.054 \cdot 10^{-3}$ m/s verwendet, die sich aus der Inversion des DARCY'schen Filtergesetzes (Gl. 3.1.2) unter Verwendung des Gesamtdurchflusses, der Piezometerhöhendifferenz und der Länge des Modellgebietes ergibt. Wie für die zweidimensionalen Berechnungen wird eine homogene Porosität von 0.3 angenommen. Die Makrodispersivität α kann durch Anpassung an folgende analytische Lösung ermittelt werden [147]:

$$c(x,t) = \frac{c_{in}}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x - v_e t}{2\sqrt{(\alpha v_e + D_m)t}}\right)$$
(7.1.3)

Mit Hilfe eines nichtlinearen Optimierungsalgorithmusses im Datenanalysepaket SigmaPlot [105] kann die Makrodispersivität α auf einen Wert von 4.008 m festgestzt werden. Das Fehlermaß ϵ beträgt 0.0481.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 ausgeführt wurde, beruht der Zwei-Bereiche-Ansatz darauf, den Porenraum in einen mobilen und einen immobilen Anteil zu unterteilen. Der Transport ist auf den mobilen Anteil beschränkt. Der Stoffaustausch zwischen den beiden Porositäten wird mit einem Term erster Ordnung beschrieben [41]. Dieses Konzept wurde ursprünglich entwickelt, um Effekte auf der Porenskala wie sogenannte *dead-end* Poren oder den Austausch zwischen immobilen Bodenaggregaten und mobilen Makroporen zu beschreiben. Es kann aber auch dazu benutzt werden, Heterogenitäten in einem größeren Maßstab zu homogenisieren [18, 19].

Eine semianalytische Lösung zum Zwei-Bereiche-Modell ist in [190] angegeben. Allerdings erfordert diese Lösung eine numerische Integration, sodass anstatt dessen auch das System einer partiellen und einer gewöhnlichen DGL direkt numerisch gelöst und die numerischen Lösungen durch Parametervariation an die Durchbruchskurve angepasst werden können:

$$n_{mo}R_{i}\frac{\partial c_{i}^{mo}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\vec{q}c_{i}^{mo} - n_{mo}D\vec{\nabla}c_{i}^{mo}\right) - n_{mo}r_{i}^{mo} + k_{mo\leftrightarrow im}(c_{i}^{im} - c_{i}^{mo}) = 0$$

$$(7.1.4)$$

$$n_{im}R_i \frac{\partial c_i^{im}}{\partial t} - n_{im}r_i^{im} - k_{mo\leftrightarrow im}(c_i^{im} - c_i^{mo}) = 0$$

$$(7.1.5)$$

Die Indizes mo und im beziehen sich auf die mobile bzw. immobile Porosität, $k_{mo \leftrightarrow im}$ stellt den Stoffübergangskoeffizienten erster Ordnung zwischen den beiden Porositäten dar. Es ist zu beachten, dass die Abstandsgeschwindigkeit \vec{v}_e für die Ermittlung von D in (Gl. 7.1.4) auf die mobile und nicht auf die gesamte Porosität zu beziehen ist. Dies ist für die konkrete Anwendung insofern nicht relevant, weil die Dispersivität bei der Parameteranpassung vernachlässigt wird.

Die anzupassenden Größen sind $k_{mo\leftrightarrow im}$ und n_{im}/n_e . Für den Parametersatz $k_{mo\leftrightarrow im} = 1.275 \cdot 10^{-6}/s$ und $n_{im}/n_e = 0.32$ kann das Fehlermaß ε zu 0.0419 minimiert werden. Die effektive hydraulische Leitfähigkeit K_e beträgt wie im FICK'schen Makrodispersionsmodell $1.054 \cdot 10^{-3} m/s$ und die Gesamtporosität n_e 0.3.

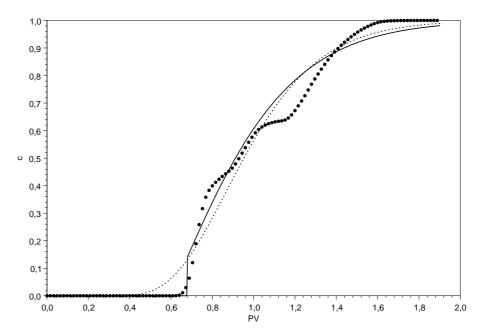


Abb. 7.5: Homogene Zugabe eines Tracers in einen heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich der Durchbruchskurven für das eindimensionalen FICK'sche Makrodispersionsmodell (punktierte Linie), das eindimensionale Zwei-Bereiche-Modell (durchgezogene Linie) und die zweidimensionale Berechnung auf einem stromlinienorientierten Netz (Punkte).

Abb. 7.5 zeigt die angepassten Durchbruchskurven für das FICK'sche Makrodispersionsmodell und das Zwei-Bereiche-Modell im Vergleich zur Durchbruchskurve der zweidimensionalen Berechnungen. Offensichtlich kann keines der genannten eindimensionalen Modelle die Stufen der zweidimensionalen Berechnung nachbilden. Die Durchbruchskurve des Zwei-Bereiche-Ansatzes ist stärker asymmetrisch und kann dafür etwas besser angepasst werden als jene des FICK'schen Makrodispersionsmodells.

Die wesentliche Annahme des stochastischen Stromröhren-Modells beruht auf der Vernachlässigung der transversalen Dispersivität. Hieraus folgt der Ansatz, dass die gelösten Stoffe in nicht miteinander wechselwirkenden Stromröhren transportiert werden [189]. Für eine homogene effektive hydraulische Leitfähigkeit je Stromröhre kann die Durchbruchskurve im Abfluss des Ge-

bietes auf die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der effektiven hydraulischen Leitfähigkeit $p(K_e)$ wie folgt zurückgeführt werden:

$$c(x,t) = \int_{0}^{\infty} c(x,t,K_e) p(K_e) dK_e$$
 (7.1.6)

 $c(x,t,K_e)$ stellt hierbei die analytische Lösung für die Durchbruchskurve einer einzelnen Stromröhre mit einer homogenen effektiven hydraulischen Leitfähigkeit K_e dar. Durch Einsetzen von (Gl. 7.1.3) in (Gl. 7.1.6) ergibt sich:

$$c(x,t) = \frac{c_{in}}{2} \int_{0}^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{x - \frac{K_e t \Delta h}{\phi x}}{2\sqrt{\left(\frac{\alpha_l K_e \Delta h}{\phi x} + D_m\right)t}}\right) p(K_e) dK_e$$
(7.1.7)

Um die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der effektiven hydraulischen Leitfähigkeit $p(K_e)$ aus der Durchbruchskurve abzuleiten, muss (Gl. 7.1.7) invertiert werden. Dies ist grundsätzlich nicht möglich, da Verschmierungseffekte aufgrund der porenraumbedingten Dispersion und aufgrund der räumlichen Variabilität nicht unterschieden werden können. Wenn jedoch neben der transversalen auch die longitudinale Dispersion vernachlässigt wird, ergibt sich eine umkehrbare Beziehung zur Durchsbruchskurve. Für die hier dargestellte Untersuchung ist diese Vereinfachung zulässig, weil die porenraumbedingte Dispersivität von 0.01 m sehr viel kleiner ist als die Makrodispersivität von ≈ 4 m, die im Wesentlichen die Verschmierung durch die räumliche Varaibilität beschreibt. Es sollte darauf verwiesen werden, dass die Annahme eines rein advektiven Transports im Rahmen der stochastischen Beschreibung des Stofftransports in heterogenen Medien häufig getroffen wird [51].

Nach diesem Ansatz kann die Durchbruchskurve des Tracers als Verteilungsfunktion der Ankunftszeiten t_a für den advektiven Transport in unabhängigen Stromröhren interpretiert werden [176]. Die Ankunftszeiten sind umgekehrt proportional zu den längsgemittelten Abstandsgeschwindigkeiten und zu den effektiven hydraulischen Leitfähigkeiten:

$$c(x,t) = c_{in} \int_{0}^{t} p(t_a)dt \qquad \text{mit} \qquad t_a = \frac{x}{v_e} = \frac{\phi x^2}{\Delta h K_e}$$
 (7.1.8)

Ein Tracertest mit pulsartiger Zugabe führt somit zu einer Durchbruchskurve, die der nicht integrierten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Ankunftszeiten entspricht. Ein Test mit stufenartiger Zugabe führt zu einer Durchbruchskurve, die der integrierten Wahrscheinlichkeitsfunktion entspricht. Es ist anzumerken, dass die Transformation der Ankunftszeiten in effektive längsgemittelte hydraulischen Leitfähigkeiten, wie sie in (Gl. 7.1.8) vorgenommen wird, nicht notwendig ist, wenn die reaktiven Prozesse, die mit dem Stofftransport gekoppelt werden sollen, als Funktion der Ankunftszeiten formuliert werden [177].

Die Zeit für den Austausch eines Porenvolumens beträgt im Beispiel $2.278 \cdot 10^6$ s. Mittels Division durch diesen Wert werden alle Ankunfts- und Durchbruchszeiten in eine dimensionslose

Form überführt. Die Güte der angepassten Durchbruchskurven wird mit drei Maßen überprüft: (1) der Wurzel der mittleren Abweichungsquadrate zur Kurve des stromlinienorientierten Netzes ε , (2) der dimensionslosen Durchbruchszeit $\tilde{t}_a(c_{0.5})$, die benötigt wird, bis die Konzentration im Durchbruch 50% der Zugabekonzentration erreicht, sowie (3) der Breite der Durchbruchskurve $\sigma_{\tilde{t}}$, die sich wie folgt berechnet:

$$\sigma_{\tilde{t}} = \tilde{t}_a(c_{0.84}) - \tilde{t}_a(c_{0.16}) \tag{7.1.9}$$

wobei $\tilde{t}_a(c_{0.84})$ und $\tilde{t}_a(c_{0.16})$ die dimensionslosen Zeiten bis zum Erreichen von 84% bzw. 16% der Zugabekonzentration darstellen. Die Werte für ε , $\tilde{t}_a(c_{0.5})$ und $\sigma_{\tilde{t}}$, wie sie sich für die Anpassung der einzelnen Modelle ergeben, sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

Tabelle 7.3: Homogene Zugabe eines Tracers in einen heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich der Homogenisierungsansätze mit den zweidimensionalen Berechnungen.

	ε	$\tilde{t}_a(c_{0.5})$	$\sigma_{ ilde{t}}$
2-D stromlinienorientiertes Netz	-	0.929	0.630
2-D rechteckiges Netz	0.0226	0.900	0.630
1-D FICK'sche Makrodispersion	0.0481	1.000	0.637
1-D Zwei-Bereiche-Ansatz	0.0419	0.911	0.606

7.1.3 Ergebnisse für den reaktiven Transport

Für den reaktiven Transport wird eine homogene Anfangskonzentration des Schadstoffs von 2 mg/l angenommen. Die Konzentrationen in der gelösten und in der sorbierten Phase stehen im Gleichgewicht. Als Anfangsbiomasse wird im Gesamtgebiet $10^{-3} mg/l$ eingesetzt. Sauerstoff ist zunächst nicht vorhanden, wird jedoch vom Beginn der Simulation an mit einer Konzentration von 5 mg/l im Zufluss zugegeben. Die reaktiven Parameter sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Ergebnisse für die zweidimensionalen Netze

Die Verteilungen der Konzentrationen sind nicht dargestellt. Sie weisen sowohl für das stromlinienorientierte als auch für das rechteckige Netz eine starke Antikorrelation zwischen dem Sauerstoff und dem Schadstoff auf. Die mikrobielle Aktivität ist auf eine schmale Durchmischungszone, in der beide Substanzen für die Organismen verfügbar sind, beschränkt.

Abb. 7.6 zeigt die integrierten Durchbruchskurven für den Sauerstoff und den Schadstoff, wie sie sich aus den beiden Methoden ergeben. Die Kurven stimmen im Wesentlichen gut überein. Wie im Fall des konservativen Stofftransports spiegelt die Verschmierung der Durchbruchskurven die Verteilung schneller und langsamer Stromröhren wider. Da der Austausch zwischen den Stromröhren von der betragsmäßig kleinen transversalen Dispersivität bestimmt wird, wird die Durchbruchskurve für den reaktiven Transport nur unwesentlich durch die Durchmischung und

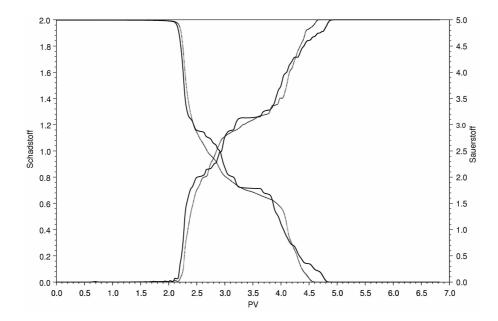


Abb. 7.6: Homogene Zugabe von Sauerstoff in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Durchbruchskurven von Sauerstoff und dem Schadstoff für die zweidimensionalen Netze. Durchgezogene Linie: stromlinienorientiertes Netz; punktierte Linie: rechteckiges Netz.

die damit verbundene Reaktion der Substanzen zwischen unterschiedlichen Stromröhren beeinflusst.

Wie im Fall des konservativen Stofftransports weist die Durchbruchskurve des rechteckigen Netzes einen glatteren Verlauf als diejenige des stromlinienorientierten Netzes auf, was auf eine Verschmierungswirkung infolge mangelnder Netzorientierung hinweist. Allerdings erscheinen die Unterschiede zwischen den beiden Methoden vor dem Hintergrund der großen Unsicherheit in den reaktiven Parametern, wie sie bei jeder Feldanwendung bestehen würde, vernachlässigbar.

Anwendung der Makrodispersionsansätze

Die anhand der Tracerduchbruchskurve ermittelte Makrodispersivität wird im FICK'sche Makrodispersionsmodell für die Simulation des reaktiven Transports übernommen. Die reaktiven Parameter wie die Randbedingungen sind identisch zu den zweidimensionalen Berechnungen. Für das Zwei-Bereiche-Modell wird analog vorgegangen, wobei angenommen wird, dass die Retardationskoeffizienten und die mikrobiologischen Parameter in beiden Porositäten gleiche Werte annehmen.

Um das stochastische Stromröhrenmodell zur Vorhersage des reaktiven Transports einzusetzen, wird folgendes Vorgehen gewählt:

1. Normalisiere die gegebene Durchbruchskurve für den konservativen Tracer mit der Zuflusskonzentration.

$$\tilde{c} = c/c_{in} \tag{7.1.10}$$

2. Forme Ankunftszeiten in längsgemittelte Abstandsgeschwindigkeiten bzw. effektive hydraulische Leitfähigkeiten um.

$$v_e = \frac{x}{t_a} \qquad K_e = \frac{\phi x^2}{\Delta h t_a} \tag{7.1.11}$$

- 3. Unterteile die sich hieraus ergebende Wahrscheinlichkeitsfunktion $\tilde{c}(K_e)$ in Klassen.
- 4. Führe für jede Klasse der effektiven hydraulischen Leitfähigkeit eine eindimensionale Berechnung des reaktiven Transport durch, wobei als homogene hydraulische Leitfähigkeit der Mittelwert der Klasse eingesetzt und die Dispersion vernachlässigt wird.
- 5. Wichte die sich hieraus ergebenden Durchbruchkurven mit der Wahrscheinlichkeit der Klasse.
- 6. Addiere alle gewichteten reaktiven Durchbruchskurven, um zur endgültigen Vorhersage zu gelangen.

Dieses Vorgehen kann als Vereinfachung des stochastisch-konvektiven Transportmodells betrachtet werden [177, 76]. Im letztgenannten Ansatz werden alle maßgeblichen Gleichungen in dimensionsloser Form verwendet. Außerdem wird die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Ankunftszeiten nicht in eine Funktion der effektiven hydraulischen Leitfähigkeit umgewandelt. Stattdessen werden die Ergebnisse des reaktiven Transports als Funktionen der dimensionslosen Ankunftszeit und der dimensionslosen Absolutzeit ausgedrückt und mit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Ankunftszeiten verknüpft. In [177] wird mit diesem Ansatz eine MICHAELIS-MENTEN Kinetik ohne mikrobielles Wachstum untersucht, in [76] eine MONOD Kinetik für ein einzelnes Substrat gekoppelt mit dem Wachstum der Biomasse. In der hier vorliegenden Untersuchung wird eine Doppel-Monod Kinetik für zwei Stoffe gekoppelt zum mikrobiellen Wachstum betrachtet.

Abb. 7.7 zeigt die Durchbruchskurven für den Sauerstoff und den Schadstoff nach Anwendung der unterschiedlichen Makrodispersionsansätze. Offensichtlich kann weder das FICK'sche Makrodispersionsmodell noch der Zwei-Bereiche-Ansatz die Form der reaktiven Durchbruchskurven richtig wiedergeben. Beide Modelle sagen eine ziemlich scharfe Reinigungsfront voraus. Im Gegensatz dazu führt das stochastische Stromröhrenmodell zu einer hervorragenden Voraussage des Modellproblems.

Die Güte der unterschiedlichen Ansätze wird mit denselben Maßen quantifiziert wie im Fall des Tracerdurchbruchs. Allerdings wird das Fehlermaß ε im Falle des Sauerstoffs mit der Zuflusskonzentration von 5 mg/l bzw. im Falle des Schadstoffs mit der Anfangskonzentration von 2 mg/lnormiert. Die Werte für die Wurzel der gemittelten Abweichungsquadrate ε, die dimensionslose Durchbruchszeit $\tilde{t}_a(c_{0.5})$ und die dimensionslose Breite der Durchbruchskurven $\sigma_{\tilde{t}}$ sind für die unterschiedlichen Modellansätze bezogen auf den Sauerstoff und den Schadstoff in Tabelle 7.4 aufgeführt.

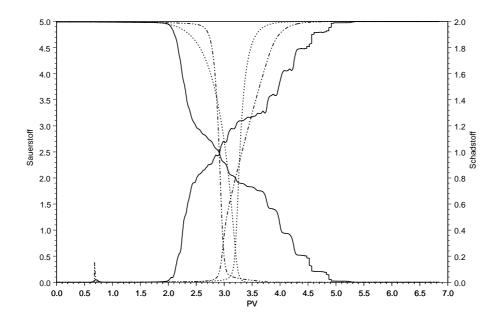


Abb. 7.7: Homogene Zugabe von Sauerstoff in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Reaktive Durchbruchskurven für Sauerstoff und den Schadstoff nach Anwendung unterschiedlicher Makrodispersionsansätze. Durchgezogne Linien: stochastisches Stromröhrenmodell; punktierte Linie: FICK'sches Makrodispersionsmodell; Strichpunkt-Linie: Zwei-Bereiche-Ansatz.

Tabelle 7.4: Homogene Zugabe von Sauerstoff in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich der unterschiedlichen Homogenisierungsansätze mit den zweidimensionalen Berechnungen.

	Sauerstoff		Schadstoff			
	ε	$\tilde{t}_a(c_{0.5})$	$\sigma_{\tilde{t}}$	ε	$\tilde{t}_a(c_{0.5})$	$\sigma_{ ilde{t}}$
2-D stromlinienorientiertes Netz	-	2.941	0.658	-	2.910	0.650
2-D rechteckiges Netz	0.0272	2.853	0.675	0.0249	2.687	0.704
1-D FICK'sche Makrodispersion	0.1962	3.279	0.063	0.1518	3.025	0.161
1-D Zwei-Bereiche-Ansatz	0.1538	3.319	0.233	0.1778	2.910	0.054
Stochastisches Stromröhren-Modell	0.0139	2.924	0.686	0.0145	2.906	0.690

7.1.4 Diskussion des Testfalls

Die Ergebnisse der zweidimensionalen Berechnungen unter Verwendung des rechteckigen und des stromlinienorientierten Netzes stimmen gut überein. Obwohl die Verwendung eines rechteckigen Netzes zu künstlicher Querdiffusion führt, beeinflusst dieser Effekt die reaktiven Durchbruchskurven nicht maßgeblich. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Längsdurchmischung aufgrund des chromatographischen Effekts die Querdurchmischung einschließlich der künstlichen Querdiffusion bei weitem übersteigt. Entsprechend wird das Gesamtdurchmischungsverhalten und damit die berechneten Reaktionsraten durch eine weniger genaue Approximation der Querdurchmischung nicht im größeren Ausmaß beeinträchtigt.

Offensichtlich können mit dem FICK'schen Makrodispersionsmodell und dem Zwei-Bereiche-Ansatz keine zulässigen Vorhersagen zum reaktiven Stofftransport getroffen werden, wenn die hydraulischen Parameter aus der Durchbruchskurve eines konservativen Tracers ermittelt werden.

In den zweidimensionalen Berechnungen werden die Substanzen durch die räumliche Variabilität nicht durchmischt. Die räumliche Variabilität führt zu ungleichmäßig geformten, jedoch scharfen Fronten. Die Integration über den Abflussrand des Gebietes führt zu einer verschmierten Durchbruchskurve. Diese Verschmierung spiegelt keinerlei Durchmischungsprozesse auf der lokalen Skala wider.

Für die Beschreibung des konservativen Stofftransports ist eine Unterscheidung zwischen lokaler Durchmischung und makroskaliger Verschmierung nicht notwendig. Letzteres ist jedoch für den Transport wechselwirkender Substanzen entscheidend. Die mikrobielle Aktivität findet auf der lokalen Skala statt. Um sie zu stimulieren, müssen der Sauerstoff und der Schadstoff auf dieser Skala durchmischt sein. Substanzen in parallelen Stromröhren können solange nicht miteinander reagieren, solange sie nicht durch transversale Austauschprozesse durchmischt werden.

Im FICK'schen Makrodispersionmodell wird der Effekt der kleinräumigen Variabiliät auf das Verhalten in der größeren Skala wie ein Diffusionsprozess betrachtet. Folglich wird im Modell eine Durchmischung des Sauerstoffs und des Schadstoffs mit der darauf folgenden Reaktion der beiden Stoffe vorausgesagt. Dies führt zu einer selbstverschärfenden Reinigungsfront.

Im Zwei-Bereiche-Modell wird die Verschmierung auf der größeren Skala wie ein kinetischer Stoffübergangsprozess beschrieben. Obwohl der kinetische Stoffübergang als mögliche Limitierung für die mikrobiologische Bodenreinigung angesehen wird [15, 72], wirkt er im dargestellten Modellproblem als Durchmischungsprozess und kann somit zu einer verstärkten mikrobiellen Aktivität führen.

Sowohl das FICK'sche Makrodispersionsmodell als auch der Zwei-Bereiche-Ansatz können nicht zwischen lokaler Durchmischung und Verschmierung aufgrund der Integration über den Querschnitt unterscheiden. Deshalb werden die Reaktionsraten überschätzt, wenn zur Parameterermittlung Tracerdaten verwendet werden, die über den Querschnitt integriert wurden.

Das stochastische Stromröhrenmodell überwindet diese Schwierigkeit. Konzentrationen werden nicht über den Querschnitt gemittelt, bis sie den Abflussrand des Gebietes erreicht haben. Da die lokalen Dispersivitäten recht klein sind und die Durchmischung der Stoffe durch das Sorptionsverhalten bestimmt wird, ist die Annahme des rein advektiven Transports zulässig.

Diese Schlussfolgerung stimmt mit den Ergebnissen von GINN ET AL. [76] überein, die eine einfache statt einer doppelten MONOD-Kinetik betrachteten und keinen Vergleich mit dem ZweiBereiche-Ansatz einschlossen. Allerdings sollten die sehr einfachen Rand- und Anfangsbedingungen des Modellproblems bei der Bewertung des Stromröhrenmodells als Vorhersageinstrument für den reaktiven Mehrkomponententransport berücksichtigt werden:

- Im betrachteten Modellproblem bestimmt die longitudinale Durchmischung die Reaktionsraten. Wenn der transversale Austausch zum limitierenden Faktor wird, scheitert das Konzept nicht interagierender Stromröhren.
- Die Anordnung eines rechteckigen Gebietes mit quasi-parallelem Strömungsfeld führt zu Stromröhren mit annähernd gleicher Länge. In einem realistischen dreidimensionalen Strömungsfeld zwischen zwei Brunnen in einem heterogenen Grundwasserleiter würden Stromröhren sehr viel unterschiedlicherer Länge auftreten. Je nach Art der Reaktion kann das Reaktionsverhalten nicht nur von der Fließgeschwindigkeit sondern auch vom Fließweg abhängen. Eine Unterscheidung dieser Größen ist jedoch auf der alleinigen Grundlage von Fließzeiten nicht möglich.
- Die Annahme einer homogenen Anfangsverteilung des Schadstoffs ist unrealistisch. Wenn das stochastische Stromröhrenmodell für realistischere heterogene Schadstoffverteilungen eingesetzt werden soll, muss die Korrelation zwischen hydraulischer Leitfähigkeit und Anfangskonzentration berücksichtigt werden.

7.2 Einfluss der Netzausrichtung bei der Schadstoffeinleitung in einen Brunnen

7.2.1 Problemstellung

Im Testfall von Abschnitt 7.1 war die Durchmischung des Schadstoffs und des Sauerstoffs von der chromatographischen Durchmischung in Längsrichtung dominiert. Im Gegensatz dazu soll im folgenden Beispiel die Durchmischung durch den transversalen Austausch kontrolliert werden.

Anstelle der Reinigung eines kontaminierten Grundwasserleiters durch Sauerstoffzugabe über den Zuflussrand wie in Abschnitt 7.1 wird der Schadstoff mit einer Konzentration von 2 mg/l aktiv über einen Brunnen in einen aeroben Grundwasserleiter eingebracht. Die Sauerstoffkonzentration im Anfangszustand und im Zuflusswasser beträgt 5 mg/l. Das zugegebene Wasser enthält keinen Sauerstoff, wohingegen das Wasser, das über der Zuflussrand zuströmt, keinen Schadstoff beinhaltet. Der prinzipielle Aufbau wird in Abb. 7.8 dargestellt.

Wie im vorhergehenden Beispiel wird als einziger wirksamer Transformationsprozess der aerobe Abbau des Schadstoffs betrachtet. Das Beispiel kann als stark vereinfachter Fall einer Abwasserinjektion angesehen werden. Die Vereinfachungen betreffen im Wesentlichen die Beschränkung auf einen einzigen reaktiven Prozess. "Natürliches" Abwasser beinhaltet eine Reihe möglicher Elektronenakzeptoren wie Nitrat und Sulfat. Diese Elektronenakzeptoren können in der Fahne mit dem Schadstoff reagieren. Allerdings wäre nach einem gewissen Fließweg das Oxidationspotential des Abwassers aufgebraucht, sodass in dem dargestellten Testfall lediglich die explizite Beschreibung der Reaktionen in den ersten Metern nach der Einleitung ausgelassen wird.

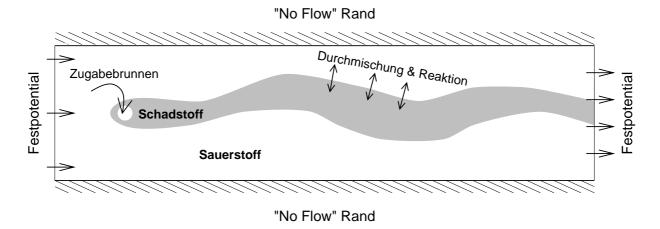


Abb. 7.8: Zugabe eines Schadstoffes mittels eines Brunnens. Problemstellung.

Desweiteren beinhalten die meisten natürlichen Grundwasserleiter Fe(III)-Minerale, die als Elektronenakzeptor für die Schadstoffoxidation dienen können. Auch Gips oder andere Sulfate stellen mögliche mineralische Reaktanden dar. In einem Modell, das diese Mineralphasen berücksichtigt, wäre der Schadstoffabbau für eine gewisse Zeit durch die Lösung der oxidierten Minerale dominiert, bis alle möglichen Oxidantien aufgebraucht sind. Unter der Maßgabe, dass die der Grundwasserleiter nur in geringeren Anteilen aus derartigen Mineralen aufgebaut ist, kann allerdings ein Schadstoff, der kontinuierlich zugegeben wird, langfristig nur von einem Stoff oxidiert werden, der seinerseits kontinuierlich nachgeliefert wird, so wie dies für den atmosphärischen Sauerstoff der Fall ist.

Ein prinzipielles Problem ergibt sich aus der Beschränkung auf stationäre Strömungsverhältnisse. Wie bereits in Abschnitt 2.3 diskutiert wurde, wird die Querdurchmischung durch eine instationäre Strömung verstärkt. Die Konstruktion eines stromlinienorientierten Netzes ist jedoch auf den Fall der stationären Strömung beschränkt. In einem Homogenisierungsansatz könnten stochastische zeitliche Schwankungen des Strömungsfeldes durch ein stationäres Strömungsfeld mit einer zusätzlich vergrößerten Querdispersivität berücksichtigt werden [144]. Für den reaktiven Mehrkomponententransport müsste diese Querdispersivität jedoch auf die lokale Durchmischung anstatt auf das zweite räumliche Zentralmoment der Fahne bezogen werden. Nach Wissen des Autors, bestehen für die Querdurchmischung bislang keine verwendbaren Skalierungsgesetze.

Die Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit und die reaktiven Parameter sind identisch zum vorhergehenden Testfall. Der Zugabebrunnen befindet sich am Punkt x=8~m und y=10.25~m. Der Volumenstrom beträgt 0.6~l/s. Die Piezometerhöhendifferenz zwischen Zu- und Abflussrand beträgt 0.8~m.

Für die Berechnungen werden drei verschiedene Netze benutzt: Das ursprüngliche rechteckige Netz, auf dem die Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit definiert ist, ein stromlinienorientiertes Netz mit vergleichbarer räumlicher Auflösung und ein verfeinertes rechteckiges Netz. Die Verfeinerung des letztgenannten Netzes beträgt Faktor drei in Längs- und Faktor fünf in Querrichtung. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Transportberechnung auf diesem Netz eine Strömungsberechnung auf demselben Netz erfordert. Dies führt zu einem leicht veränderten Strömungsfeld.

Abb. 7.9 zeigt das stromlinienorientierte Netz für einen Durchfluss je Stromröhre von $0.048\ l/s$ und eine Piezometerhöhendifferenz je Potentiallinie von 5 mm. Das Netz besteht aus 6527 Elementen in 41 Stromröhren und ist damit bezüglich der durchschnittlichen Gitterweite vergleichbar

zum groben rechteckigen Netz.

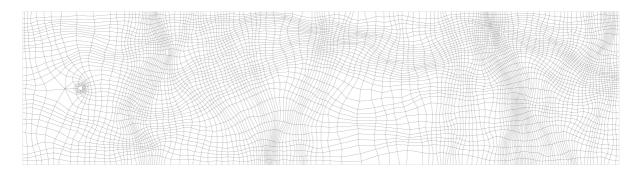


Abb. 7.9: Zugabe eines Schadstoffes mittels eines Brunnens. Verwendetes stromlinienorientiertes Netz.

7.2.2 Ergebnisse für einen konservativen Tracer

Abb. 7.10(a) zeigt die berechnete Konzentrationsverteilung für den Zeitpunkt 50 d nach Beginn der Zugabe für das in Abb. 7.9 dargestellte stromlinienorientierte Netz. Zu diesem Zeitpunkt ist bereits der stationäre Zustand des Stofftransports im betrachteten Gebiet erreicht.

Offensichtlich breitet sich der Tracer kaum in Querrichtung aus. Dies ist auf den niedrigen Wert für die transversale Dispersivität zurückzuführen. Das konvergente Strömungsfeld in hoch durchlässigen Bereichen erzwingt eine Verengung der Tracerfahne, wohingegen sich die Fahne in niedriger durchlässigen Bereichen wegen der divergenten Strömung aufweitet. Dies beeinflusst jedoch kaum den Stoffübergang über die Grenzstromlinie hinweg.

Abb. 7.10(b) zeigt dieselbe Konzentrationsverteilung wie Abb. 7.10(a), jedoch für das grobe rechteckige Netz. Bei genauer Analyse ergibt sich, dass die Fahne im Vergleich zu jener des stromlinienorientierten Netzes etwas stärker in Querrichtung verschmiert ist. Allerdings fällt dies visuell kaum auf. Insofern kann auch kaum ein qualitativer Unterschied zur Konzentrationsverteilung für das verfeinerte rechteckige Netz in Abb. 7.10(c) festgestellt werden.

