

**Modellierung des
Schadstofftransports in
geklüftet-porösen Medien
unter Berücksichtigung
von Kolloiden mit den
Transportprogrammen
FRAME und COFRAME**

Modellierung des Schadstofftransports in geklüftet-porösen Medien unter Berücksichtigung von Kolloiden mit den Transportprogrammen FRAME und COFRAME

Tatiana Reiche
Ulrich Noseck
Jens Wilhelm Wolf

Mai 2014

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) im Rahmen des Vorhabens ADEMOS „Anpassung des EMOS-Programmpakets an moderne Softwareanforderungen“ unter dem Förderkennzeichen 02 E 10367 erstellt.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Deskriptoren:

double-porosity Modell, geklüftet-poröse Medien, kinetische Sorptionsreaktion, Kolloidfiltration, Kolloidremobilisierung, Kolloidtransport, Radionuklidtransport, Schadstofftransport, Transportcode

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Geklüftet-poröses Medium.....	2
1.2	Kolloide.....	2
1.3	Zugrunde liegendes Experiment bzw. Sachverhalt	5
1.4	Zielsetzung und allgemeine Anmerkungen zu den Fernfeldmodulen	6
1.5	Vorgehensweise und Aufbau des Dokuments.....	8
2	Physikalisches System	9
3	Strömungsmodell	17
	Diskussion: Bestimmung der Kluftöffnungsweite 2b	19
4	Transportrelevante Prozesse	21
4.1	Advektion.....	21
4.2	Diffusion und Dispersion	21
4.3	Radioaktiver Zerfall und Abbau.....	23
4.4	Sorption	23
4.4.1	Gleichgewichtsreaktion	24
4.4.2	Kinetische Reaktion	26
4.4.3	In Fernfeldmodulen realisierte Sorptionskonzepte	27
4.4.3.1	Sorption von Schadstoffen in der Gesteinsmatrix.....	27
4.4.3.2	Sorption von gelösten Schadstoffen an der Kluftoberfläche	28
	Diskussion: Verteilungskoeffizienten für die Kluftoberfläche Kfr	28
4.4.3.3	Sorption von gelösten Schadstoffen an mobilen und filtrierte Kolloiden ...	30
4.5	Wechselwirkungen von Kolloiden mit der Kluftoberfläche	30
5	Mathematisches Modell	33
5.1	Allgemeine Transportgleichung.....	33
5.2	Schadstofffluss aus der Kluft in die Gesteinsmatrix.....	34
5.3	Resultierende Erhaltungsgleichungen.....	35
5.3.1	Kolloidtransport entlang der Kluft	35
5.3.2	Schadstofftransport in der Gesteinsmatrix	36
5.3.3	Kolloidbeeinflusster Schadstofftransport in der Kluft (COFRAME)	37
5.3.4	Schadstofftransport in der Kluft ohne Kolloide (FRAME).....	40
5.3.5	Resultierendes Gleichungssystem.....	41

5.3.6	Anfangsbedingungen.....	42
5.3.7	Randbedingungen	44
6	Numerische Modellierung	47
6.1	Zeitintegration.....	47
6.1.1	Kolloidtransport in der Kluft.....	48
6.1.2	Schadstofftransport in der Gesteinsmatrix	49
6.1.3	Kolloidbeeinflusster Schadstofftransport in der Kluft (COFRAME)	50
6.1.4	Schadstofftransport in der Kluft ohne Kolloide (FRAME).....	55
6.2	Raumdiskretisierung	58
6.2.1	Kolloidtransport in der Kluft.....	60
6.2.2	Schadstofftransport in der Gesteinsmatrix	61
6.2.3	Kolloidbeeinflusster Schadstofftransport in der Kluft (COFRAME)	61
6.2.4	Schadstofftransport in der Kluft ohne Kolloide (FRAME).....	65
6.3	Aufstellen der zu lösenden Gleichungssysteme	66
	Diskussion: Operator-Splitting.....	66
6.3.1	Kolloidtransport in der Kluft.....	67
6.3.2	Kolloidbeeinflusster Schadstofftransport (COFRAME)	70
6.3.2.1	Matrix M_{fr}	72
6.3.2.2	Matrix M_{cr}	77
6.3.2.3	Matrix M_{pr}	81
6.3.3	Schadstofftransport ohne Kolloide (FRAME).....	84
6.3.3.1	Matrix M_{fr}	86
6.3.3.2	Matrix M_{pr}	90
6.4	Lösen der Gleichungssysteme.....	91
7	Ablauf einer Transportrechnung	93
7.1	Eingabedaten	94
7.2	Diskretisierung des Modellgebiets	96
7.3	Zeitdiskretisierung und Steuerung der Zeitschrittlänge	98
7.3.1	Konzept	98
7.3.2	Steuerparameter.....	101
7.4	Zustromraten und Stoffkonzentrationen am Einstromrand	103
7.5	Volumenstrom	104
7.6	Berechnung von Strömen mobiler Kolloide und Schadstoffe.....	105
7.7	Kontrollgrößen	106
7.8	Speicherung der Ergebnisse für die Ausgabe	107

7.9	Negative Ströme.....	109
7.10	Stabile Nuklide.....	109
7.11	Interpolation.....	110
7.12	Ausgaben in die Ergebnisdateien	110
7.12.1	Allgemeine Anmerkungen.....	113
7.12.2	Vorspanndateien (.cvs)	114
7.12.3	Dateien mit den Übergabeströmen und Konzentrationen (.csk)	115
7.12.4	Dateien mit der Zeitabhängigkeit der Stoffkonzentrationen (.czk)	116
7.12.5	Dateien mit der Zeitabhängigkeit der Stoffmengen (.czk).....	116
7.12.6	Dateien mit der Ortsabhängigkeit der Stoffkonzentrationen (.cok)	117
7.12.7	Die Datei mit den Kolloidströmen an der Übergabestelle (.ksk).....	117
7.12.8	Dateien mit Kontrolldaten (.out und .pbd).....	117
7.12.9	Dateien mit dem Protokoll über die Zeitschrittlängensteuerung (.time).....	118
7.12.10	Die Logdatei (RepoTREND.log).....	119
7.12.11	Protokolldateien zur Ausführung von Rechenmodulen mit RepoTREND (.pcl)	120
8	Strategien gegen einige numerische Probleme bei den Anwendungsrechnungen.....	123
8.1	Oszillationen	123
8.2	Stufige Ergebniskurve.....	125
9	Testrechnungen.....	127
9.1	Permanenter konstanter Kolloidzufluss, ohne Remobilisierung.....	128
9.2	Permanenter konstanter Schadstoffzufluss, ohne Kolloide	130
9.3	Transport der Schadstoffe bei konstanter Kolloidkonzentration.....	142
9.4	Effekt der Kolloidremobilisierung.....	147
9.5	Effekt der Kinetik bei der Interaktion von Kolloiden mit der Kluftoberfläche.....	149
9.6	Effekt der Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche und an den Kolloiden.....	151
9.7	Anwendungsfall Dipoltest im Untertagelabor Grimsel (CFM-Projekt)	160
9.7.1	Beschreibung des Experiments	160
9.7.2	Durchbruchskurven.....	162

10	Zusammenfassung und Ausblick.....	165
	Literaturverzeichnis.....	167
	Abbildungsverzeichnis.....	175
	Tabellenverzeichnis.....	181
	Abkürzungsverzeichnis.....	183
A	Symbolverzeichnis	185
B	Spezifikation eines Rechenlaufs in XENIA.....	189
B.1	Erforderliche Module.....	189
B.2	Modul <i>job-configuration</i>	190
B.3	Modul <i>GeoTREND-COFRAME (GeoTREND-FRAME)</i>	192
	<i>nuclide settings</i>	192
	<i>transport path, fracture, rock</i>	193
	<i>initial and boundary conditions</i>	197
	<i>input</i>	199
	<i>control parameters, time integration, output</i>	201
	<i>indicators</i>	205
B.4	Modul <i>nuclidedata</i>	206
B.5	Modul <i>elementdata-FF</i>	208
B.6	Einstellungen in der Ansicht <i>Job Parameters</i>	215
	<i>Target Host</i>	216
	<i>Local Output Directory, Working Directory</i>	216
	<i>Queue Command, Queue Alias</i>	217
	<i>Remote User</i>	219
B.7	Ansicht <i>Submit</i>	220
C	Die Datei mit Kolloidströmen (<i>.ksk</i>).....	223
D	Vorspanndateien (<i>.cvs</i>) für Kolloide und Massenbilanzen	225
E	Rundungsfehler	229
	Stichwortverzeichnis.....	233

1 Einleitung

Als Langzeitsicherheitsanalyse wird die Analyse des Langzeitverhaltens des Endlagers nach Stilllegung bezeichnet. Zentraler Aspekt ist die Analyse des Einschussvermögens des Endlagersystems und seiner Zuverlässigkeit. Sie umfasst z. B. die Entwicklung konzeptioneller Modelle, die Szenarientwicklung, die Konsequenzenanalyse, die Unsicherheitsanalyse sowie den Vergleich der Ergebnisse mit vorgegebenen Sicherheitsprinzipien, Schutzkriterien und sonstigen Nachweisanforderungen /BMU 10/. Die Langzeitsicherheit muss wegen der langen zu betrachtenden Zeiträume und wegen der Vielzahl der ablaufenden Prozesse mit Hilfe von Computerprogrammen bewertet werden. Für die zur Beurteilung der Konsequenzen aus den entwickelten Szenarien durchzuführende Analyse möglicher Freisetzung von Schadstoffen aus dem Endlager steht das Programmpaket RepoTREND zur Verfügung /REI 11/, /REI 12/.

Bei der Ausbreitung der Schadstoffe vom Endlager in die Biosphäre werden drei voneinander im Wesentlichen unabhängige Teilsysteme betrachtet: das Nahfeld, die Geosphäre und die Biosphäre. Entsprechend modular ist RepoTREND aufgebaut (Abb. 1.1). RepoTREND liefert damit die Möglichkeit, Prozesse in den einzelnen Endlagerbereichen abzubilden und letztendlich zu prüfen, ob Schadstoffe aus dem Endlager freigesetzt werden und in die Biosphäre gelangen können.

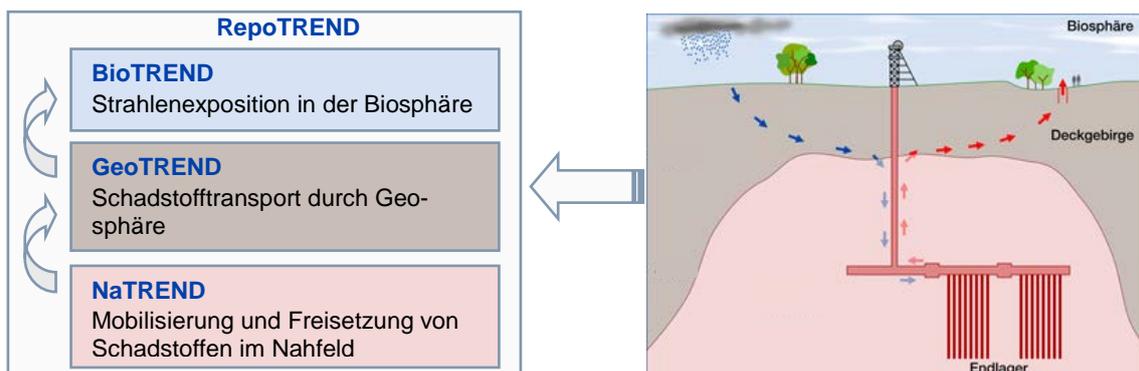


Abb. 1.1 Rechenmodule von RepoTREND für verschiedene Teilbereiche von Endlagern (links) und eine entsprechende Modellvorstellung einer zu prüfenden möglichen Freisetzung von Schadstoffen aus einem Endlager (rechts)

Im vorliegenden Dokument werden zwei neu entwickelte Fernfeldmodule vorgestellt, die den Schadstofftransport durch die Geosphäre abbilden:

- *GeoTREND-FRAME* (transport in **FRA**ctured-porous **ME**dia) – Schadstoffausbreitung in geklüftet-porösen Medien und
- *GeoTREND-COFRAME* (**CO**lloid facilitated transport in **FRA**ctured-porous **ME**dia) – kolloidbeeinflusster Transport von Schadstoffen in geklüftet-porösen Medien.

1.1 Geklüftet-poröses Medium

In der Regel weisen Festgesteine mechanische Defekte wie z. B. Klüfte, Spalten, oder Störungen auf. Diese Defekte werden in dem vorliegenden Dokument unter dem Begriff *Kluft* zusammengefasst. Die Lage und Orientierung der Klüfte sowie die Kluftgeometrien hängen von der Beanspruchung der Gesteine und von den Materialeigenschaften ab. Es bestehen Abhängigkeiten der Kluftausbildung von z. B. Lithologie, Teufenposition und/oder von der mineralogisch-geochemischen Zusammensetzung. Klüfte können offen, teilweise oder ganz geschlossen sowie mit einem losen oder festen Material verfüllt sein. Sie dienen in der Regel als bevorzugte Wegsamkeiten für den Schadstofftransport in Festgesteinen.

Dagegen kann die Grundwasserbewegung in der *Gesteinsmatrix* (Festgestein zwischen den Klüften) als vernachlässigbar angesehen werden. Der Porenraum der Gesteinsmatrix weist in Tiefen, in denen Endlager errichtet werden, in der Regel einen hohen Wassergehalt auf und fungiert durch Sorptions- und Diffusionsprozesse als Speicher für die Schadstoffe.

1.2 Kolloide

Kolloide werden als Objekte definiert, bei denen mindestens eine Dimension im Bereich von 1 bis zu 1000 nm liegt. Die reine Größendimension wird um die makroskopisch zu beobachtende Systemeigenschaft der Kolloide ergänzt, nämlich dass ein kolloidales System eine gleichmäßige Verteilung zeigt, die sich in einem definierten Beobachtungszeitraum nicht verändert.

Kolloide sind Teilchen, bei denen die Oberflächeneigenschaften gegenüber den Festkörpereigenschaften dominieren. Reaktionen an der Oberfläche von Kolloiden spielen also eine wichtige Rolle (hohes Sorptionsvermögen).

Kolloide entstehen durch Verwitterungsprozesse, Umsetzung organischer Substanzen, Auflösungs- und Fällungsprozesse sowie hydrochemische und hydraulische Veränderungen. Kolloide sind in allen natürlichen Gewässern vorhanden (anorganische wie Tonminerale, organische wie Huminstoffe und Mikroorganismen, anthropogen eingebrachte wie Ruß oder Platin aus Katalysatoren).

Im Kontext der Aufgabenstellung sind folgende Kolloidgruppen vom Interesse:

- *Natürliche Kolloide* sind die im Grundwasser vorkommenden, von Schadstoffen unbelastete Kolloide,
- *Reale Kolloide* oder *Eigenkolloide* sind eine Aggregation aus Schadstoffmolekülen oder -Ionen, die sich infolge von hydrolytischen oder Ausfällungsprozessen bilden /OLO 82/, /MAI 89/, /KIM 96/. Ihre Bildung verläuft meistens bei hohen pH-Werten, wobei die Bildungsrate sehr hoch ist.
- *Pseudokolloide* sind ein Komplex, der infolge der Sorption von Schadstoffen an den natürlichen Kolloiden entsteht /OLO 82/, /KIM 96/. Pseudokolloide sind in der Regel wesentlich größer als Eigenkolloide (bis zu 500 nm). Die Bildungsrate der Pseudokolloide ist hauptsächlich durch die Sorptionsrate der Schadstoffe an den kolloidalen Partikeln definiert.

Bei der Modellierung des kolloidbeeinflussten Transports von Schadstoffe durch geklüftet-poröse Medien werden im Weiteren ausschließlich Pseudokolloide berücksichtigt.

Das Verhalten von Kolloiden wird durch folgende Kräfte beeinflusst:

- Schwerkraft kann sowohl zu einer Sedimentation als auch zu einer Abscheidung auf der Oberfläche führen. Der Gravitationseffekt sinkt mit sinkender Partikelmasse.
- Brownsche Molekularbewegung wirkt dem Gravitationseffekt entgegen, nimmt mit sinkender Partikelmasse zu und überkompensiert damit irgendwann den Gravitationseffekt.

- Wenn die Partikelmasse ausreichend klein ist, dann sind noch die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen der Partikel von Bedeutung. Wenn attraktive Kräfte überwiegen, dann führt dies zur Aggregation bzw. Ausflockung (reversibel oder auch irreversibel). Diese Kräfte werden unter dem Begriff DLVO-Kräfte (benannt nach Derjagin, Landau, Verwey, Overbeek) zusammengefasst:
 - Van-der-Waals-Kräfte: wirken zwischen Atomen und Molekülen und werden durch fluktuierende Dipole erklärt,
 - elektrostatische Wechselwirkung: diese Wirkung wird stark durch das Medium beeinflusst. Wenn z. B. im Wasser gelöste Ionen vorhanden sind, dann schirmen diese Ionen die Partikel ab, was zur exponentiellen Abnahme der Stärke ihrer elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Abstand führt.
 - Born-Abstoßung: Wechselwirkung der (negativ geladenen) Elektronenhüllen,
 - andere Kräfte: Solvatations-, Struktur- und Hydratationswechselwirkungen, sterische und Fluktuationswechselwirkungen.

Die kolloidalen Partikel können den Transport von Schadstoffen signifikant beeinflussen /KIM 96/, /KLO 95/, /PEN 90/. Die an den Kolloiden sorbierten Schadstoffe zeigen dasselbe Transportverhalten wie die Kolloide selbst.

Folgende Aspekte sind für den Transport von Kolloiden speziell in geklüftet-porösen Medien charakteristisch:

- Kolloide werden von der Gesteinsmatrix bzw. von den Kluftwänden langsamer adsorbiert als in porösen Medien.
- Aus demselben Grund ist die Tortuosität oder Dispersion für Kolloide in einem Kluftsystem geringer als in porösen Medien.
- Wegen ihrer Größe und wegen elektrostatischer Effekte tendieren Kolloide dazu, sich in der Mitte der Kluft und somit in der Mitte der Strömung aufzuhalten, wo die Fluidgeschwindigkeit am größten ist. Deswegen wird die mittlere Kolloidgewindigkeit in der Regel höher sein als die mittlere Geschwindigkeit der im Fluid aufgelösten Schadstoffe.
- Schadstoffe, die an den kolloidalen Partikeln haften, die zu groß sind, um in die Matrix einzudringen, können nicht in die Gesteinsmatrix diffundieren. Das kann zu einer erheblichen Erhöhung der Transportrate der Schadstoffe führen.

Der Einfluss der Kolloide auf den Schadstofftransport ist in geklüftet-porösen Medien größer als im porösen Gestein ohne Klüfte.

1.3 Zugrunde liegendes Experiment bzw. Sachverhalt

In Skandinavien (Schweden und Finnland) wird ein Endlager für hochradioaktive Abfälle im Granitgestein errichtet. Folgendes Konzept, das sogenannte KBS 3-V Konzept, liegt zugrunde:

- Der Abfall (abgebrannte Brennelemente) wird in Kupferbehältern mit einem inneren Gussstahleinsatz verpackt. Dabei dient der dickwandige äußere Kupferbehälter dazu, die Korrosion zu verhindern bzw. zu minimieren.
- Die Behälter werden in vertikale Bohrlöcher eingebracht (pro Bohrloch ein Behälter). Als Buffer zwischen Behälter und Granit wird kompaktierter Bentonit verwendet. Bentonit nimmt hohe Wassermengen auf, quillt dabei auf, was die Durchlässigkeit des Bentonits stark reduziert. Freigesetzte Schadstoffe können nur durch Diffusion durch den gequollenen Bentonitbereich transportiert werden.
- Das Endlager befindet sich in ca. 500 m Tiefe. In dieser Tiefe ist der Granit Grundwasser-gesättigt.

Für die Langzeitsicherheitsanalyse werden üblicherweise ein Referenz-Szenario, das die wahrscheinlichste Entwicklung des Endlagersystems beschreibt, und zusätzlich alternative Szenarien berücksichtigt. Im neuesten Safety Case von POSIVA wird beispielsweise in einem alternativen Szenario berücksichtigt, dass während des Auftretens von Eiszeiten große Mengen an gering mineralisiertem Gletscherwasser mit relativ hohen pH-Werten (>9) bis in die Endlagertiefe vordringen können /POS 12/. Solche Wassereigenschaften begünstigen die Bildung von stabilen Kolloiden, siehe z. B. /HAU 11/, /SCH 12b/. Bei einem Kontakt des Bentonit-Buffers mit diesen Wässern können Kolloide (Tonpartikel) freigesetzt werden /MIS 03/, /PUS 99/, /GAR 01/, /BUH 04/, die dann durch das Kluftsystem transportiert werden. In dem von POSIVA betrachteten Szenario wird zusätzlich angenommen, dass die Permeabilität des Bentonits in ausgewählten Bohrlöchern durch den Erosionsprozess ansteigt, wodurch wiederum Korrosionsprozesse forciert werden. Nach Ausfall eines Behälters (einige 100 000 Jahre nach Verschluss des Endlagers) tritt Wasser zu den Abfällen und es kommt zur Radionuklidfreisetzung.

In Feldexperimenten wie beispielsweise im Felslabor Grimsel /BLE 06/, /SCH 12b/ wird untersucht, wie Kolloide den Schadstofftransport in dem beschriebenen System beeinflussen können: Eine bekannte Lösung mit Kolloiden einer Sorte und Tracern wird am Einstromrand des bekannten Untersuchungsgebiets injiziert. Durch die Abpumprate am Ausstromrand wird die Wassergeschwindigkeit gesteuert. Die Systemparameter, speziell die Sorptions- und Filtrationsparameter werden aus den beobachteten Durchbruchkurven abgeleitet.

Im Rahmen dieser Experimente wurde u. a. festgestellt, dass die Sorptionsprozesse der Schadstoffe an mobilen und immobilen Kolloiden unter den vorhandenen Bedingungen kinetisch verlaufen und dass die Filtration der Kolloide mit einem linearen kinetischen Ansatz beschrieben werden kann, wobei auch in einzelnen Experimenten eine Remobilisierung relevant sein könnte. Im Abschnitt 9.7 ist eine Analyse ausgewählter Experimentergebnisse dargestellt.

1.4 Zielsetzung und allgemeine Anmerkungen zu den Fernfeldmodulen

Das Ziel dieser Arbeit war, neue Fernfeldmodule von RepoTREND zu entwickeln, mit welchen der eindimensionale Schadstofftransport durch ein geklüftet-poröses gesättigtes Medium simuliert werden kann. Zwei Fälle waren dabei abzubilden:

- das Transportmedium ist kolloidfrei,
- das Transportmedium enthält Kolloide, die den Schadstofftransport beeinflussen.

Als Ergebnis der durchgeführten Arbeiten liegen die zwei Fernfeldmodule GeoTREND-FRAME und GeoTREND-COFRAME vor, im Weiteren FRAME und COFRAME genannt.

COFRAME ist ein Fernfeldmodul, das den kolloidbeeinflussten Transport von Schadstoffen durch ein geklüftet-poröses Medium beschreibt. Das zugrunde liegende Modell bildet alle Basisprozesse ab.

FRAME ist ein neu entwickeltes Fernfeldmodul, in dem die in CHETMAD (Vorgänger aus dem Programmpakets EMOS /BUH 99/) umgesetzten fachlichen Konzepte für die Simulation eines Schadstofftransports in geklüftet-porösen Medien angepasst worden sind.