Der Vergleich der Ergebnisse für die Berechnungen auf den unterschiedlichen Netzen lässt nicht erkennen, ob die willkürliche Orientierung der rechteckigen Netze zum Strömungsfeld zu einer bedeutenden künstlichen Querdiffusion führt. Wie jedoch im folgenden Abschnitt gezeigt wird, können diese zunächst nicht offensichtlichen Effekte beim Transport wechselwirkender Substanzen zu starken Abweichungen zwischen den berechneten Massenbilanzen führen.

7.2.3 Ergebnisse für den reaktiven Transport

Für den reaktiven Transport wird eine Anfangskonzentration des Sauerstoffs von 5 mg/l angenommen, diejenige der Biomasse beträgt $10^{-3} mg/l$, wohingegen die Schadstoffkonzentration im Gebiet null beträgt. Die Schadstoffkonzentration im Brunnenzufluss beträgt 2 mg/l. Dieses Wasser enthält keinen Sauerstoff. Das Wasser, das über den Zustromrand in das Gebiet gelangt, weist eine Sauerstoffkonzentration von 5mg/l auf und enthält keinen Schadstoff. Die reaktiven Parameter sind identisch zum vorherigen Testfall (siehe Tabelle 7.1).

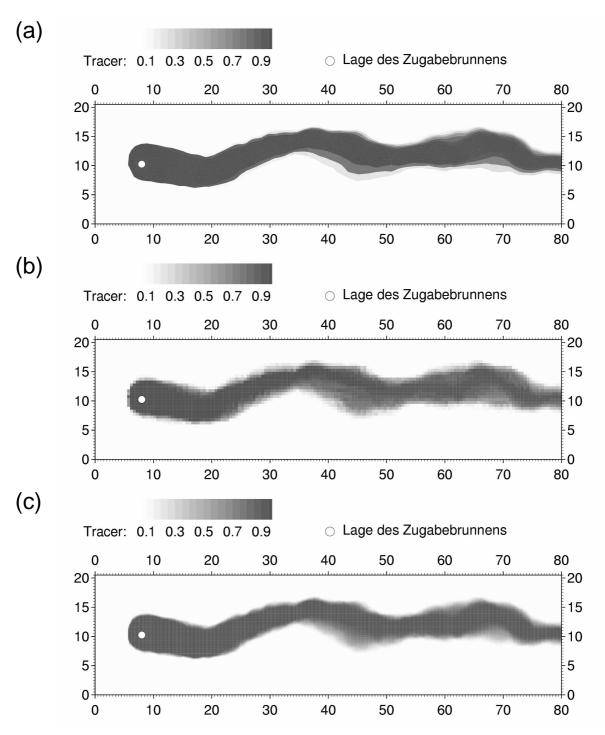


Abb. 7.10: Zugabe eines Tracers mittels eines Brunnens in einen heterogenen Grundwasserleiter. Konzentrationsverteilung 50 *d* nach Beginn der Zugabe. (a) stromlinienorientiertes Netz; (b) grobes rechteckiges Netz; (c) verfeinertes rechteckiges Netz.

Abb. 7.11 zeigt die Konzentrationsverteilungen 180 Tage nach Beginn der Zugabe für das stromlinienorientierte Netz. Zu diesem Zeitpunkt hat sich der stationäre Zustand fast eingestellt. Es fällt eine starke Antikorrelation der beiden gelösten Substanzen auf. Das Wasser, das dem Brunnen entstammt, enthält den Schadstoff, das Wasser der Grundströmung den Sauerstoff. Entlang der Grenzstromlinie kommt es aufgrund der Querdispersion zu einer schwachen Durchmischung. In diesem Bereich kann die Biomasse anwachsen. Die mikrobiellen Umsetzungen bewirken, dass sich die beiden Substanzen nicht jenseits der Grenzstromlinie ausbreiten können.

Nicht dargestellte Isoflächen-Darstellungen der Konzentrationsverteilungen für die rechteckigen Netze zeigen das gleiche qualitative Verhalten der Stoffe: eine starke Antikorrelation zwischen dem Sauerstoff und dem Schadstoff sowie eine Akkumulation der Biomasse entlang der Trennstromlinie. Während der visuelle Eindruck noch keine starke Unterschiede bemerken lässt, zeigt der quantitative Vergleich, dass die Ergebnisse der unterschiedlichen Netze signifikant differieren. Zu diesem Zweck sind in Abb. 7.12 die Gesamtmassen m_i der Stoffe im Gebiet als Funktion der simulierten Zeit aufgetragen.

Abb. 7.12(b) zeigt die zeitlichen Verläufe der berechneten Gesamtmassen des Sauerstoffs. In den ersten 20 Tagen gleichen sich die Verläufe für alle eingesetzten Netze. In dieser Phase wird die zeitliche Änderung der Gesamtsauerstoffmasse durch die Einleitung sauerstofffreien Wassers in den Brunnen dominiert. Nachdem das gesamte Wasser in der Fahne vom Brunnen bis zum Gebietsrand ausgetauscht worden ist, wird die weitere Abnahme des Sauerstoffs durch den mikrobiellen Verbrauch bestimmt. Da das Anwachsen der Biomasse eine gewisse Zeit beansprucht, nimmt die Sauerstoffmasse im Gebiet weiter ab, bis der stationäre Zustand erreicht ist. Der Endwert der Gesamtsauerstoffmasse unterscheidet sich von Netz zu Netz wegen der unterschiedlichen numerischen Approximation der Querdurchmischung. Für das stromlinienorientierte Netz ergibt sich eine Sauerstoffabnahme um 6.25 kg, für das usprüngliche rechteckige Netz um 7.50 kg und für das verfeinerte rechteckige Netz um 6.46 kg.

Abb. 7.12(a) zeigt die zeitlichen Verläufe der berechneten Gesamtmassen des Schadstoffs. Da der Schadstofftransport um den Faktor 5 retardiert wird, nimmt die Schadstoffausbreitung mehr Zeit in Anspruch als das Auswaschen des Sauerstoffs. Für den Massenverlauf, der mit dem stromlinienorientierten Netz errechnet wird, kann dieser Zusammenhang klar erkannt werden. Im Gegensatz zur Sauerstoffkurve unterscheiden sich die Ergebnisse für die unterschiedlichen Netze bereits in der Phase der Fahnenausbreitung. Dies beruht darauf, dass das Biomassenwachstum und der Schadstofftransport Prozesse vergleichbarer charakteristischer Zeitskala darstellen. Die Unterschiede zwischen den Netzen korrespondieren zu den unterschiedlichen Sauerstoffmassen. Die Gesamtschadstoffmasse am Ende der Berechnung beträgt für das stromlinienorientierte Netz 10.18 kg, für das grobe rechteckige Netz 7.16 kg und für das verfeinerte rechteckige Netz 8.56 kg.

Abb. 7.12(c) zeigt die zeitlichen Verläufe der berechneten Gesamtbiomassen. Diese Kurven werden in den ersten Tagen von dem Absterben der Biomasse bestimmt, weil nur in wenigen Bereichen Bedingungen vorliegen, die zum Wachstum führen. Nach einer gewissen Zeit überwiegt in der Gesamtbilanz das Wachstum der Biomasse in den Bereichen, in denen sowohl der Sauerstoff als auch der Schadstoff vorliegen. Offensichtlich hält die erste Phase für das stromlinienorientierte Netz länger an als für beide rechteckigen Netze. Die Gesamtbiomassen am Ende der Berechnung unterscheiden sich wiederum signifikant zwischen den einzelnen Netzen, was auf Unterschiede in der Approximation der Durchmischung und damit der Biomasse im stationären Zustand hindeutet. Die Gesamtbiomasse am Ende der Berechnung beträgt für das stromlinienorientierte Netz 34.8 g, für das grobe rechteckige Netz 94.1 g und für das verfeinerte rechteckige Netz 53.1 g.

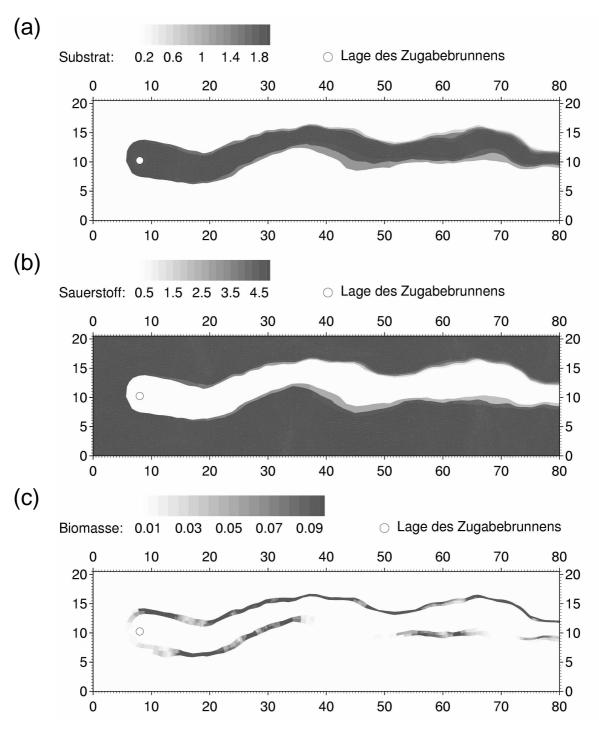


Abb. 7.11: Zugabe eines Schadstoffs mittels eines Brunnens in einen heterogenen Grundwasserleiter. Konzentrationsverteilungen 180 Tage nach Beginn der Zugabe. Ergebnisse für das stromlinienorientierte Netz. (a) Schadstoff; (b) Sauerstoff; (c) Biomasse.

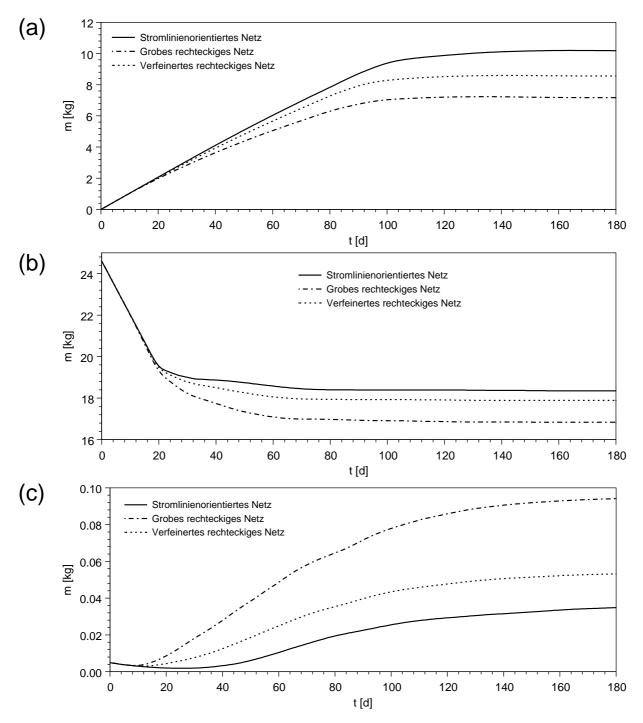


Abb. 7.12: Zugabe eines Schadstoffs mittels eines Brunnens in einen heterogenen Grundwasserleiter. Gesamtmassen m_i als Funktion der Zeit für die unterschiedlichen Netze. (a) Schadstoff; (b) Sauerstoff; (c) Biomasse.

Als zweites Maß zum Vergleich der Berechnungsergebnisse wird der Anteil f_{deg}^{S} des eingebrachten Schadstoffmassenflusses \dot{m}_{S}^{in} , der durch mikrobielle Aktivität verbraucht wird, am Ende des simulierten Zeitraumes ermittelt. Dieser Anteil wird folgendermaßen bestimmt:

$$f_{deg}^{S} = (\dot{m}_{S}^{in} - \dot{m}_{S}^{out}) / \dot{m}_{S}^{in}$$
 (7.2.12)

wobei \dot{m}_S^{out} den Gesamtmassenfluss des Schadstoffes darstellt, der das Gebiet über den Abflussrand verlässt. Die Werte für f_{deg}^S für die unterschiedlichen Netzen sowie für homogene Vergleichsberechnungen mit den unterschiedlichen Querdispersivitäten sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

Tabelle 7.5: Homogene Zugabe eines Schadstoffes in einen kontaminierten, hydraulisch heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich der abgebauten Schadstoffmassenflüsse.

K-Verteilung	Art des Netzes	$\alpha_t [m]$	f_{deg}^{S}
heterogen	stromlinienorientiertes Netz	$2 \cdot 10^{-3}$	0.187
heterogen	grobes rechteckiges Netz	$2\cdot 10^{-3}$	0.506
heterogen	verfeinertes rechteckiges Netz	$2 \cdot 10^{-3}$	0.286
homogen	stromlinienorientiertes Netz	$2 \cdot 10^{-3}$	0.125
homogen	stromlinienorientiertes Netz	$4.5\cdot 10^{-3}$	0.205
homogen	stromlinienorientiertes Netz	$2.65 \cdot 10^{-2}$	0.519

Wie aus Tabelle 7.5 hervorgeht, wird mit dem groben rechteckigen Gitter eine um den Faktor 2.7 höhere Umsatzrate des Schadstoffes approximiert als mit dem stromlinienorientierten Netz. Für das verfeinerte rechteckige Gitte beträgt der Faktor immerhin noch 1.5.

7.2.4 Vergleich stationärer Schadstofffahnen

Um die Netzeffekte für eine reaktive Schadstofffahne im stationären Zustand zu demonstrieren, wird das Gebiet des Testbeispiels auf 150 m Länge und 20.5 m ausgedehnt. Die Generierung der stochastischen Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit beruht auf denselben geostatistischen Parametern wie für das kleinere Gebiet. Im Folgenden wird ein rechteckiges Netz von 300 auf 41 = 12300 Zellen mit einem stromlinienorientierten Netz aus 12841 Elementen in 42 Stromröhren verglichen. Der Zufluss in den Brunnen ist auf $0.4 \ l/s$ und die Zugabekonzentration des Schadstoffs auf $0.2 \ mg/l$ herabgesetzt. Alle anderen Parameter sind identisch zum vorhergehenden Fall.

Abb. 7.13 zeigt die Schadstofffahne ein Jahr nach Beginn der Zugabe. Zu diesem Zeitpunkt ist bereits der stationäre Zustand erreicht. Offensichtlich wird mit dem stromlinienorientierten Netz eine sehr viel längere Schadstofffahne approximiert als mit dem rechteckigen Netz. Für den gegebenen Parametersatz ergibt sich ein dramatischer Unterschied. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die von der Netzorientierung erzeugte künstliche Querdiffusion davon abhängt, wie stark und wie häufig sich die Strömungsrichtung ändert. Die stärkste künstliche Querdiffusion tritt in Gebieten hoher Durchlässigkeit, in denen die Strömung fokussiert wird, auf. Deshalb sind die Effekte der Netzorientierung stark vom Einzelfall abhängig und lassen sich schwer *a priori* abschätzen.

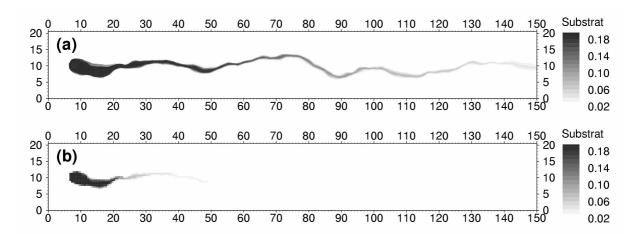


Abb. 7.13: Zugabe eines Schadstoffs mittels eines Brunnen in einen heterogenen Grundwasserleiter. Vergleich stationärer Schadstofffahnen für unterschiedliche Netze. (a) Stromlinienorientiertes Netz; (b) rechteckiges Netz.

7.2.5 Vergleich zu hydraulisch homogenenen Berechnungen

Offensichtlich kann weder das Zwei-Bereiche-Modell noch das stochastische Stromröhren-Modell zur Homogenisierung des Testfalls verwendet werden, da beide Ansätze den transversalen Austausch vernachlässigen. Entsprechend kann von den vorgestellten Makrodispersionsmodellen lediglich für den FICK'schen Ansatz überprüft werden, ob mit seiner Hilfe im betrachteten Fall der reaktive Transport aus den Ergebnissen des konservativen Transports vorhergesagt werden kann.

Hierzu werden mehrere Berechnungen zum reaktiven Transport in einem hydraulische homogenen Medium mit unterschiedlichen Querdispersivitäten durchgeführt. Als Vergleich werden die Berechnungen für das kleine Testgebiet herbeigezogen. Wie beim vorausgegangenen Testfall sind die reaktiven Parameter identisch zum heterogenen Fall. Die effektive hydraulische Durchlässigkeit K_e wird durch Anpassen an den Gesamtdurchfluss im System von 1.5924 l/s ermittelt und beträgt $1.0411 \cdot 10^{-3} \ m/s$.

Folgende drei Querdispersivitäten α_t werden untersucht:

- Die lokale Querdispersivität α_t^{loc} von 2 mm, die auch im heterogenen Fall verwendet wird. Für diesen Fall wird kein *upscaling* der Quermischung vorgenommen.
- Die transversale Makrodispersivität α_t^{max} , die sich aus der Varianz der Tracerfahne quer zur Hauptströmungsrichtung σ_{yy}^2 von 4.596 m^2 im stationären Zustand ergibt. Durch Anpassen der Berechnungen zum Transport eines konservativen Tracers im homogenen Fall kann hierfür ein Wert von 26.5 mm ermittelt werden.
- Eine effektive Querdispersivität α_t^{eff} , die aus der Anpassung des Konzentrationsprofils am Abflussrand des Gebietes ermittelt wird. Da dieses Profil durch die Verteilung enger und weiter Stromröhren verzerrt sein kann, wird die Raumkoordinate y mit dem Durchfluss der Stromröhren gewichtet. Die beste Anpassung der Profile zwischen dem heterogenen und dem homogenen Fall ist in Abb. 7.14 dargestellt. Für diesen Fall beträgt die Querdispersivität bei den homogenen Berechnungen $4.5 \, mm$ verwendet.

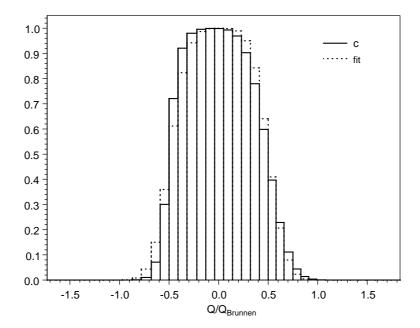


Abb. 7.14: Konzentrationsprofil des Tracers am Ausflussrand des Gebiets, normalisiert mit dem Durchfluss. Durchgezogene Linien: Modellergebnisse für den heterogenen Fall; gestrichelte Linien: angepasster homogener Fall ($\alpha_t = 4.5 \cdot 10^{-3} m$).

Mit den aufgeführten Querdispersivitäten α_t^{loc} , α_t^{max} und α_t^{eff} werden Berechnungen zum reaktiven Transport durchgeführt. Die reaktiven Parameter sind identisch zum heterogenen Fall. Die Berehnungen werden mit einem stromlinienorientierten Netz durchgeführt. Als Maß für die Güte der Berechnungsergebnisse wird wiederum der abgebaute Anteil f_{deg}^S des eingebrachten Schadstoffmassenflusses am Ende des simulierten Zeitraumes nach (Gl. 7.2.12) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

Aus Tabelle 7.5 wird ersichtlich, dass die Verwendung der transversalen Makrodispersivität α_t^{mac} für die Homogenisierung im Fall des reaktiven Transports zu einer starken Überschätzung der Reaktionsraten führt. Interessanterweise liegt der Fehler im Bereich desjenigen, der durch die Verwendung des groben rechteckigen Netzes im heterogenen Fall verursacht wird. Die transversalen Makrodispersivität beschreibt im Wesentlichen die Unsicherheit in der Lokalisierung der Tracerfahne in einem heterogenen Grundwasserleiter. Eer spiegelt nur zu einem geringen Teil Durchmischungsprozesse wider. Diese Beobachtung entspricht jener, dass im ersten Testfall die longitudinale Makrodispersivität nicht als Durchmischung gewertet werden darf.

Wird die lokale Querdispersivität α_t^{loc} im homogenen Fall verwendet, werden die Durchmischung und folglich die Reaktionsraten unterschätzt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass im heterogenen Fall Bereiche höherer Geschwindigkeiten bestehen, in denen eine verstärkte Durchmischung besteht. Ein weiterer Effekt, der zu einer verstärkten Durchmischung führt, liegt in der Tortuosität, die im heterogenen Fall existiert.

Unter den untesuchten homogenen Fällen führte jener mit Verwendung der effektiven Querdispersivität α_t^{eff} auf der Grundlage des durchflussgewichteten Tracerprofils am Abflussrand des Gebietes zu den besten Ergebnissen. Es besteht allerdings noch immer ein Fehler in der Abschätzung von f_{deg}^S im Bereich von 10%.

7.2.6 Diskussion des Testfalls

Künstliche Diffusion für mehrdimensionale Probleme

Jedes monotone EULER'sche Verfahren für den advektiven Transport erzeugt künstliche Diffusion. Diese künstliche Diffusion kann auf die Längsrichtung beschränkt werden, wenn das Netz in Strömungsrichtung orientiert wird. Für beliebig orientierte Netze kann dagegen Monotonie nur erreicht werden, wenn ein gewisses Maß an künstlicher Querdiffusion eingeführt wird [100].

Mit Hilfe nichtlinearer montoner EULER'schen Verfahren wie dem *FCT* Verfahren [13, 200, 149, 127, 91], den *slope*- und *flux-limiter* Verfahren [191, 161, 122] oder dem GALERKIN *Least-Square* Verfahren mit *discontinuity-capturing* Operator [100] kann der Betrag der notwendiger künstlichen Querdiffusion je nach dem Verhalten der numerischen Lösung minimiert werden. Je schärfer das Konzentrationsprofil ist, desto mehr künstliche Diffusion ist notwendig, um die Monotonie zu erhalten.

Für das behandelte Modellproblem ist nicht nur in bestimmten Bereichen eine Strömung diagonal zum rechteckigen Netz festzustellen, sondern auch infolge der Selbstschärfung durch den mikrobiellen Abbauprozess sehr scharfe Konzentrationsprofile für den Sauerstoff und den Schadstoff. Folglich muss das *FCT* Verfahren auf dem rechteckigen Netz eine hohe künstliche Querdiffusion im Bereich entlang der Grenzstromlinie erzeugen, da hier die Fronten am schärfsten sind. In diesem Bereich findet die Reaktion statt, für deren Rate durch eine Überschätzung der Querdurchmischung ebenfalls eine Überschätzung stattfindet.

Wiedergabe der Grenzstromlinie

Die wichtigsten Stromlinien im Modellgebiet stellen die Grenzstromlinien dar. In dem dargestellten Modellproblem befindet sich der zugegebene Schadstoff im Wesentlichen innerhalb der Fläche, die von den Grenzstromlinien begrenzt wird. Der Sauerstoff befindet sich hauptsächlich außerhalb dieses Gebietes. Als einziger Austauschprozess über die Grenzstromlinie wirkt die Querdispersion.

Ohne reaktive Prozesse würden sowohl der Sauerstoff als auch der Schadstoff klassische Diffusionsprofile quer zur Strömungsrichtung ausbilden. Dies wird in der linken Teilabbildung von Abb. 7.15 schematisch dargestellt. Durch die heterogene Verteilung der hydraulischen Leitfähigkeit kann die genaue Gestalt der Querprofile deformiert werden. Für den reaktiven Transport verändern sich die Querprofile allerdings qualitativ. Fast der gesamte diffusive Massenfluss über die Grenzstromlinie sowohl des Sauerstoffs als auch des Schadstoffs wird durch die mikrobielle Aktivität verbraucht, da die durchmischten Substanzen miteinander reagieren. Lediglich eine kleine *threshold* Konzentration, unterhalb der kein mikrobielles Wachstum möglich ist, verbleibt im durchmischten Bereich. Die sich daraus ergebenden typischen Querprofile sind in der rechten Teilabbildung von Abb. 7.15 schematisch dargestellt.

Als nächstes soll eine grobe FVM Diskretisierung für die Konzentrationsprofile in Abb. 7.15 betrachtet werden. Hierbei soll zunächst der Fall behandelt werden, bei dem die Grenzstromlinie genau durch das Interface zwischen zwei Zellen wiedergegeben wird. Dies wird in Abb. 7.16 illustriert.

Das GAUSS'sche Profil des nicht-reaktiven Falles wird durch eine treppenstufenartige Diskreti-

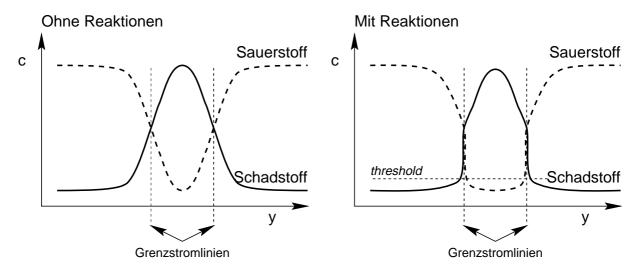


Abb. 7.15: Prinzipielle Querprofile der Konzentrationen für das Modelbeispiel. Linke Seite: Konzentrationsprofile ohne Berücksichtigung der mikrobiellen Aktivität. Rechte Seite: Konzentrationsprofile unter Einfluss der mikrobiellen Aktivität.

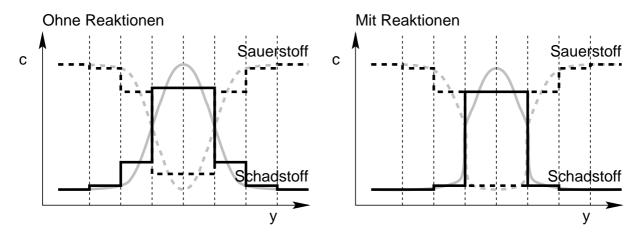


Abb. 7.16: Diskretisierung der in Abb. 7.15 dargestellten Querprofile der Konzentrationen durch ein Netz, das die Grenzstromlinien genau wiedergibt.

sierung approximiert. Für den speziell dargestellten Fall könnte durch eine lineare Interpolation, wie sie in der FEM vorgenommen wird, das analytische Profil besser nachgebildet werden. Im Gegensatz dazu kann das fast diskontinuierliche Profil des reaktiven Falls durch den diskontinuierlichen FVM Ansatz besser beschrieben werden. Obwohl das ausgewählte Netz sehr grob ist, bleibt die prinzipielle Form des Profils erhalten.

Diese Diskretisierung soll nun mit einer anderen verglichen werden, in der die Grenzstromlinien nicht durch das Netz wiedergegeben werden. Dieser Fall ist in Abb. 7.17 schematisch dargestellt.

Für den nicht-reaktiven Fall sind die diskretisierten Konzentrationsverteilungen in Abb. 7.17 etwas asymmetrisch, da das Netz nicht der Symmetrie des analytischen Profils entspricht. Allerdings kann aus dem Vergleich zu den nicht-reaktiven Konzentrationsprofilen in Abb. 7.16 kein signifikanter Vorteil einer exakten Wiedergabe der Grenzstromlinien abgeleitet werden.

Für den reaktiven Fall ist dies anders. Aufgrund des Mittelungsprozesses in den Kontrollvolumina und der nicht angepassten Diskretisierung in der Nähe der Grenzstromlinien, gerät ein sehr

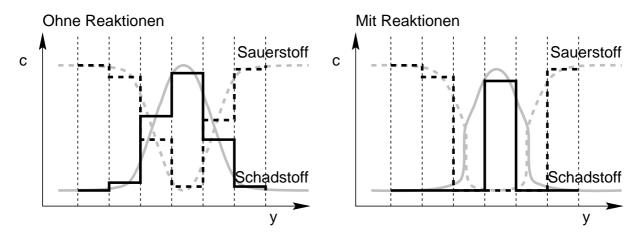


Abb. 7.17: Diskretisierung der in Abb. 7.15 dargestellten Querprofile der Konzentrationen durch ein Netz, das die Grenzstromlinien nicht wiedergibt.

viel größerer Anteil des Schadstoffs in Berührung zum Sauerstoff. Wenn der Sauerstoff und der Schadstoff in der numerischen Approximation durchmischt sind, wird ein Verbrauch durch die Mikroorganismen errechnet. Folglich führt ein Diskretisierungsverfahren, das die Grenzstromlinien nicht wiedergibt, zu einer Überschätzung der Reaktionsraten.

Beim Einsatz eines stromlinienorientierten Netzes können Grenzstromlinien vom Netz im Gesamtgebiet genau wiedergegeben werden. Die räumliche Trennung des Sauerstoffs vom Schadstoff kann durch eine zellenorientierte FVM Diskretisierung approximiert werden, auch wenn ein relativ grobes Netz benutzt wird. Es ist zu bemerken, dass eine solche räumliche Trennung mit einer FEM Diskretisierung oder einer gitterorientierten FVM Diskretisierung nicht möglich wäre. In der FEM befänden sich Knoten auf der Grenzstromlinie. Die Patch-Volumina dieser Knoten würden über Gebiete beiderseits der Grenzstromlinie integrieren, was zu einer numerischen Durchmischung entlang der Grenzstromlinie führen würde.

Bei Verwendung eines rechteckigen Netzes können die Grenzstromlinien nur dann genau wiedergegeben werden, wenn eine ideale Parallelströmung vorliegt. Unter heterogenen Bedingungen besteht zumindest in Teilbereichen eine Diskretisierung, wie sie in Abb. 7.17 schematisch dargestellt ist.

Die Verfeinerung des rechteckigen Netzes verbessert das Lösungsverhalten, da die Fläche der künstlichen Durchmischung auf eine Zeile bzw. Spalte entlang der Grenzstromlinie beschränkt ist. Um allerdings ein Lösungsverhalten zu erreichen, das nicht mehr durch weitere Verfeinerung wesentlich verbessert werden kann, muss eine Auflösung gewählt werden, mit der die scharfen Konzentrationsprofile glatt werden. Dies wäre bei dem gewählten Modellproblem extrem fein und wurde definitiv durch die angewendete Verfeinerung nicht erreicht. Alternativ hierzu mag man ein gewisse Überschätzung der Reaktionsraten angesichts anderer Unsicherheiten akzeptieren. Allerdings muss dann in einem heterogenen mehrdimensionalen porösen Medium die Gitterweite noch immer an der schmalsten Stelle der Schadstofffahne ausgerichtet werden.

7.3 Schlussfolgerungen aus den Berechnungen zum aeroben Abbau

Die Anwendung des stromlinienorientierten Netzes auf die Zugabe eines mikrobiell abbaubaren Schadstoffs in einen heterogenen Grundwasserleiter mittels eines Brunnens zeigt eine signifikante Verbesserung des Lösungsverhaltens im Vergleich zum groben rechteckigen Netz. Als Hauptursache wird die genaue Wiedergabe der Grenzstromlinie durch das stromlinienorientierte Netz angenommen. Die Verwendung eines stromlinienorientierten Netzes erlaubt es, eine gröberes Netz zu verwenden, was zu einem kleineren System zu lösender Gleichungen führt.

Die künstliche Querdiffusion, die durch ein rechteckiges Netz verursacht wird, wirkt sich sehr viel stärker auf die Simulation des reaktiven Transports als auf diejenige des konservativen Transports aus. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Durchmischung eine wesentliche Voraussetzung für die Reaktionen darstellt. Im konservativen Fall führt eine falsch approximierte Durchmischung zu verschmierten Profilen, wohingegen im reaktiven Fall hieraus falsch approximierte Reaktionsraten und damit verfälschte Massenbilanzen folgen.

Die Verwendung stromlinienorientierter Netze ermöglicht es, Auswirkungen der Heterogenität auf die Durchmischung von Stoffen und auf Reaktionen, die durch die Durchmischung limitiert werden, zu untersuchen. Da Berechnungen auf rechteckigen Netzen zu künstlicher Querdiffusion führen, müssten sehr kleine Netzweite gewählt werden, um mit diesen Netzen die physikalische Durchmischung korrekt zu approximieren.

Es wurde untersucht, ob drei unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung der Makrodispersion benutzt werden können, um aus integralen Informationen zum Tracertransport das Verhalten wechselwirkender Stoffe vorherzusagen. Folgende Ansätze wurden untersucht: das FICK'sche Makrodispersionsmodell, das Zwei-Bereiche-Modell und das stochastische Stromröhren-Modell. Im Testfall, in dem die Längsdurchmischung über der Querdurchmischung dominiert, konnte die bereits von anderen Autoren beobachtete Überlegenheit des stochastischen Stromröhren-Modells bestätigt werden. Die schlechten Vorhersagen, die sich aus der Anwendung der beiden anderen Modelle ergaben, können auf die mangelnde Unterschiedung zwischen der makroskopischen Dispersion und den lokalen Durchmischungsprozessen zurückgeführt werden.

Im Testfall, bei dem die Reaktionen durch die Querdurchmischung limitiert wurde, konnten weder das stochastische Stromröhren-Modell noch das Zwei-Bereiche-Modell verwendet werden, da diese Ansätze den transversalen Austausch vernachlässigen. Das FICK'sche Makrodispersionsmodell wurde unter Verwendung unterschiedlicher Querdispersivitäten überprüft. Wie im Fall der Längsdispersion führt die Verwendung der transversalen Makrodispersivität α_t^{mac} , die aus der Varianz der Tracerverteilung σ_{yy}^2 abgeleitet werden kann, zu einer Überschätzung der Reaktionsraten. Die Verwendung der effektiven Querdispersivität α_t^{eff} , die durch Anpassung des durchflussgewichteten Konzentrationsprofils am Abflussrand des Gebietes ermittelt wird, ergab eine Vorhersage des reaktiven Verhaltens im richtigen Bereich.

Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass die Ermittlung von α_t^{eff} in der beschriebenen Weise, Daten voraussetzt, die im Feldfall meistens nicht vorliegen. Insofern sind weitere Untersuchungen notwendig, um Skalengesetze für die Durchmischung von Substanzen in heterogenen Grundwasserleitern zu entwickeln.

Kapitel 8

Reduktive Dehalogenierung im Grundwasser

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) gehören zu den bedeutendsten Grundwasserschadstoffen. Dies begründet sich aus ihrem ehemals weitverbreiteten Einsatz als nichtbrennbare Lösemittel in fast allen Industriebereichen, aus ihrer hohen Mobilität, ihrer relativ schlechten Abbaubarkeit und ihrer Toxizität, wobei die als chlorierte Lösemittel eingesetzten LCKW kaum akut toxisch wirken, jedoch z.T. als krebserregend eingestuft werden [203].

Neben den chlorierten Methanen und Ethanen wurden vor allen Dingen chlorierte Ethene als Lösemittel verwendet. Im Jahr 1982 betrug die Produktion von Tetrachlorethen (PCE) für die alte Bundesrepublik 70000 Tonnen, die von Trichlorethen (TCE) 43000 Tonnen [136]. Aufgrund eines unsachgemäßen Umgangs sowie leckender Tanks und Leitungen an Lager- und Produktionsstätten erfolgten Einträge der LCKW in den Untergrund, häufig über Zeiträume von Jahren bis Jahrzehnten hinweg. Durch verschärfte gesetzliche Richtlinien zum Umgang mit LCKW konnte der Eintrag in den Untergrund weitgehend unterbunden werden. Auch der Verbrauch ist seit ca. zehn Jahren rückläufig, PCE und TCE wurden jedoch bislang weder in der Industrie noch in Reinigungsprozessen vollständig substituiert.

8.1 Mikrobielles System für die Dehalogenierung von Tetrachlorethen

Die höher chlorierten Ethene galten zu Beginn der 80'er Jahre als mikrobiell nicht abbaubar. Es wurde nach Wissen des Autors bis heute kein aerober Abbau von Tetrachlorethen festgestellt. Für Trichlorethen wurden unter aeroben Bedingungen cometabolische Abbauwege identifiziert [160, 175, 172, 174]. Als Substrat dient hierbei Methan [63, 126], Toluol [194, 142] oder Phenol [64, 95]. Unter *in-situ* Bedingungen ist die Stimulierung cometabolischer Aktivitäten relativ schwierig, weil das primäre Substrat und der Sauerstoff genau im kontaminierten Bereich durchmischt sein müssen, um die gewünschte Aktvität zu erreichen. Die Zugabe von Phenol zur Stimulierung der cometabolischen Aktivität im Grundwasser, wie sie gegenwärtig in den Niederlanden versuchsweise durchgeführt wird [2], wäre in der Bundesrepublik Deutschland nicht genehmigungsfähig, da Phenol selbst einen Grundwasserschadstoff darstellt.

Im Gegensatz zum oxidativen Abbau dienen die chlorierten Ethene bei der reduktiven Dehalogenierung als Elektronenakzeptor. Die chlorierten Ethene stellen recht stark oxidierte Substanzen dar (siehe Tabelle 8.1), sodass sie thermodynamisch betrachtet unter Energiegewinn reduziert werden können. Allerdings tritt die vergleichsweise stabile Chlor-Kohlenstoff-Bindung in der Natur äußerst selten auf, sodass nur wenige Organismen in der Lage sind, diese aufzubrechen.

Die ersten Nachweise zur vollständigen, sukzessiven Dechlorierung von Tetrachlorethen (PCE)

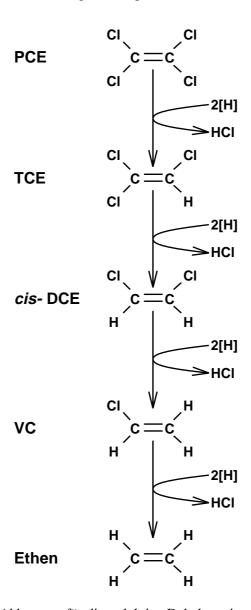


Abb. 8.1: Abbauweg für die reduktive Dehalogenierung von Tetrachlorethen (PCE).

über Trichlorethen (TCE), cis-Dichlorethen (DCE) und Chlorethen (VC) zu Ethen (siehe auch Abb. 8.1) wurden für methanogene Systeme erbracht [193, 66, 123]. Deshalb wurde zunächst davon ausgegangen, dass die reduktive vollständige Dechlorierung von PCE entweder von methanogenen Mikroorganismen durchgeführt wird oder zumindest auf methanogene Bedingungen angewiesen ist. Entsprechend wurde z.B. in einer on-site Anwendung und in in-situ Rohren am Modellstandort Eppelheim Sucrose zur Stimulierung methanogener Mikroorganismen eingesetzt, die zur reduktiven Dechlorierung unter parallelem Abbau von BTEX-Kontaminanten in der Lage waren [134].

Mittlerweile konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass die reduktive vollständige Dechlorierung von PCE nicht grundsätzlich auf methanogene Bedingungen angewiesen ist [56]. Ferner konnten für die ersten beiden Reduktionsschritte von PCE über TCE bis DCE hoch angereicherte Mischkulturen und Reinkulturen gewonnen werden, die die Energie aus der Dechlorierung zum Wachstum nutzen können [94, 145, 167]. Für die Reduktion von DCE über VC zu Ethen ist es

	Halbreaktion			E ^o [mV]	$E^{o'}$ [mV]
a	$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	\rightleftharpoons	$2H_2O$	1228	813
b	$Fe_{aq}^{3+} + e^{-}$	$\stackrel{\longleftarrow}{ ightharpoons}$	Fe _{aq} ²⁺	770	770
c	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^-$	\rightleftharpoons	$N_2 + 6H_2O$	1246	749
d	$C_2Cl_4 + 2H^+ + 2e^-$	$\stackrel{\longleftarrow}{}$	$C_2HCl_3 + HCl$	787	580
e	$C_2HCl_3 + 2H^+ + 2e^-$	$\stackrel{\longleftarrow}{}$	$C_2H_2Cl_2 + HCl$	747	540
f	$C_2H_3Cl + 2H^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	$C_2H_4 + HCl$	697	490
g	$C_2H_2Cl_2 + 2H^+ + 2e^-$	ightharpoonup	$C_2H_3Cl + HCl$	567	360
h	$\mathrm{CH_{3}COOH} + 8\mathrm{H^{+}} + 8\mathrm{e^{-}}$	$\stackrel{\longleftarrow}{}$	$2CH_4 + 2H_2O$	228	-186
i	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$	$\stackrel{\longleftarrow}{ ightharpoondown}$	$S^{2-} + 4H_2O$	251	-222
j	$CO_2 + 8H^+ + 8e^-$	\rightleftharpoons	$CH_4 + 2H_2O$	180	-234
k	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	$\stackrel{\longleftarrow}{}$	$CH_3COOH + 2H_2O$	131	-283
l	$CH_3COOH + 4H^+ + 4e^-$	\rightleftharpoons	$CH_3CH_2OH + H_2O$	38	-376
m	$2H^{+} + 2e^{-}$	\rightleftharpoons	H_2	0	-414

Tabelle 8.1: Ausgewählte Redoxpotentiale, korrigiert auf den Neutralpunkt (pH 7) [158, 182].

nach gegenwärtigem Stand des Wissens nicht klar, ob es sich um einen metabolischen oder einen cometabolischen Prozess handelt [79]. Es ist ebenfalls ungeklärt, wieviele Organismen insgesamt an der vollständigen reduktiven Dechlorierung von PCE beteiligt sind.

Für die reduktive Dechlorierung können diverse Elektronendonatoren eingesetzt werden. So wurden erfolgreiche Versuche u.a. mit Glukose, Acetat, Formiat, Methanol, Sukrose, Laktat, Proprionat und Ethanol durchgeführt (nach [57]). Diese Vielfalt der möglichen Elektronendonatoren wurde von DISTEFANO ET AL. [57] darauf zurückgeführt, dass die Reduktionsäquivalente der organischen Elektronendonatoren zunächst zu molekularem Wasserstoff umgesetzt werden und dieser von den dechlorierenden Mikroorganismen genutzt wird. So konnte die reduktive Dechlorierung auch von einigen Autoren direkt durch molekularen Wasserstoff stimuliert werden. Allerdings war das mikrobielle Wachstum vom Vorhandensein einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle wie Acetat abhängig [167, 57].

Abb. 8.2 zeigt beispielhaft den Konzentrationsverlauf der Ethenderivate während der vollständigen reduktiven Dechlorierung bei einem Pulsversuch in einem Wirbelschichtreaktor, der mit dem Organismus *Dehalospirillum multivorans* und einer hochangereicherten Mischkultur beimpft wurde [80]. Die Mikroorganismen lagen in Form eines Biofilms vor. Als Elektronendonator wurde Formiat eingesetzt. Die Temperatur betrug 30 °C und der pH-Wert 7.

8.2 Bestehende Modelle für die reduktive Dechlorierung

Obwohl die reduktive Dehalogenierung chlorierter Ethene einen wichtigen Prozess für den natürlichen Abbau dieser Schadstoffe in Grundwasserleitern darstellt, wurden bislang nur wenige Modellberechnungen hierzu durchgeführt.

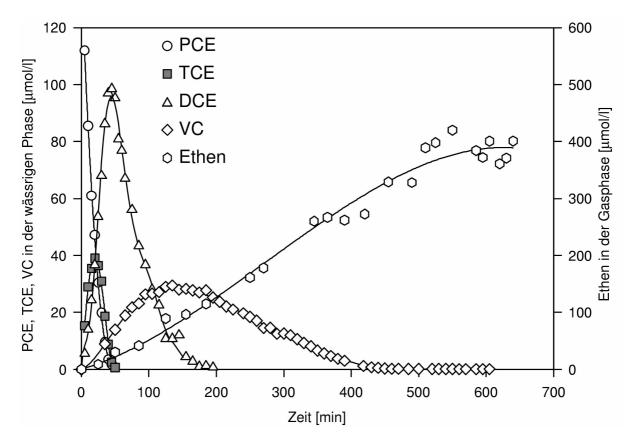


Abb. 8.2: Konzentrationsverläufe bei der vollständigen reduktiven Dechlorierung von PCE durch *Dehalospirillum multivorans* und einer hochangereicherten Mischkultur in einem Wirbelschichtreaktor [80].

MCNAB & NARASIMHAN [106] verwenden in einem gekoppelten Modell für kinetische Reaktionen und geochemische Gleichgewichte einen einfachen Abbau erster Ordnung ohne Berücksichtigung von Biomassen. Dieses Modell berücksichtigt jedoch, dass die Dechlorierung nur bei bestimmten Redox-Bedingungen stattfinden kann.

In der Arbeitsgruppe von CORAPCIOGLU wird davon ausgegangen, dass es sich um einen cometabolischen Prozess handelt, der von methanogenen Bakterien durchgeführt wird. In der ersten Arbeit wird eine konstante Biomasse angenommen [42]. In einer Erweiterung des Modells wird die Abhängigkeit des Biomassenwachstums von der Konzentration des primären Substrats durch einen MONOD-Term beschrieben [97].

Während die letztgenannten Modelle MICHAELIS-MENTEN-Terme bezüglich der chlorierten Ethene enthalten, gehen GAO ET AL. [73] in ihrem Modell für den cometabolischen Abbau von einem linearen Zusammenhang aus.

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche konzeptionelle Modelle für die vollständige Dechlorierung verwendet. Beide Ansätze beruhen auf der Annahme, dass es sich um einen metabolischen Prozess handelt. In Abschnitt 8.3 wird von vier unterschiedlichen Organismen ausgegangen, die jeweils einen Reduktionsschritt katalysieren. In Abschnitt 8.4 werden hingegen nur zwei Organismen angenommen, einer für die ersten beiden und ein anderer für die letzten beiden Reduktionsschritte. Das letztgenannte Modell wird auch von Forschungspartnern aus der Mikrobiologie verwendet [61, 168].

8.3 Einfluss der Mobilität auf die Stimulierung eines mehrstufigen Abbauprozesses

Klassische mikrobiologische Laboruntersuchungen zum mikrobiellen Schadstoffabbau werden in vollständig durchmischten Systemen durchgeführt. Bei sogenannten Batchexperimenten werden alle Substrate zu Beginn des Versuchs in den Versuchsbehälter gegeben. Bei kontinuierlichen, durchmischten Bioreaktoren werden die Stoffe hingegen permanent eingeleitet. Diese Untersuchungen haben unter anderem die Identifizierung der Abbauwege und der kinetischen Parameter zum Ziel.

Im Zusammenhang mit der mikrobiologischen Grundwasser- und Bodensanierung werden derartige Untersuchungen häufig anhand kontaminierter Bodenproben von belasteten Standorten durchgeführt. Damit soll ermittelt werden, ob im Boden bzw. im Grundwasserleiter bereits Organismen vorhanden sind, die die Schadstoffe abbauen können, und wie das chemische Milieu beschaffen sein muss, damit die mikrobielle Aktivität optimal stimuliert werden kann.

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt durchgeführten Simulationen soll demonstriert werden, dass eine erfolgreiche Stimulierung eines mehrstufigen Abbaus in Batchexperimenten keine erfolgreiche *in-situ* Anwendung garantieren kann. Hierbei wird nicht der Anspruch einer quantitativen Vorhersage für die *in-situ* Dehalogenierung erhoben, vielmehr soll das Systemverhalten eines mehrstufigen Abbaus vorgeführt werden.

Im Weiteren wird ein Batchsystem mit einem eindimensionalen reaktiven Transportsystem verglichen. Ergebnisse einer zweidimensionalen Simulation mit denselben Modellannahmen und Parametern können [30] entnommen werden.

8.3.1 Modellannahmen

Die wesentliche Modellannahme für das reaktive System besteht darin, dass jedem Reduktionsschritt i eine spezifische Biomasse X^i zugewiesen wird. Es sei darauf hingewiesen, dass diese spezifische Biomasse eine Modellgröße darstellt, die nicht notwendigerweise einem einzelnen Organismus entsprechen muss. Solange die Biomassen nicht gemessen werden können, wäre es konzeptionell eindeutiger, diese Größe als spezifische mikrobielle Aktivität zu bezeichnen.

Es wird davon ausgegangen, dass die spezifischen Biomassen ausschließlich aufgrund der reduktiven Dechlorierung wachsen können. Hierbei wird für jede Biomasse ein Doppel-MONOD Ansatz für die Abhängigkeit des Wachstums von Konzentrationen angenommen:

$$k_{gr}^{i} = \mu_{max}^{i} \frac{c_{CHC_{i}}}{\left(c_{CHC_{i}} + K_{m}^{CHC_{i}}\right)} \frac{c_{E_{don}}}{\left(c_{E_{don}} + K_{m}^{E_{don}}\right)} X^{i}$$
(8.3.1)

wobei k_{gr}^i die Wachstumsrate für die spezifische Biomasse X^i und μ_{max}^i ihre maximale relative Wachstumsrate darstellt. Mit CHC_1 , CHC_2 , CHC_3 , CHC_4 und CHC_5 werden PCE, TCE, DCE, VC und Ethen (ETH) bezeichnet. E_{don} ist ein nicht näher spezifizierter Elektronendonator. Die Biomasse X^1 katalysiert die Reduktion von PCE zu TCE, X^2 von TCE zu DCE, X^3 von DCE zu VC und X^4 von VC zu ETH.

Die reaktiven Quellen-/Senkenterme r_i in der Transportgleichung (Gl. 3.2.9) ergeben sich für die mobilen Komponenten aus der Addition der mikrobiellen Umsetzungsraten und einem kinetischen Stoffübergangsterm erster Ordnung (siehe (Gl. 3.3.14)):

$$r_{E_{don}} = -\sum_{i=1}^{4} \frac{k_{gr}^{i}}{Y_{i}} - k_{comp} c_{E_{don}} - k_{sorb} \left(c_{E_{don}} - \frac{c_{E_{don}}^{sorb}}{K_{d}^{E_{don}}} \right)$$
(8.3.2)

$$r_{CHC_i} = -\frac{k_{gr}^i}{Y_i} + \frac{k_{gr}^{i-1}}{Y_{i-1}} - k_{sorb} \left(c_{CHC_i} - \frac{c_{CHC_i}^{sorb}}{K_d^{CHC_i}} \right)$$
(8.3.3)

wobei Y_i die Verwertungsrate für den Reduktionsschritt i darstellt. In (Gl. 8.3.2) wird impliziert, dass ein Mol E_{don} je Mol CHC_i oxidiert wird. Bei veränderter Stöchiometrie muss ein zusätzlicher Faktor eingeführt werden.

Der erste Term in (Gl. 8.3.2) stellt einen zusätzlichen konkurrierenden Verbrauch des Elektronendonators nach einem einfachen Ansatz erster Ordnung mit dem Koeffizienten k_{comp} dar.

Zur Vereinfachung werden die Konzentrationen in der sorbierten Phase auf das Flüssigvolumen bezogen. Für diese Konzentrationen wird als ausschließlicher Prozess der kinetische Stoffübergang berücksichtigt (siehe (Gl. 3.3.15)):

$$\frac{\partial c_{CHC_i}^{sorb}}{\partial t} = k_{sorb} \left(c_{CHC_i} - \frac{c_{CHC_i}^{sorb}}{K_d^{CHC_i}} \right)$$
(8.3.4)

$$\frac{\partial c_{E_{don}}^{sorb}}{\partial t} = k_{sorb} \left(c_{E_{don}} - \frac{c_{E_{don}}^{sorb}}{K_d^{E_{don}}} \right)$$
(8.3.5)

Für die Entwicklung der Biomassen wird entsprechend (Gl. 3.4.23) eine Wachstumsrate (Gl. 8.3.1) und ein lineares Sterbegesetz angenommen:

$$\frac{\partial X^i}{\partial t} = k_{gr}^i - k_{dec}^i X^i \tag{8.3.6}$$

Die in den Modellrechnungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 8.2 wiedergegeben. Hierbei orientieren sich die kinetischen Parameter für die ersten beiden Reduktionsschritte an den Werten, die für den Organismus *Dehalosprillum multivorans* in [167] veröffentlicht wurden. Die kinetischen Parameter für die Dechlorierungsschritte 3 und 4 beruhen auf Extrapolation, wobei berücksichtigt wurde, dass die reduktiven Dechlorierungsraten mit abnehmender Anzahl von Chloratomen am Molekül abnehmen [192].

Substanzbezogene Parameter							
	E _{don}	PCE	TCE	cis-DCE	VC	ETH	
K_m [μ mol/L]	100	100	100	100	100	100	
K_{OC} [L/kg]	2.2	364	126	59	8.2	6.0	
k_{comp} [1/s]	10^{-6}						
Biomassenbezogene Parameter							
	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4			
μ_{max} [1/s]	$7.7 \cdot 10^{-5}$	$5.0\cdot10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1.0\cdot 10^{-5}$			
Y [mg/μmol]	0.001	0.001	0.001	0.001			
k_{dec} [1/s]	$1.0\cdot 10^{-6}$	$1.0\cdot 10^{-6}$	$1.0\cdot 10^{-6}$	$1.0\cdot 10^{-6}$			
$X_{initial}$ [mg/L]	0.01	0.01	0.01	0.01			
Bodeneigenschaften							
$\rho = 2.6 kg/l$	$n_e = 0.3$	$k_{sorb} = 1/a$	d = 1.1	$57 \cdot 10^{-5} / \mathrm{s}$			

Tabelle 8.2: Parameter für die Berechnung der reduktiven Dechlorierung in Batch- und 1D-Systemen.

8.3.2 Simulation eines Batchversuchs

Zur größtmöglichen Vergleichbarkeit zwischen dem Batchexperiment und dem 1D-System werden in beiden Berechnungen dieselben Parameter verwendet. Dies gilt somit auch für die Porosiät, obwohl in echten Bioreaktor-Untersuchungen der Boden zu einem Schlamm verdünnt würde.

Im Batchexperiment wird von einer Anfangskonzentration des Elektronendonators von $10 \, mmol/l$ ausgegangen. PCE ist mit $200 \, \mu mol/l$ das einzige Ethenderivat im System. Für die Sorption wird im Anfangszustand Gleichgewicht angenommen. Die Anfangsbiomassen betragen $0.01 \, mg/l$. Sie sind damit relativ niedrig.

Abb. 8.3 zeigt die zeitlichen Verläufe für alle gelösten Substanzen. PCE scheint nach etwa zwei Tagen verbraucht zu sein. Nach vier Tagen ist TCE in der gelösten Phase praktisch vollständig umgesetzt. Der zweite Metabolit in der Dechlorierungskette, *cis*-DCE hält sich etwa eine Woche. VC kann bis zum zwölften Tag in der gelösten Phase beobachtet werden. Nichtsdestotrotz ist die Dechlorierung zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen, da die Ethen-Konzentration noch bis zum zwanzigsten Tag zunimmt.

Der Elektronendonator wird zum Teil durch die Dechlorierung verbraucht und zum anderen Teil durch den konkurrierenden Abbau erster Ordnung. Die Anfangskonzentration ist jedoch so hoch gewählt, dass die Dechlorierung vollständig ablaufen kann. In einer Vergleichsrechnung, bei der die Anfangskonzentration des Elektronendonators auf 1 *mmol/l* gesetzt wurde, war dies nicht der Fall.

Abb. 8.4 zeigt die zeitlichen Verläufe aller Konzentrationen in der sorbierten Phase. Im Gegensatz zur gelösten Phase verbleibt PCE über die Gesamtzeit der Simulation in der sorbierten Phase. Dies ist auf die kinetische Limitierung der Desorption zurückzuführen. Die Sorptionskinetik beeinflusst die zeitlichen Verläufe der anderen Konzentrationen weniger stark. Die Definition der Stoffübergangsrate in (Gl. 8.3.4) führt zu einer Halbwertszeit für die Desorption proportional zum

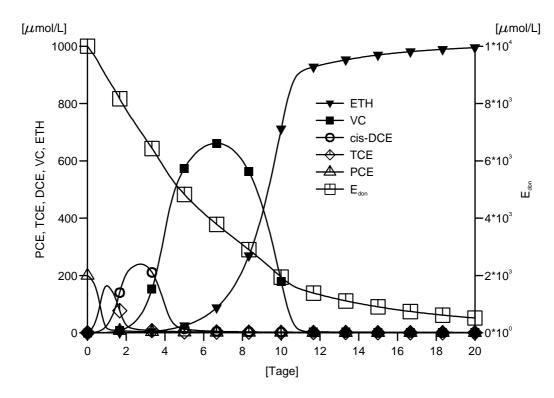


Abb. 8.3: Reduktive Dechlorierung von PCE. Simulation eines Batchversuches. Zeitliche Verläufe der Konzentrationen in der gelösten Phase.

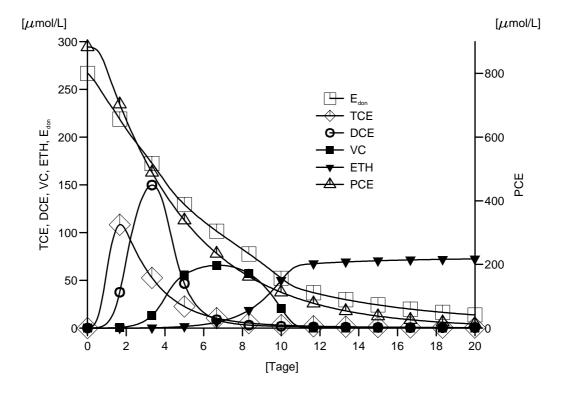


Abb. 8.4: Reduktive Dechlorierung von PCE. Simulation eines Batchversuches. Zeitliche Verläufe der Konzentrationen in der sorbierten Phase.

Verteilungskoeffizienten K_d . Da K_d mit abnehmender Chlorierung der Ethene abnimmt, wird die Desorption von PCE stärker durch die Kinetik limitiert als diejenige von TCE, DCE und VC. Der zeitliche Verlauf von TCE^{sorb} zeigt noch ein starkes Tailing, wohingegen letzteres für DCE^{sorb} sehr viel schwächer ausfällt. Für VC^{sorb} tritt kein nennenswertes Tailing auf.

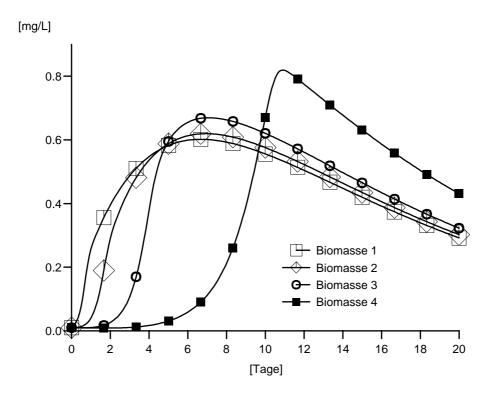


Abb. 8.5: Reduktive Dechlorierung von PCE. Simulation eines Batchversuches. Zeitliche Verläufe der Biomassen.

Abb. 8.5 zeigt die zeitlichen Verläufe der Biomassen. Die offensichtlichen Unterschiede sind auf die Verfügbarkeit des zugehörigen Elektronenakzeptors sowie im Wesentlichen auf die unterschiedlichen maximalen Wachstumsraten zurückzuführen. Der Zusammenhang zwischen dem mikrobiellen Wachstum und der Konzentration des zugehörigen Elektronenakzeptors kann speziell für den letzten Abbauschritt gut beobachtet werden. Von elften Tag an sind die VC-Konzentrationen in der gelösten Phase sehr niedrig. Dies ist der Zeitpunkt, zu dem die Sterberate der VC dechlorierenden Biomasse die Wachstumsrate überschreitet.

Zusammenfassend können aus Abb. 8.3-Abb. 8.5 folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die vollständige reduktive Dechlorierung kann bei dem gewählten Parametersatz innerhalb von 20 Tagen erreicht werden.
- Wenn die Anfangskonzentration des Elektronendonators hoch genug ist, kann eine Limitierung der Dechlorierung durch den konkurrierenden Abbau des Elektronendonators verhindert werden.
- Unterschiede in der maximalen Wachstumsrate und der damit verbundenen Umsatzrate für die unterschiedlichen Dechlorierungsschritte führen zu einer längeren Persistenz der schwächer chlorierten Ethene gegenüber den stärker chlorierten.

 Vom elften Tag an wird die vollständige Reduktionskette durch die Desorptionskinetik von PCE kontrolliert. Während dieser Zeit sind die Konzentrationen in der gelösten Phase so niedrig, dass alle beteiligten Biomassen abnehmen. Trotzdem sind die verbliebenen Konzentrationen der Biomassen hoch genug, um eine unmittelbare Transformation des desorbierten PCE zu Ethen zu gewährleisten.

8.3.3 Simulation einer Stromröhre

Für die Simulation einer 100 m langen Stromröhre werden dieselben Parameter verwendet wie für das Batchexperiment (siehe Tabelle 8.2). Die Filtergeschwindigkeit \underline{q} beträgt 10^{-5} m/s und die Dispersivität 0.01 m, was zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten von $3.3 \cdot 10^{-7}$ m^2/s führt. Als homogene Anfangsbedingung werden für PCE 200 $\mu mol/l$ angenommen, für alle anderen gelösten Substanzen wird ein Anfangswert von null angesetzt. Die Elektronendonator-Konzentration im Zufluss beträgt $10 \ mmol/l$.

Abb. 8.6-Abb. 8.9 zeigen die berechneten Längsprofile der gelösten Substanzen. Wie bereits in Abschnitt 6.5.4 dargestellt wurde, wurde dieses Beispiel als Testfall für den Vergleich verschiedener Kopplungsverfahren eingesetzt [37].

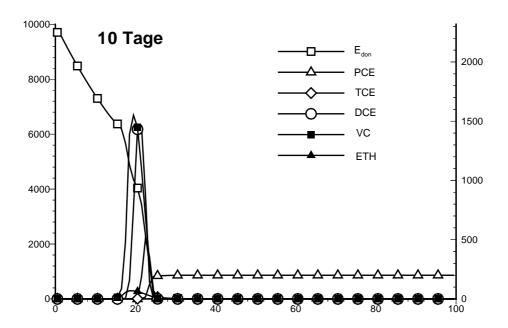


Abb. 8.6: Reduktive Dechlorierung von PCE in einem 1D Modellsystem. Längsprofile der Konzentrationen in der gelösten Phase 10 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe.

Aus den Längsprofilen in Abb. 8.6-Abb. 8.9 geht hervor, dass der gesamte Massenfluss des Elektronendonators in einem kleinen Durchmischungsbereich verbraucht wird, in dem sowohl der Elektronendonator als auch die chlorierten Ethene verfügbar sind. Aufgrund des konkurrierenden Abbaus erster Ordnung bildet sich vom Systemzulauf bis zum reaktiven Durchmischungsbereich ein exponentiell abfallendes Profil des Elektronendonators aus.

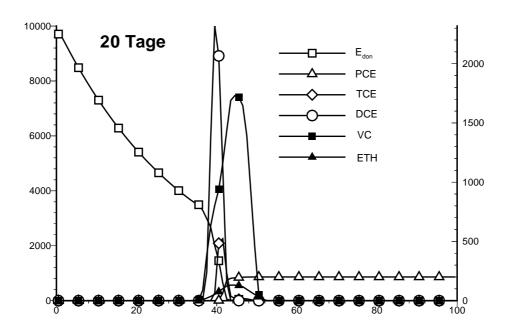


Abb. 8.7: Reduktive Dechlorierung von PCE in einem 1D Modellsystem. Längsprofile der Konzentrationen in der gelösten Phase 20 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe.

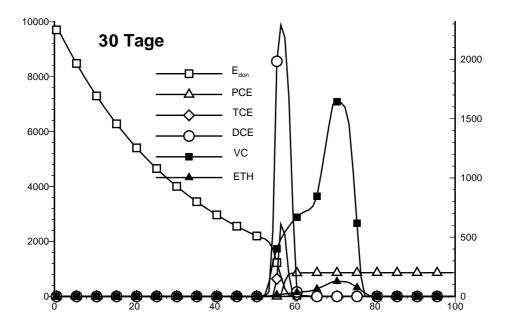


Abb. 8.8: Reduktive Dechlorierung von PCE in einem 1D Modellsystem. Längsprofile der Konzentrationen in der gelösten Phase 30 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe.