Bei der Entwicklung von FRAME wurden sowohl die fachlichen Konzepte als auch die Konzepte für die numerische Umsetzung gründlich überarbeitet und erweitert. Zu den wichtigsten Änderungen gegenüber dem CHETMAD-Modul zählen:

- Durch die ergänzte Randbedingung am Einstromrand können auch Zuflüsse konstanter von null verschiedener Konzentrationen beschrieben werden. Dadurch ist es möglich, z. B. eine vorhandene Grundkontamination abzubilden oder auch die Sättigung des Grundwassers mit stabilen Nukliden, die das Sorptionsverhalten der Radionuklide desselben Elements beeinflussen, zu berücksichtigen. Die in CHETMAD abgebildeten Randbedingungen setzten voraus, dass die Konzentrationen am Einstromrand null sind.
- Zusätzlich zu dem Konzept linearer Gleichgewichtssorption der Schadstoffe an der Kluftoberfläche wurde das Konzept realisiert, in dem der lineare kinetische Ansatz angenommen wird.
- Anders als in CHETMAD sind die Sorptionsparameter für die Kluft und für die Gesteinsmatrix unterschiedlich und voneinander völlig unabhängig.
- Der zeitabhängige Zustrom der Schadstoffe wird als Randbedingung und nicht als Quellterm wie in CHETMAD abgebildet. So werden die Unstetigkeit, die ein Quellterm verursacht, und dadurch ausgelöste potentielle numerische Probleme vermieden.
- Stabile Nuklide können als solche gekennzeichnet werden und werden entsprechend behandelt. In CHETMAD wurden stabile Nuklide näherungsweise als Radionuklide mit sehr hohen Halbwertszeiten modelliert.
- Auf das in CHETMAD verwendete Operator-Splitting wurde verzichtet. Der Stofftransport in der Kluft wird mit der Matrixdiffusion und mit dem radioaktiven Zerfall in einem numerischen Schritt berechnet. Dies erlaubt eine wesentlich höhere Flexibilität bei der Wahl der Zeitschrittlänge, reduziert numerische Fehler und steigert die Genauigkeit der Ergebnisse.
- Für die Zeitintegration wurde das Crank-Nicolson-Schema mit der gegenüber CHETMAD höheren Genauigkeit zweiter Ordnung realisiert. Dadurch konnte u. a. eine effiziente automatische Steuerung der Zeitschrittlänge während der Gesamtsimulation konzipiert und integriert werden. Die Verwendung dieser Zeitschrittlängensteuerung senkt die Gesamtrechenzeit erheblich.

1.5 Vorgehensweise und Aufbau des Dokuments

Der Aufbau des vorliegenden Dokuments folgt weitestgehend der Vorgehensweise bei der Modellierung des Schadstofftransports: Im ersten Schritt wird ein Modell des realen physikalischen Systems (Kapitel 2), darunter auch ein Strömungsmodell (Kapitel 3), erstellt. Dabei werden im Kapitel 4 transportrelevante Effekte erläutert und modelliert. Im Kapitel 5 wird der Schadstofftransport mathematisch mittels Erhaltungsgleichungen für die Schadstoff- und ggf. Kolloidkonzentrationen beschrieben. Die numerische Umsetzung des Modells wird im Kapitel 6 vorgestellt. Im Kapitel 7 wird auf einige Aspekte hingewiesen, die bei der Spezifikation und Durchführung von Rechenläufen berücksichtigt werden müssen. Im Kapitel 8 wird erläutert, welche numerisch bedingte Probleme bei den Rechenläufen auftreten können und wie diese Probleme behoben bzw. vermieden werden können. Verifikations- und Testrechnungen werden im Kapitel 9 vorgestellt. Als Vergleich für die numerischen Ergebnisse werden dabei analytische Lösungen herangezogen. Im Kapitel 10 wird eine Zusammenfassung der Arbeitsergebnisse und den Ausblick vorgestellt.

2 **Physikalisches System**

Das natürliche System ist sehr komplex, wenn es auf der mikroskopischen Ebene betrachtet wird, d. h. wenn das Gebiet durch einzelne Klüfte, Poren und Gesteinskörner dargestellt wird. Ein derart komplexes System kann nicht aufgelöst und die entsprechenden Größen können nicht gemessen werden. Das reale System muss durch ein adäquates *konzeptionelles Modell* abgebildet werden.

Ein Modell oder Modellkonzept stellt eine Abstraktion des natürlichen Systems dar. Bei der Aufstellung des Modells wird das betrachtete System auf einige wenige Aspekte reduziert, die das Systemverhalten im Kontext des Anwendungsbereichs repräsentieren.

Bei der Modellierung des natürlichen physikalischen Systems werden nicht einzelne Größen an bestimmten Punkten im Gebiet betrachtet, sondern Mittelwerte, die über bestimmte Volumen gebildet worden sind. Bei der Mittelungsprozedur ist die charakteristische Größe ein sogenanntes *repräsentatives Elementarvolumen (REV)* /BEA 72/, /HEL 97/. Die Volumen müssen hinreichend groß sein, um eine zu große Variabilität der definierten Eigenschaften zu vermeiden. Andererseits müssen die Volumen hinreichend klein sein, damit auch nach der Mittelung noch Aussagen über die Größen an bestimmten Punkten des Gebiets sinnvoll bleiben. Im Weiteren sind die betrachteten Größen immer als gemittelte Größen zu verstehen.

Im ersten Schritt müssen das Modell des relevanten Mediums und das Strömungsmodell festgelegt werden. Davon abhängig können dann mathematische Gleichungen aufgestellt werden, die die Prozesse im System beschreiben.

Es existieren mehrere Ansätze zum Modellieren eines geklüftet-porösen Mediums. In dieser Arbeit wird als Basis das sogenannte *double-porosity model* verwendet (zum ersten Mal formuliert in /BAR 60/). In diesem Modell wird ein geklüftet-poröses Medium als Vereinigung aus zwei separaten, miteinander agierenden Systemen unterschiedlicher Porosität dargestellt: die poröse Matrix (im Weiteren *Gesteinsmatrix* genannt) und das Klufnetzwerk. Im Weiteren wird das im Rahmen dieser Arbeit aufgestellte Modell ausführlich beschrieben.

Das natürliche System wird als eine wassergefüllte planare Kluft mit der *Öffnungsweite* $2b$ und der Länge L in einer voll gesättigten porösen Gesteinsmatrix modelliert. Dieses

Modell hat seine Berechtigung, sofern die mittlere Kluftweite im Verhältnis zur Wandrauhigkeit groß genug ist. Aus Symmetriegründen müssen nur die Hälfte der Kluft sowie die anliegende Hälfte der Gesteinsmatrix betrachtet werden. Es wird angenommen, dass die hydraulische Durchlässigkeit der Gesteinsmatrix sehr niedrig im Vergleich zu der der wasserleitenden Kluft ist, und dass der Fluss des Grundwassers demzufolge nur innerhalb der Kluft erfolgt. Die Schadstoffe können jedoch mittels molekularer Diffusion in die Gesteinsmatrix eindringen (*Matrixdiffusion*). Es wird weiterhin konservativ angenommen, dass Kolloide aufgrund ihrer Größe nicht in die Gesteinsmatrix eindringen können. Folgende weitere Annahmen bezüglich der Geometrie und der hydraulischen Eigenschaften des Systems werden gemacht:

1. Die Kluftöffnungsweite $2b$ ist wesentlich kleiner als die Länge der Kluft L .
2. Anhand der transversalen Diffusion und Dispersion erfolgt eine rasche und komplette Durchmischung der Stoffe. Demzufolge sind die Stoffe innerhalb eines Kluftquerschnitts gleich verteilt (es existiert kein Konzentrationsgradient).
3. Der Grundwasserfluss innerhalb der Kluft ist laminar.
4. Der Schadstofftransport in der Kluft ist wesentlich schneller als der diffusive Schadstofftransport in der Gesteinsmatrix. Demzufolge genügt es die Matrixdiffusion senkrecht zur Strömungsrichtung zu betrachten. Es wird weiterhin angenommen, dass die Schadstoffe nur bis zu einer begrenzten Tiefe x_m , im Weiteren *maximale Eindringtiefe* genannt, in die Gesteinsmatrix eindringen können.

Die ersten beiden Annahmen ermöglichen eine 1D-Modellierung des Stofftransports in der Kluft. Die dritte Annahme erlaubt die Anwendung des Darcy-Gesetzes. Aufgrund der vierten Annahme kann der Schadstofftransport in der porösen Gesteinsmatrix als ein 1D-Problem erfasst werden.

Zur Darstellung des Systems (Abb. 2.1) werden kartesische Koordinaten (z, x) angewendet, dabei erfolgt der advektiv-dispersive Fluss in der Kluft in z - und die Matrixdiffusion in x -Richtung. Die Gerade $x = 0$ markiert die Symmetrieachse entlang der Kluft. Der Einstromrand wird an $z = 0$ angenommen.

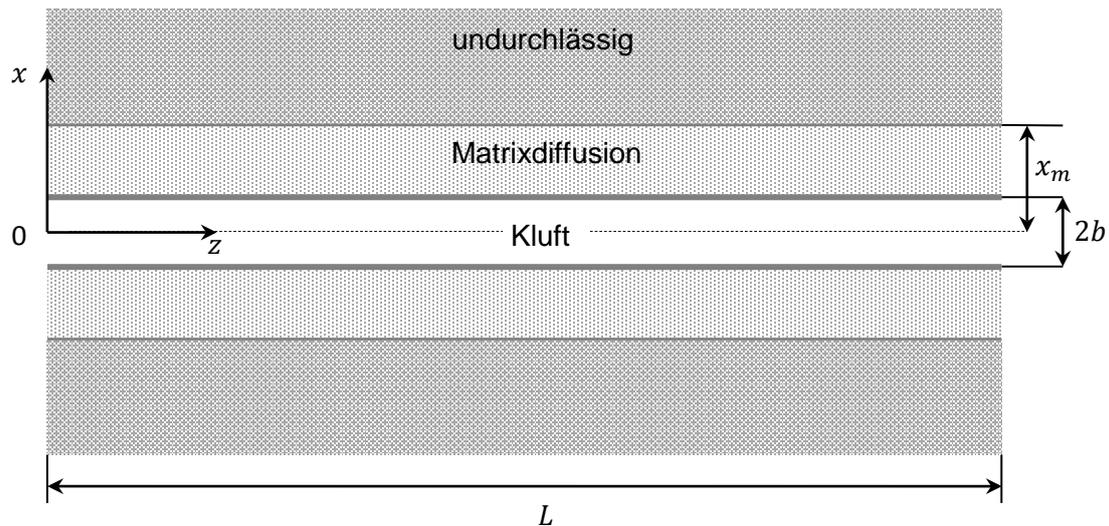


Abb. 2.1 Geometrisches Modell des geklüftet-porösen Mediums

Beim Transport von Kolloiden kann es zu einer Reihe von Wechselwirkungen mit der Kluftoberfläche kommen. Infolge dieser Wechselwirkungen werden Kolloide an den Kluftwänden zurückgehalten und/oder von den Wänden abgelöst. Die Gesamtheit der Mechanismen, die dieses Verhalten verursachen, wird in der Literatur häufig als *Deep Bed Filtration* oder *Tiefenfiltration* oder vereinfacht *Filtration* bezeichnet. Die Natur dieser Mechanismen unterscheidet sich grundsätzlich von den Prozessen, die das Sorptionsverhalten gelöster Schadstoffe bewirken. Mathematische Ansätze zur Beschreibung der Kolloidfiltration sind formal gesehen häufig ähnlich den Ansätzen, die die Sorptionsprozesse abbilden. Aus diesem Grund wird in der Literatur auch oft von *Sorption der Kolloide* im Kontext von Kolloidfiltration gesprochen.