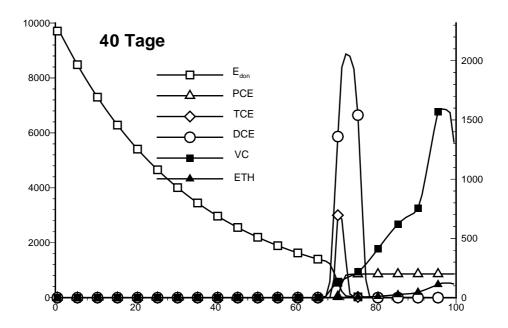


Abb. 8.9: Reduktive Dechlorierung von PCE in einem 1D Modellsystem. Längsprofile der Konzentrationen in der gelösten Phase 40 Tage nach Beginn der Elektronendonator-Zugabe.

10 Tage nach dem Beginn der Einleitung (siehe Abb. 8.6) überlappen sich die Peaks aller Ethenderivate. Entsprechend sind alle chlorierten Ethene mit dem Elektronendonator durchmischt, was das Wachstum aller dechlorierenden Biomassen stimuliert. Obwohl das unchlorierte Ethen eine gegenüber allen chlorierten Ethenen höhere Wasserlöslichkeit aufweist, wird nur eine geringe Konzentration erreicht. Dies ist auf die niedrigen Umsatzraten von VC zu Ethen zurückzuführen.

Die Mobilität der chlorierten Ethene nimmt mit abnehmender Chlorierung zu. Folglich bewegt sich VC schneller als die anderen chlorierten Substanzen. Bereits nach 20 Tagen (siehe Abb. 8.7) kann eine Abtrennung des VC-Peaks beobachtet werden. Dies unterbindet die weitere Dechlorierung von VC zu Ethen, da der VC-Peak den Bereich verlässt, in dem der Elektronendonator für die Mikroorganismen verfügbar ist. Wie Abb. 8.8 und Abb. 8.9 zu entnehmen ist, verbleibt der VC-Peak im Weiteren unverändert bis zum Ende der Simulation nach 40 Tagen.

Es ist zu beachten, dass die Transformationsraten der reduktiven Dechlorierung und die zugehörigen Wachstumsraten mit abnehmender Chlorierung abnehmen. Zusammen mit der erhöhten Mobilität der niederchlorierten Ethene führt dies zu einer Limitierung der vollständigen Dechlorierung. Die Reduktion niederchlorierter Ethene erfordert eine längere Durchmischungszeit mit dem Elektronendonator als diejenige höherchlorierter. Die höhere Mobilität führt jedoch zu kürzeren Durchmischungszeiten. Entsprechend kommt es zu einer Akkumulation von DCE und VC.

8.3.4 Diskussion des Testfalls

Das qualitative Verhalten der reduktiven Dechlorierung unterscheidet sich für den Fall eines Batchsystems von dem eines reaktiven Transportsystems. Für das Batchsystem kann bei den

gewählten Parametern eine vollständige Dechlorierung erreicht werden, für das reaktive Transportsystem nur eine unvollständige.

Dies ist auf die Wechselwirkung zwischen Durchmischung und Mobilität zurückzuführen. Da erstens die Metaboliten mobiler sind als der ursprüngliche Schadstoff und zweitens der Elektronendonator in der Durchmischungszone vollständig verbraucht wird, bewegen sich die Metaboliten aus der reaktiven Zone heraus.

Der kinetische Stoffübergang, der im Fall des durchmischten Reaktors eine Limitierung darstellte, kann zu einer verbesserten Durchmischung des Elektronendonators und der Metabolite und damit zu einer Verstärkung der reduktiven Dechlorierung führen.

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Annahme einer zunehmenden Mobilität mit abnehmender Chlorierung darauf beruht, dass die Mobilität von der Sorption bestimmt wird. Dies ist in reduktiven Systemen nicht notwendigerweise der Fall. Methanogenese, die in stark reduzierten Grundwasserleitern auftritt, kann zu eingeschlossenen Gasblasen führen. Da die Flüchtigkeit der chlorierten Ethene mit abnehmender Chlorierung zunimmt, kann auch die Mobilität zunehmen, wenn eine Gasphase auftritt. In einem solchen Fall würde die festgestellte Abtrennung des VC-Peaks nicht stattfinden. Tatsächlich wurde die vollständige reduktive Dechlorierung unter Feldbedingungen zumeist in methanogenen Grundwasserleitern festgestellt [173].

8.4 Stimulierung der reduktiven Dechlorierung in einem Grundwasserversuchsstand

8.4.1 Hintergrund

Im Rahmen des Verbundvorhabens Stimulierung der vollständigen reduktiven Dehalogenierung in einem Modellquifer - Artficial AnAerobic Aquifer (A⁴) wird vom Institut für Wasserbau ein Grundwasserversuchsstand im Technikumsmaßstab betrieben. An dem Verbundvorhaben ist bzw. war das Institut für Siedlungswasserbau, Gewässergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart (Arbeitsgruppe Frau Dr. H. SCHOLZ-MURAMATSU) sowie das Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (Arbeitsgruppe Herr Prof. F.H. FRIMMEL) beteiligt.

Ziel des Verbundvorhabens ist es, die Möglichkeit zur Stimulierung der vollständigen Dechlorierung von Tetrachlorethen unter *in-situ* Bedingungen zu evaluieren und den Abbauprozess zu optimieren. Die Aufgabe des Instituts für Wasserbau besteht hierbei darin, die Wechselwirkungen zwischen den hydraulischen Aquifereigenschaften und der mikrobiellen Aktivität experimentell zu untersuchen und modellhaft zu beschreiben [116].

Das Vorhaben ist in den Forschungsrahmen der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS) eingebunden [114] und stellt einen zentralen Bestandteil des Themenschwerpunktes Reduktive Schadstofftransformationen zur in-situ Sanierung kontaminierter Böden und Grundwasserleiter dar.

Im Folgenden wird der experimentelle Aufbau des Grundwasserversuchsstands kurz beschrieben sowie Modellvorhersagen zum reduktiven Abbau von Tetrachlorethen vorgestellt. Eine detailliertere Beschreibung des experimentellen Programms ist [116] zu entnehmen. In Abschnitt 8.4.8 wird ein qualitativer Vergleich zu Messergebnissen vorgenommen. Ein quantitativer Ver-

gleich zwischen Modellberechnungen und Messungen fällt jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt schwer, da einerseits die Versuchsbedingungen nicht konstant gehalten wurden und andererseits noch nicht ausreichende experimentelle Daten vorliegen.

8.4.2 Experimenteller Aufbau

Der Versuchsstand ist $10 \, m$ lang, $0.7 \, m$ hoch und $0.2 \, m$ breit. Er wird als quasi-zweidimensionales System betrachtet. Der Behälter besteht aus einer geschlossenen Edelstahlwanne, der von einem HDPE-Mantel umgeben ist. Im Zwischenraum zirkuliert Kühlwasser mit einer grundwassertypischen Temperatur von $10 \, ^{\rm o}$ C.

Der Behälter ist mit zwei Sanden in definierter Blockstruktur gefüllt. Der feinere Sand ($\emptyset = 0.1 - 0.4 \ mm$) weist eine hydraulische Leitfähigkeit von $4.8 \cdot 10^{-4} \ m/s$ auf. In ihn sind Blöcke des gröberen Sandes ($\emptyset = 0.3 - 0.8 \ mm$) mit einer hydraulischen Leitfähigkeit von $3.2 \cdot 10^{-3} \ m/s$ eingelagert. Die porenraum-bedingte Längsdispersivität beträgt für den feineren Sand $\approx 0.2 \ mm$ und für den gröberen $\approx 0.5 \ mm$, die Querdispersivität $\approx 0.05 \ mm$ bzw. $\approx 0.1 \ mm$ [96]. Die Anordnung der Sande ist in Abb. 8.10 dargestellt. Beide Sande bestehen zu 93.3% aus Quarz, zu 5.4% aus Feldspat und zu 1.1% aus Kaolinit [1]. Um eine randliche Umströmung infolge von Setzungen der Sandfüllung zu verhindern, wurde die Befüllung mit einer 2 $\ cm$ dicken Quelltonschicht abgedichtet.

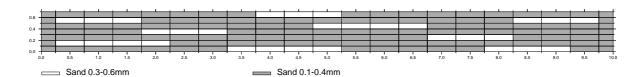


Abb. 8.10: Verteilung der eingesetzten Sande im Versuchsstand.

Der Behälter ist mit 142 Wasser- und 10 Bodenprobenahmestellen ausgestattet. Die Wasserprobenahmestellen bestehen aus durchgängigen horizontalen perforierten Edelstahlrohren, die mit einem Edelstahlgewebe umwickelt sind. Neben der Probenahme dienen sie auch der Aufnahme von Querspannungen im Behälter. Von der Rückseite sind in die Wasserprobenahmerohre Leitfähigkeitssonden eingeführt. Sie ermöglichen eine *in-situ* Messung der Salzkonzentration bei Tracerversuchen. Details zu der von GERHARD BISCH entwickelten Messtechnik sind [116] zu entnehmen. Die Beprobungspunkte sind in einem regelmäßigen Abstand von 0.5 m in Längs- und 0.1 m in Höhenrichtung angeordnet. Zusätzlich werden der Ein- und der Auslaufkasten beprobt.

Der Versuchsstand wird als gespanntes Grundwassermodell betrieben. Am Auslauf wird die Piezometerhöhe mit einem Auslaufkasten auf ein Niveau von ca. 5 *cm* über Behälterkante gehalten. Am Einlauf wird der Zufluss über eine Zahnrad-Dosierpumpe im Regelkreis mit einem induktiven Durchflussmesser und einem PID-Regler konstant gehalten.

Es wird vakuum-entgastes Trinkwasser eingesetzt. Hierzu wurde in 4 m Höhe über dem Versuchsstand eine 2 m hohe Füllkörperkolonne aufgebaut, in die Trinkwasser wasserstandsgeregelt eingedüst wird. Der absolute Gasdruck in der Kolonne beträgt $\approx 50~mbar$. Im kontinuierlichen Betrieb kann eine 95-prozentige Entgasung erreicht werden, was einem Restsauerstoffgehalt von etwa 0.5~mg/l entspricht.

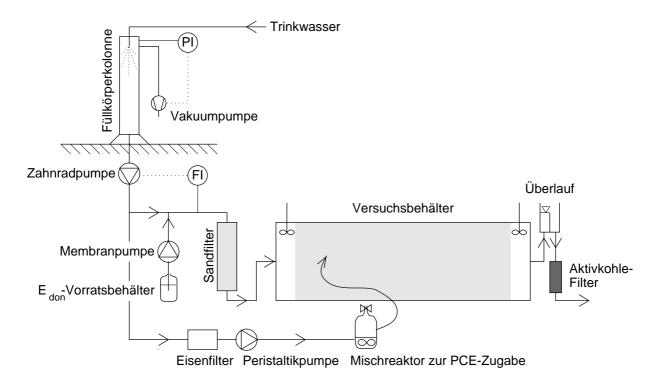


Abb. 8.11: Fließbild zum Grundwasserversuchsstand.

Der Hauptwasserstrom wird als Grundwasserströmung über den Einlaufkasten in den Behälter gepumpt. Zusätzlich kann Wasser mit Hilfe einer Schlauchquetschpumpe über eines der horizontalen Probenahmerohre zugegeben werden. Nachdem im Einlaufbereich der Rinne Verstopfungserscheinungen aufgetreten sind, wurde zwischen Zahnradpumpe und Einlaufkasten ein Sandfilter eingebaut. Das Wasser für die Punktzugabe wird seit Mitte Januar 1997 über einen metallischen Eisenfilter geführt, um den Restsauerstoff zu eliminieren.

Die Zugabe des Elektronendonators erfolgt im Stimulierungsexperiment über die Grundströmung. Er wird mit einer Membrandosierpumpe in die Leitung zwischen Zahnradpumpe und Sandfilter eingebracht. Sollte es zu Verstopfungen in der Nähe der Einleitung kommen, so finden diese im auswechselbaren Sandfilter statt. Der eigentliche Versuchsstand wird nicht beeinträchtigt.

PCE wird ausschließlich in wässriger Phase in den Versuchsbehälter eingebracht. Um eine konstante Konzentration im kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, wird das unbeladene Zugabewasser in ein 250 ml Mischgefäß eingeleitet, dessen Boden etwa 1 cm dick mit PCE in organischer Flüssigphase bedeckt ist. Mit einem Magnetrührer wird der Stoffübergang von der PCE-Phase zur wässrigen Phase beschleunigt. Das nunmehr annähernd PCE-gesättigte Wasser wird punktförmig an einer Stelle im Versuchsstand zugegeben.

8.4.3 Qualitative Überprüfung der hydraulischen Parameter

Um zu überprüfen, ob beim Einbau der Sande die erwünschte räumliche Verteilung erreicht wurde, wurden sowohl Messungen der Piezometerhöhe als auch Tracerversuche durchgeführt. Diese Versuche werden in regelmäßigen Abständen wiederholt, um mögliche Veränderungen der hydraulischen Eigenschaften im Versuchsstand erfassen zu können. Im Folgenden soll lediglich ein kurzer qualitativer Vergleich zwischen den Messungen und den Berechnungen auf der Grundlage

der an den Sanden ermittelten Durchlässigkeiten und Dispersivitäten erfolgen. Umfassende quantitative Untersuchungen werden Bestandteil der Dissertation von GERHARD BISCH sein [11].

Druckverteilung

Abb. 8.12 zeigt gemessene Piezometerhöhen bei einem Betrieb ohne zusätzliche punktförmige Zugabe im Vergleich zu Berechnungen. Aufgrund von Schwankungen des absoluten Druckes infolge der Luftdruckschwankungen sind die gemessenen Drücke als relativer Druckabfall im Versuchsbehälter dargestellt.

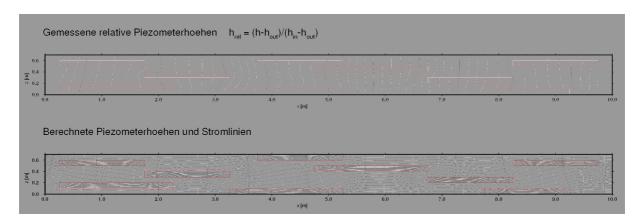


Abb. 8.12: Verteilung der Piezometerhöhen im Versuchsstand. Vergleich zwischen Messung und Berechnung.

Es ist zu bemerken, dass 47% des Druckabfalls zwischen dem Einlauf und der ersten Piezometerreihe stattfinden. Offensichtlich hat der Betrieb mit dem entgasten Wasser zu Ausfällungen im Einlauf geführt. Wie an dem Vertikalgradienten im ersten Abschnitt des Versuchsstands zu erkennen ist, wurde letzterer ungleichmäßig verstopft. Im numerischen Modell wird dies dadurch berücksichtigt, dass eine lineare Zunahme des Zuflusses über den Einlaufrand angenommen wird. Die Installation des Sandfilters soll ein weitertes Verstopfen des Einlaufbereichs verhindern.

Mit Ausnahme des Druckverlustes in den ersten 0.25 m gibt die Druckverteilung die eingebaute Struktur erwartungsgemäß wieder. In den besser durchlässigen Blöcken besteht ein geringerer Druckgradient als in der schlechter durchlässigen Matrix. Insbesondere in der Nähe von Block-Enden treten Gradienten schräg zur Vertikalen auf, was auf das kovergent/divergente Strömungsfeld in den Zu- und Abflussbereichen der besser durchlässigen Blöcke zurückzuführen ist.

Abb. 8.12 macht jedoch auch deutlich, dass die Druckverteilung allein nur ein unzureichendes Maß zur Bestimmung der Durchlässigkeitsverteilung darstellt. So verlaufen etwa im Bereich x=6 m alle Potentiallinien parallel zueinander, obwohl die drittoberste Schicht besser durchlässig ist als die anderen Schichten. Als wesentliche Information kann aus der Druckverteilung lediglich die über den Querschnitt integrierte hydraulische Leitfähigkeit (Transmissivität) entnommen werden. In Längsabschnitten mit nur einer gut durchlässigen Schicht liegen die Potentiallinien dichter beieinander als in den Abschnitten mit zwei oder drei gut durchlässigen Schichten.

Die berechnete Piezometerhöhenverteilung stimmt mit der gemessenen weitgehend überein. Die berechneten Stromlinien zeigen darüberhinaus, dass eine Erfassung der Strömungsgeschwindigkeiten im Vergleich zur Druckverteilung sensitiver gegenüber der Verteilung der Durchlässigkeit ist. In den besser durchlässigen Bereichen liegen die Stromlinien dichter beieinander als in den schlechter durchlässigen. Da Geschwindigkeiten nicht direkt erfasst werden können, wurden und werden Tracerversuche im Versuchsstand durchgeführt.

Konservativer Transport

Für die weitere hydraulische Charakterisierung werden zwei Arten von Tracerversuchen durchgeführt: (1) *quasi-eindimensionale* Versuche, bei denen der Markierungsstoff in den Einlauf zugegeben wird, sowie (2) Versuche mit punktförmiger Zugabe von markiertem Wasser. In beiden Fällen erfolgt die Tracer-Zugabe kontinuierlich. Die punktförmige Tracerzugabe dient vornehmlich dazu, die Ausdehnung einer Fahne unter Ausschluss von Abbauprozessen zu erfassen. In Abb. 8.13 ist exemplarisch die Konzentrationsverteilung infolge einer punktförmigen Zugabe dargestellt. Der Volumenstrom am Zugabepunkt beträgt 10% desjenigen der Grundströmung.

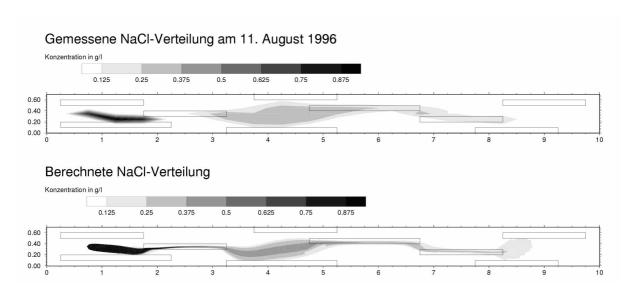


Abb. 8.13: Verteilung eines Salztracers im Versuchsstand bei punktförmiger Zugabe. Vergleich zwischen Messung und Berechnung.

Abb. 8.13 zeigt, dass die Ausdehnung der Tracerfahne vom Modell qualitativ richtig vorhergesagt werden kann. Es wird jedoch auch deutlich, dass trotz 140 Messpunkten im Versuchsstand die räumliche Auflösung der Messungen nicht ausreicht, die Fahne durchgehend zu erfassen. In der Messreihe x=2.25 m zeigt keine Sonde die Salzfahne an, obwohl sie in den Messreihen oberund unterstrom detektiert wird.

Ferner ist darauf hinzuweisen, dass die Ausführung der Messpunkte als horizontale Rohre zu einer Fokussierung der Strömung im Messpunkt führt, die vom Verhältnis der Durchlässigkeiten im Messrohr und in der umgebenden Matrix abhängt. Insofern liegt eine integrale Information vor, wohingegen das numerische Modell Punktwerte approximiert. Dies ist beim quantitativen Vergleich zu berücksichtigen [11].

Neben den konservativen Tracerversuchen wurden auch Versuche mit gelöstem PCE und gelöstem Ethanol durchgeführt. Beide Versuche zeigten ohne Beimpfung des Versuchsstands mit geeigneten Mikroorganismen keinen Unterschied zum Transport eines konservativen Stoffes.

8.4.4 Rahmenbedingungen des Stimulierungsexperimentes

Im Stimulierungsexperiment wird Ethanol als Elektronendonator eingesetzt. Ethanol wurde ausgewählt, weil es unter anaeroben Bedingungen vergleichsweise schwer verwertbar ist und somit die Methanogenese leichter unterbunden werden kann als beim Einsatz anderer Substrate wie etwa Glucose [165]. Das Ethanol wird als Lösung (50 Vol.%) vorgehalten. In dieser Lösung sind 0.5 mol/l NH₄Cl gelöst. Ferner ist sie mit (NH₄)₂HPO₄ und CoCl₂ gesättigt. Das Ethanol/Wasser-Gemisch wird mit einem Verhältnis der Durchflüsse von 1:500 in die Grundströmung zugegeben.

Der Durchfluss der Grundströmung beträgt 70 ml/min. PCE-gesättigtes Wasser wird mit einem Volumenstrom von $10 \, ml/min$ in die Messstelle bei $x = 0.75 \, m$, $z = 0.35 \, m$ zugegeben.

Der Zugabe von Ethanol und PCE begann am 11. November 1996. Am 19. November wurde der Versuchsstand mit einer Reinkultur des Organismusses *Dehalospirillum multivorans*, der PCE über TCE zu DCE abbaut, sowie mit einer hochangereicherten Mischkultur zur vollständigen Dechlorierung von DCE beimpft. Die wässrigen Medien, die die Bakterien beinhalteten, wurden in alle Probenahmestellen zugegeben.

8.4.5 Chemische Einflüsse

Wie bereits ausgeführt wurde, wird der Versuchsstand mit entgastem Leitungswasser betrieben. Das Universitätsgelände wird vornehmlich mit Trinkwasser des Zweckverbandes Bodenseewasserversorgung (BWV) versorgt. In Tabelle 8.3 sind die Hauptkationen und in Tabelle 8.4 die Hauptanionen nach Angaben der BWV [12] sowie einige Messungen am Versuchsstand sowohl vor als auch während des Stimulierungsexperimentes aufgeführt. Es ist zu bemerken, dass das Experiment am 11.11.'96 begann. Die Proben am Einlauf wurden am Versuchsstand selbst entnommen, d.h. Ethanol ist bereits enthalten, und das Wasser hat den Sandfilter passiert. Mit "Zugabe" wird das PCE-gesättigte Wasser an der punktförmigen Zugabestelle bezeichnet. Dieses Wasser ist ab Mitte Januar '97 durch den Eisenfilter geflossen, wobei der Eisenfilter dem Mischreaktor zur PCE-Aufnahme vorgeschaltet ist.

Datum	Messstelle	Na ⁺	\mathbf{K}^{+}	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Ø '95	Trinkwasser [12]	$1.87 \cdot 10^{-4}$	$3.32 \cdot 10^{-5}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$3.25 \cdot 10^{-4}$
27.1.'97	Einlauf	$1.98 \cdot 10^{-4}$	$5.01 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$3.32 \cdot 10^{-4}$
27.1.'97	Zugabe	$2.04 \cdot 10^{-4}$	$3.48 \cdot 10^{-5}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$	$3.35 \cdot 10^{-4}$
27.1.'97	Auslauf	$2.89 \cdot 10^{-4}$	$5.06 \cdot 10^{-5}$	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$4.19 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8.3: Hauptkationen des eingesetzten Wassers in mol/l.

Bezüglich der Alkali-Ionen kann kein wesentlicher Effekt der Ethanol-Zugabe festgestellt werden. Dies betrifft alle Messpunkte. Die Konzentrationen der Erdalkalimetalle korrespondieren mit der Löslichkeit von Calcit. Der erhöhte Gehalt im Auslauf nach zweieinhalb Monaten Versuchsdauer deutet eventuell auf die Auflösung von Calcit im Versuchsstand infolge der Versauerung hin.

Datum	Messstelle	Cl-	SO_4^{2-}	NO ₃	DIC ¹	S ²⁻	pН
Ø '95	Trinkwasser [12]	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$3.49 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$2.48 \cdot 10^{-3}$	n.n.	7.95
10.11.'96	Einlauf	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	-	$3.02 \cdot 10^{-3}$	n.n.	8.0
18.12.'96	Einlauf	-	-	-	$2.25 \cdot 10^{-3}$	-	-
18.12.'96	Auslauf	-	-	-	$1.64 \cdot 10^{-3}$	-	-
16.1.'97	Auslauf	-	-	-	$2.25 \cdot 10^{-4}$	-	-
24.1.'97	Einlauf	-	-	-	-	$5.3 \cdot 10^{-5}$	7.0
24.1.'97	Zugabe	-	-	-	-	$2.1 \cdot 10^{-5}$	7.7
24.1.'97	Auslauf	-	-	-	-	$2.7 \cdot 10^{-4}$	5.76

Tabelle 8.4: Hauptanionen [mol/l] und pH-Wert des eingesetzten Wassers.

Die Anionenkonzentrationen zeigen stärkere zeitliche Veränderungen als diejenigen der Kationen. Es ist zu bemerken, dass die Zusammensetzung des Trinkwassers dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht entspricht. Durch die Vakuum-Entgasung wird dem Wasser CO₂ entzogen, sodass das Wasser gegenüber Calcit übersättigt ist (s.u.). Wahrscheinlich hat die Calcitausfällung zum Verstopfen des Einlaufs beigetragen. Durch den Einbau des Sandfilters wurde die Ausfällung des Calcits in den Sandfilter verlagert. Folglich entsprach die Zusammensetzung des Wassers im Einlauf vor dem Stimulierungsexperiment wieder dem Carbonatgleichgewicht.

Durch die Homoacetogenese (s.u.) findet im Sandfilter und im Versuchsstand ein Verbrauch des anorganischen Kohlenstoffs (DIC) statt. Während vor dem Stimulierungsexperiment kein räumliches DIC-Profil festzustellen war, nahm während des Experimentes der DIC-Gehalt im Auslauf beständig ab. Auch der DIC-Gehalt im Einlauf nahm ab, jedoch bei weitem nicht so stark. Es ist allerdings zu erwarten, dass die DIC-verbrauchenden Mikroorganismen im weiteren zeitlichen Verlauf der Quelle entgegenwachsen, sodass dauerhaft der gesamte anorganische Kohlenstoff im Sandfilter verbraucht wird. Ähnliches gilt für die Umsetzung von Sulfat zu Sulfid, die Ende Januar '97 im Auslauf bereits abgeschlossen war, im Einlauf jedoch nur etwa 20% des Sulfats umfasst hat.

Konkurrierende Prozesse

Der Versuchsstand wird als offenes System unter nicht-sterilen Bedingungen betrieben. Deshalb kann der Abbau des eingesetzten Ethanols durch konkurrierende Prozesse nicht verhindert werden. Eine Unterdrückung des konkurrierenden Abbaus wäre auch bei einer Ethanol-Zugabe im Feldeinsatz nicht möglich.

Durch die gezielte Animpfung des Versuchsstandes mit einer Mischkultur, die keine methanogenen Bakterien behaltet, konnte bislang die Methanogenese unterbunden werden. Die anderen Konkurrenzreaktionen lassen sich folgendermaßen aus den in Tabelle 8.1 (S. 130) aufgeführten Halbreaktionen kombinieren:

• Die Halbreaktionen a + I ergeben die aerobe Acetogenese (Gl. 8.4.7). Dieser Prozess wäre unter voll aeroben Bedingungen gegenüber der aeroben Mineralisierung von Ethanol zu

CO₂ und Wasser nachrangig. Da jedoch in der Redoxsequenz im Versuchsstand CO₂ selbst als Elektronenakzeptor dient, würde netto die Acetogenese überwiegen.

- Die Halbreaktionen c + 1 ergeben die Acetogenese unter denitrifizierenden Bedingungen (Gl. 8.4.8). Hierbei gelten dieselben Anmerkungen wie zur Sauerstoffzehrung.
- Die Halbreaktionen i + l ergeben eine Kombination von Sulfatreduktion und Acetogenese (Gl. 8.4.9). Die Sulfatreduktion kann anhand der Messergebnisse in Tabelle 8.4 nachgewiesen werden. Es wird seitens der mikrobiologischen Partner vermutet, dass die Sulfat reduzierenden Organismen in der vollständig dechlorierenden Mischkultur Ethanol in molekularen Wasserstoff umwandeln, der anschließend von den dechlorierenden Mikroorganismen genutzt werden kann [166].
- Die Halbreaktionen **k** + **l** ergeben die Homoacetogenese (Gl. 8.4.10). Homoacetogene Bakterien wurden ebenfalls in der Mischkultur nachgewiesen [166]. Allerdings ist die Beschränkung auf Essigsäure bzw. Acetat als Endprodukt strenggenommen nicht statthaft, da noch weitere organische Säuren wie Buttersäure und Propionsäure entstehen.

$$CH_3CH_2OH + O_2 \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$$
 (8.4.7)

$$5CH_3CH_2OH + 4H^+ + 4NO_3^- \implies 5CH_3COOH + 7H_2O + 2N_2$$
 (8.4.8)

$$2CH_3CH_2OH + SO_4^{2-} \implies 2CH_3COOH + 2H_2O + S^{2-}$$
 (8.4.9)

$$2CH_3CH_2OH + 2H^+ + 2HCO_3^- \Rightarrow 3CH_3COOH + 2H_2O$$
 (8.4.10)

$$CH_3CH_2OH + 2RCl + H_2O \implies CH_3COOH + 2H^+ + 2Cl^- + 2RH$$
 (8.4.11)

Diese konkurrierenden Prozesse lassen sich nach unterschiedlichen Kriterien in Gruppen einteilen. Als Unterscheidungskriterium kann zum Beispiel die inhibierende Wirkung der konkurrierenden Elektronenakzeptoren herbeigezogen werden. Die Dehalogenase von *Dehalospirillum multivorans* ist auf ein Redoxpotential <-110mV angewiesen [145]. Hieraus folgt, dass Sauerstoff und Nitrat die Dechlorierung schon bei sehr kleinen Konzentrationen hemmen können. Dies kann mit Hilfe der NERNST'schen Gleichung leicht gezeigt werden [158]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{VF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$
 (8.4.12)

wobei R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die FARADAY-Konstante, V die Zahl der übertragenen Elektronen, [Ox] die Aktivitäten der oxidierten Stoffe und [Red] jene der reduzierten darstellen. Mit den Redoxpotentialen aus Tabelle 8.1 ergäben sich somit Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-57} \ mol/l$ und $5 \cdot 10^{-27} \ mol/l$ für Sauerstoff bzw. Nitrat. Das Redoxpotential kann allerdings unterhalb einer gewissen Mindestkonzentration nicht mehr aus der Konzentration eines einzigen Redoxpaares bestimmt werden. Als Inhibitionskonzentration muss entsprechend eine zwar kleine, aber in Bezug auf die Rechengenauigkeit sinnvolle Konzentration eingesetzt werden.

In hier nicht dargestellten Berechnungen wurden die beiden konkurrierenden Elektronenakzeptoren Sauerstoff und Nitrat zusammengefasst und der Gruppe der anderen Elektronenakzeptoren

bestehend aus Sulfat und DIC entgegengestellt, da letztgenannte Substanzen nicht inhibierend wirken. In der Formulierung der konkurrierenden Prozesse wurde in diesem Modell für jeweils eine Gruppe eine eigene Biomasse angenommen und die Kinetik des Abbaus und des mikrobiellen Wachstums mit Hilfe des Doppel-Monod-Ansatzes (Gl. 3.4.23) beschrieben. Als praktisches Problem ergab sich, dass die Inhibierungskonzentration des Sauerstoffs wegen der Forderung des niedrigen Redoxpotentials so klein gewählt werden musste, dass ein Abbau auf diese niedrigen Konzentrationen mit dem Doppel-Monod Modell bei Annahme eines linearen Sterbeterms für die aerobe Biomasse kaum möglich war. Dieses Problem ergab sich aus der Beschränkung der Sauerstoffzehrung auf einen einzelnen aeroben, kinetischen Abbau. Im realen System wird der Sauerstoff vollständig reduziert, jedoch bei sehr niedrigen Konzentrationen nicht mehr von aeroben Organismen.

Wegen der dargestellten Probleme, und weil nach Einschätzung der vorliegenden experimentellen Daten ein inhibierend wirkender Restsauerstoffgehalt nicht vermutet wird, wird im Folgenden nur noch von einem konkurrierenden Elektronenakzeptor ausgegangen, der nicht hemmend wirkt. Er wird wegen des Vorherrschens des anorganischen Kohlenstoffs im Weiteren als DIC bezeichnet, obwohl es sich tatsächlich um mehrere konkurrierende Elektronenakzeptoren handelt.

Neben der Wirkung auf das Redoxpotential spielt für die Prozesssteuerung auch die versauernde Wirkung einiger Konkurrenzreaktionen eine bedeutende Rolle. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kann das Verhältnis der Dissoziationsstufen als Funktion des *pH*-Wertes errechnet werden [158]:

$$K_a = \frac{[\mathrm{Bs}][\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{Sr}]} \tag{8.4.13}$$

wobei K_a die Säurekonstante, [Bs] die Basen- und [Sr] die Säureaktivitäten darstellen. Mit pK_a wird der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante K_a bezeichnet. Einige ausgesuchte pK_a -Werte sind in Tabelle 8.5 aufgelistet.

Für die Berechnung des pH-Werts bei vorgegebenen Gesamtkonzentrationen der wichtigsten Säure-/Base-Paare müssen die Puffergleichungen für alle Dissoziationsstufen, die Bilanzgleichungen für die Gesamtkonzentrationen sowie die Elektronenbilanz erfüllt sein. Es ist zu bemerken, dass sich die Aktivität [A] eines Stoffes A von der Konzentration c_A durch den Aktivitätskoeffizienten γ_A unterscheidet:

$$[A] = \gamma_A c_A \tag{8.4.14}$$

Der Aktivitätskoeffizient ist eine Funktion der Ionenstärke I:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} c_i z_i^2 \tag{8.4.15}$$

wobei z_i die Ladung des Ions i mit der Konzentration c_i darstellt. Der Aktivitätskoeffizient γ_i kann mit der Gleichung von GÜNTELBERG abgeschätzt werden [182]:

$$\log \gamma_i = -0.5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \tag{8.4.16}$$

Säure	Base	pK_a
HCl	Cl-	- 6.1
HNO ₃	NO_3^-	-1.37
H ₂ SO ₃	HSO ₃	1.90
HSO ₄	SO_4^{2-}	1.96
H ₃ PO ₄	$H_2PO_4^-$	2.16
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4.75
$CO_2 + H_2O$	HCO_3^-	6.35
H_2S	HS ⁻	6.99
$H_SO_3^-$	SO_3^{2-}	7.20
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7.21
HCO ₃	CO ₃ ²⁻	10.33
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	12.32
HS ⁻	S ²⁻	12.89

Tabelle 8.5: pK_a -Werte ausgewählter Säure-Base-Paare [158]

Das Kohlendixid/Hydrogencarbonat/Bicarbonat-System ist zweiprotonig. Die Verteilung der Dissoziationssufen bei vorgegebenem pH und vorgegebener Gesamtkonzentration ergibt sich durch Einsetzen der zweiten Puffergleichung und der Bilanzgleichung in die erste Puffergleichung. Die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten führt zu einer weiteren Rückkopplung in der Berechnung. Die Gleichungen lassen sich mit Hilfe kommerzielle Tabellenkalkulationsprogramme lösen.

Für das entgaste Wasser ([DIC] = 3 mmol/l, pH = 8.0) ergibt sich eine CO_2 -Konzentration von $6.02 \cdot 10^{-5} \ mol/l$, eine Hydrogencarbonatkonzentration von $2.92 \cdot 10^{-3} \ mol/l$ und eine Bicarbonatkonzentration von $1.75 \cdot 10^{-5} \ mol/l$. Bei der vorliegenden Ca^{2+} -Konzentration von $1.5 \cdot 10^{-3} \ mol/l$ liegt das Ionenaktivitätsprodukt von Ca^{2+} und Bicarbonat bei $1.36 \cdot 10^{-8} \ mol^2/l^2$ und damit deutlich über dem Löslichkeitsprodukt von Calcit $(3.8 \cdot 10^{-9} \ mol^2/l^2)$.

Für die Abschätzung des *pH*-Werts aufgrund der betrachteten Konkurrenzreaktionen wird angenommen, dass Ethanol im Überschuss zugegeben wird und alle Reaktionen quantitativ verlaufen. Je umgesetztes Molekül DIC entstehen 1.5 Moleküle Essigsäure/Acetat. Je umgesetztes Sulfation entstehen 2 Moleküle Essigsäure/Acetat und ein Molekül Schwefelwasserstoff/Hydrogensulfid. Wird Sulfit statt Sulfat zugegeben, so entstehen 1.5 Moleküle Essigsäure/Acetat und ein Molekül Schwefelwasserstoff/Hydrogensulfid.

Die Berechnung des sich ergebenden pH-Werts und der damit verbundenen Speziation der Produkte erfolgt unter Berücksichtigung der Puffer- und Bilanzgleichungen mit Hilfe des nichtlinearen Gleichungslösers in einem kommerziellen Tabellenkalkulationsprogramm.

Für die Bedingungen am Versuchsstand mit $[DIC]_{ini} = 3 \ mmol/l \ und \ [SO_4^{2-}]_{ini} = 0.3 \ mmol/l \ sowie <math>pH_{ini} = 8.0$ ergibt sich ein End-pH-Wert von 5.08. Bei Zugabe von 3 mmol/l Sulfat ergäbe sich ein pH von 5.44. Es ist zu bemerken, dass am Versuchsstand 2 Monate nach Beginn der Ethanol-Zugabe ein pH am Auslauf von 5.7 gemessen wurde. Allerdings war zu diesem Zeitpunkt

der anorganische Kohlenstoff noch nicht vollständig umgesetzt.

Die Versauerung des Versuchsstands ist für die Dechlorierung insofern von Bedeutung, weil im Labor unter pH-Werten von 6 eine fast vollständige Inhibition festgestellt wurde [145]. Durch Zugabe von 0.95 mmol/l Sulfid wäre nach obigen Berechnungen eine Pufferung auf einen Wert von 6.66 möglich. Es sollte jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese Abschätzung ungenau ist, weil weder Fällungs- und Ausgasungsprozesse noch die Umwandlung von Ethanol zu anderen organischen Säuren berücksichtigt worden ist. Im Übrigen wirkt die CKW-Dechlorierung selbst (Gl. 8.4.11) versauernd, da pro abgespaltenem Chlorid-Ion ein Proton freigesetzt wird.

In der Formulierung des numerischen Modells werden gegenwärtig keine pH-Berechnungen durchgeführt. Entsprechend kann die Inhibition der Dechlorierung durch die Versauerung nicht berücksichtigt werden.

8.4.6 Modellannahmen zur reduktiven Dechlorierung

Es wird angenommen, dass die vollständige Dechlorierung von zwei Organismen durchgeführt wird. Der erste, Dehalosprillum multivorans, baut PCE über TCE zu DCE ab. Die Dechlorierung stellt für Dehalosprillum multivorans nachweislich einen metabolischen Prozess dar [145]. Der Organismus ist gut charakterisiert [167, 145, 61, 135], wenngleich die kinetischen Parameter für die Bedingungen, wie sie im Versuchsstand herrschen, noch nicht vollständig abgesichert sind. So wurden in den mikrobiologischen Laboruntersuchungen bislang Nährmedien eingesetzt, die im Versuchsstand keine Verwendung finden. Untersuchungen zum Einfluss der einzelnen Komponenten in diesen Medien werden gegenwärtig von CLAUDIA WINDFUHR durchgeführt [196].

Die Annahme, dass die Dechlorierung von DCE über VC zu Ethen von einem einzigen Organismus durchgeführt wird, wurde bislang experimentell weder bestätigt noch widerlegt [79]. Im Modell wird für diesen Organismus eine Kopplung von Dechlorierung und Wachstum angenommen. Auch diese Annahme konnte anhand der experimentellen Untersuchungen mit der hochangereicherten Mischkultur bislang nicht überprüft werden [79]. Die vorliegenden kinetischen Daten beziehen sich auf die Gesamtbiomasse in der Mischkultur. Ferner wurden die Laboruntersuchungen bei 30 °C durchgeführt. Insofern weisen die im Modell eingesetzten Parameter hohe Unsicherheiten auf.

Für beide Organismen wird eine Konkurrenz der beiden jeweils verwertbaren chlorierten Ethene um das reaktive Zentrum des Enzyms angenommen. Dies entspricht experimentellen Befunden von MARTINA EISENBEIS bezüglich Dehalosprillum multivorans [61, 168] und von SILKE GRANZOW bezüglich der DCE-Mischkultur [79]. Für die Homoacetogenese als Sammelprozess unter Reduktion der konkurrierenden Elektronenakzeptoren wird ein Doppel-MONOD Ansatz verwendet. Dies führt zu folgenden Gleichungen für die Reaktionsraten:

$$r_1 = \tilde{r}_{max}^1 X_1 \frac{c_{EtOH}}{\left(c_{EtOH} + K_{EtOH}\right)} \frac{c_{PCE}}{\left(c_{PCE} + K_{PCE}\left(1 + \frac{c_{TCE}}{K_{TCE}}\right)\right)}$$
(8.4.17)

$$r_{1} = \tilde{r}_{max}^{1} X_{1} \frac{c_{EtOH}}{\left(c_{EtOH} + K_{EtOH}\right)} \frac{c_{PCE}}{\left(c_{PCE} + K_{PCE}\left(1 + \frac{c_{TCE}}{K_{TCE}}\right)\right)}$$

$$r_{2} = \tilde{r}_{max}^{2} X_{1} \frac{c_{EtOH}}{\left(c_{EtOH} + K_{EtOH}\right)} \frac{c_{TCE}}{\left(c_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{c_{PCE}}{K_{PCE}}\right)\right)}$$

$$(8.4.17)$$

$$r_3 = \tilde{r}_{max}^3 X_2 \frac{c_{EtOH}}{\left(c_{EtOH} + K_{EtOH}\right)} \frac{c_{DCE}}{\left(c_{DCE} + K_{DCE}\left(1 + \frac{c_{VC}}{K_{VC}}\right)\right)}$$
(8.4.19)

$$r_4 = \tilde{r}_{max}^4 X_2 \frac{c_{EtOH}}{\left(c_{EtOH} + K_{EtOH}\right)} \frac{c_{VC}}{\left(c_{VC} + K_{VC}\left(1 + \frac{c_{DCE}}{K_{DCE}}\right)\right)}$$
(8.4.20)

$$r_{ac} = \tilde{r}_{max}^{ac} X_{ac} \frac{c_{EtOH}}{(c_{EtOH} + K_{EtOH})} \frac{c_{CO_2}}{(c_{CO_2} + K_{CO_2})}$$
(8.4.21)

$$r_{EtOH} = -\frac{r_1}{Y_{EtOH}^{deh}} - \frac{r_2}{Y_{EtOH}^{deh}} - \frac{r_3}{Y_{EtOH}^{deh}} - \frac{r_4}{Y_{EtOH}^{deh}} - \frac{r_{ac}}{Y_{EtOH}^{deh}}$$
 (8.4.22)

$$r_{PCE} = -r_1$$
 $r_{TCE} = r_1 - r_2$ $r_{DCE} = r_2 - r_3$ $r_{VC} = r_3 - r_4$ (8.4.23)
 $r_{ETH} = r_4$ $r_{CO_2} = -r_{ac}$

$$\frac{\partial X_{1}}{\partial t} = \frac{r_{1}}{Y_{X}^{1}} + \frac{r_{2}}{Y_{X}^{2}} - k_{dec}^{1} X_{1} \qquad \frac{\partial X_{2}}{\partial t} = \frac{r_{3}}{Y_{X}^{3}} + \frac{r_{4}}{Y_{X}^{4}} - k_{dec}^{2} X_{2}
\frac{\partial X_{ac}}{\partial t} = \frac{r_{ac}}{Y_{ac}} - k_{dec}^{ac} X_{aer}$$
(8.4.24)

Hierbei stellen $r_1 ldots r_{ac}$ die Reaktionsgeschwindigkeiten für die vier Dechlorierungsschritte und die Homoacetogenese dar. Die Reaktionsgeschwindigkeiten beziehen sich auf den Umsatz des jeweiligen Akzeptors. Mit X_i werden Biomassekonzentrationen in mg Protein pro l Wasser bezeichnet. Die zugehörigen Sterberaten sind als k_{dec}^i angegeben. K_i und Y_i bezeichnen den Monod-Koeffizienten und den stöchiometrischen Koeffizienten (bzw. die Verwertungsrate im Fall von Biomassen) für die Substanz i.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Abschnitt 8.3 sieht die Modellformulierung eine Gleichgewichtssorption gemäß dem $K_{OC}f_{OC}$ -Konzept vor. Diese Vereinfachung ist bei den betrachteten Simulationszeiträumen von 100-200 Tagen zulässig. Sie führt unter Verwendung von Retardationskoeffizienten zu einem wesentlich kleineren Gleichungssystem, das entsprechend schneller gelöst werden kann. Da bei Versuchen mit den eingesetzten Substraten ohne Animpfung der Bakterien kein Einfluss der Sorption festgestellt wurde, wird bei den folgenden Modellberechnungen die Sorption gänzlich vernachlässigt. Es ist zu bemerken, dass sich die Sorptionseigenschaften der Behälterfüllung infolge des Stimulierungsexperimentes verändert haben können. Die Parameter für die Modellberechnungen sind in Tabelle 8.6 aufgelistet.

Die K_m -Werte für PCE und TCE sowie die maximalen Umsatzraten für die ersten beiden Dechlorierungsschritte beruhen auf Messungen mit *Dehalospirillum multivorans* bei 10 °C in einem Batchversuch [196]. Für die hochangereicherte Mischkultur liegen lediglich Daten bei 30 °C vor. Die K_m -Werte für DCE und VC beruhen auf diesen Messergebnissen [79], die maximalen Umsatzraten stellen hingegen eine Extrapolation der Werte auf niedrigere Temperaturen dar. Der K_m -Wert für Ethanol ist an Untersuchungen über Sulfat reduzierende Mikroorganismen orientiert [89]. Die Verwertungsraten liegen im Bereich der gemessenen Werte für *Dehalospirillum multivorans* [145].

Es liegen keine Messdaten zu den Sterberaten vor. Während der Wert von 0.1/d im Bereich dessen liegt, was beim aeroben Schadstoffabbau angenommen wird, orientiert sich der Wert von

Substanzbezogene Parameter								
	EtOH	PCE	TCE	DCE	VC	CO ₂		
$K_m\left[\mu mol/l ight]$	150	0.4	1.0	1.0	3.0	10		
Reaktionsbezogene Parameter								
	Dechlo 1	Dechlo 2	Dechlo 3	Dechlo 4	ac			
$\tilde{r}_{max} \left[\mu mol/(mg \ s) \right]$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.01			
$Y_{EtOH}[-]$	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0			
$Y_X [mg/\mu mol]$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001			
Biomassebezogene Parameter								
	\mathbf{X}_{1}	\mathbf{X}_2	X _{ac}					
$k_{dec} [1/d]$	0.1	0.01	0.1					

Tabelle 8.6: Reaktive Parameter für die Berechnungen zum Grundwasserversuchsstand

0.01/d für den DCE dechlorierenden Organismus daran, dass bei optimaler Versorgung ein Netto-Wachstum möglich sein muss. Da die maximalen Umsatzraten für die Dechlorierung von DCE über VC zu Ethen als sehr klein angenommen wird, muss auch die Sterberate klein gewählt werden. Es erscheint allerdings fragwürdig, ob ein derartig langsamer Prozess überhaupt als Energiequelle für das mikrobielle Wachstum genutzt werden kann. Sollte es sich bei der DCE- und VC-Dechlorierung dagegen um einen cometabolischen Prozess handeln, müsste für eine Modellierung des Prozesses zunächst geklärt werden, welcher Stoff das primäre Substrat darstellt.

8.4.7 Rechnerische Vorhersage zum Experiment

Für die im Folgenden dargestellten Simulationsergebnisse werden die hydraulischen Randbedingungen des Versuches übernommen. Der Durchfluss der Grundströmung beträgt 70 ml/min, derjenige der PCE-Zugabe $10 \, ml/min$. Es werden $20 \, mmol/l$ Ethanol mit der Grundströmung zugegeben. Die Konzentration von PCE in dem punktförmig zugegebenen Wasser beträgt $800 \, \mu mol/l$ und die DIC-Konzentration $3 \, mmol/l$.

Die Anfangsbiomasse beträgt für alle Biomassen 10^{-3} mg/l. Die Anfangskonzentration im gesamten Versuchsstand beträgt für Ethanol 20 mmol/l, für die anderen gelösten Stoffe 0 $\mu mol/l$. Die Berechnungen werden auf einem stromlinienorientierten Netz mit 18320 Elementen durchgeführt (siehe Abb. 8.14).

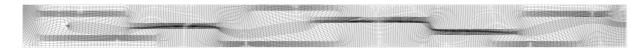


Abb. 8.14: Stromlinienorientiertes Netz zur Berechnung des Experiments im Grundwasserversuchsstand.

Abb. 8.15 zeigt die errechnete Verteilung der Ethenderivate nach 100 Tagen Versuchsbetrieb, Abb. 8.16 jene nach 200 Tagen. Die Verteilung von Ethanol und den konkurrierenden Elektronenak-

zeptoren ist in Abb. 8.17, die der Biomassen in Abb. 8.18 und Abb. 8.19 dargestellt. Die zeitlichen Entwicklungen der Gesamtmassen ist in Abb. 8.20 und Abb. 8.21 aufgetragen.

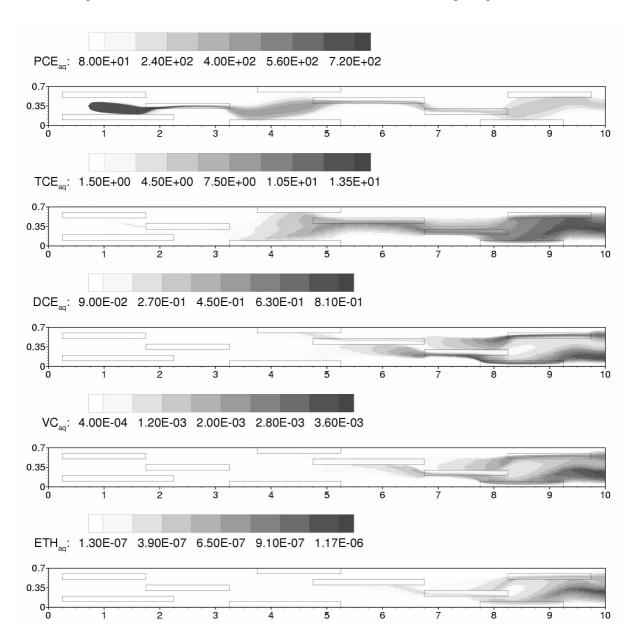


Abb. 8.15: Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Konzentrationsverteilung der Ethenderivate nach 100 Tagen.

Abb. 8.15 zeigt, dass der PCE-Abbau innerhalb der ersten 100 Tage stark limitiert ist. Die Konzentrationen des ersten Abbauprodukts TCE sind um über eine Größenordnung niedriger als diejenigen des Ausgangsschadstoffes, die Konzentrationen von DCE liegen um weitere zwei Größenordnungen niedriger. Die Annahme der Substratkonkurrenz führt im Zusammenspiel mit den kleinen MONOD-Koeffizienten für PCE und TCE dazu, dass DCE nur in Bereichen mit niedriger PCE-Konzentration gebildet wird. Dies entspricht den Laborbefunden bei 10 °C.

Weil kaum DCE vorliegt, kann auch kaum VC und Ethen gebildet werden. Die errechneten Konzentrationen im nano- bis femptomolaren Bereich wären mit den gebräuchlichen Methoden der chemischen Analytik nicht nachweisbar. Die niedrigen Konzentrationen verwundern nicht, da

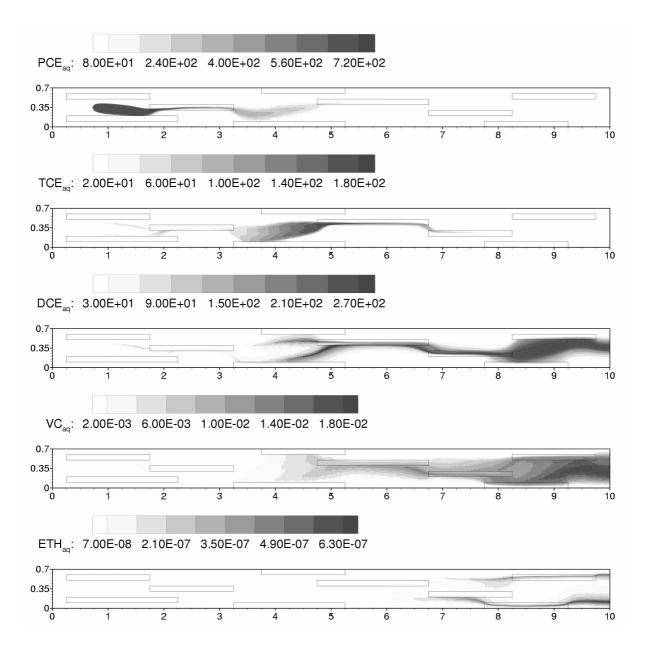


Abb. 8.16: Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Konzentrationsverteilung der Ethenderivate nach 200 Tagen.

nicht genug DCE vorliegt, um das Wachstum der zweiten dechlorierenden Kultur zu stimulieren.

Die Situation verändert sich qualitativ im Zeitraum zwischen 100 und 200 Tagen nach Simulationsbeginn, zumindest sofern es die Verteilung der höherchlorierten Ethene betrifft. Dies wird in Abb. 8.16 verdeutlicht. Die PCE-Fahne reicht nunmehr nur noch bis zum zweiten hoch durchlässigen Block, TCE tritt nur intermediär auf, und bis zum Abflussrand kann eine vollständige Umsetzung zu DCE beobachtet werden.

Hieraus folgert, dass im Zeitraum bis 100 Tage (siehe Abb. 8.15) die niedrige Konzentration des ersten dechlorierenden Organismusses limitierend wirkt. Die Fokussierung der Strömung in den hoch durchlässigen Bereichen bewirkt, eine gute Durchmischung von PCE und Ethanol. Entsprechend bestehen gute Bedingungen für das Wachstum der ersten dechlorierenden Kultur. Dieses ist jedoch durch vergleichsweise niedrige maximale Umsatzraten beschränkt, sodass ein vollständiger Abbau zu DCE erst nach etwa 200 Tagen auftritt.

Für die zweite dechlorierende Kultur sind die Ausgangsbedingungen sehr viel schlechter. Zu Beginn der Simulation liegt das Ausgangssubstrat DCE noch gar nicht vor. Bis eine ausreichend hohe DCE-Konzentration erreicht wird, stirbt die Biomasse für die DCE-Dechlorierung ab. Zwar verbessert sich die Versorgung mit DCE im Verlauf der Stimulierung, aber selbst bei optimaler Versorgung kann wegen der geringen maximalen Umsatzrate nur ein sehr langsamer Aufbau der Biomasse und damit eine verstärkte Bildung von VC und Ethen erfolgen. Deshalb liegen die letztgenannten Konzentrationen auch nach 200 Tagen noch in einem nicht messbaren Bereich.

Das Ziel einer vollständigen Dechlorierung wird nach diesen Berechnungsergebnissen bei dem gewählten Durchfluss und in dem betrachteten Zeitraum verfehlt.

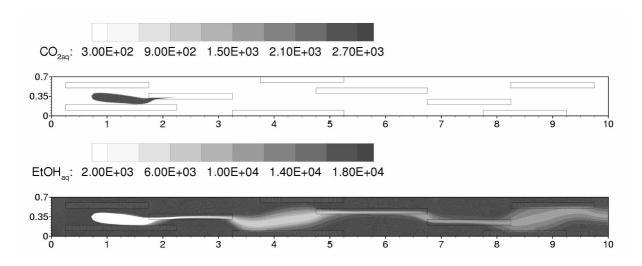


Abb. 8.17: Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Konzentrationsverteilung von Ethanol und des konkurrierenden Elektronenakzeptors nach 100 Tagen.

Die Verteilung des Ethanol- und Carbonatkonzentrationen nach 100 Tagen sind in Abb. 8.17 dargestellt. Die nicht dargestellten Konzentrationen nach 200 Tagen sind praktisch identisch zu denen nach 100 Tagen. Abb. 8.17 zeigt, dass Ethanol mit Ausnahme des direkten Umfeldes der PCE-Einleitung im gesamten Versuchsstand in ausreichender Konzentration vorliegt. Im Abstrom der punktförmigen Einleitung verbleibt ein Ethanol-Defizit. Angesichts der sehr hohen Konzentration in der Grundströmung reicht jedoch die Querdurchmischung im ersten hochdurchlässigen Block zur Ethanol-Versorgung aus. Es ist zu bemerken, dass Ethanol im Überschuss zugegeben wird.

Selbst wenn die Ethanolkonzentration örtlich nur 1% der Zugabekonzentration von $20000 \, \mu mol/l$ beträgt, so wird bei dem K_m -Wert von $150 \, \mu mol/l$ die Reaktionsrate nur auf 57% des Maximalwertes reduziert.

Der gelöste Kohlenstoff gerät entlang der Grenzstromlinie mit dem Ethanol in Kontakt und wird hier verbraucht. Im ersten hochdurchlässigen Block erfolgt der Abbau bis auf eine Restkonzentration, unterhalb derer kein mikrobielles Wachstum mehr möglich ist.

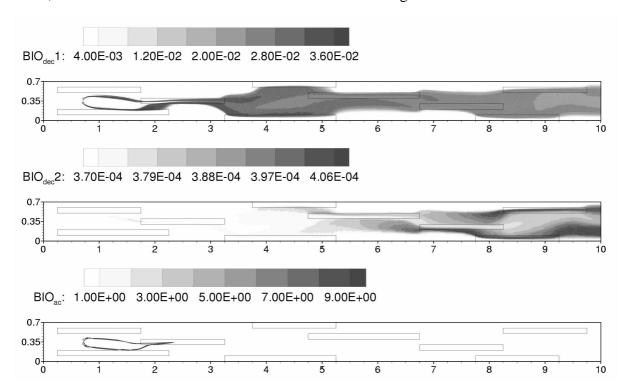


Abb. 8.18: Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Verteilung der Biomassen nach 100 Tagen.

Abb. 8.18 und Abb. 8.19 zeigen die Verteilung der mikrobiellen Aktivitäten nach 100 bzw. 200 Tagen. Die homoacetogene Biomasse konzentriert sich auf die Grenzstromlinie zwischen dem Einleitungspunkt und dem ersten hochdurchlässigen Block. Aus der gewählten Isoflächendarstellung geht nicht hervor, dass die errechneten Biomassen für die Homoacetogenese im Bereich des ersten hochdurchlässigen Blocks unrealistisch hoch sind. Dies ergibt sich aus den hohen DICund EtOH-Konzentrationen. Für eine realistischere Berechnung könnte eine Begrenzung der acetogenen Biomasse durch die Einführung einer maximalen Biomasse gemäß (Gl. 3.4.26) sinnvoll sein [205].

Die Biomasse von *Dehalospirillum multivorans* entwickelt sich prinzipiell im Gesamtgebiet entlang den Grenzstromlinien. Interessanterweise verstärkt sich diese Konzentrierung im Zeitraum zwischen 100 und 200 Tagen. Bei höheren Umsatzraten, wie sie nach 200 Tagen errechnet werden, sind die Effekte der mangelnden Durchmischung stärker als bei niedrigeren Umsatzraten. Zum betrachteten Zeitpunkt ist die Biomasse noch im Nettowachstum begriffen. Im Berechnungszeitraum treten im unterstromigen Bereich noch keine Limitierungen durch mangelnde PCE-Versorgung auf. Dies kann sich bei anhaltendem Wachstum im weiteren Verlauf ändern.

Die Biomasseverteilung des anderen dechlorierenden Organismusses wird deutlich von einer Nettoabnahme geprägt. Die Anfangsbiomasse von $10^{-3} mg/l$ ist im Gesamtgebiet unterschritten. Nur

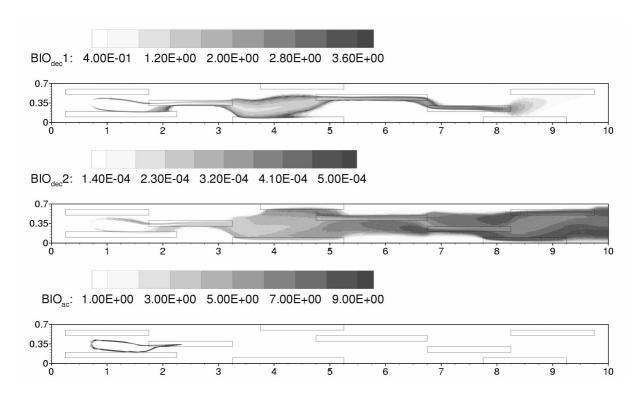


Abb. 8.19: Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Verteilung der Biomassen nach 200 Tagen.

in bestimmten Bereichen, in denen DCE aus der mikrobiellen Aktivität von $Dehalospirillum \, multivorans$ entstanden ist, ist die Abnahme der Biomasse schwächer. Aber auch hier wird kein Nettowachstum erreicht. Es ist zu bemerken, dass die Sterberate für diesen Organismus mit 0.01/d bereits sehr klein angesetzt ist. Da realistische Sterberaten sogar noch höher liegen, können die Simulationsergebnisse so bewertet werden, dass kein Überleben des Organismusses zu erwarten ist.

Abb. 8.20 zeigt die zeitliche Entwicklung der Gesamtmassen im Versuchsstand in halblogarithmischer Auftragung. Die Ethanol-Masse verändert sich trotz reaktiver Prozesse kaum, weil Ethanol im Überschuss zugegeben wird. Für den gelösten anorganischen Kohlenstoff ergibt sich zunächst eine Zunahme infolge der Einleitung. Durch das Anwachsen der homoacetogenen Biomasse nimmt die Masse jedoch wieder ab. Nach etwa 20 Tagen hat sich die DIC-Masse stabilisiert.

Die exponentielle Zunahme der TCE- und DCE-Masse spiegelt das Wachstum der Biomasse wider. Substratbegrenzungen durch PCE oder Ethanol liegen im Betrachtungszeitraum nicht vor. Nach etwa 160 Tagen nimmt die TCE-Masse wieder ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die DCE-Bildung auf Bereiche mit sehr niedriger PCE-Konzentration beschränkt. Diese Bereiche vergrößern sich von den Randbereichen der Fahne und dem Abflussbereich aus beginnend. Entsprechend schrumpft nach anfänglichem Wachstum die TCE-Fahne auf einen kleineren Zwischenbereich zwischen PCE- und DCE-Fahne zusammen.

Die VC- und Ethen-Massen nehmen zwar zunächst exponentiell zu, aber auf einem sehr viel niedrigeren Niveau. Die Ethen-Masse nimmt sogar nach etwa 120 Tagen ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bildung von Ethen durch DCE gehemmt wird. Die DCE-Konzentration nimmt jedoch in der zweiten Hälfte der simulierten Zeit noch stark zu. Erst wenn die zweite Biomasse so stark angewachsen ist, dass DCE vollständig zu VC umgesetzt werden kann, ist eine signifikante

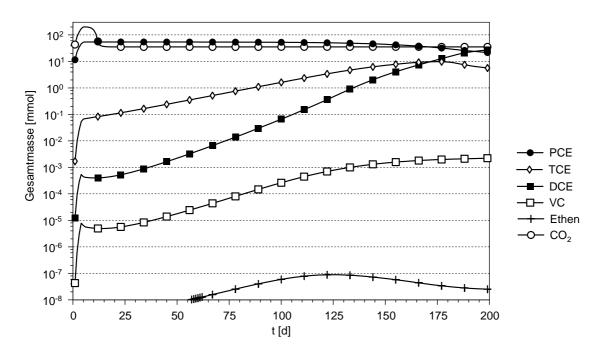


Abb. 8.20: Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Entwicklung der Gesamtmassen der gelösten Stoffe im Versuchsstand.