Bei der Aufstellung der Transportgleichungen für Schadstoffe und Kolloide werden folgende Prozesse betrachtet (Abb. 2.2):

- advektiver Transport von Schadstoffen und Kolloiden entlang der Kluft,
- longitudinale mechanische Dispersion von Schadstoffen und Kolloiden in der Kluft,
- molekulare Diffusion von Schadstoffen und Kolloiden in der Kluft entlang der Flussrichtung z ,
- molekulare Diffusion von Schadstoffen aus der Kluft in die Gesteinsmatrix und ggf. zurück,

- molekulare Diffusion von Schadstoffen in der Gesteinsmatrix senkrecht zur Kluftachse,
- Sorption von Schadstoffen an Porenwänden der Gesteinsmatrix,
- Sorption von Schadstoffen und Filtration (mit Remobilisierung) von Kolloiden an der Kluftoberfläche,
- Sorption von Schadstoffen an mobilen und immobilen Kolloiden,
- radioaktiver Zerfall mit der Berücksichtigung von Zerfallsreihen.

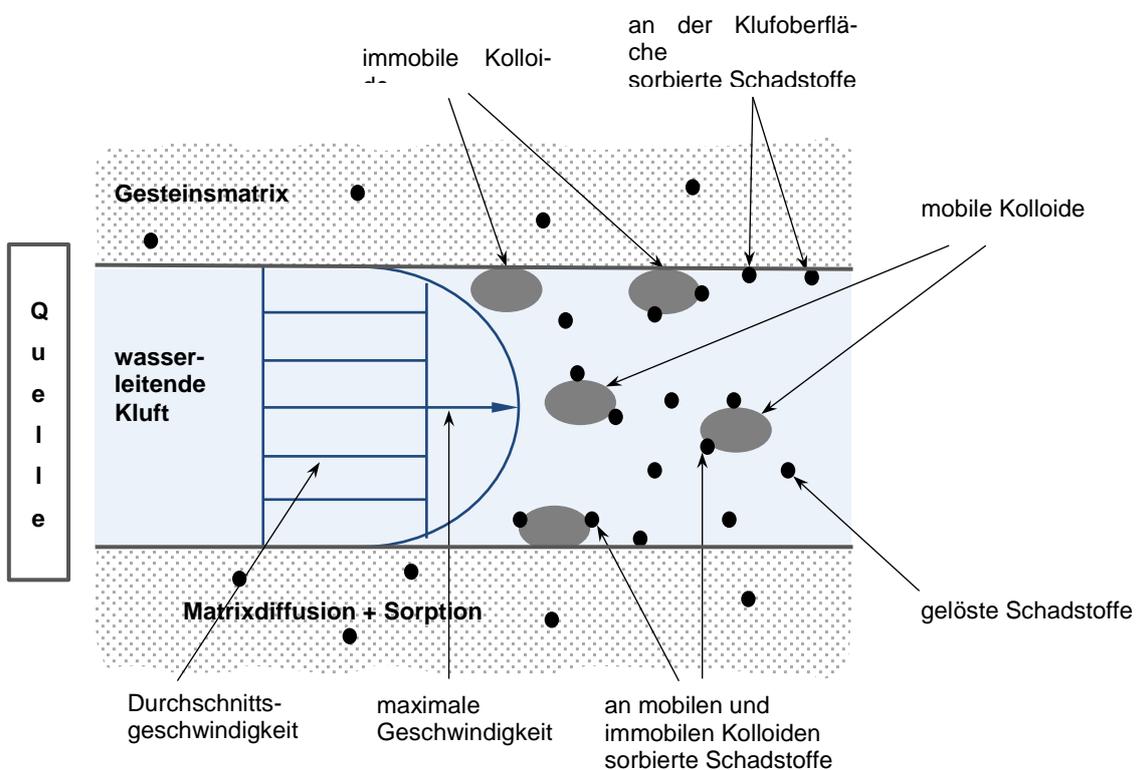


Abb. 2.2 Schematische Darstellung des Transports von Schadstoffen und Kolloiden in einem gesättigten geklüftet-porösen Medium (nach /BAE 96/)

Im Kapitel 4 werden alle transportrelevanten Prozesse ausführlich erläutert.

Im Transportsystem können demzufolge Schadstoffe als folgende sechs unterschiedliche Komponenten vorliegen (Abb. 2.3):

- gelöste mobile Schadstoffe in der Kluft mit der Konzentration C_{fr} [mol/m³] (*fr* für **Radionuclides in the Fracture**),
- im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelöste Schadstoffe mit der Konzentration C_{pr} [mol/m³] (*pr* für **Radionuclides in the rock matrix Pores**),
- an mobilen Kolloiden sorbierte Schadstoffe mit der Konzentration C_{cr} [mol/m³] (*cr* für **Radionuclides sorbed on mobile Colloids**),
- an der Kluftoberfläche sorbierte Schadstoffe mit der Konzentration S_{fr} [mol/m²],
- an Porenwänden der Gesteinsmatrix sorbierte Schadstoffe mit der Konzentration S_{pr} angegeben als Schadstoffmasse pro Masse der trockenen Gesteinsmatrix [mol/kg],
- an immobilen Kolloiden sorbierte Schadstoffe mit der Konzentration S_{cr} [mol/m²].

Kolloide sind im Modell als zwei Komponenten präsentiert (Abb. 2.3):

- mobile Kolloide in der Kluft mit der Konzentration C_c [mol/m³],
- an der Kluftoberfläche haftende, immobile Kolloide mit der Konzentration S_c [mol/m²].

Es wird angenommen, dass

- die in die Geosphäre freigesetzte Kolloidmenge zeitabhängig ist,
- eine konstante Grundkonzentration von Kolloiden im Grundwasser vorhanden sein kann,
- alle Kolloide im System die gleiche Größe (monodispers) und gleiche Eigenschaften haben,
- alle Kolloide in das Modellgebiet mit dem Grundwasser eingebracht werden (sie werden also nicht innerhalb des Modellgebiets gebildet),
- die an Kolloiden sorbierten Schadstoffe die Kolloideigenschaften nicht beeinflussen.

Folgende Austauschprozesse finden statt und müssen bei der Modellierung betrachtet werden (Abb. 2.3):

- Q_{fr} Sorption von im Wasser der Kluft gelösten Schadstoffen an der Kluftoberfläche,
- Q_c Filtration von Kolloiden an der Kluftoberfläche sowie ihre Remobilisierung,
- Q_{frm} und Q_{fri} Sorption von im Kluftwasser gelösten Schadstoffen an mobilen und immobilen Kolloiden,
- Q_{cr} Filtration und Remobilisierung von den an Kolloiden adsorbierten Schadstoffen aufgrund der Wechselwirkungen der Kolloide mit der Kluftoberfläche,
- Q_{pr} Sorption von im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelösten Schadstoffen an Porenwänden,
- Q_{fp} diffusiver Schadstoffaustausch zwischen der Kluft und der angrenzenden Gesteinsmatrix.

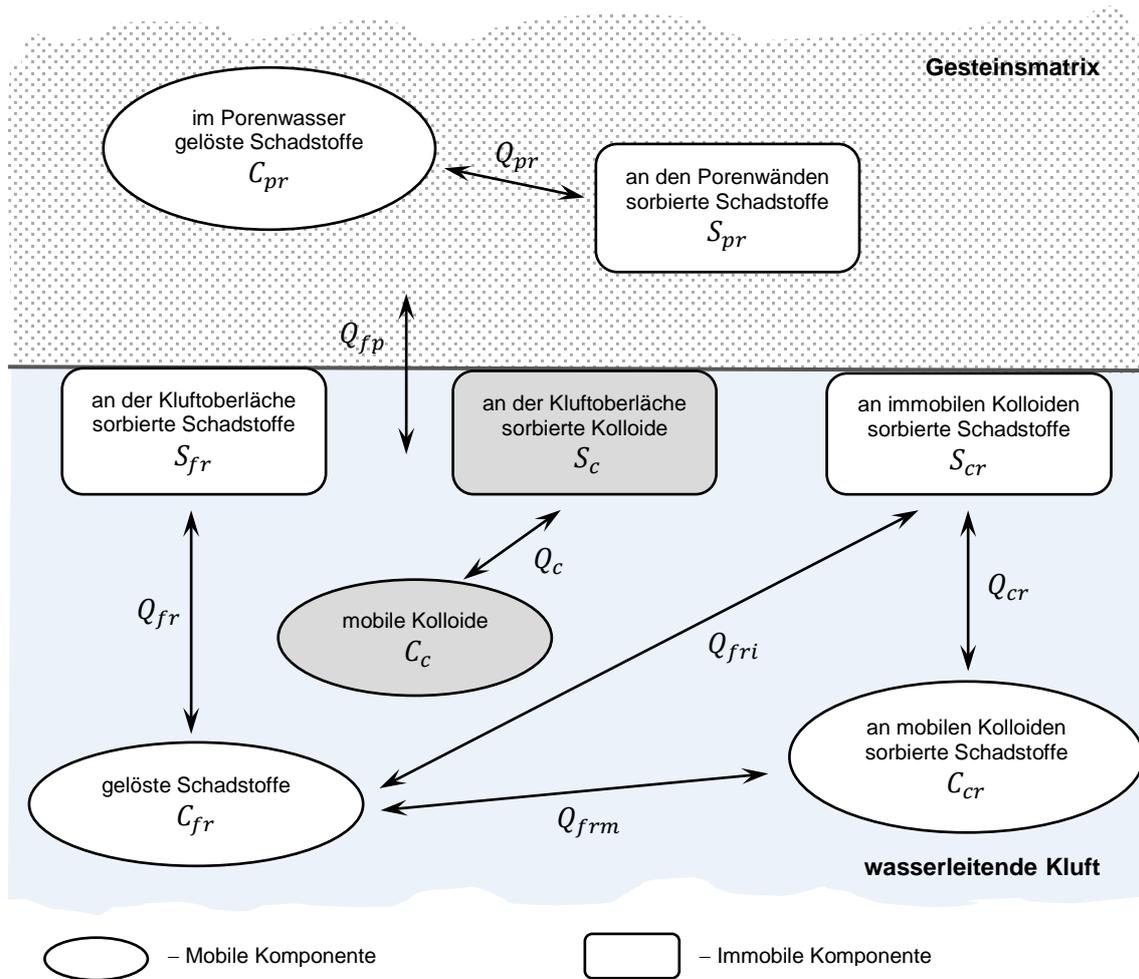


Abb. 2.3 Schadstoffe und Kolloide im modellierten System

Wenn keine Kolloide im Modellgebiet vorhanden sind, vereinfacht sich das System. Die in diesem Fall zu berücksichtigenden Komponente und Austauschprozesse sind in Abb. 2.4 dargestellt.