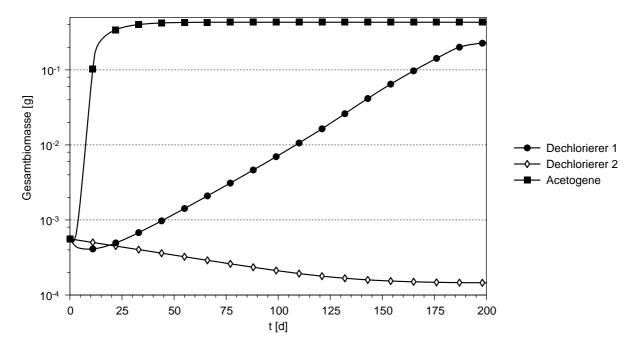


Abb. 8.21: Numerische Modellierung des Experiments im Versuchsstand. Entwicklung der Gesamtbiomassen im Versuchsstand.

Zunahme der Ethen-Masse zu erwarten.

Die Entwicklung der Biomassen, wie sie in Abb. 8.21 dargestellt ist, entspricht den Erklärungen für die Massen der gelösten Stoffe. Die homoacetogene Biomasse wächst über einen Zeitraum von etwa 2 Wochen exponentiell an und erreicht nach circa 50 Tagen den stationären Zustand. Nach etwa 16 Tagen beginnt ein anhaltendes exponentielles Wachstum des Organismusses *Dehalosprillum multivorans*. Die Gesamtmasse des zweiten dechlorierenden Organismusses nimmt dagegen in den ersten 150 Tagen beständig ab und stabilisiert sich dann auf sehr niedrigem Niveau. Ein sehr langwieriges Anwachsen im weiteren Verlauf der Simulation wäre zu erwarten.

8.4.8 Vergleich mit Messergebnissen

Abb. 8.22 zeigt gemessenen Konzentrationen von PCE, TCE und DCE am 1.Juli 1997 (222 Tage nach Versuchsbeginn). VC und Ethen konnten nicht detektiert werden. Obwohl 140 Proben im Versuchsstand entnommen wurden, kann die Schadstofffahne nicht lückenlos dokumentiert werden. In der Messreihe 1.25 m verläuft sie offensichtlich zwischen zwei Messpunkten.

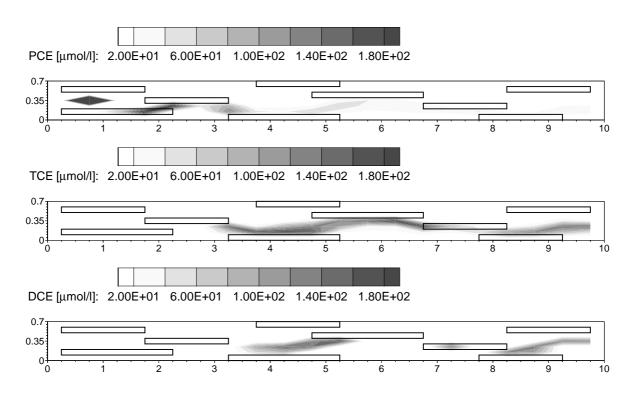


Abb. 8.22: Stimulierung der Dechlorierung von PCE im Versuchsstand. Gemessene Konzentrationsverteilung der Ethenderivate nach 222 Tagen.

Im Gegensatz zu den Berechnungen (siehe Abb. 8.16) kann ein ausgedehnter Bereich ausgemacht werden, in dem TCE gegenüber DCE überwiegt. Ferner ist die DCE-Fahne nicht durchgängig. Offensichtlich verläuft die Stimulierung von *Dehalosprillum multivorans* schlechter als mit dem numerischen Modell vorhergesagt.

Dies kann im Wesentlichen auf die pH-Bedingungen im Versuchsstand zurückgeführt werden. In Abb. 8.23 sind neben den gemessenen Ethanol-Konzentrationen auch die erfassten pH-Werte aufgetragen. Im Zentrum der Fahne liegt der pH unter 5.6. Bei einer derartigen Versauerung tritt eine

Hemmung der Dechlorierung auf, die sich zunächst in Form einer formal stärkeren Hemmung der TCE-Reduktion durch die Anwesenheit von PCE bemerkbar macht [166].

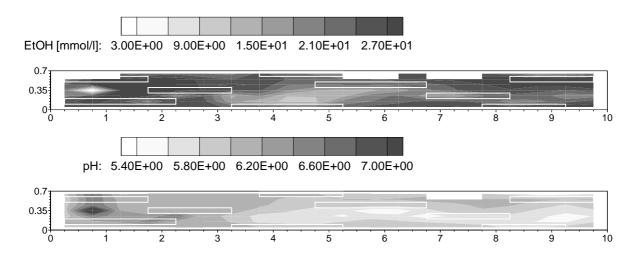


Abb. 8.23: Stimulierung der Dechlorierung von PCE im Versuchsstand. Gemessene Verteilungen der Ethanol-Konzentration und des pH-Wertes nach 222 Tagen.

Ergänzend ist zu bemerken, dass die in Abschnitt 8.4.5 aufgestellte Annahme, bei der Homoacetogenese würde Essigsäure entstehen, experimentell nicht bestätigt werden konnte. Durch den starken Ethanol-Überschuss wird Essigsäure zu Butter-, Capron- und Caprylsäure weiterreduziert. Dieser Stoffwechsel ist bei mangelnder Versorgung mit Elektronenakzeptoren typisch fü Chlostridien [165], die unter anderem in der Mischkultur nachgewiesen werden konnten [196]. Als Konsequenz ergibt sich, dass ein noch höherer Ethanol-Überschuss zugegeben werden muss, um eine Versorgung mit Ethanol in der Schadstofffahne zu erreichen. Es muss jedoch hinterfragt werden, ob unter natürlichen Bedingungen mit stärker diversifizierten Mischkulturen eine Stimulierung der Dechlorierung nicht auch mit Buttersäure erreicht werden kann.

8.4.9 Diskussion des Testfalls

Die dargestellten Berechnungen unterliegen einer starken Unsicherheit. Konzeptionell ist nicht geklärt, ob die Dechlorierung von DCE über VC zu Ethen einen metabolischen Prozess darstellt, der von einem einzelnen Organismus durchgeführt wird. Diese Modellannahme ist bei der gegebenen Datenlage spekulativ.

Die Hemmung der Dechlorierung durch niedrige *pH*-Werte ist aus Labormessungen bekannt [145] und wurde im Versuchsstand bestätigt. Diese Effekte sind jedoch bislang nicht im numerischen Modell berücksichtigt. Eine Erweiterung des Modells um diesen Aspekt erscheint angesichts der beobachteten Versauerung im Versuchsstand wünschenswert.

Die Modellparameter beruhen auf Labormessungen in vollständig durchmischten Systemen. Die meisten Untersuchungen wurden bei 30 $^{\circ}$ C durchgeführt. Die Untersuchungen mit *Dehalospirillum multivorans* bei 10 $^{\circ}$ C zeigen eine Reduktion der maximalen Umsatzraten auf 50% des Wertes bei 30 $^{\circ}$ C und darüberhinaus sehr viel kleinere K_m -Werte [196]. Diese Parameter werden in den dargestellten Berechnungen verwendet, sind jedoch noch nicht abgesichert. In nicht dargestellten Berechnungen wurden auch die Parameter eingesetzt, die bei den höheren Tempe-

raturen ermittelt wurden [34]. Diese Berechnungen ergaben, dass die vollständige Dechlorierung im Versuchsstand möglich ist. Insofern ist eine weitere Absicherung der Parameter auch für die qualitative Aussagekraft der Berechnungen notwendig.

Bei den Labormessungen wurden anaerobe Medien eingesetzt, die sowohl einen *pH*-Puffer als auch eine weite Palette von Mikronährstoffen beinhalten. Der *in-situ* Einsatz derartiger Medien scheidet u.a. aus Kostengründen aus. Es ist jedoch bislang nicht geklärt, welche der Bestandteile in dem Medium für die Dechlorierung notwendig sind.

Neben dem Einfluss durch die eingesetzten Zusatzstoffe ergeben sich Unterschiede zwischen dem Versuchsstand und den Laboruntersuchungen auch aus der aktiven Durchmischung in den Laborsystemen. Einerseits gewährleistet die Durchmischung im Laborsystem die Verfügbarkeit aller Substrate und Cosubstrate. Andererseits können sich in einer Sandpackung Mikromilieus ausbilden, die die Organismen z.B. vor der Versauerung schützen. Insofern wären Laboruntersuchungen in Festbettreaktoren für die Übertragung der Ergebnisse auf den Versuchsstand günstiger als Batchreaktoren.

Es besteht eine hohe Parameterunsicherheit in der Beschreibung der Prozesse, die im Labor nicht untersucht wurden. Dies betrifft einerseits den konkurrierenden Ethanol-Verbrauch durch die Reduktion anderer Elektronenakzeptoren und andererseits die Sterberaten der Biomassen.

Trotz der genannten Einschränkungen können folgende qualitative Aussagen aus den Berechnungen gefolgert werden:

- Bei den gewählten Parametern kann keine schnelle Stimulierung der Dechlorierung erreicht werden. Das Ziel der vollständigen Dechlorierung wird innerhalb von 200 Tagen verfehlt.
- Die Durchmischung von PCE und Ethanol stellt keine Limitierung dar. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass in den hochdurchlässigen Blöcken ein verstärkter transversaler Austausch stattfindet. Andererseits reicht angesichts des hohen Ethanol-Überschusses auch ein schwacher Transversalaustausch aus. Bei einem höheren Volumenstrom für die PCE-Zugabe und der damit verbundenen breiteren Fahne wäre mit einer Limitierung zu rechnen.
- Eine Berücksichtigung weiterer Einflussgrößen z.B. durch Modellierung des *pH*-Regimes wäre wünschenswert.

8.4.10 Ausblick zu den Experimenten im Versuchsstand

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann ein quantitativer Vergleich zwischen den Ergebnissen aus den Berechnungen und den Messungen noch nicht vorgenommen werden. Das Reaktionsverhalten im Versuchsstand ist so stark durch die Versauerung beeinträchtigt, dass die im Labor ermittelten kinetischen Parameter nicht übertragen werden können. Hierzu soll im Experiment versucht werden, den *pH*-Wert durch Zugabe puffernder Substanzen in die Grundströmung auf Werte zwischen 6.0 und 7.0 einzustellen. Gleichzeitig erscheint es wünschenswert, das numerische Modell zu erweitern, sodass das *pH*-Regime und sein Einfluss auf die reduktive Dechlorierung mitberechnet werden.

Im Weiteren soll geklärt werden, ob sich die hydraulischen Eigenschaften der Behälterfüllung infolge der mikrobiellen Aktivität verändern. Dieser Aspekt wird wesentlicher Bestandteil der Dissertation von GERHARD BISCH sein [11].

Kapitel 9

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und die sich daraus ergebenden Konsequenzen zusammenfassend aufgeführt.

Auswahl geeigneter numerischer Verfahren

Im Zusammenhang mit der Simulation des reaktiven Stofftransports ist für die Simulation der Grundwasserströmung die korrekte Approximation des Geschwindigkeitsfeldes von entscheidender Bedeutung. Insbesondere erfordert die Simulation heterogener Grundwasserleiter, dass durch die Mittelung der Materialeigenschaften keine Verschmierung des Geschwindigkeitsfeldes erfolgt. Die Methode der gemischt-hybriden Finiten Elemente ist bezüglich des Geschwindigkeitsfeldes gegenüber der Standard-FEM überlegen. Allerdings approximiert sie die Piezometerhöhe nicht als stetige Funktion. Deshalb wurde in dieser Arbeit das Geschwindigkeitsfeld mit der gemischt-hybriden FEM, das Pseudopotentialfeld dagegen mit der Standard-FEM ermittelt.

Während für die Simulation von Grundwasserständen die Verwendung einer stetigen Approximation physikalisch sinnvoll erscheint, können im reaktiven Transport scharfe Konzentrationsfronten auftreten, die besser mit einer diskontinuierlichen Verteilung approximiert werden können. Deswegen wird für den Transport einer FVM-Diskretisierung gegenüber einer FEM-Diskretisierung der Vorzug gegeben.

Im Gegensatz zum konservativen Transport erfordert der reaktive Transport ein Monotonie erhaltendes Diskretisierungsverfahren, da negative Konzentrationen zu Instabilitäten bei der Berechnung der reaktiven Prozesse führen. Die gleichzeitige Forderung nach Minimierung der künstlichen Diffusion kann von EULER'schen Verfahren nur erfüllt werden, wenn sie nicht-linear sind (GODUNOV-Theorem [122]). In diese Klasse EULER'scher Verfahren gehören die verwendete *FCT*-Methode und die verwendete *slope limiter* Methode.

Die Untersuchungen zum reaktiven Transport zeigen einen starken Einfluss der Netzorientierung auf die berechneten Reaktionsraten, wenn die reaktiven Prozesse von der Querdurchmischung limitiert werden (siehe Abschnitt 7.2). Als wesentliche Ursache für die künstliche Diffusion, die durch nicht an der Strömung ausgerichtete Netze verursacht wird, wurde das Unvermögen, die Grenzstromlinie wiederzugeben, identifiziert.

Die vorgestellte Methode zur Erzeugung stromlinienorientierter Netze basiert auf der lokalen Ermittlung und Auswertung der Stromfunktion. Dies ermöglicht eine einfache Berücksichtigung von Brunnen. Der Netzgenerator ermittelt Staupunkte und erhält Grenzstromlinien im generierten Netz. Für *schwache* Brunnen wurde eine *ad-hoc* Lösung zur Lokalisierung des Staupunktes gewählt (siehe Abb. 6.5). Der Netzgenerator ist bislang auf zweidimensionale Anwendungen beschränkt. Eine Erweiterung auf dreidimensionale Fragestellungen ist grundsätzlich möglich [132]. Die Beschränkung auf stationäre Strömungsfelder kann hingegen prinzipiell nicht überwunden werden.

Vergleich zwischen Reaktionsprozessen in durchmischten Systemen und im Grundwasser

In technischen Bioreaktoren ist die Durchmischung der Substrate weitgehend gewährleistet. Die mikrobiellen Umsatzraten in diesen Systemen werden im Wesentlichen von der mikrobiellen Kinetik sowie vom Stoffübergangsverhalten der Substrate bestimmt. Im Gegensatz hierzu liegt im Grundwasser eine Limitierung durch die Durchmischung der Substrate vor.

In Strömungsrichtung wird die Durchmischung der Stoffe im Wesentlichen durch ihr Stoffübergangsverhalten bestimmt. Sowohl Unterschiede in der Stärke der Sorption (⇒ chromatographischer Effekt) als auch die Sorptionskinetik können zur Durchmischung beitragen. Für den mehrstufigen Abbau eines Schadstoffes kann die im Vergleich zum Ausgangsschadstoff erhöhte Mobilität eines Metaboliten die Stimulierung des vollständigen Abbaus erschweren (siehe Abschnitt 8.3).

Quer zur Strömungsrichtung wirkt unter stationären Strömungsbedingungen ausschließlich die hydrodynamische Dispersion als Durchmischungsprozess. Dies kann eine starke Limitierung der mikrobiellen Aktivität bewirken (siehe Abschnitt 7.2).

Vergleich der Wirkung von Heterogenitäten auf den konservativen und den reaktiven Transport

Für die Stimulierung der mikrobiellen Aktivität ist die Durchmischung der Substrate im Maßstab der Mikroorganismen notwendig. In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Beschreibung der Durchmischung im Maßstab des repräsentativen Elementarvolumens (REV) erfolgen kann. Die Durchmischung in diesem Maßstab ist sehr viel kleiner als die Makrodispersion. Letztere beschreibt im Wesentlichen die Unsicherheit in der Lokalisierung eines gelösten Stoffes infolge der Ungleichförmigkeit des porösen Mediums.

Es wurde für verschiedene Makrodispersionsmodelle überprüft, ob sie zur Vorhersage des reaktiven Transportverhaltens eingesetzt werden können, wenn ausschließlich integrale Informationen zum konservativen Transport vorliegen. Hierbei führte sowohl das FICK'sche Makrodispersionsmodell als auch der Zwei-Bereiche-Ansatz zu qualitativ falschen Vorhersagen, da sie keine Unterscheidung zwischen Makrodispersion und lokaler Durchmischung ermöglichen. Mit dem stochastischen Stromröhrenmodell konnten hingegen gute Ergebnisse bei einer quasi-eindimensionalen Fragestellung erzielt werden (siehe Abschnitt 7.1).

Wenn Quermischungsprozesse das Reaktionsverhalten limitieren, scheidet das stochastische Stromröhrenmodell als Homogenisierungsansatz aus. Mit Hilfe einer effektiven Querdispersivität, die auf der Auswertung des durchflussgewichteten Tracerprofils beruht, konnten gute Vorhersagen zum reaktiven Verhalten getroffen werden (siehe Abschnitt 7.2).

Insbesondere die letztgenannten Untersuchungen wären ohne den Einsatz der neu entwickelten numerischen Methoden nicht möglich gewesen. Die entwickelten Methoden bieten damit die Möglichkeit, weitere numerische Untersuchungen zum Einfluss der Heterogenität auf die lokale Durchmischung durchzuführen. Theoretische Ansätze der stochastischen Strömungsmechanik sind dem Autor zumindest für die Querdurchmischung nicht bekannt. Der Autor sieht in diesem Bereich weiteren Forschungsbedarf, u.a. weil der in Abschnitt 7.2 entwickelte Ansatz zur Er-

mittlung einer effektiven Querdispersivität auf der Auswertung von Daten beruht, die bei einer Feldanwendung im Allgemeinen nicht vorlägen.

Anwendbarkeit der entwickelten Methoden

Die Anwendbarkeit der entwickelten Methoden auf die Vorhersage und Auswertung von Messdaten zum reaktiven Mehrkomponententransport wird im Wesentlichen durch die hohen Unsicherheiten in der Beschreibung der reaktiven Prozesse begrenzt. Während sich in der Hydraulik die Unsicherheit auf die Bestimmung der Parameter beschränkt, bestehen bei den reaktiven Prozessen zum Teil konzeptionelle Unsicherheiten.

Bei der Anwendung auf die reduktive Dechlorierung von Tetrachlorethen in einem Grundwasser-Versuchsstand (Abschnitt 8.4) ist beispielsweise nicht geklärt, ob die Dechlorierung von Dichlorethen zu Ethen von einem einzelnen Organismus durchgeführt wird und ob es sich um einen metabolischen oder cometabolischen Prozess handelt. Die eingesetzten Parameter beruhen zum Teil auf der Auswertung von Versuchen, die unter Bedingungen durchgeführt wurden, die sich von jenen im Grundwasserversuchsstand unterscheiden.

Die genannten Unsicherheiten lassen sich nur begrenzt überwinden. Mikrobiologische Untersuchungen, insbesondere unter anaeroben Bedingungen, sind aufwendig und müssen zwangsläufig unter Bedingungen durchgeführt werden, die sich von der Feldsituation unterscheiden. Die vergleichsweise einfachen Konzepte, auf denen die mathematische Beschreibung und Auswertung der Versuche beruhen, können die Komplexität von Lebewesen nur begrenzt widergeben. Andererseits können die notwendigen Parameter für komplexere Modellansätze nicht eindeutig ermittelt werden.

Die entwickelten Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports minimieren den Einfluss von numerischen Fehlern auf die Simulationsergebnisse. Dadurch wird ein zuverlässiges Instrumentarium zur Verfügung gestellt, um Laborversuche mit *in-situ* Experimenten zu vergleichen. Dies stellt einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der Verwendung von Standard-Diskretisierungsmethoden dar.

- [1] -. Dorsilit Nr.8 feuergetrocknet. Datenblatt-Nr. 9301, Gebr. Dorfner GmbH & Co Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG, 1994.
- [2] A. Alphenaar, J. Gerritse, G. Kloetstra, F. Spuij, L. Urlings & J. Gottschal. In-situ bioremediation of chloroethene-contaminated soil. In R. Bosman W.J. van den Brink & F. Arendt (Hrsg.), *Contaminated Soil*, S. 833–841, Dordrecht, 1995. Kluwer Academic Publishers.
- [3] T. Arbogast, M.F. Wheeler & I. Yotov. Mixed Finite Elements for elliptic problems with tensor coefficients as cell-centered finite differences. *SIAM J. Numer. Anal.*, 34(2):828–852, 1997.
- [4] D.N. Arnold & F. Brezzi. Mixed and nonconforming finite element methods: Implementation, post-processing and error estimates. *Math. Modell. Numer. Anal.*, 19:7–32, 1985.
- [5] J.E. Bailey & D.F. Ollis. Biochemical engineering fundamentals. McGraw-Hill, New York, 1986.
- [6] G.E. Barenblatt, I.P. Zheltov & I.N. Kochina. Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks. *J. Appl. Math. Mech.*, 24:1286–1303, 1960.
- [7] K.-J. Bathe. Finite Elemente Methoden. Springer Verlag, Berlin, 1986.
- [8] P. Baveye & A. Valocci. An evaluation of mathematical models of the transport of biologically reacting solutes in saturated soils and aquifers. *Water Res. Res.*, 25(6):1413–1421, 1989.
- [9] J. Bear. Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier, New York, 1972.
- [10] P.B. Bedient, H.S. Rifai & C.J. Newell. *Ground water contamination: transport and remediation.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1994.
- [11] G. Bisch. (in Vorbereitung). Dissertation, Universität Stuttgart, Fakultät für Bauingenieurwesen, Institut für Wasserbau, 1998.
- [12] Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung. Physikalisch-chemische Wassergüte-Parameter des Trinkwassers aus dem Bodensee, Jahresmittelwerte 1995. zugesandt auf Anfrage, 1996.
- [13] J.P. Boris & D.L. Book. Flux corrected transport: I. SHASTA, a fluid transport algorithm that works. *J. Comput. Phys.*, 11:38–69, 1973.
- [14] K.E. Brenan, S.L. Campbell & L.R. Petzold. *Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations*. Elsevier Science Publishing Co., New York, 1989.
- [15] A.M. Breure, A. Sterkenburg, F. Volkering & J.G. van Andel. Bioavailability as a rate-controlling step in soil decontamination processes. In *Soil decontaminating using biological processes. Proc. of the int. symp. in Karlsruhe/D, 6-9 December 1992*, S. 147–154, Frankfurt, 1992. DECHEMA.
- [16] F. Brezzi & M. Fortin. Mixed and hybrid finite element method. Springer Verlag, New York, 1994.
- [17] P.N. Brown, A.C. Hindmarsh & L.R. Petzold. Using Krylov methods in the solution of large-scale differential-algebraic systems. *SIAM J.Sci.Comput.*, 15(6):1467–1488, 1994.
- [18] M.L. Brusseau. Transport of rate-limited sorbing solutes in heterogeneous porous media: application of a one-dimensional multifactor nonideality model to field data. *Water Res. Res.*, 28(9):2485–2497, 1992.

[19] M.L. Brusseau. Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media. *Reviews of Geophysics*, 32(3):285–313, August 1994.

- [20] J. Casper & H.L. Atkins. A finite-volume high-order ENO scheme for two-dimensional hyperbolic systems. *J. Comp. Phy.*, 106:62–76, 1993.
- [21] M.A. Celia, J.S. Kindred & I. Herrera. Contaminant transport and biodegradation: 1. A numerical model for reactive transport in porous media. *Water Res. Res.*, 25(6):1141–1148, 1989.
- [22] M.A. Celia, G. Li, L.A. Ferrand & R.E. Ewing. A C⁻1 ELLAM method for simulating reactive and non-reactive transport. Technischer bericht, Princeton University, 1994.
- [23] M.A. Celia, T.F. Russell, I. Herrera & R.E. Ewing. An Eulerian-Langrangian localized adjoint method for the advection-diffusion equation. *Adv. Water Res.*, 13(4):187–206, 1990.
- [24] N.R. Chaudhari. An improved numerical technique for solving multidimensional miscible displacement equations. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 251:277–284, September 1971.
- [25] G. Chavent & J.E. Roberts. A unified physical presentation of mixed, mixed-hybrid finite elements and standard finite difference approximations for the determination of velocities in waterflow problems. *Adv. Water Res.*, 14(6):329–348, 1991.
- [26] Yung-Ming Chen, L.M. Abriola, P.J.J. Alvarez, P.J. Anid & T.M. Vogel. Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material: Comparisons with experimental measurements. *Water Res. Res.*, 28(7):1833–1847, 1992.
- [27] C.Y. Chiang, M.F. Wheeler & P.B. Bedient. A modified method of characteristics technique and a mixed finite element method for simulation of groundwater solute transport. *Water Res. Res.*, 25:1541–1549, 1989.
- [28] I. Christie, D.F. Griffiths, A.R. Mitchell & O.C. Zienkiewicz. Finite element methods for second order differential equations with significant first derivatives. *J. Num. Meth. Eng.*, 10:1389–1396, 1976.
- [29] C.V. Chrysikopoulos, P.K. Kitanidis & P.V. Roberts. Macrodispersion of sorbing solutes in heterogeneous porous formations with spatially periodic retardation factor and velocity field. *Water Res. Res.*, 28(6):1517–1529, 1992.
- [30] O. Cirpka. Influence of hydraulic aquifer properties on reductive dechlorination of Tetrachloroethene. In R.E. Hinchee, A. Leeson & L. Semprini (Hrsg.), *Bioremediation of chlorinated solvents.*, S. 25–34, Columbus, 1995. Battelle.
- [31] O. Cirpka. CONTRACT: A Numerical Tool for Contaminant Transport and Chemical Transformations Theory and Program Documentation. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 87. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1996.
- [32] O. Cirpka. Numerical simulation of streamline-oriented transport: flow calculation, grid generation and transport generation. Wissenschaftlicher Bericht 96/20 (HG 236), Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, 1996.
- [33] O. Cirpka. *Mikrobieller Schadstoffabbau*, Kapitel Strömungs- und Transporteigenschaften des Untergrundes und ihre Bedeutung für den mikrobiellen Schadstoffabbau., S. 34–78. Vieweg Verlag, Braunschweig, 1997.
- [34] O. Cirpka. Numerical simulation of reductive dechlorination of tetrachloroethene in a sandbox model. In *Proceedings of the XXVII IAHR Congress*, 10-15 August 1997, San Francisco, S. accepted, 1997.

[35] O. Cirpka, E.O. Frind & R. Helmig. Numerical simulation of mixing-controlled biodegradation in heterogeneous aquifers. *Water Res. Res.*, (submitted), 1998.

- [36] O. Cirpka & R. Helmig. Numerical simulation of contaminant transport and biodegradation in porous and fractured-porous media. In A. Peters, Wittum G, B. Herrling, U. Meissner, C.A. Brebbia, W.G. Gray & G.F. Pinder (Hrsg.), *Computational methods in water resources X*, S. 605–612, Dordrecht, 1994. Kluwer Academic Publishers.
- [37] O. Cirpka & R. Helmig. Comparison of approaches for coupling of chemistry to transport in ground-water systems. In R. Helmig, W. Jäger, W. Kinzelbach, P. Knabner & G. Wittum (Hrsg.), *Notes on Numerical Fluid Dynamics*, Nr. 59 in Notes on Numerical Fluid Mechanics, S. 102–120, Braunschweig, 1997. Vieweg Verlag.
- [38] O. Cirpka, R. Helmig & E.O. Frind. Numerical methods for reactive transport on rectangular and streamline-oriented grids. *Advances Water Res.*, (submitted), 1998.
- [39] O. Cirpka, R. Helmig & E.O. Frind. Streamline-oriented grid-generation of transport modelling in two-dimensional domains including wells. *Advances Water Res.*, (submitted), 1998.
- [40] T.P. Clement, B.S. Hooker & R.S. Skeen. Macroscopic models for predicting changes in saturated porous media properties caused by microbial growth. *Ground Water*, 34(5):934–942, 1996.
- [41] K. Coats & B. Smith. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 4(3):73–84, 1964.
- [42] M.Y. Corapcioglu, M.A. Hossain & M.A. Hossain. Methanogenic biotransformation of chlorinated hydrocarbons in ground water. *J. Env. Eng.*, 117(1):47–65, 1991.
- [43] M.Y. Corapcioglu & S. Kim. Modeling facilitated contaminant transport by mobile bacteria. *Water Res. Res.*, 31(11):2639–2647, 1995.
- [44] C. Cordes & W. Kinzelbach. Continuous groundwater velocity fields and path lines in linear, bilinear, and trilinear finite elements. *Water Res. Res.*, 28(11):2903–2911, 1992.
- [45] D.L. Cox, S.J. Lindquist, C.L. Bargas, K.G. Havholm & R.M. Srivastava. Integrated modeling for optimum management of a giant gas condensate reservoire, Jurassic Eolian Nugget Sandstone, Anschutz Ranch East Field, Utah Overthrust (U.S.A.). In J.M. Yarrus & R.L. Chambers (Hrsg.), *Stochastic Modeling and Geostatistics, AAPG Comput. Appl. Geol. 3*, S. 287–321, 1994.
- [46] J. Croisé. Extraktion von flüchtigen Chemikalien aus natürlichen Lockergesteinen mittels erzwungener Luftströmung. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 89. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1996.
- [47] A.B. Cunningham, W.G.Characklis & F.A. Abedeen D. Crawford. Influence of biofilm accumulation on porous media hydrodynamics. *Environ.Sci.Technol.*, 25:1305–1311, 1991.
- [48] V. Cvetkovic, A. Shapiro & G. Dagan. A solute flux approach in transport in heterogeneous formations: 2. Uncertainty analysis. *Water Res. Res.*, 28(5):1377–1388, 1992.
- [49] C.W.Young, L.E. Bahn & L. Copley-Graves (Hrsg.). *Bioremediation series cumulative indices:* 1991-1995. Battelle Press, Columbus, Ohio, 1995.
- [50] G. Dagan. Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers. *Water Res.*, 24(9):1491–1500, 1988.
- [51] G. Dagan. Flow and transport in porous formations. Springer Verlag, New York, 1989.

[52] G. Dagan. Transport in heterogeneous porous formations: Spatial moments, ergodicity, and effective dispersion.. *Water Res. Res.*, 26:1281–1290, 1990.

- [53] G. Dagan, V. Cvetkovic & A. Shapiro. A solute flux approach in transport in heterogeneous formations: 1. The general framework. *Water Res. Res.*, 28(5):1369–1376, 1992.
- [54] C.V. Deutsch & A.G. Journel. *GSLIB: Geostatistical software library and user's guide.* Oxford University Press, New York, 1992.
- [55] S. Dhawan, L.E. Erockson & L.T. Fan. Model development and simulation of bioremediation in soil beds with aggregates. *Ground Water*, 31(2):271–284, 1993.
- [56] T.D. DiStefano, G.M. Gossett & S.H. Zinder. Reductive dechlorination of High concentrations of tetrachloroethene to ethene by an anaerobic enrichment culture in the absence of methanogenesis. *Appl. Env. Microbiol.*, 57(8):2287–2292, 1991.
- [57] T.D. DiStefano, G.M. Gossett & S.H. Zinder. Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture. *Appl. Env. Microbiol.*, 58(11):3622–3629, 1992.
- [58] J. Donea. A Taylor-Galerkin method for convective transport problems. *Int. J. Num. Meth. Eng.*, 20:101–119, 1984.
- [59] L.J. Durlofski. Accuracy of mixed and control volume finite element approximations to Darcy velocity and related quantities. *Water Res.*, 30(4):965–973, 1994.
- [60] B.D. Dykaar & P.K. Kitanidis. Macrotransport of a biologically reacting solute through porous media. *Water Res. Res.*, 32(4):307–320, 1997.
- [61] M. Eisenbeis, P. Bauer-Kreisel & H. Scholz-Muramatsu. Studies on the dechlorination of tetrachloroethene to *cis*-1,2-dichloroethene by *Dehalospirilum multivorans* in biofilms. *Water Sci. Technol.*, (submitted), 1997.
- [62] R. Fabriol, J.-P. Sauty & G. Ouzounian. Coupling geochemistry with a particle tracking transport model. *J. Contam. Hydrol.*, 13:117–129, 1993.
- [63] T.M. Fogel, A.R. Taddeo & S. Fogel. Biodegradation of chlorinated ethenes by a methane-utilizing mixed culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 51(4):720–724, 1986.
- [64] B.G. Folsom, P.J. Chapman & P.H. Pritchard. Phenol and trichloroethylene degradation by *Pseudomonas cepacia* G4: Kinetics and interactions between substrates. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56(5):1279–1285, 1990.
- [65] H.-J. Franke. Stochastische Modellierung eines flächenhaften Stoffeintrages und Transports im Grundwasser am Beispiel der Pflanzenschutzproblematik. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 84. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1995.
- [66] D.L. Freedman & J.M. Gossett. Biological reductive dechlorination of tetrachloroethene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. *Appl. Env. Microbiol.*, 55(9):2144–2151, 1989.
- [67] R.A. Freeze & J.A. Cherry. *Groundwater*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1979.
- [68] E.O. Frind. Solution of the advection-dispersion equation with free exit boundary. *Numer. Methods Partial Diff. Equ.*, 4:301–313, 1988.