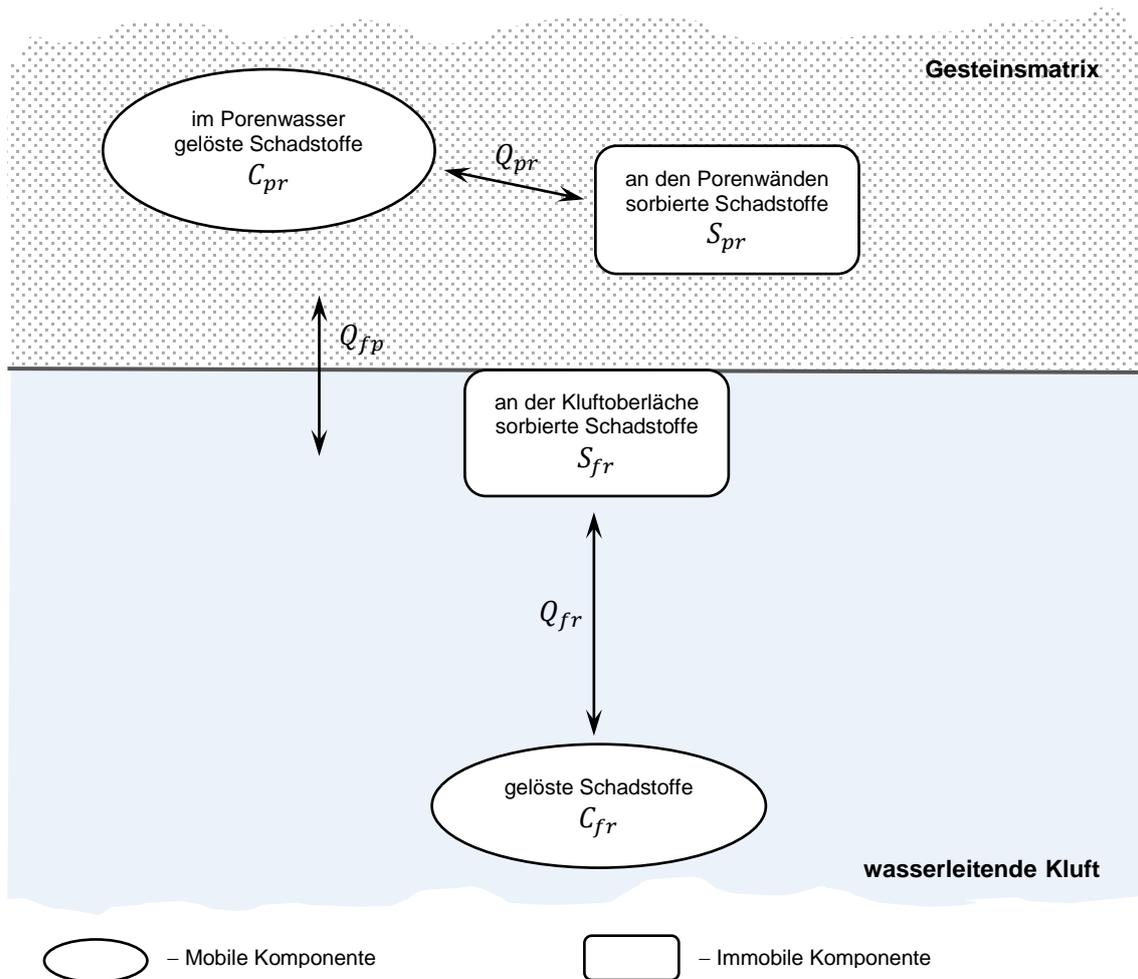


Abb. 2.4 Schadstoffe und Austauschprozesse im kolloidfreien System

Ein gewähltes Strömungsmodell legt bestimmte Regeln zu einer adäquaten Abbildung eines realen Gebiets auf das beschriebene Modell fest. Das in dieser Arbeit verwendete Strömungsmodell wird im Kapitel 3 vorgestellt.

3 Strömungsmodell

Das in dieser Arbeit verwendete Strömungsmodell basiert auf dem in /NAG 94/ vorgestellten Ansatz. Beim Modellieren muss die Beziehung zwischen den durchflossenen und nicht durchflossenen Gebietsanteilen im zugrunde liegenden geometrischen Modell berücksichtigt werden. Folgende Aspekte werden dazu erfasst.

Ein reales Gebiet mit der Querschnittsfläche A [m²] (z. B. Querschnittsfläche des Endlagers) und der Länge L [m] wird als eine planare wasserdurchströmte Kluft mit der angrenzenden nicht durchströmten Gesteinsmatrix modelliert (Abb. 3.1).

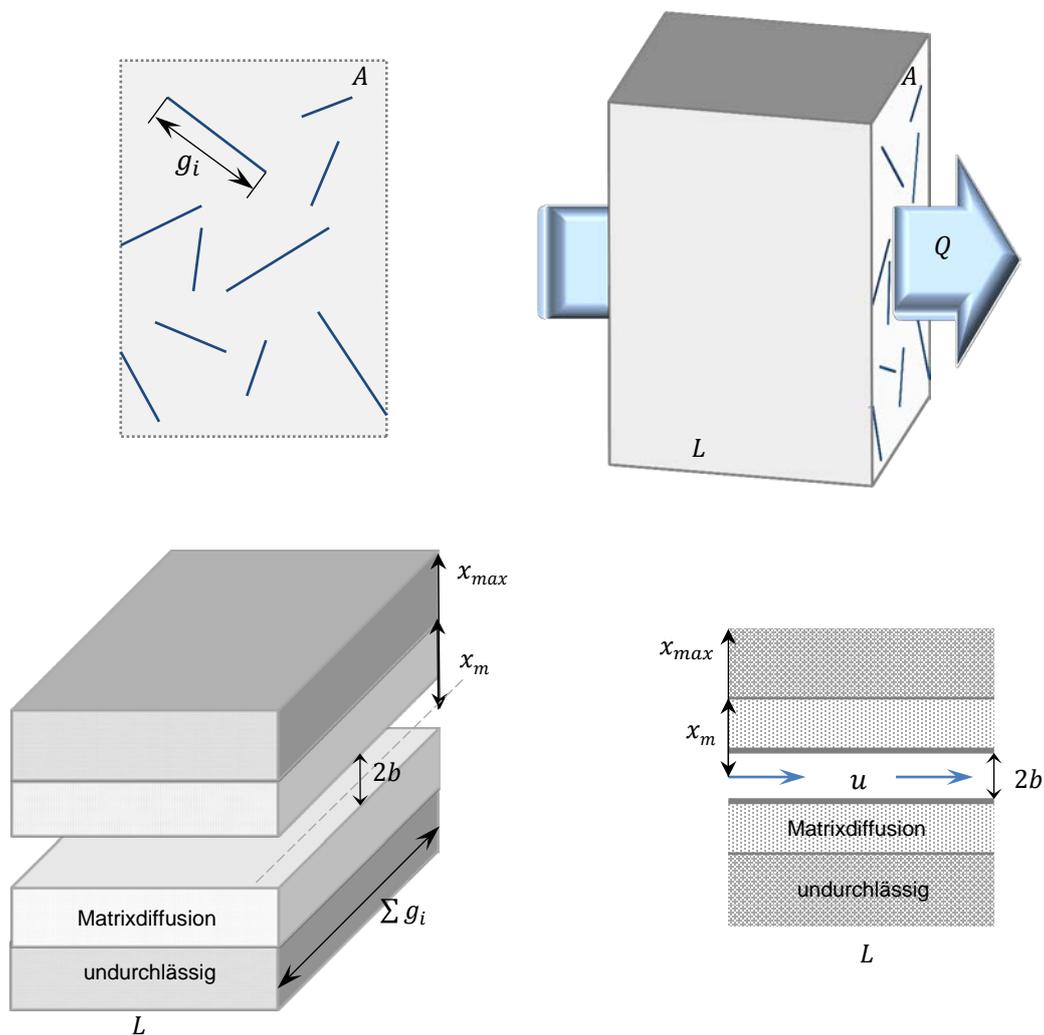


Abb. 3.1 Bestimmung der Modellparameter bei einer planaren Geometrie eines geklüftet-porösen Mediums

Die Fläche A ist mit mehreren kleinskaligen wasserleitenden Kluftöffnungen (Querausdehnungen der einzelnen Klüfte) der Breite g_i [m] und der Öffnungsweite $2b$ (zur Ableitung dieses Parameters siehe unten) durchsetzt. Die wasserdurchströmte Gesamtfläche beträgt damit $2b \sum g_i$. Dieses Gebiet wird als eine planare Kluft modelliert. Die geometrischen Parameter der Kluft entlang einer Transportstrecke L sind dabei folgendermaßen festgelegt: Kluftöffnungsweite $2b$ und Kluftausdehnung $\sum g_i$. Damit ist sichergestellt, dass durch die Kluft der gleiche Volumenstrom Q [m³/a] wie durch das modellierte reale Gebiet fließt.

Die gesamte Kluftausdehnung $\sum g_i$ im modellierten Gebiet kann durch den Parameter *Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit* g [m/m²] bestimmt werden:

$$g = \frac{\sum g_i}{A} . \quad (3.1)$$

Damit das reale Verhältnis zwischen den wasserdurchströmten und nicht durchströmten Anteilen auch im Modell eingehalten bleibt, muss die gesamte Querschnittsfläche des Modells den Wert A betragen. Das heißt, dass wenn $\sum g_i$ die Breite und $2x_{max}$ die Höhe des Querschnitts sind, dann muss gelten: $2x_{max} \sum g_i = A$. Die maximale Eindringtiefe x_m der Schadstoffe in die Gesteinsmatrix muss demzufolge im folgenden Wertebereich liegen:

$$b \leq x_m \leq x_{max} \quad \text{oder} \quad b \leq x_m \leq \frac{1}{2g} . \quad (3.2)$$

Wenn der Volumenstrom Q durch das modellierte reale Transportgebiet bekannt ist, dann kann die relevante Abstandsgeschwindigkeit u (Transportgeschwindigkeit von Wasserteilchen bzw. vollständig gelösten Schadstoffen) in der Kluft des entsprechenden planaren Modells berechnet werden. Die Darcy-Geschwindigkeit (Filtergeschwindigkeit) q [m/a] ist definiert durch:

$$q = \frac{Q}{A} . \quad (3.3)$$

Die Abstandsgeschwindigkeit u ist mit der Darcy-Geschwindigkeit q über den durchflusswirksamen Volumenanteil des durchströmten Mediums verknüpft. Das wasserdurchströmte Volumen des modellierten Gebiets beträgt $2b \cdot gA \cdot L \cdot n_f$ (Wasser kann nur durch die Klüfte fließen). Dabei ist n_f die Porosität der Kluftfüllung, die bei offenen

Klüften eins beträgt ($n_f = 1$). Der Anteil des durchflusswirksamen Volumens an dem Gesamtvolumen $A \cdot L$ ist demzufolge $2bgn_f$. Diese Größe kann als eine Art Porosität der wasserführenden Kanäle im relevanten Volumen des Gesteins betrachtet werden. Die Abstandsgeschwindigkeit u in der Kluft kann deswegen berechnet werden als:

$$u = \frac{q}{2bgn_f} = \frac{Q}{2bgn_f A} \quad (3.4)$$

Wenn die Abstandsgeschwindigkeit u bekannt ist, dann kann andererseits der Volumenstrom ermittelt werden durch:

$$Q = 2b \cdot gA \cdot n_f \cdot u \quad (3.5)$$

Diskussion: Bestimmung der Kluftöffnungsweite $2b$

Die hydraulische Kluftöffnungsweite $2b$ stimmt nicht unmittelbar mit der mechanischen Öffnungsweite überein. Viele Aspekte beeinflussen das Durchlässigkeitsvermögen des Kluftsystems und müssen deswegen auch bei der Bestimmung der mittleren Kluftöffnungsweite $2b$ berücksichtigt werden. Je nach Bestimmungsmethode könnte z. B. der Fakt eine wichtige Rolle spielen, dass im Fall einer schlechten Vernetzung ein gewisser Anteil der Mikroklüfte nur geringfügig oder gar nicht zu dem Fluidtransport beiträgt. In /DIJ 99/, /TSA 81/, /TSA 83/ wurde bei den Strömungsmessungen eine starke Abhängigkeit des Volumenstroms von der Kluftauigkeit gezeigt. Durch Lösungs-, Fällungs- und Stoffverlagerungsprozesse können bevorzugte Fließpfade mit der Zeit variieren. Variierende Klüftöffnungsweiten können zur Änderung der Fließgeschwindigkeit führen (/DAH 99/, /WEI 99/). Auch andere Faktoren spielen eine Rolle (z. B. /NER 93/) und müssen bei der Bestimmung von $2b$ (aber auch bei der Definition anderer Parameter wie Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit g , Dispersions- und Diffusionsparametern) beachtet werden.

In einigen Fällen kann die sogenannte *spezifische Kluftoberfläche* (*flow-wetted surface*) a_w [m^2/m^3] bestimmt werden. Diese gibt das Verhältnis der Kluftoberflächen zum Kluftvolumen an /WEL 96/, /ELE 97/. Aus der spezifischen Kluftoberfläche kann die mittlere Kluftöffnungsweite abgeleitet werden:

$$a_w = \frac{2}{(2b)} \cdot \quad (3.6)$$

An dieser Stelle ist zu betonen, dass die spezifische Kluftoberfläche mit der *spezifischen Oberfläche (specific surface area)*, die für ein geologisches Medium bestimmt werden kann, i. A. nicht übereinstimmt, weil die letztere die Gesamtheit der Oberflächen aller im Modellgebiet enthaltenen inneren Hohlräume (inklusive Poren in der Gesteinsmatrix) bezogen auf ein Kubikmeter umfasst. Bei einigen Bestimmungsmethoden können jedoch beide Größen approximativ als gleich angenommen werden.

Ein anderer sehr verbreiteter Ansatz genannt *cubic law* beschreibt den Volumenstrom Q durch eine Kluft als eine lineare laminare Strömung eines inkompressiblen Fluids zwischen zwei planarparallelen glatten Platten:

$$Q = \frac{\rho g}{12\mu} (2b)^3 \nabla h \quad , \quad (3.7)$$

- g Erdbeschleunigung,
- ρ Dichte des Fluids,
- μ Viskosität des strömenden Fluids,
- ∇h Gradient der Standrohrspiegelhöhe.

Wenn die relevanten Parameter bekannt sind, kann aus (3.7), die Kluftöffnungsweite $2b$ abgeleitet werden.

In [WIT 80], [TSA 81], [TSA 83] werden Experimente beschrieben, bei denen Gesteinsproben zusammengepresst werden, dabei wird die Volumenänderung abhängig von dem angewandten Druck beobachtet. Aus diesen Daten wird u. a. die mittlere Kluftöffnungsweite $2b$ bestimmt.

Die durch experimentelle Methoden ermittelten Ergebnisse weisen selbst bei ein und derselben Gesteinsprobe häufig eine große Diskrepanz auf. Eine Möglichkeit, dieses Problem in den Griff zu bekommen, besteht darin, einen konservativen Wert für die Kluftöffnungsweite $2b$ zu verwenden.

4 Transportrelevante Prozesse

Im Folgenden werden die für den Transport der Schadstoffe durch ein geklüftet-poröses, fluidgesättigtes Medium wirksamen Effekte erläutert.

4.1 Advektion

Die Bewegung von Inhaltsstoffen mit der mittleren Geschwindigkeit des Trägerfluids wird *Advektion* genannt. Unter mittlerer Geschwindigkeit ist hier die Mittelung über die lokalen Geschwindigkeiten in Transportrichtung im flüssigkeitsgefüllten REV zu verstehen. Sie wird *Abstandsgeschwindigkeit* genannt. Für geklüftet-poröse Medien wird die Abstandsgeschwindigkeit entsprechend dem im Kapitel 3 beschriebenen Strömungsmodell nach der Gleichung (3.4) berechnet.

In der Gesteinsmatrix kann die Advektion wegen der um Größenordnungen geringeren Durchlässigkeit vernachlässigt werden.

4.2 Diffusion und Dispersion

Mit dem Begriff der *molekularen Diffusion* wird der durch die Brownsche Molekularbewegung hervorgerufene Ausgleich von Konzentrationsunterschieden bezeichnet. Die molekulare Diffusion wird durch das Ficksche Gesetz beschrieben, das besagt, dass der diffusive Massenfluss proportional zum Gradienten der Konzentration ist. Die Proportionalitätskonstante ist der *molekulare Diffusionskoeffizient* D_m .

Innerhalb eines Hohlrums, d. h. im mikroskopischen Bereich, existieren nur zwei grundlegende Transportmechanismen: die advective Bewegung mit der lokalen Geschwindigkeit des Fluids sowie die molekulare Diffusion. Bei makroskopischer Betrachtung des geklüftet-porösen Mediums ergibt sich durch die Mittelung ein zusätzlicher Transporteffekt, die *hydraulische Dispersion*.

Im physikalischen Sinn beschreibt die hydraulische Dispersion die Tatsache, dass die einzelnen Schadstoffpartikel nicht mit der mittleren Geschwindigkeit des Fluids transportiert werden, sondern den aktuellen Wegen des Fluids folgen (unterschiedliche Fließwege im Klufnetzwerk, um Gesteinskörner herum oder durch andere Inhomogenitäten beeinflusst). Die hydraulische Dispersion berücksichtigt somit Inhomogenitäten

des Strömungsfeldes, die nicht in der Grundwasserbewegung explizit dargestellt werden.

Die hydraulische Dispersion wird im Allgemeinen durch einen Ansatz beschrieben, der dem Fickschen Ansatz für die Diffusion analog ist. Analog zum molekularen Diffusionskoeffizienten wird der *hydraulische Dispersionskoeffizient* verwendet, der im dreidimensionalen Fall ein Tensor zweiter Stufe ist. Im eindimensionalen Fall kann der hydraulische Dispersionskoeffizient D_h nach einem Ansatz von Scheidegger durch das Produkt aus longitudinaler Dispersionslänge α und Abstandsgeschwindigkeit des Fluids dargestellt werden:

$$D_h = \alpha u \quad , \quad (4.1)$$

D_h hydraulische Dispersionskoeffizient,

α Dispersionslänge.

Die Bestimmung der Dispersionslänge stellt in großräumigen geologischen Systemen ein noch nicht gelöstes Problem dar. Eine Ursache hierfür liegt in der in Experimenten beobachteten Abhängigkeit der Dispersionslänge von der zurückgelegten Strecke. Einige Daten für geklüftet-porösen Medien findet man z. B. in /NER 85/, /NER 90/, /GEL 85/.

Im Folgenden wird die *hydrodynamische Dispersion* D , im Weiteren einfach *Dispersion* genannt, als Oberbegriff für hydraulische Dispersion und Diffusion verwendet /BEA 72/. Damit gilt

$$D = D_m + D_h = D_m + \alpha u \quad . \quad (4.2)$$

In Zonen, in denen advektiver Transport stattfindet, kann Diffusion meist gegenüber der hydraulischen Dispersion vernachlässigt werden. Die Bedeutung der Diffusion in geklüftet-porösen Medien besteht darin, dass sie die Schadstoffe aus dem mobilen Kluftwasser in Gebiete mit stagnierendem Porenwasser (Gesteinsmatrix) hineinführen kann. Diesen Prozess bezeichnet man als *Matrixdiffusion*. Matrixdiffusion ermöglicht somit einen Stofftransport in die poröse Gesteinsmatrix, in der eine große Menge an Sorptionsplätzen zur Verfügung steht. Bei sinkender Schadstoffkonzentration in der Kluft können sich der Konzentrationsgradient und folglich die Richtung der Diffusion umkehren. Die Matrixdiffusion führt daher zu einer Retardation in Form einer Speiche-

rung in der Gesteinsmatrix und einer zeitlich verzögerten Freisetzung. Oftmals ist nur ein begrenzter Teil der Gesteinsmatrix der Diffusion zugänglich.

4.3 Radioaktiver Zerfall und Abbau

Bei der Modellierung des Radionuklidtransports ist der radioaktive Zerfall und Abbau durch den Zerfall der Mutternuklide innerhalb von Nuklidketten zu berücksichtigen.

Der radioaktive Zerfall wird durch die Abbaureaktion erster Ordnung beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\lambda c \quad , \quad (4.3)$$

wobei c die Konzentration des relevanten Radionuklids ist. λ ist die Abbaurrate, bezeichnet als *Zerfallskonstante*, die folgendermaßen mit der *Halbwertszeit* $T_{1/2}$ zusammenhängt:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad . \quad (4.4)$$

Der radioaktive Zerfall des betrachteten Radionuklids wird als Senke, der Aufbau aus zerfallenden Müttern als Quelle modelliert. Dabei wird angenommen, dass ein Radionuklid zwar mehrere Mütter, aber nur eine Tochter haben kann. Alle relevanten Zerfallsreaktionen lassen sich so in guter Näherung beschreiben.

4.4 Sorption

Bringt man eine unbelastete Festkörperoberfläche in Kontakt mit schadstoffhaltigem Fluid, so wird die Schadstoffkonzentration in der Lösung abnehmen, weil ein Teil der Schadstoffe an der Festkörperoberfläche angelagert wird. Diesen Anlagerungsprozess von Teilchen an die Oberfläche bezeichnet man als *Adsorption* oder einfach *Sorption*.

Im modellierten Transportsystem müssen folgende Sorptionsprozesse berücksichtigt werden:

- Sorption von im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelösten Schadstoffen an den Porenwänden,

- Sorption von im Wasser der Kluft gelösten Schadstoffen an der Kluftoberfläche,
- Sorption von gelösten Schadstoffen an mobilen Kolloiden,
- Sorption von gelösten Schadstoffen an filtrierten Kolloiden.

4.4.1 Gleichgewichtsreaktion

Wenn Adsorptions- und Desorptionsraten von Schadstoffen hoch (d. h. dass diese Reaktionen schnell verlaufend sind) im Vergleich zu der typischen Zeitskala anderer im System verlaufender Prozesse sind, dann kann davon ausgegangen werden, dass die entsprechenden Adsorptions- und Desorptionsreaktionen überall im Modellgebiet im lokalen Gleichgewicht sind. Das heißt, dass die adsorbierte Schadstoffkonzentration c_{ad} eine algebraische Funktion der gelösten Schadstoffkonzentration c ist /KIN 92/, /IBA 95/, /LUE 99/:

$$c_{ad} = f(c) . \quad (4.5)$$

Die Funktion $f(c)$ heißt *Isotherme*, da sie das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur beschreibt. Im einfachsten Fall ist die Isotherme eine lineare Funktion der Schadstoffkonzentration:

$$f(c) = K_d c . \quad (4.6)$$

Diese lineare oder *Henry-Isotherme* kann bei sehr kleinen Konzentrationen immer verwendet werden. Andere gebräuchliche Isothermen sind die *Langmuir-Isotherme*:

$$f(c) = \frac{K_L c}{1 + \frac{K_L}{\kappa} c} , \quad (4.7)$$

K_L Bindungsaffinität,

κ Beladungskapazität,

und die *Freundlich-Isotherme*:

$$f(c) = k_1 \left(\frac{c}{[c]} \right)^p , \quad (4.8)$$

k_1 Stoffkonstante,

p Exponent,

$[c]$ bezeichnet die Maßeinheit von c , so dass die Basis zum Exponent p in Gleichung (4.8) dimensionslos ist.