[69] E.O Frind, W.H.M. Duynisveld, O.Strebel & J. Boettcher. Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater: The Fuhrberg case. *Water Res. Res.*, 26(8):1707–1719, 1990.

- [70] E.O. Frind & G.B. Matanga. The dual formulation of flow for contaminant transport models, 1, review of theory and accuracy aspects. *Water Res. Res.*, 21(2):159–169, 1985.
- [71] E.O. Frind, E.A. Sudicky & J.W. Molson. Three-dimensional simulation of organic transport with aerobic biodegradation. In *Groundwater Contamination*, Nr. 185. IAHS Publ., 1989.
- [72] V.A. Fry & J.D. Istok. Effects of rate-limited desorption on the feasibility of in situ bioremediation. *Water Res. Res.*, 30(8):2413–2422, 1994.
- [73] J. Gao, R.S. Skeen & B.S. Hooker. Effect of temperature on perchloroethylene dechlorination by a methanogenic consortium. In R.E. Hinchee, A. Leeson & L. Semprini (Hrsg.), *Bioremediation of chlorinated solvents.*, S. 53–59, Columbus, 1995. Battelle.
- [74] L. Gelhar. Effects of hydraulic conductivity variations on groundwater flows. In *Proc. of 2nd Int. Symp. on Stochastic Hydraulics*, Lund, Sweden, 1976. Int. Ass. of Hydraulic Research.
- [75] L.W. Gelhar, C. Welty & K.R. Rehfeldt. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Res. Res.*, 28(7):1955–1974, 1992.
- [76] T.R. Ginn, C.S. Simmons & B.D. Wood. Stochastic-convective transport with nonlinear reaction: Biodegradation with microbial growth. *Water Res. Res.*, 31(11):2689–2700, 1995.
- [77] P. Goblet & E. Cordier. Solution of the flow and mass transport equations by means of spectral elements. *Water Res. Res.*, 29(9):3135–3144, 1993.
- [78] S.K. Godunov. A finite difference method for the numerical computation of discintinuous solutions of the equations of fluid dynamics. *Math. Sb.*, 47:271–303, 1959.
- [79] S. Granzow. Persönliche Mitteilung., 1997.
- [80] S. Granzow, M. Eisenbeis, C. Windfuhr, P. Bauer-Kreisel & H. Scholz-Muramatsu. Entwicklung eines Biofilmreaktors zur vollständigen Dechlorierung von Tetrachlorethen mit *Dehalospirillum multivorans* und einer Dichlorethen-dechlorierenden Mischkutur als Starterkulturen für die vollständige Dechlorierung von Tetrachlorethen. In *Proceedings zur Dechema-Jahrestagung '96*, 21.-23.4.1996, Wiesbaden, Band 1, S. 446, 1996.
- [81] R.D. Grigorieff. *Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen.*, Band 1. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1972.
- [82] F. Guardiano & R.M. Srivastava. Multivariate geostatistics: Beyond bivariate moments. In Soares A (Hrsg.), *Proceedings of the 4th International Geostatistical Congress Geostatistics Troia* 92, S. 133–144, Dordrecht, 1993. Kluwer Academic Press.
- [83] W. Hackbusch. *Iterative Lösung großer schwachbesetzter Gleichungssysteme*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [84] A. Harten & S. Osher. Uniformly high-order accurate nonoscillatory schemes: I. *SIAM J. Num. Anal.*, 24:279–309, 1987.
- [85] L. Hartmann. Biologische Abwasserreinigung. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [86] R. Helmig. *Theorie und Numerik der Mehrphasenströmung in geklüftet-porösen Medien*. Dissertation, Universität Hannover, Institut für Strömungsmechanik und Elektronisches Rechnen im Bauwesen, 1993.

[87] R. Helmig. Einführung in die numerischen Methoden der Hydromechanik. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 86. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1996.

- [88] R. Helmig. *Multiphase flow and transport processes in the subsurface*. Environmental Engineering. Springer, Heidelberg, 1997.
- [89] C.M. Hensgens, J. Vonck, J. van Beeumen, E.F. van Bruggen & T.A. Hansen. Purification and characterization of an oxygen-labile, NAD-dependent alcohol dehydrogenase from Desulfovibrio gigas. *J. Bacteriol.*, 175(10):2859–2863, 1993.
- [90] M. Herr. Grundlagen der hydraulischen Sanierung verunreinigter Porengrundwasserleiter. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 63. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1987.
- [91] R.G. Hills, K.A. Fisher, M.R. Kirkland & P.J. Wierenga. Application of flux-corrected transport to the Las Cruces Trench site. *Water Res. Res.*, 30(8):2377–2385, 1994.
- [92] A.C. Hindmarsh. GEAR: Ordinary differential equation system solver, revision 3. Technischer Bericht UCID-30001, Lawrence Livermore National Laboratory, California, U.S.A., 1974.
- [93] C. Hirsch. Computational methods for inviscid and viscous flows. Numerical computation of internal and external flows, Band 2. Wiley & Sons, New York, 1990.
- [94] C. Holliger, G. Schraa, A.J.M. Stams & A.J.B. Zehnder. A highly purified enrichment culture that couples the reductive dechlorination of Tetrachloroethene to growth. *Appl. Env. Microbiol.*, 59(9):2991–2997, 1993.
- [95] G.D. Hopkins, L. Semprini & P.L. McCarty. Microcosm and in situ field studies of enhanced biotransformation of trichloroethylene by phenol-utilizing microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59(7):2227–2285, 1993.
- [96] E.-D. Hornig. Experimentelle Bestimmung von Längs- und Querdispersivitäten. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1996.
- [97] A. Hossain & M.Y. Corapcioglu. Modelling primary substrate controlled biotransformation and transport of halogenated aliphatics in porous media. *Transp. Por. Med.*, 24:203–220, 1996.
- [98] T.J.R. Hughes. The Finite Element Method. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1987.
- [99] T.J.R. Hughes, L.P. Franca & G.M. Hulbert. A new Finite Element formulation for computational fluid dynamics: VIII. The Galerkin/Least-Squares method for advective-diffusive equations. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 73:173–189, 1989.
- [100] T.J.R. Hughes, M. Mallet & A. Mizukami. A new Finite Element formulation for computational fluid dynamics: II. Beyond SUPG. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 54:341–355, 1986.
- [101] P.S. Huyakorn & G.F. Pinder. *Computational methods in subsurface flow.* Academic Publishers, New York, 1983.
- [102] P. Indelman. Upscaling of permability of anisotropic heterogeneous formations: 3. Applications. *Water Res. Res.*, 29(4):934–943, 1993.
- [103] P. Indelman & G. Dagan. Upscaling of permability of anisotropic heterogeneous formations: 1. The general framework. *Water Res. Res.*, 29(4):917–923, 1993.
- [104] P. Indelman & G. Dagan. Upscaling of permability of anisotropic heterogeneous formations : 2. General structure and small perturbation analysis. *Water Res. Res.*, 29(4):925–933, 1993.

[105] Jandel scientific software. SigmaPlot - scientific graphing software: Transforms & curve fitting., 1994.

- [106] W.W. MacNab Jr & T.N. Narasimhan. Modeling reactive transport of organic compounds in ground-water using a partial redox disequilibrium approach. *Water Res. Res.*, 30(9):2619–2635, 1994.
- [107] J.J. Kaluarachchi & J. Morshed. Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion-reaction equation: 1. First-order reaction. *Adv. Water Res.*, 18(2):89–100, 1995.
- [108] S.W. Karickhoff, D.S. Brown & T.A. Scott. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.*, 13:241–248, 1979.
- [109] J.S. Kindred & M.A. Celia. Contaminant transport and biodegradation: 2. Conceptual model and test simulations. *Water Res. Res.*, 25(6):1149–1159, 1989.
- [110] W. Kinzelbach. Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. Schriftenreihe gwf Wasser Abwasser, Band 21. R. Oldenbourg Verlag, München, 1992.
- [111] W. Kinzelbach, W. Schäfer & J. Herzer. Numerical modeling of natural and enhanced denitrification processes in aquifers. *Water Res. Res.*, 27(6):1123–1135, 1991.
- [112] C. Knorr & T.v.Schell (Hrsg.). Mikrobieller Schadstoffabbau. Vieweg Verlag, Braunschweig, 1997.
- [113] H. Kobus. *Groundwater and subsurface remediation: research strategies for in-situ technologies.*, Kapitel The role of large-scale experiments in groundwater and subsurface remediation research: The VEGAS concept and approach., S. 1–18. Environmental Engineering. Springer, Berlin, 1996.
- [114] H. Kobus, O. Cirpka, B. Barczewski & H.-P. Koschitzky. Versuchseinrichtung zur Grundwasserund Altlastensanierung VEGAS, Konzeption und Programmrahmen. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 82. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1993.
- [115] H. Kobus, G. Schäfer, K.-H. Spitz & M. Herr. *Schadstoffe im Grundwasser. Band 1 : Wärme und Schadstofftransport im Grundwasser.*, Kapitel 2: Dispersive Transportprozesse und ihre Modellierung., S. 17–79. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Weinheim, 1992.
- [116] K. Kobus, O. Cirpka & G. Bisch. Untersuchungen zu Strömungs- und Transportvorgängen in einem heterogenen aenaeroben Modellaquifer. Wissenschaftlicher Bericht 96/2 (HG 225), Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, 1996.
- [117] C.E. Koltermann & S.M. Gorelick. Paleoclimate signature in terrestrial flood deposits. *Science*, 256:1775–1782, 1992.
- [118] C.E. Koltermann & S.M. Gorelick. Heterogeneity in sedimentary deposits: A review of structure-imitating, process-imitating, and descriptive appoaches. *Water Res. Res.*, 32(9):2617–2658, 1996.
- [119] U. Lang. Simulation regionaler Strömungs- und Transportvorgänge in Karstaquiferen mit Hilfe des Doppelkontinuum-Ansatzes: Methodenentwicklung und Parameteridentifikation. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 85. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1995.
- [120] P.D. Lax & B. Wendroff. Systems of conservation laws. *Comm. Pure Appl. Math.*, 13:217–237, 1960.
- [121] H.H. Lensing. *Numerische Modellierung mikrobieller Abbauprozesse im Grundwasser*. Dissertation, Universität Karlsruhe Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Institut für Hydrologie und Wasserwirtschaft, Karlsruhe, Germany, 1995.

- [122] R.J. LeVeque. Numerical methods for conservation laws. Birkhäuser Verlag, Basel, 1992.
- [123] L.-N Liang & D. Grbić-Galić. Biotransformation of chlorinated aliphatic solvents in the presence of aromatic compounds under methanogenic conditions. *Env. Tox. Chem.*, 12:1377–1393, 1992.
- [124] R. Lindqvist, J.S. Cho & C.G. Enfield. A kinetic model for cell density dependent bacterial transport in porous media. *Water Res. Res.*, 30(12):3291–3299, 1994.
- [125] F.T. Lindstrom. A mathematical model for the one-dimensional transport and fate of oxygen and substrate in an water-saturated sorbing homogeneous porous medium. *Water Res. Res.*, 28(9):2499–2511, 1992.
- [126] C.D. Little, A.V. Palumbo, S.E. Herbes, M.E. Lindstrom, R.L. Tyndall & P.J. Gilmer. Trichloroethylene biodegradation by a methane-oxidizing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54(2):604–606, 1988.
- [127] R. Löhner, K.M.J. Peraire & M. Vahdati. Finite-element flux-corrected transport (FEM-FCT) for the Euler and Navier-Stokes equation. *Int. J. Num. Meth. Fl.*, 7:1093–1109, 1987.
- [128] K.T.B. MacQuarrie, E.A. Sudicky & E.O. Frind. Simulation of biodegradable organic contaminants in groundwater 1. Numerical formulation in principal directions. *Water Res. Res.*, 26(2):207–222, 1990.
- [129] E.L. Madsen. Determining in situ biodegradation. Env. Sci. Tech., 25(10):1663–1673, 1991.
- [130] D.R. Malone, C.-M. Kao & R.C. Borden. Dissolution and biorestoration of nonaqueous phase hydrocarbons: Model development and laboratory evaluation. *Water Res. Res.*, 29(7):2203–2213, 1993.
- [131] G. Matanga. Pseudopotential functions in construction of flow nets for contaminant transport modeling. *Water Res. Res.*, 24(4):553–560, 1988.
- [132] G. Matanga. Stream functions in three-dimensional groundwater flow. *Water Res. Res.*, 29(9):3125–3133, 1993.
- [133] M.G. McDonald & A.W. Harbaugh. A modular three-dimensional Finite Difference groundwater flow model. Modelling Techniques Book 6, Scientific Software Group, 1988.
- [134] O. Meyer, R.I. Refae, J. Warrelmann & H. von Reis. Developments of techniques for the bioremediation of soil, air and groudwater polluted with chlorinated hydrocarbons: the demonstration project at the model site in Eppelheim. *Microbiol. Releases*, 2:11–22, 1993.
- [135] E. Miller, G. Wohlfarth & G. Diekert. Studies on tetrachloroethene respriartion in *Dehalospirillum multivorans*. *Arch. Microbiol.*, 166:379–387, 1997.
- [136] Umwelt und Forsten Baden-Württemberg (MELUF) Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft. Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. Wasserwirtschaftsverwaltung 13, MELUF, 1983.
- [137] F.J. Molz, M.A. Widdowson & L.D. Benefield. Simulation of microbial growth dynamics coupled to nutrient and oxygen transport in porous media. *Water Res. Res.*, 22(8):1207–1216, 1986.
- [138] J. Morshed & J.J. Kaluarachchi. Critical assessment of the operator-splitting technique in solving the advection-dispersion- reaction equation: 2. Monod kinetics and coupled transport. *Adv. Water Res.*, 18(2):101–110, 1995.
- [139] K.W. Morton. *Mumerical solution of convection-diffusion problems. Applied Mathematics and Mathematical Computation*, Band 12. Chapman & Hall, London, 1996.

[140] R. Mosé, P. Siegel, P. Ackerer & G. Chavent. Application of the mixed finite element approximation in a groundwater flow model: Luxury or necessity? *Water Res. Res.*, 30(11):3001–3012, 1994.

- [141] A. Moser. Bioprocess technology. Springer-Verlag, New York, 1988.
- [142] M.J.K. Nelson, S.O. Montgomery & P.H. Pritchard. Trichoroethylene metabolism by microorganisms that degrade aromatic compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2(604-606), 54.
- [143] R.W. Nelson. Evaluating the environmental consequences of groundwater contamination: 1. An overview of contaminant arrival distribution as general evaluation requirements. *Water Res. Res.*, 14(3):409–415, 1978.
- [144] S.P. Neuman. Eulerian-Lagrangian theory of transport in space-time nonstationary velocity fields: Exact nonlocal formalism by conditional moments and weak approximation. *Water Res. Res.*, 29(3):633–645, 1993.
- [145] A. Neumann, H. Scholz-Muramatsu & G. Diekert. Tetrachloroethene metabolism of *Dehalospirillum multivorans*. *Arch. Microbiol.*, (162):295–301, 1994.
- [146] J. Noorishad, C.F. Tsang, P. Perrochet & A. Musy. A perspective on the numerical solution of convection-dominated transport problems: The price to pay for the easy way out. *Water*. *Res. Res.*, 28(2):551–561, 1992.
- [147] A. Ogata & R.B. Banks. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. Prof. Paper 411-A, US Geological Survey, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1962.
- [148] D.L. Parkhurst, D.C. Thornstenson & L.N. Plummer. PHREEQE A computer program for geochemical calculations. Water Res. Inv. 80-96, US Geological Survey, 1980.
- [149] A.K. Parrott & M.A. Christie. FCT applied to the 2-D Finite Element solution of tracer transport by single phase flow in a porous medium. In K.W. Morton & M.J. Braines (Hrsg.), *Numerical methods for fluid dynamics*, S. 609–620, Oxford, 1986. Oxford University Press.
- [150] L.R. Petzold. A description of DASSL: A differential/algebraic system solver. Technischer Bericht SAND 82-8637, SANDIA Nat. Lab., 1982.
- [151] J.F. Pickens & G.E. Grisak. Modeling of scale-dependent dispersion in hydrogeologic systems. *Water Res. Res.*, 17:1701–1711, 1981.
- [152] K. Pruess & T.N. Narasimhan. A partial method for modeling fluid and heat flow in fractured porous media. *Soc. Petro. Eng. J.*, 25(1):14–26, 1985.
- [153] T. Ptak. Stofftransport in heterogenen Porenaquiferen: Felduntersuchungen und stochastische Modellierung. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 80. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1993.
- [154] P.A. Raviart & J.M. Thomas. *Mathematical aspects of the Finite Element Method. Lectures Notes in Math.*, Band 606, Kapitel A mixed finite element method for second order elliptic problems., S. 292–315. Springer-Verlag, New York, 1977.
- [155] R.C.Knox, D.A.Sabatini & L.W.Canter. *Subsurface transport and fate processes*. Lewis Publishers, Boca Raton, 1993.
- [156] H.L. Reddy & R.M. Ford. Analysis of biodegradation and bacterial transport: Comparison of models with kinetic and equilibrium bacterial sorption. *J. Contam. Hydrol.*, 22:271–287, 1996.

[157] P. Reichert. Concepts underlying a computer program for the identification and simulation of aquatic systems. In *Schriftenreihe der EAWAG Nr. 7*. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology, Dübendorf, Switzerland, 1994.

- [158] E. Riedel. Allgemeine und anorganische Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- [159] B.E. Rittmann. The signification of biofilms in porous media. *Water Res. Res.*, 29(7):2195–2202, 1993.
- [160] P.V. Roberts, G.D. Hopkins, D.M.Mackay & L.Semprini. A field evaluation of In-situ biodegradation of chlorinated ethenes: Part 1, methodology and field site characterization. *Ground Water*, 28(4):591–604, 1990.
- [161] P.L. Roe. Some contributions to the modeling of discontinuous flows. *Lect. Notes Appl. Math.*, 22:163–193, 1985.
- [162] G. Schäfer. Einfluß von Schichtenstrukturen und lokalen Einlagerungen auf die Längsdispersion in Porengrundwasserleitern. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 75. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1991.
- [163] T.D. Scheibe & D.L. Freyberg. The use of sedimentological information for geometric simulation of natural porous media structure. *Water Res. Res.*, 31(12):3259–3270, 1995.
- [164] A.E. Scheidegger. General theory of dispersion in porous media. *J. Geophys. Res.*, 66(10):3273–3278, 1961.
- [165] H.G. Schlegel. Allgemeine Mikrobiologie. G. Thieme Verlag, Stuttgart, 6 edition, 1985.
- [166] H. Scholz-Muramatsu. Persönliche Mitteilung., 1997.
- [167] H. Scholz-Muramatsu, A. Neumann, M. Messmer, E. Moore & G. Diekert. Isolation and characterization of Dehalospirilum multivorans. *Arch. Microbiol.*, 163(1):48–56, 1995.
- [168] A. Schwarz, S. Felber, M. Eisenbeis, M. Rizzi, H. Scholz-Muramatsu & M. Reuss. Kinetics of anaerobic dechlorination of tetrachloroethne via trichloroethene to cis-1,2-dichloroethene with Dehalospirilum multivorans. in preparation, 1997.
- [169] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend & D.M. Imboden. *Environmental organic chemistry.*, Kapitel 11 Sorption: Solid-aqueous solution exchange., S. 255–341. Wiley & Sons, New York, 1993.
- [170] M.K. Seager. *Parallel supercomputing: Methods, algorithms and applications.*, Kapitel A SLAP for the masses., S. 135–155. Wiley, New York, 1989.
- [171] J.-O. Selroos & V. Cvetkovic. Modeling solute advection coupled with sorption kinetics in heterogeneous formation. *Water Res. Res.*, 28(5):1271–1278, 1992.
- [172] L. Semprini, G.D. Hopkins, P.V. Roberts, D. Grbic-Galic & P.L. McCarty. A field evaluation of Insitu biodegradation of chlorinated ethenes: Part 3, studies of competitive inhibition. *Ground Water*, 29(2):239–250, 1990.
- [173] L. Semprini, P.K. Kitanidis, D.H. Kampbell & J.T. Wilson. Anaerobic transformation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a sand aquifer based on spatial chemical distributions. *Water Res. Res.*, 31(4):1051–1062, 1995.
- [174] L. Semprini & P.V. McCarty. Comparison between model simulation on field results for in-situ biorestoration of chlorinated aliphatics: Part 2 Cometabolic transformations. *Ground Water*, 30(1):37–44, 1992.

[175] L. Semprini, P.V. Roberts, G.D. Hopkins & P.L. McCarty. A field evaluation of In-situ biodegradation of chlorinated ethenes: Part 2: results of biostimulation and biotransformation experiments. *Ground Water*, 28(5):715–727, 1990.

- [176] A.M. Shapiro & V.D. Cvetkovic. Stochastical analysis of solute arrival time in heterogeneous porous media. *Water Res. Res.*, 24(10):1711–1718, 1988.
- [177] C.S. Simmons, T.R. Ginn & B.D. Wood. Stochastic-convective transport with nonlinear reaction: Mathematical framework. *Water Res. Res.*, 31(11):2675–2688, 1995.
- [178] T. Söll & H. Kobus. *Schadstoffe im Grundwasser. Band 1 : Wärme und Schadstofftransport im Grundwasser.*, Kapitel 3: Modellierung des großräumigen Wärmetransports im Grundwasser., S. 81–133. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Weinheim, 1992.
- [179] K. Spitz. Dispersion in porösen Medien: Einfluß von Inhomogenitäten und Dichteunterschieden. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart, Band 60. Eigenverlag, Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart, Germany, 1985.
- [180] R. Srivastava & M.L. Brusseau. Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 1. Numerical model development and moments analysis. *J. Contam. Hydrol.*, 24:117–143, 1996.
- [181] G. Strang. On the construction and comparison of difference schemes. SIAM J. Numer. Anal., 5(3):506–517, 1968.
- [182] W. Stumm & J.J. Morgan. Aquatic chemistry. John Wiley & Sons, New York, 3rd edition, 1996.
- [183] Y. Tan, J.T. Gannon, P. Baveye & M. Alexander. Transport of bacteria in an aquifer sand: Experiments and model simulations. *Water Res. Res.*, 30(12):3243–3252, 1994.
- [184] S.W. Taylor & P.R. Jaffé. Biofilm growth and the related changes in the physical properties of a porous medium:1. Experimental. *Water Res. Res.*, 26(9):2153–2159, 1990.
- [185] S.W. Taylor & P.R. Jaffé. Substrate and biomass transport in a porous medium. *Water Res. Res.*, 26(9):2181–2194, 1990.
- [186] S.W. Taylor, P.C.D. Milly & P.R. Jaffé. Biofilm growth and the related changes in the physical properties of a porous medium: 2. Permeability. *Water Res. Res.*, 26(9):2161–2169, 1990.
- [187] M.E. Tucker. Einführung in die Sedimentpetrologie. Enke Verlag, Stuttgart, 1985.
- [188] K.A. Tyler, A. Henriquez & T. Svanes. Modeling heterogeneities in fluvial domains: A review of the influence on production profiles. In J.M. Yarrus & R.L. Chambers (Hrsg.), *Stochastic Modeling and Geostatistics, AAPG Comput. Appl. Geol. 3*, S. 77–89, 1994.
- [189] S.E.A.T.M. van der Zee & W.H. van Riemsdijk. Transport of reactive solute in spatially variable soil systems. *Water Res. Res.*, 23(11):2059–2069, 1987.
- [190] M.T. van Genuchten & P.J. Wierenga. Mass transfer studies in sorbing porous media: I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40:473–480, 1976.
- [191] B. van Leer. Towards the ultimate conservative difference scheme: I. The quest of monotonicity. *Springer Lecture Notes in Physics*, 18:163–168, 1973.
- [192] T.M. Vogel, C.S. Criddle & P.L. McCarty. Transformation of halogenated aliphatic compounds. *Env. Sci. Tech.*, 21(8):722–736, 1987.

[193] T.M. Vogel & P.L. McCarty. Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chlorid, and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Appl. Env. Microbiol.*, 49(5):1080–1083, 1985.

- [194] L.P. Wackett & D.T. Gibson. Degradation of trichloroethylene by toluene dioxygenase in whole-cell studies with *Pseudomonas putida* F1. *Appl. Envrion. Microbiol.*, 54(7):1703–1708, 1988.
- [195] J.L. Wilson. *Groundwater and subsurface remediation: research strategies for in-situ technolo-gies.*, Kapitel Visualization experiments on the pore scale., S. 89–98. Environmental Engineering. Springer, Berlin, 1996.
- [196] C. Windfuhr. Persönliche Mitteilung., 1997.
- [197] B.D. Wood, C.N. Dawson, J.E. Szecsody & G.P. Streile. Modeling contaminant transport and biodegradiation in a layered porous media system. *Water Res.*, 30(6):1833–1845, 1994.
- [198] N.N. Yanenko. The method of fractional steps. Springer-Verlag, New York, 1971.
- [199] G. Yen & J. Chang. An exact peak capturing and oscillation-free scheme to solve advective-dispersion transport equations. *Water Res. Res.*, 28(11):2973–2951, 1992.
- [200] S.T. Zalesak. Fully multidimensional Flux-Corrected Transport algorithm for fluids. *J. Comput. Phys.*, 31:335–362, 1979.
- [201] D. Zhang & S.P. Neuman. Effect of local dispersion on solute transport in randomly heterogeneous media. *Water Res. Res.*, 32(9):2715–2723, 1996.
- [202] C. Zheng. Analysis of particle tracking errors associated with spatial discretization. *Ground Water*, 32(5):821–828, 1993.
- [203] Senatskommission zur Prüfung gesundheitsgefährdender Arbeitsstoffe. *Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte (MAK- und BAT-Werte-Liste) Mitteilung*, Band 31. Verlag Chemie, Weinheim, 1995.
- [204] A. Zysset, F. Stauffer & T. Dracos. Modeling of chemically reactive groundwater transport. *Water Res. Res.*, 30(7):2217–2228, 1994.
- [205] A. Zysset, F. Stauffer & T. Dracos. Modeling of reactive groundwater transport governed by biodegradation. *Water Res.*, 80(8):2423–2434, 1994.



Institut für Wasserbau Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 61 70569 Stuttgart (Vaihingen) Telefon (0711) 685 - 64717/64749/64752/64679 Telefax (0711) 685 - 67020 o. 64746 o. 64681

E-Mail: iws@iws.uni-stuttgart.de http://www.iws.uni-stuttgart.de

Direktoren

Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. András Bárdossy

Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig Prof. Dr.-Ing. Silke Wieprecht

Vorstand (Stand 1.2.2008)

Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. A. Bárdossy

Prof. Dr.-Ing. R. Helmig Prof. Dr.-Ing. S. Wieprecht Prof. Dr.-Ing. habil. B. Westrich Jürgen Braun, PhD Dr.-Ing. H. Class

Dr.-Ing. H. Class
Dr.-Ing. S. Hartmann
Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky
PD Dr.-Ing. W. Marx
Dr. rer. nat. J. Seidel

Emeriti

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E.h. Jürgen Giesecke Prof. Dr.h.c. Dr.-Ing. E.h. Helmut Kobus, PhD

Lehrstuhl für Wasserbau und Wassermengenwirtschaft

Leiter: Prof. Dr.-Ing. Silke Wieprecht Stellv.: PD Dr.-Ing. Walter Marx, AOR

Lehrstuhl für Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung

Leiter: Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig Stellv.: Dr.-Ing. Holger Class, AOR

Lehrstuhl für Hydrologie und Geohydrologie

Leiter: Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. András Bárdossy

Stellv.: Dr. rer. nat. Jochen Seidel

VEGAS, Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung

Leitung: Jürgen Braun, PhD

Dr.-Ing. Hans-Peter Koschitzky, AD

Versuchsanstalt für Wasserbau

Leiter: apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Bernhard Westrich

Verzeichnis der Mitteilungshefte

- 1 Röhnisch, Arthur: Die Bemühungen um eine Wasserbauliche Versuchsanstalt an der Technischen Hochschule Stuttgart,
 - Fattah Abouleid, Abdel: Beitrag zur Berechnung einer in lockeren Sand gerammten, zweifach verankerten Spundwand, 1963
- 2 Marotz, Günter: Beitrag zur Frage der Standfestigkeit von dichten Asphaltbelägen im Großwasserbau, 1964
- 3 Gurr, Siegfried: Beitrag zur Berechnung zusammengesetzter ebener Flächentragwerke unter besonderer Berücksichtigung ebener Stauwände, mit Hilfe von Randwert- und Lastwertmatrizen, 1965
- 4 Plica, Peter: Ein Beitrag zur Anwendung von Schalenkonstruktionen im Stahlwasserbau, und Petrikat, Kurt: Möglichkeiten und Grenzen des wasserbaulichen Versuchswesens, 1966

- Plate, Erich: Beitrag zur Bestimmung der Windgeschwindigkeitsverteilung in der durch eine Wand gestörten bodennahen Luftschicht, und
 - Röhnisch, Arthur; Marotz, Günter: Neue Baustoffe und Bauausführungen für den Schutz der Böschungen und der Sohle von Kanälen, Flüssen und Häfen; Gestehungskosten und jeweilige Vorteile, sowie Unny, T.E.: Schwingungsuntersuchungen am Kegelstrahlschieber, 1967
- 6 Seiler, Erich: Die Ermittlung des Anlagenwertes der bundeseigenen Binnenschiffahrtsstraßen und Talsperren und des Anteils der Binnenschiffahrt an diesem Wert, 1967
- 7 Sonderheft anläßlich des 65. Geburtstages von Prof. Arthur Röhnisch mit Beiträgen von Benk, Dieter; Breitling, J.; Gurr, Siegfried; Haberhauer, Robert; Honekamp, Hermann; Kuz, Klaus Dieter; Marotz, Günter; Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg; Miller, Rudolf; Plate, Erich J.; Radomski, Helge; Schwarz, Helmut; Vollmer, Ernst; Wildenhahn, Eberhard; 1967
- Jumikis, Alfred: Beitrag zur experimentellen Untersuchung des Wassernachschubs in einem gefrierenden Boden und die Beurteilung der Ergebnisse, 1968
- 9 Marotz, Günter: *Technische Grundlagen einer Wasserspeicherung im natürlichen Untergrund*, 1968
- 10 Radomski, Helge: Untersuchungen über den Einfluß der Querschnittsform wellenförmiger Spundwände auf die statischen und rammtechnischen Eigenschaften, 1968
- 11 Schwarz, Helmut: Die Grenztragfähigkeit des Baugrundes bei Einwirkung vertikal gezogener Ankerplatten als zweidimensionales Bruchproblem, 1969
- 12 Erbel, Klaus: Ein Beitrag zur Untersuchung der Metamorphose von Mittelgebirgsschneedecken unter besonderer Berücksichtigung eines Verfahrens zur Bestimmung der thermischen Schneequalität, 1969
- Westhaus, Karl-Heinz: *Der Strukturwandel in der Binnenschiffahrt und sein Einfluß auf den Ausbau der Binnenschiffskanäle*, 1969
- 14 Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg: Ein Beitrag zur Berechnung des Erdwiderstandes unter Ansatz der logarithmischen Spirale als Gleitflächenfunktion, 1970
- 15 Schulz, Manfred: Berechnung des räumlichen Erddruckes auf die Wandung kreiszylindrischer Körper, 1970
- 16 Mobasseri, Manoutschehr: *Die Rippenstützmauer. Konstruktion und Grenzen ihrer Standsicherheit*, 1970
- 17 Benk, Dieter: Ein Beitrag zum Betrieb und zur Bemessung von Hochwasserrückhaltebecken, 1970