Die Gleichung (4.5) beschreibt die Sorptionsprozesse bei der Wechselwirkung von Schadstoffen mit dem Medium. Wenn es sich um die Sorption der Schadstoffe an den mobilen und filtrierten Kolloiden handelt, dann ist die Masse des adsorbierten Schadstoffs nicht nur von der Konzentration der gelösten Schadstoffe, sondern auch von der Konzentration der entsprechenden Kolloide abhängig. Der Sorptionsprozess kann in diesem Fall ebenfalls durch die Gleichung (4.5) dargestellt werden, dabei werden jedoch anstelle c_{ad} die Schadstoffanteile verstanden, die an den Kolloiden haften, ausgedrückt in Masse Schadstoff pro Masse Kolloid /IBA 95/, /WEE 97/, /LUE 99/. Das heißt, für

$$c_{ad}^* = \frac{c_{ad}}{c_{coll}} , \quad (4.9)$$

c_{ad} Konzentration der an Kolloiden adsorbierten Schadstoffe bezogen auf Wasservolumen [mol/m^3] im Falle von mobilen bzw. auf die Oberfläche [mol/m^2] im Falle von immobilen Kolloiden,

c_{coll} Kolloidkonzentration volumenbezogen [mol/m^3] bzw. flächenbezogen [mol/m^2],

c_{ad}^* Menge der an Kolloiden adsorbierten Schadstoffe pro Mengeneinheit der Kolloide [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$],

kann die Gleichgewichtsreaktion bei der Sorption von Schadstoffen an Kolloiden ebenso durch die Gleichung modelliert werden:

$$c_{ad}^* = f(c) , \quad (4.10)$$

oder anders formuliert:

$$c_{ad} = c_{coll} \cdot f(c) . \quad (4.11)$$

Falls sich also ein Gleichgewicht zwischen den sorbierten und gelösten Schadstoffen eingestellt hat, besteht zwischen den relevanten Komponenten des modellierten Systems folgender funktionaler Zusammenhang:

$$S_{pr} = f_{pr}(C_{pr}) , \quad (4.12)$$

$$S_{fr} = f_{fr}(C_{fr}) , \quad (4.13)$$

$$C_{cr} = C_c \cdot f_{frm}(C_{fr}) , \quad (4.14)$$

$$S_{cr} = S_c \cdot f_{fri}(C_{fr}) . \quad (4.15)$$

Dabei sind die Gleichgewichtsfunktionen f_{pr} , f_{fr} , f_{frm} und f_{fri} entsprechend dem modellierten Konzept gemäß den Isothermen (4.6) – (4.8) zu definieren.

4.4.2 Kinetische Reaktion

In vielen praktisch relevanten Fällen kann bei der Adsorption von Gleichgewichten ausgegangen werden. Wenn aber die Sorptionsprozesse im Vergleich zu der typischen Zeitskala anderer im System verlaufender Prozesse langsam verlaufen, befinden sich die gelösten und sorbierten Stoffmengen nicht im Gleichgewicht. In diesem Fall muss für die adsorbierte Schadstoffkonzentration eine eigene Differentialgleichung angegeben werden. Der einfachste oftmals verwendete Ansatz bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Schadstoffen mit dem Medium nimmt an, dass der Austausch $Q_{c-c_{ad}}$ zwischen adsorbierter und gelöster Phase proportional zur Differenz zwischen aktueller und Gleichgewichtskonzentration ist /KIN 92/, /LUE 99/:

$$Q_{c-c_{ad}} = \frac{\partial c_{ad}}{\partial t} = -\frac{\partial c}{\partial t} = k[f(c) - c_{ad}] , \quad (4.16)$$

k Austauschrate der Schadstoffsorption [a^{-1}].

Dieses Modell kann ebenfalls für die an Kolloiden adsorbierten Schadstoffe angewendet werden /IBA 95/, /WEE 97/, /LUE 99/:

$$\frac{\partial c_{ad}^*}{\partial t} = k[f(c) - c_{ad}^*] , \quad (4.17)$$

oder anders ausgedrückt:

$$Q_{c-c_{ad}} = k[c_{coll} \cdot f(c) - c_{ad}] . \quad (4.18)$$

Wird also die Sorption der Schadstoffe mit einer Kinetik beschrieben, so ist der Konzentrationsaustausch relevanter Komponenten gegeben durch:

$$Q_{pr} = k_{pr}[f_{pr}(C_{pr}) - S_{pr}] , \quad (4.19)$$

$$Q_{fr} = k_{fr}[f_{fr}(C_{fr}) - S_{fr}] , \quad (4.20)$$

$$Q_{frm} = k_{frm}[C_c \cdot f_{frm}(C_{fr}) - C_{cr}] , \quad (4.21)$$

$$Q_{fri} = k_{frm}[S_c \cdot f_{fri}(C_{fr}) - S_{cr}] . \quad (4.22)$$

In Abb. 2.3 sind die einzelnen Komponenten und der Konzentrationsaustausch Q_{pr} [mol/kg], Q_{frm} [mol·m⁻³·a⁻¹] und Q_{fr} , Q_{fri} [mol·m⁻²·a⁻¹] dargestellt.

4.4.3 In Fernfeldmodulen realisierte Sorptionskonzepte

Im Rahmen der Aufgabestellung wurden folgende Sorptionskonzepte in FRAME und COFRAME realisiert:

4.4.3.1 Sorption von Schadstoffen in der Gesteinsmatrix

Bei der Sorption der im Porenwasser gelösten Schadstoffe an den Porenwänden wird vom Gleichgewicht ausgegangen. Die Annahme des Gleichgewichts ist gerechtfertigt, weil der Schadstofffluss in der Gesteinsmatrix sehr langsam ist, so dass der Sorptionsprozess gegenüber dem Transportprozess schnell verläuft. Für die Beschreibung der reversiblen Gleichgewichtsreaktion wird die lineare Isotherme verwendet:

$$S_{pr} = K_{pr}C_{pr} , \quad (4.23)$$

K_{pr} Verteilungskoeffizient in der porösen Gesteinsmatrix [m³/kg].

4.4.3.2 Sorption von gelösten Schadstoffen an der Kluftoberfläche

Für die Sorption der gelösten Schadstoffe an der Kluftoberfläche wurden zwei Konzepte umgesetzt:

- lineare Gleichgewichtsreaktion:

$$S_{fr} = K_{fr} C_{fr} \quad , \quad (4.24)$$

K_{fr} Verteilungskoeffizient für die Kluftoberfläche [m],

- lineare kinetische Reaktion:

$$Q_{fr} = k_{fr} [K_{fr} C_{fr} - S_{fr}] \quad , \quad (4.25)$$

k_{fr} Austauschrate der kinetischen Schadstoffsorption an der Kluftoberfläche [a^{-1}].

Der kinetische Ansatz wird bei der Modellierung der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche relativ selten verwendet. Der Hauptgrund dafür ist, dass sich die Komplexität des zu lösenden mathematischen Problems durch diesen Ansatz gravierend erhöht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausführliche Testrechnungen durchgeführt, mit Hilfe dessen der Effekt von Kinetik bei Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche analysiert wurde. Die Ergebnisse dieser Analyse sind im Abschnitt 9.6 präsentiert.

Diskussion: Verteilungskoeffizienten für die Kluftoberfläche K_{fr}

Der Verteilungskoeffizient gibt die Relation zwischen sorbiertem und frei im Wasser befindlichem Schadstoffanteil an. Bei der Sorption an den Wänden der Kluft bezieht sich die sorbierte Stoffmenge auf die Kluftoberfläche. Demzufolge gibt der Oberflächenverteilungskoeffizient K_{fr} in (4.24) und (4.25) die pro Flächeneinheit an den Kluftwänden sorbierte Schadstoffmenge im Verhältnis zu der Konzentration von im Grundwasser gelösten Schadstoffen an /TAN 81/.

Die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten einiger chemischer Elemente in den Klüften in Laborversuchen ist in /VAN 86/, /VAN 95/ beschrieben. I. A. sind nur wenige Daten dazu bekannt.

Im Fall von durch Mineralisationen oder durch Erosionsmaterial verfüllten Klüften wird an dieser Stelle folgender Ansatz für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten K_{fr} vorgeschlagen. Die Sorption am Füllmaterial der Kluft wird im Modell als Sorption an der Kluftoberfläche beschrieben. Wenn das Füllmaterial in der Kluft annähernd als poröses Medium (mit Porosität n_f^* und Dichte ρ_f^*) mit bekannten Sorptionsparametern K_{fr}^* [m^3/kg] betrachtet werden kann, dann können Oberflächenverteilungskoeffizienten über die Formeln für Retardationsfaktoren (5.10) und (5.16) abgeschätzt werden. Es kann approximativ angenommen werden:

$$R_{fr} = 1 + \frac{1 - n_f^*}{n_f^*} \rho_f^* K_{fr}^* = 1 + \frac{K_{fr}}{b} = 1 + a_w K_{fr} \quad . \quad (4.26)$$

Verteilungskoeffizienten für die Kluftoberfläche können in diesem Fall berechnet werden als:

$$K_{fr} = b \frac{1 - n_f^*}{n_f^*} \rho_f^* K_{fr}^* \quad (4.27)$$

oder über die spezifische Kluftoberfläche a_w (s. Abschnitt 3), wenn diese bekannt ist:

$$K_{fr} = \frac{1}{a_w} \cdot \frac{1 - n_f^*}{n_f^*} \rho_f^* K_{fr}^* \quad . \quad (4.28)$$

Falls bei der Spezifikation eines Anwendungsfalls approximativ die Formel (4.27) für die Bestimmung von Oberflächenverteilungskoeffizienten K_{fr} herangezogen wurde, muss berücksichtigt werden, dass beim Justieren oder Variieren der Kluftöffnungsweite b auch die Verteilungskoeffizienten für die Kluftoberfläche entsprechend angepasst werden müssen.

An dieser Stelle soll auch betont werden, dass die Annahme $K_{fr} = 0$ (keine Sorption an der Kluftoberfläche) nicht immer eine konservative Annahme ist. Dies ist insbesondere bei den interagierenden Komponenten (beispielweise bei den Nukliden einer Nuklidkette) nicht der Fall.

4.4.3.3 Sorption von gelösten Schadstoffen an mobilen und filtrierte Kolloiden

Die Sorption der gelösten Schadstoffe an mobilen und filtrierte Kolloiden erfolgt nach linearer kinetischer Reaktion /IBA 95/:

$$Q_{frm} = k_{frm} [C_c \cdot K_{frm} C_{fr} - C_{cr}] , \quad (4.29)$$

K_{frm} Verteilungskoeffizient für an mobilen Kolloiden sorbierte Schadstoffe
[m³/mol],

k_{frm} Austauschrate der kinetischen Schadstoffsorption an mobilen Kolloiden
[a⁻¹],

$$Q_{fri} = k_{fri} [S_c \cdot K_{fri} C_{fr} - S_{cr}] , \quad (4.30)$$

K_{fri} Verteilungskoeffizient für an filtrierte Kolloiden sorbierte Schadstoffe
[m³/mol],

k_{fri} Austauschrate der kinetischen Schadstoffsorption an filtrierte Kolloiden
[a⁻¹].

Bei der Modellierung der Sorption von Schadstoffen an Kolloiden wird der kinetische Ansatz verhältnismäßig selten angewendet. Der Hauptgrund dafür ist, dass das mathematische Problem durch diesen Ansatz sehr komplex wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Effekt der Kinetik bei Sorption von Schadstoffen an Kolloiden anhand von Testrechnungen ausführlich untersucht. Die Ergebnisse der Analyse sind im Abschnitt 9.6 dargestellt.

4.5 Wechselwirkungen von Kolloiden mit der Kluftoberfläche

Beim Transport von Kolloiden durch die Kluft kommt es zu einer Reihe von Wechselwirkungen mit der Kluftoberfläche. Kolloide können an der Oberfläche infolge mechanischer Filtration, Sedimentation am Boden der Kluft oder elektrochemischer Filtration (wie z. B. elektrostatische Anziehung oder chemische Adsorption) zurückgehalten, *filtriert* werden. Andererseits kann es zur *Remobilisierung* von filtrierte Partikeln kommen, bedingt durch Änderungen von Umgebungsparametern, z. B. solcher wie Volumenstrom, pH-Wert oder Ionenstärke.

Es gibt unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung dieses Prozesses. Im Rahmen der Aufgabestellung wurde folgende lineare kinetische Reaktion realisiert /OSW 01/, /LIS 04/:

$$Q_c = \frac{\partial S_c}{\partial t} = \lambda_f u_c C_c b - R_{mb} S_c \quad , \quad (4.31)$$

Q_c Austauschterm [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$], der die Filtration und Remobilisierung der Kolloide in der Kluft ausdrückt,

λ_f Filtrationskoeffizient [m^{-1}],

u_c mittlere Kolloidgeschwindigkeit [m/a],

R_{mb} Remobilisierungskoeffizient [a^{-1}].