- 18 Gàl, Attila: Bestimmung der mitschwingenden Wassermasse bei überströmten Fischbauchklappen mit kreiszylindrischem Staublech, 1971, vergriffen
- 19 Kuz, Klaus Dieter: Ein Beitrag zur Frage des Einsetzens von Kavitationserscheinungen in einer Düsenströmung bei Berücksichtigung der im Wasser gelösten Gase, 1971, vergriffen
- 20 Schaak, Hartmut: Verteilleitungen von Wasserkraftanlagen, 1971
- 21 Sonderheft zur Eröffnung der neuen Versuchsanstalt des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart mit Beiträgen von Brombach, Hansjörg; Dirksen, Wolfram; Gàl, Attila; Gerlach, Reinhard; Giesecke, Jürgen; Holthoff, Franz-Josef; Kuz, Klaus Dieter; Marotz, Günter; Minor, Hans-Erwin; Petrikat, Kurt; Röhnisch, Arthur; Rueff, Helge; Schwarz, Helmut; Vollmer, Ernst; Wildenhahn, Eberhard; 1972
- Wang, Chung-su: Ein Beitrag zur Berechnung der Schwingungen an Kegelstrahlschiebern, 1972
- 23 Mayer-Vorfelder, Hans-Jörg: *Erdwiderstandsbeiwerte nach dem Ohde-Variationsverfahren*, 1972
- 24 Minor, Hans-Erwin: Beitrag zur Bestimmung der Schwingungsanfachungsfunktionen überströmter Stauklappen, 1972, vergriffen
- 25 Brombach, Hansjörg: *Untersuchung strömungsmechanischer Elemente (Fluidik)* und die Möglichkeit der Anwendung von Wirbelkammerelementen im Wasserbau, 1972, vergriffen
- 26 Wildenhahn, Eberhard: Beitrag zur Berechnung von Horizontalfilterbrunnen, 1972
- 27 Steinlein, Helmut: Die Eliminierung der Schwebstoffe aus Flußwasser zum Zweck der unterirdischen Wasserspeicherung, gezeigt am Beispiel der Iller, 1972
- 28 Holthoff, Franz Josef: *Die Überwindung großer Hubhöhen in der Binnenschiffahrt durch Schwimmerhebewerke*, 1973
- 29 Röder, Karl: Einwirkungen aus Baugrundbewegungen auf trog- und kastenförmige Konstruktionen des Wasser- und Tunnelbaues, 1973
- 30 Kretschmer, Heinz: *Die Bemessung von Bogenstaumauern in Abhängigkeit von der Talform*, 1973
- 31 Honekamp, Hermann: *Beitrag zur Berechnung der Montage von Unterwasserpipelines*, 1973
- 32 Giesecke, Jürgen: *Die Wirbelkammertriode als neuartiges Steuerorgan im Wasserbau*, und Brombach, Hansjörg: *Entwicklung, Bauformen, Wirkungsweise und Steuereigenschaften von Wirbelkammerverstärkern*, 1974

- 33 Rueff, Helge: Untersuchung der schwingungserregenden Kräfte an zwei hintereinander angeordneten Tiefschützen unter besonderer Berücksichtigung von Kavitation, 1974
- 34 Röhnisch, Arthur: Einpreßversuche mit Zementmörtel für Spannbeton Vergleich der Ergebnisse von Modellversuchen mit Ausführungen in Hüllwellrohren, 1975
- Sonderheft anläßlich des 65. Geburtstages von Prof. Dr.-Ing. Kurt Petrikat mit Beiträgen von: Brombach, Hansjörg; Erbel, Klaus; Flinspach, Dieter; Fischer jr., Richard; Gàl, Attila; Gerlach, Reinhard; Giesecke, Jürgen; Haberhauer, Robert; Hafner Edzard; Hausenblas, Bernhard; Horlacher, Hans-Burkhard; Hutarew, Andreas; Knoll, Manfred; Krummet, Ralph; Marotz, Günter; Merkle, Theodor; Miller, Christoph; Minor, Hans-Erwin; Neumayer, Hans; Rao, Syamala; Rath, Paul; Rueff, Helge; Ruppert, Jürgen; Schwarz, Wolfgang; Topal-Gökceli, Mehmet; Vollmer, Ernst; Wang, Chung-su; Weber, Hans-Georg; 1975
- 36 Berger, Jochum: Beitrag zur Berechnung des Spannungszustandes in rotationssymmetrisch belasteten Kugelschalen veränderlicher Wandstärke unter Gas- und Flüssigkeitsdruck durch Integration schwach singulärer Differentialgleichungen, 1975
- 37 Dirksen, Wolfram: Berechnung instationärer Abflußvorgänge in gestauten Gerinnen mittels Differenzenverfahren und die Anwendung auf Hochwasserrückhaltebecken, 1976
- 38 Horlacher, Hans-Burkhard: Berechnung instationärer Temperatur- und Wärmespannungsfelder in langen mehrschichtigen Hohlzylindern, 1976
- 39 Hafner, Edzard: *Untersuchung der hydrodynamischen Kräfte auf Baukörper im Tiefwasserbereich des Meeres*, 1977, ISBN 3-921694-39-6
- 40 Ruppert, Jürgen: Über den Axialwirbelkammerverstärker für den Einsatz im Wasserbau, 1977, ISBN 3-921694-40-X
- Hutarew, Andreas: Beitrag zur Beeinflußbarkeit des Sauerstoffgehalts in Fließgewässern an Abstürzen und Wehren, 1977, ISBN 3-921694-41-8, vergriffen
- 42 Miller, Christoph: *Ein Beitrag zur Bestimmung der schwingungserregenden Kräfte an unterströmten Wehren*, 1977, ISBN 3-921694-42-6
- 43 Schwarz, Wolfgang: *Druckstoßberechnung unter Berücksichtigung der Radial- und Längsverschiebungen der Rohrwandung*, 1978, ISBN 3-921694-43-4
- 44 Kinzelbach, Wolfgang: *Numerische Untersuchungen über den optimalen Einsatz* variabler Kühlsysteme einer Kraftwerkskette am Beispiel Oberrhein, 1978, ISBN 3-921694-44-2
- 45 Barczewski, Baldur: *Neue Meßmethoden für Wasser-Luftgemische und deren Anwendung auf zweiphasige Auftriebsstrahlen*, 1979, ISBN 3-921694-45-0

- 46 Neumayer, Hans: *Untersuchung der Strömungsvorgänge in radialen Wirbelkam-merverstärkern*, 1979, ISBN 3-921694-46-9
- 47 Elalfy, Youssef-Elhassan: *Untersuchung der Strömungsvorgänge in Wirbelkam-merdioden und -drosseln*, 1979, ISBN 3-921694-47-7
- 48 Brombach, Hansjörg: *Automatisierung der Bewirtschaftung von Wasserspeichern*, 1981, ISBN 3-921694-48-5
- 49 Geldner, Peter: *Deterministische und stochastische Methoden zur Bestimmung der Selbstdichtung von Gewässern*, 1981, ISBN 3-921694-49-3, vergriffen
- Mehlhorn, Hans: *Temperaturveränderungen im Grundwasser durch Brauchwassereinleitungen*, 1982, ISBN 3-921694-50-7, vergriffen
- Hafner, Edzard: Rohrleitungen und Behälter im Meer, 1983, ISBN 3-921694-51-5
- Rinnert, Bernd: Hydrodynamische Dispersion in porösen Medien: Einfluß von Dichteunterschieden auf die Vertikalvermischung in horizontaler Strömung, 1983, ISBN 3-921694-52-3, vergriffen
- Lindner, Wulf: Steuerung von Grundwasserentnahmen unter Einhaltung ökologischer Kriterien, 1983, ISBN 3-921694-53-1, vergriffen
- 54 Herr, Michael; Herzer, Jörg; Kinzelbach, Wolfgang; Kobus, Helmut; Rinnert, Bernd: *Methoden zur rechnerischen Erfassung und hydraulischen Sanierung von Grundwasserkontaminationen*, 1983, ISBN 3-921694-54-X
- Schmitt, Paul: Wege zur Automatisierung der Niederschlagsermittlung, 1984, ISBN 3-921694-55-8, vergriffen
- Müller, Peter: *Transport und selektive Sedimentation von Schwebstoffen bei gestautem Abfluß*, 1985, ISBN 3-921694-56-6
- 57 El-Qawasmeh, Fuad: *Möglichkeiten und Grenzen der Tropfbewässerung unter besonderer Berücksichtigung der Verstopfungsanfälligkeit der Tropfelemente*, 1985, ISBN 3-921694-57-4, vergriffen
- 58 Kirchenbaur, Klaus: *Mikroprozessorgesteuerte Erfassung instationärer Druckfelder* am Beispiel seegangsbelasteter Baukörper, 1985, ISBN 3-921694-58-2
- Kobus, Helmut (Hrsg.): *Modellierung des großräumigen Wärme- und Schadstoff-transports im Grundwasser*, Tätigkeitsbericht 1984/85 (DFG-Forschergruppe an den Universitäten Hohenheim, Karlsruhe und Stuttgart), 1985, ISBN 3-921694-59-0, vergriffen
- Spitz, Karlheinz: *Dispersion in porösen Medien: Einfluß von Inhomogenitäten und Dichteunterschieden*, 1985, ISBN 3-921694-60-4, vergriffen
- Kobus, Helmut: *An Introduction to Air-Water Flows in Hydraulics*, 1985, ISBN 3-921694-61-2

- Kaleris, Vassilios: *Erfassung des Austausches von Oberflächen- und Grundwasser in horizontalebenen Grundwassermodellen*, 1986, ISBN 3-921694-62-0
- Herr, Michael: *Grundlagen der hydraulischen Sanierung verunreinigter Poren-grundwasserleiter*, 1987, ISBN 3-921694-63-9
- 64 Marx, Walter: *Berechnung von Temperatur und Spannung in Massenbeton infolge Hydratation*, 1987, ISBN 3-921694-64-7
- Koschitzky, Hans-Peter: *Dimensionierungskonzept für Sohlbelüfter in Schußrinnen zur Vermeidung von Kavitationsschäden*, 1987, ISBN 3-921694-65-5
- Kobus, Helmut (Hrsg.): Modellierung des großräumigen Wärme- und Schadstofftransports im Grundwasser, Tätigkeitsbericht 1986/87 (DFG-Forschergruppe an den Universitäten Hohenheim, Karlsruhe und Stuttgart) 1987, ISBN 3-921694-66-3
- 67 Söll, Thomas: *Berechnungsverfahren zur Abschätzung anthropogener Temperaturanomalien im Grundwasser*, 1988, ISBN 3-921694-67-1
- Dittrich, Andreas; Westrich, Bernd: *Bodenseeufererosion, Bestandsaufnahme und Bewertung*, 1988, ISBN 3-921694-68-X, vergriffen
- Huwe, Bernd; van der Ploeg, Rienk R.: *Modelle zur Simulation des Stickstoffhaushaltes von Standorten mit unterschiedlicher landwirtschaftlicher Nutzung*, 1988, ISBN 3-921694-69-8, vergriffen
- 70 Stephan, Karl: Integration elliptischer Funktionen, 1988, ISBN 3-921694-70-1
- 71 Kobus, Helmut; Zilliox, Lothaire (Hrsg.): Nitratbelastung des Grundwassers, Auswirkungen der Landwirtschaft auf die Grundwasser- und Rohwasserbeschaffenheit und Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers. Vorträge des deutschfranzösischen Kolloquiums am 6. Oktober 1988, Universitäten Stuttgart und Louis Pasteur Strasbourg (Vorträge in deutsch oder französisch, Kurzfassungen zweisprachig), 1988, ISBN 3-921694-71-X
- 72 Soyeaux, Renald: *Unterströmung von Stauanlagen auf klüftigem Untergrund unter Berücksichtigung laminarer und turbulenter Fließzustände*,1991, ISBN 3-921694-72-8
- Kohane, Roberto: Berechnungsmethoden für Hochwasserabfluß in Fließgewässern mit überströmten Vorländern, 1991, ISBN 3-921694-73-6
- 74 Hassinger, Reinhard: *Beitrag zur Hydraulik und Bemessung von Blocksteinrampen in flexibler Bauweise*, 1991, ISBN 3-921694-74-4, vergriffen
- 75 Schäfer, Gerhard: Einfluß von Schichtenstrukturen und lokalen Einlagerungen auf die Längsdispersion in Porengrundwasserleitern, 1991, ISBN 3-921694-75-2
- 76 Giesecke, Jürgen: Vorträge, Wasserwirtschaft in stark besiedelten Regionen; Umweltforschung mit Schwerpunkt Wasserwirtschaft, 1991, ISBN 3-921694-76-0

- 77 Huwe, Bernd: Deterministische und stochastische Ansätze zur Modellierung des Stickstoffhaushalts landwirtschaftlich genutzter Flächen auf unterschiedlichem Skalenniveau, 1992, ISBN 3-921694-77-9, vergriffen
- 78 Rommel, Michael: Verwendung von Kluftdaten zur realitätsnahen Generierung von Kluftnetzen mit anschließender laminar-turbulenter Strömungsberechnung, 1993, ISBN 3-92 1694-78-7
- 79 Marschall, Paul: *Die Ermittlung lokaler Stofffrachten im Grundwasser mit Hilfe von Einbohrloch-Meßverfahren*, 1993, ISBN 3-921694-79-5, vergriffen
- Ptak, Thomas: Stofftransport in heterogenen Porenaquiferen: Felduntersuchungen und stochastische Modellierung, 1993, ISBN 3-921694-80-9, vergriffen
- Haakh, Frieder: *Transientes Strömungsverhalten in Wirbelkammern,* 1993, ISBN 3-921694-81-7
- 82 Kobus, Helmut; Cirpka, Olaf; Barczewski, Baldur; Koschitzky, Hans-Peter: *Versucheinrichtung zur Grundwasser und Altlastensanierung VEGAS, Konzeption und Programmrahmen*, 1993, ISBN 3-921694-82-5
- Zang, Weidong: *Optimaler Echtzeit-Betrieb eines Speichers mit aktueller Abflußregenerierung*, 1994, ISBN 3-921694-83-3, vergriffen
- Franke, Hans-Jörg: Stochastische Modellierung eines flächenhaften Stoffeintrages und Transports in Grundwasser am Beispiel der Pflanzenschutzmittelproblematik, 1995, ISBN 3-921694-84-1
- Lang, Ulrich: Simulation regionaler Strömungs- und Transportvorgänge in Karstaquiferen mit Hilfe des Doppelkontinuum-Ansatzes: Methodenentwicklung und Parameteridentifikation, 1995, ISBN 3-921694-85-X, vergriffen
- Helmig, Rainer: *Einführung in die Numerischen Methoden der Hydromechanik*, 1996, ISBN 3-921694-86-8, vergriffen
- 87 Cirpka, Olaf: CONTRACT: A Numerical Tool for Contaminant Transport and Chemical Transformations Theory and Program Documentation -, 1996, ISBN 3-921694-87-6
- Haberlandt, Uwe: Stochastische Synthese und Regionalisierung des Niederschlages für Schmutzfrachtberechnungen, 1996, ISBN 3-921694-88-4
- 89 Croisé, Jean: Extraktion von flüchtigen Chemikalien aus natürlichen Lockergesteinen mittels erzwungener Luftströmung, 1996, ISBN 3-921694-89-2, vergriffen
- Jorde, Klaus: Ökologisch begründete, dynamische Mindestwasserregelungen bei Ausleitungskraftwerken, 1997, ISBN 3-921694-90-6, vergriffen
- 91 Helmig, Rainer: *Gekoppelte Strömungs- und Transportprozesse im Untergrund Ein Beitrag zur Hydrosystemmodellierung-*, 1998, ISBN 3-921694-91-4

- 92 Emmert, Martin: *Numerische Modellierung nichtisothermer Gas-Wasser Systeme in porösen Medien*, 1997, ISBN 3-921694-92-2
- 93 Kern, Ulrich: *Transport von Schweb- und Schadstoffen in staugeregelten Fließgewässern am Beispiel des Neckars*, 1997, ISBN 3-921694-93-0, vergriffen
- 94 Förster, Georg: *Druckstoßdämpfung durch große Luftblasen in Hochpunkten von Rohrleitungen 1997*, ISBN 3-921694-94-9
- Oirpka, Olaf: Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser, 1997, ISBN 3-921694-95-7, vergriffen
- 96 Färber, Arne: Wärmetransport in der ungesättigten Bodenzone: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie, 1997, ISBN 3-921694-96-5
- 97 Betz, Christoph: Wasserdampfdestillation von Schadstoffen im porösen Medium: Entwicklung einer thermischen In-situ-Sanierungstechnologie, 1998, ISBN 3-921694-97-3
- 98 Xu, Yichun: *Numerical Modeling of Suspended Sediment Transport in Rivers*, 1998, ISBN 3-921694-98-1, vergriffen
- 99 Wüst, Wolfgang: Geochemische Untersuchungen zur Sanierung CKWkontaminierter Aquifere mit Fe(0)-Reaktionswänden, 2000, ISBN 3-933761-02-2
- 100 Sheta, Hussam: Simulation von Mehrphasenvorgängen in porösen Medien unter Einbeziehung von Hysterese-Effekten, 2000, ISBN 3-933761-03-4
- 101 Ayros, Edwin: Regionalisierung extremer Abflüsse auf der Grundlage statistischer Verfahren, 2000, ISBN 3-933761-04-2, vergriffen
- 102 Huber, Ralf: Compositional Multiphase Flow and Transport in Heterogeneous Porous Media, 2000, ISBN 3-933761-05-0
- 103 Braun, Christopherus: Ein Upscaling-Verfahren für Mehrphasenströmungen in porösen Medien, 2000, ISBN 3-933761-06-9
- 104 Hofmann, Bernd: Entwicklung eines rechnergestützten Managementsystems zur Beurteilung von Grundwasserschadensfällen, 2000, ISBN 3-933761-07-7
- 105 Class, Holger: Theorie und numerische Modellierung nichtisothermer Mehrphasenprozesse in NAPL-kontaminierten porösen Medien, 2001, ISBN 3-933761-08-5
- 106 Schmidt, Reinhard: *Wasserdampf- und Heißluftinjektion zur thermischen Sanie*rung kontaminierter Standorte, 2001, ISBN 3-933761-09-3
- 107 Josef, Reinhold:, Schadstoffextraktion mit hydraulischen Sanierungsverfahren unter Anwendung von grenzflächenaktiven Stoffen, 2001, ISBN 3-933761-10-7

- 108 Schneider, Matthias: *Habitat- und Abflussmodellierung für Fließgewässer mit unscharfen Berechnungsansätzen*, 2001, ISBN 3-933761-11-5
- 109 Rathgeb, Andreas: *Hydrodynamische Bemessungsgrundlagen für Lockerdeckwerke an überströmbaren Erddämmen*, 2001, ISBN 3-933761-12-3
- 110 Lang, Stefan: Parallele numerische Simulation instätionärer Probleme mit adaptiven Methoden auf unstrukturierten Gittern, 2001, ISBN 3-933761-13-1
- 111 Appt, Jochen; Stumpp Simone: *Die Bodensee-Messkampagne 2001, IWS/CWR Lake Constance Measurement Program 2001*, 2002, ISBN 3-933761-14-X
- 112 Heimerl, Stephan: *Systematische Beurteilung von Wasserkraftprojekten*, 2002, ISBN 3-933761-15-8
- 113 Iqbal, Amin: *On the Management and Salinity Control of Drip Irrigation*, 2002, ISBN 3-933761-16-6
- 114 Silberhorn-Hemminger, Annette: *Modellierung von Kluftaquifersystemen: Geostatistische Analyse und deterministisch-stochastische Kluftgenerierung,* 2002, ISBN 3-933761-17-4
- 115 Winkler, Angela: *Prozesse des Wärme- und Stofftransports bei der In-situ- Sanierung mit festen Wärmequellen*, 2003, ISBN 3-933761-18-2
- 116 Marx, Walter: Wasserkraft, Bewässerung, Umwelt Planungs- und Bewertungsschwerpunkte der Wasserbewirtschaftung, 2003, ISBN 3-933761-19-0
- 117 Hinkelmann, Reinhard: Efficient Numerical Methods and Information-Processing Techniques in Environment Water, 2003, ISBN 3-933761-20-4
- 118 Samaniego-Eguiguren, Luis Eduardo: *Hydrological Consequences of Land Use / Land Cover and Climatic Changes in Mesoscale Catchments*, 2003, ISBN 3-933761-21-2
- 119 Neunhäuserer, Lina: *Diskretisierungsansätze zur Modellierung von Strömungs-und Transportprozessen in geklüftet-porösen Medien*, 2003, ISBN 3-933761-22-0
- 120 Paul, Maren: Simulation of Two-Phase Flow in Heterogeneous Poros Media with Adaptive Methods, 2003, ISBN 3-933761-23-9
- 121 Ehret, Uwe: Rainfall and Flood Nowcasting in Small Catchments using Weather Radar, 2003, ISBN 3-933761-24-7
- 122 Haag, Ingo: Der Sauerstoffhaushalt staugeregelter Flüsse am Beispiel des Neckars Analysen, Experimente, Simulationen -, 2003, ISBN 3-933761-25-5
- 123 Appt, Jochen: *Analysis of Basin-Scale Internal Waves in Upper Lake Constance*, 2003, ISBN 3-933761-26-3

- 124 Hrsg.: Schrenk, Volker; Batereau, Katrin; Barczewski, Baldur; Weber, Karolin und Koschitzky, Hans-Peter: *Symposium Ressource Fläche und VEGAS Statuskolloquium 2003, 30. September und 1. Oktober 2003,* 2003, ISBN 3-933761-27-1
- 125 Omar Khalil Ouda: *Optimisation of Agricultural Water Use: A Decision Support System for the Gaza Strip*, 2003, ISBN 3-933761-28-0
- 126 Batereau, Katrin: Sensorbasierte Bodenluftmessung zur Vor-Ort-Erkundung von Schadensherden im Untergrund, 2004, ISBN 3-933761-29-8
- 127 Witt, Oliver: Erosionsstabilität von Gewässersedimenten mit Auswirkung auf den Stofftransport bei Hochwasser am Beispiel ausgewählter Stauhaltungen des Oberrheins, 2004, ISBN 3-933761-30-1
- 128 Jakobs, Hartmut: Simulation nicht-isothermer Gas-Wasser-Prozesse in komplexen Kluft-Matrix-Systemen, 2004, ISBN 3-933761-31-X
- 129 Li, Chen-Chien: Deterministisch-stochastisches Berechnungskonzept zur Beurteilung der Auswirkungen erosiver Hochwasserereignisse in Flussstauhaltungen, 2004, ISBN 3-933761-32-8
- 130 Reichenberger, Volker; Helmig, Rainer; Jakobs, Hartmut; Bastian, Peter; Niessner, Jennifer: Complex Gas-Water Processes in Discrete Fracture-Matrix Systems: Upscaling, Mass-Conservative Discretization and Efficient Multilevel Solution, 2004, ISBN 3-933761-33-6
- 131 Hrsg.: Barczewski, Baldur; Koschitzky, Hans-Peter; Weber, Karolin; Wege, Ralf: *VEGAS Statuskolloquium 2004*, Tagungsband zur Veranstaltung am 05. Oktober 2004 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2004, ISBN 3-933761-34-4
- 132 Asie, Kemal Jabir: Finite Volume Models for Multiphase Multicomponent Flow through Porous Media. 2005, ISBN 3-933761-35-2
- 133 Jacoub, George: Development of a 2-D Numerical Module for Particulate Contaminant Transport in Flood Retention Reservoirs and Impounded Rivers, 2004, ISBN 3-933761-36-0
- 134 Nowak, Wolfgang: Geostatistical Methods for the Identification of Flow and Transport Parameters in the Subsurface, 2005, ISBN 3-933761-37-9
- 135 Süß, Mia: Analysis of the influence of structures and boundaries on flow and transport processes in fractured porous media, 2005, ISBN 3-933761-38-7
- 136 Jose, Surabhin Chackiath: Experimental Investigations on Longitudinal Dispersive Mixing in Heterogeneous Aquifers, 2005, ISBN: 3-933761-39-5
- 137 Filiz, Fulya: Linking Large-Scale Meteorological Conditions to Floods in Mesoscale Catchments, 2005, ISBN 3-933761-40-9

- 138 Qin, Minghao: Wirklichkeitsnahe und recheneffiziente Ermittlung von Temperatur und Spannungen bei großen RCC-Staumauern, 2005, ISBN 3-933761-41-7
- 139 Kobayashi, Kenichiro: Optimization Methods for Multiphase Systems in the Subsurface Application to Methane Migration in Coal Mining Areas, 2005, ISBN 3-933761-42-5
- 140 Rahman, Md. Arifur: Experimental Investigations on Transverse Dispersive Mixing in Heterogeneous Porous Media, 2005, ISBN 3-933761-43-3
- 141 Schrenk, Volker: Ökobilanzen zur Bewertung von Altlastensanierungsmaßnahmen, 2005, ISBN 3-933761-44-1
- 142 Hundecha, Hirpa Yeshewatesfa: *Regionalization of Parameters of a Conceptual Rainfall-Runoff Model*, 2005, ISBN: 3-933761-45-X
- 143 Wege, Ralf: *Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für die Beurteilung natürlicher Selbstreinigungsprozesse im Grundwasser*, 2005, ISBN 3-933761-46-8
- 144 Breiting, Thomas: *Techniken und Methoden der Hydroinformatik Modellierung von komplexen Hydrosystemen im Untergrund*, 2006, 3-933761-47-6
- 145 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Müller, Martin: Ressource Untergrund: 10 Jahre VEGAS: Forschung und Technologieentwicklung zum Schutz von Grundwasser und Boden, Tagungsband zur Veranstaltung am 28. und 29. September 2005 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2005, ISBN 3-933761-48-4
- 146 Rojanschi, Vlad: *Abflusskonzentration in mesoskaligen Einzugsgebieten unter Berücksichtigung des Sickerraumes*, 2006, ISBN 3-933761-49-2
- 147 Winkler, Nina Simone: *Optimierung der Steuerung von Hochwasserrückhaltebe-cken-systemen,* 2006, ISBN 3-933761-50-6
- 148 Wolf, Jens: Räumlich differenzierte Modellierung der Grundwasserströmung alluvialer Aquifere für mesoskalige Einzugsgebiete, 2006, ISBN: 3-933761-51-4
- 149 Kohler, Beate: *Externe Effekte der Laufwasserkraftnutzung*, 2006, ISBN 3-933761-52-2
- 150 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhrmann, Matthias: *VEGAS-Statuskolloquium 2006*, Tagungsband zur Veranstaltung am 28. September 2006 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2006, ISBN 3-933761-53-0
- 151 Niessner, Jennifer: *Multi-Scale Modeling of Multi-Phase Multi-Component Processes in Heterogeneous Porous Media*, 2006, ISBN 3-933761-54-9
- 152 Fischer, Markus: Beanspruchung eingeerdeter Rohrleitungen infolge Austrocknung bindiger Böden, 2006, ISBN 3-933761-55-7

- 153 Schneck, Alexander: Optimierung der Grundwasserbewirtschaftung unter Berücksichtigung der Belange der Wasserversorgung, der Landwirtschaft und des Naturschutzes, 2006, ISBN 3-933761-56-5
- 154 Das, Tapash: The Impact of Spatial Variability of Precipitation on the Predictive Uncertainty of Hydrological Models, 2006, ISBN 3-933761-57-3
- 155 Bielinski, Andreas: *Numerical Simulation of CO₂ sequestration in geological formations*, 2007, ISBN 3-933761-58-1
- 156 Mödinger, Jens: Entwicklung eines Bewertungs- und Entscheidungsunterstützungssystems für eine nachhaltige regionale Grundwasserbewirtschaftung, 2006, ISBN 3-933761-60-3
- 157 Manthey, Sabine: Two-phase flow processes with dynamic effects in porous media parameter estimation and simulation, 2007, ISBN 3-933761-61-1
- 158 Pozos Estrada, Oscar: *Investigation on the Effects of Entrained Air in Pipelines*, 2007, ISBN 3-933761-62-X
- 159 Ochs, Steffen Oliver: Steam injection into saturated porous media process analysis including experimental and numerical investigations, 2007, ISBN 3-933761-63-8
- 160 Marx, Andreas: Einsatz gekoppelter Modelle und Wetterradar zur Abschätzung von Niederschlagsintensitäten und zur Abflussvorhersage, 2007, ISBN 3-933761-64-6
- 161 Hartmann, Gabriele Maria: Investigation of Evapotranspiration Concepts in Hydrological Modelling for Climate Change Impact Assessment, 2007, ISBN 3-933761-65-4
- 162 Kebede Gurmessa, Tesfaye: Numerical Investigation on Flow and Transport Characteristics to Improve Long-Term Simulation of Reservoir Sedimentation, 2007, ISBN 3-933761-66-2
- 163 Trifković, Aleksandar: Multi-objective and Risk-based Modelling Methodology for Planning, Design and Operation of Water Supply Systems, 2007, ISBN 3-933761-67-0
- 164 Götzinger, Jens: Distributed Conceptual Hydrological Modelling Simulation of Climate, Land Use Change Impact and Uncertainty Analysis, 2007, ISBN 3-933761-68-9
- 165 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhrmann, Matthias: *VEGAS Kolloquium 2007,* Tagungsband zur Veranstaltung am 26. September 2007 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2007, ISBN 3-933761-69-7
- 166 Freeman, Beau: Modernization Criteria Assessment for Water Resources Planning; Klamath Irrigation Project, U.S., 2008, ISBN 3-933761-70-0

- 167 Dreher, Thomas: Selektive Sedimentation von Feinstschwebstoffen in Wechselwirkung mit wandnahen turbulenten Strömungsbedingungen, 2008, ISBN 3-933761-71-9
- 168 Yang, Wei: Discrete-Continuous Downscaling Model for Generating Daily Precipitation Time Series, 2008, ISBN 3-933761-72-7
- 169 Kopecki, Ianina: Calculational Approach to FST-Hemispheres for Multiparametrical Benthos Habitat Modelling, 2008, ISBN 3-933761-73-5
- 170 Brommundt, Jürgen: Stochastische Generierung räumlich zusammenhängender Niederschlagszeitreihen, 2008, ISBN 3-933761-74-3
- 171 Papafotiou, Alexandros: Numerical Investigations of the Role of Hysteresis in Heterogeneous Two-Phase Flow Systems, 2008, ISBN 3-933761-75-1
- 172 He, Yi: Application of a Non-Parametric Classification Scheme to Catchment Hydrology, 2008, ISBN 978-3-933761-76-7
- 173 Wagner, Sven: Water Balance in a Poorly Gauged Basin in West Africa Using Atmospheric Modelling and Remote Sensing Information, 2008, ISBN 978-3-933761-77-4
- 174 Hrsg.: Braun, Jürgen; Koschitzky, Hans-Peter; Stuhrmann, Matthias; Schrenk, Volker: *VEGAS-Kolloquium 2008 Ressource Fläche III*, Tagungsband zur Veranstaltung am 01. Oktober 2008 an der Universität Stuttgart, Campus Stuttgart-Vaihingen, 2008, ISBN 978-3-933761-78-1
- 175 Patil, Sachin: Regionalization of an Event Based Nash Cascade Model for Flood Predictions in Ungauged Basins, 2008, ISBN 978-3-933761-79-8
- 176 Assteerawatt, Anongnart: Flow and Transport Modelling of Fractured Aquifers based on a Geostatistical Approach, 2008, ISBN 978-3-933761-80-4

Die Mitteilungshefte ab der Nr. 134 (Jg. 2005) stehen als pdf-Datei über die Homepage des Instituts: <u>www.iws.uni-stuttgart.de</u> zur Verfügung.