Der Austauschterm Q_{cr} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$], der die Filtration und Remobilisierung von den an Kolloiden adsorbierten Schadstoffen aufgrund der Wechselwirkungen der Kolloiden mit der Kluftoberfläche ausdrückt, ist konsistent mit (4.31) und gegeben durch:

$$Q_{cr} = \lambda_f u_c C_{cr} b - R_{mb} S_{cr} \quad . \quad (4.32)$$

Das Konzept der Remobilisierung wird bei der Modellierung der Wechselwirkungen von Kolloiden mit der Kluftoberfläche relativ selten berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Effekt der Remobilisierung von Kolloiden und Effekt der Kinetik bei Filtrations-/Remobilisierungsreaktionen anhand von Testrechnungen ausführlich untersucht. Die Ergebnisse der Analyse sind im Abschnitt 9.4, 9.5 und 9.6 präsentiert.

5 Mathematisches Modell

Unter einem *mathematischen Modell* wird eine mathematische Formulierung des konzeptionellen Modells verstanden. Dabei werden Gleichungen aufgestellt, die die im konzeptionellen Modell ausgewählten Prozesse adäquat approximieren. Ein wichtiger Aspekt bei der Modellierung ist das Einbinden der Rand- und Anfangsbedingungen.

5.1 Allgemeine Transportgleichung

Im modellierten Transportsystem sind mobile und immobile Schadstoffe und Kolloide durch acht unterschiedliche Komponenten P repräsentiert. Für jede Komponente P kann angenommen werden, dass ihr dispersiver Massenfluss nach dem Fickschen Gesetz beschrieben werden kann. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Porosität des Systems, die Grundwassergeschwindigkeit sowie alle Dispersions- und Diffusionsparameter im modellierten Gebiet während der gesamten Simulationszeit konstant bleiben. Basierend auf diesen Annahmen können die eindimensionalen Erhaltungsgleichungen für die Komponenten P folgendermaßen formuliert werden:

$$n \frac{\partial P}{\partial t} + nu_P \frac{\partial P}{\partial y} - nD_P \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = Q_P \quad , \quad (5.1)$$

- t Zeit [a],
- y relevante Ortskoordinate [m] (x oder z entsprechend der relevanten Komponente),
- n Porosität [-],
- u_P mittlere Geschwindigkeit der Komponente P [m/a],
- D_P Dispersionskoeffizient der Komponente P [m²/a],
- Q_P volumen- bzw. flächenbezogener Quell-Senkenterm der Komponente P [mol·m⁻³·a⁻¹] bzw. [mol·m⁻²·a⁻¹],
- P Konzentration der Komponente P , volumenbezogen [mol/m³] bzw. flächenbezogen [mol/m²].

Für immobile Komponenten sind sowohl ihre Geschwindigkeit u_P als auch der Dispersionskoeffizient D_P null. Der Transport der im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelösten Schadstoffe erfolgt nur anhand der molekularen Diffusion, demzufolge ist die Geschwindigkeit für diese Komponente null und der Dispersionskoeffizient reduziert sich bis auf den molekularen Diffusionskoeffizient D_p (s. Abschnitt 5.2). Die im Kluftwasser

gelösten mobilen Schadstoffe werden mit der Durchschnittsgeschwindigkeit des Grundwassers u transportiert und haben den Dispersionskoeffizient D_f (s. Abschnitt 5.3.3 bzw. 0). Die Parameter u_p und D_p für mobile Kolloide und für die an ihnen adsorbierten Schadstoffe sind durch die Durchschnittsgeschwindigkeit u_c und den Dispersionskoeffizient D_c (s. Abschnitt 5.3.1) der Kolloide präsentiert. Tab. 5.1 gibt eine Übersicht über diese Parameter für unterschiedliche Komponenten.

Tab. 5.1 Dispersionskoeffizienten D_p und mittlere Geschwindigkeiten u_p von Komponenten P

	C_c	C_{cr}	C_{fr}	C_{pr}	S_c	S_{cr}	S_{fr}	S_{pr}
D_p	D_c	D_c	D_f	D_p	0	0	0	0
u_p	u_c	u_c	u	0	0	0	0	0

Der Quellterm Q_p ist die Summe aller Terme, die die Quellen und Senken der Komponente P und den Austausch dieser Komponente infolge aller Wechselwirkungsprozesse darstellen. Der Austausch erfolgt anhand der Sorptions- bzw. Filtrationsprozesse und ggf. infolge der Matrixdiffusion. Als Quellen bzw. Senken kann der radioaktive Zerfall betrachtet werden. Der Zustrom der Stoffe in das System wird durch eine Randbedingung abgebildet.

5.2 Schadstofffluss aus der Kluft in die Gesteinsmatrix

Der diffusive Schadstoffstrom Q_{fp} [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$] von der transversal vollständig durchmischten Einzelkluft in die angrenzende Gesteinsmatrix kann nach dem Fickschen Gesetz ausgedrückt werden:

$$Q_{fp} = -n_p D_p \left. \frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \right|_{x=b}, \quad (5.2)$$

n_p Matrixporosität [-],

D_p molekularer Diffusionskoeffizient im Festgestein [m^2/a].

5.3 Resultierende Erhaltungsgleichungen

In diesem Abschnitt werden Erhaltungsgleichungen für die Komponenten P des modellierten Systems vorgestellt, die sich unter der Berücksichtigung der oben erläuterten Annahmen basierend auf der Transportgleichung (5.1) aufstellen lassen.

5.3.1 Kolloidtransport entlang der Kluft

Die Ausbreitung von Kolloiden in der Kluft wird durch folgende Differentialgleichungen beschrieben /IBA 95/, /LIS 04/:

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} + u_c \frac{\partial C_c}{\partial z} - D_c \frac{\partial^2 C_c}{\partial z^2} = -\frac{1}{b} Q_c \quad , \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial S_c}{\partial t} = Q_c \quad , \quad (5.4)$$

C_c Konzentration mobiler Kolloide [mol/m^3],

S_c Konzentration filtrierter Kolloide [mol/m^2],

u_c mittlere Kolloidgeschwindigkeit [m/a],

D_c Dispersionskoeffizient für gelöste Kolloide [m^2/a],

b halbe Kluftöffnungsweite [m],

Q_c Austauschterm [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$], der die Filtration und Remobilisierung der Kolloide in der Kluft ausdrückt nach (4.31).

Der Austauschterm Q_c muss für die Transportgleichung (5.3) über die Kluftöffnungsweite b gemittelt werden.

Wegen ihrer Größe tendieren Kolloide, sich in der Mitte der Strömung aufzuhalten, wo die Fluidgeschwindigkeit am größten ist. Demzufolge wird die mittlere Kolloidgeschwindigkeit in der Regel höher sein als die mittlere Geschwindigkeit von im Fluid gelösten Schadstoffen. Daher auch bewegen sich größere kolloidale Partikel schneller als kleinere. Die Durchschnittsgeschwindigkeit von Kolloiden ist somit von ihrer Größe abhängig. Diese Abhängigkeit kann ausgedrückt werden durch /BAI 97/, /GRI 91/:

$$u_c = 1,5 u \left[1 - \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \right) \left(1 - \frac{d_c}{2b} \right)^2 \right] \quad , \quad (5.5)$$

- u mittlere Fluidgeschwindigkeit [m/a],
- d_c Durchmesser eines kolloidalen Partikels [m].

Anmerkung: bei folgender Kolloidgröße kann simuliert werden, dass die Kolloidge-
schwindigkeit gleich der Geschwindigkeit von Schadstoffen ist:

$$d_c = 2b \left(1 - \frac{\pi}{\sqrt{\pi^2 - 6}} \right) \approx 2b \cdot (-0,597043) . \quad (5.6)$$

Ein ähnlicher, jedoch differenzierterer Ansatz, bei dem die Durchschnittsgeschwindig-
keit von Kolloiden nicht nur von der Kolloidgröße, sondern auch von den Eigenschaften
des Modellgebiets abhängig ist, wird in /JAM 03/ vorgeschlagen.

Der Dispersionskoeffizient für Kolloide ist definiert durch:

$$D_c = D_{mc} + \alpha_c u_c , \quad (5.7)$$

D_{mc} molekularer Diffusionskoeffizient für Kolloide [m^2/a],

α_c longitudinale Dispersionslänge für Kolloide [m].

5.3.2 Schadstofftransport in der Gesteinsmatrix

Der Transport von Schadstoffen in der Gesteinsmatrix erfolgt ausschließlich anhand
der molekularen Diffusion. Schadstoffe werden an den Porenwänden adsorbiert. Der
Sorptionsprozess wird dabei durch die lineare Gleichgewichtsreaktion (4.23) beschrie-
ben. Dieses Sorptionskonzept erlaubt, die adsorbierte Schadstoffmasse S_{pr} direkt über
die gelöste Schadstoffkonzentration C_{pr} auszudrücken, und ermöglicht es demzufolge,
die Berechnung des Schadstofftransports auf die Lösung nur einer Differentialgleich-
ung zurückzuführen.

Beim direkten Einsetzen der Sorptionsisotherme in die Transportgleichung ist folgender
Aspekt zu berücksichtigen. Während die Konzentration C_{pr} der gelösten Phase als
Schadstoffmasse pro Wasservolumen definiert wird, wird die Konzentration S_{pr} der
adsorbierten Phase als Schadstoffmasse pro Masse der trockenen Gesteinsmatrix
angegeben. Um beide auf der Basis des geometrischen Volumens eines Gebietsele-
ments vergleichen zu können, ist ein Umrechnungsfaktor notwendig. Die gesamte
Schadstoffmasse pro Volumenelement ist dann gegeben durch /KIN 92/:

$$m = n_p C_{pr} + (1 - n_p) \rho S_{pr} \quad (5.8)$$

n_p Porosität der Gesteinsmatrix [-],

ρ Gesteinsdichte [kg/m³].

Die Differentialgleichung für den Schadstofftransport unter der Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls hat die Form:

$$R_p \frac{\partial C_{pr}}{\partial t} - D_p \frac{\partial^2 C_{pr}}{\partial x^2} = -\lambda R_p C_{pr} + \sum_k \lambda_k R_{pk} C_{pr_k}, \quad b \leq |x| \leq x_m \quad (5.9)$$

C_{pr} Konzentration von im Porenwasser gelösten Schadstoffen [mol/m³],

n_p Porosität der Gesteinsmatrix [-],

D_p molekularer Diffusionskoeffizient in der Gesteinsmatrix [m²/a],

λ Zerfallskonstante des Radionuklids [a⁻¹],

k Index für die Mutternuklide des relevanten Radionuklids,

R_p Retardationsfaktor in der Gesteinsmatrix [-].

Der *Retardationsfaktor* R_p ist definiert durch:

$$R_p = 1 + \frac{1 - n_p}{n_p} \rho K_{pr} \quad (5.10)$$

5.3.3 Kolloidbeeinflusster Schadstofftransport in der Kluft (COFRAME)

In der Kluft wird bei der Sorption von Schadstoffen an Kolloiden von einer kinetischen Reaktion ausgegangen (s. Abschnitt 4.4.3.3). In diesem Fall müssen für diese adsorbierten Phasen eigene Differentialgleichungen angegeben werden.

Die Erhaltungsgleichung für gelöste Schadstoffe ist gegeben durch (ähnlicher Ansatz z. B. in /IBA 95/):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_{fr}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{fr}}{\partial z} - D_f \frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \\ & = -Q_{frm} - \frac{1}{b} Q_{fr} - \frac{1}{b} Q_{fri} - \frac{1}{b} Q_{fp} - \lambda C_{fr} + \sum_k \lambda_k C_{fr_k} , \end{aligned} \quad (5.11)$$

- C_{fr} Konzentration gelöster Schadstoffe [mol/m^3],
- u mittlere Schadstoff- bzw. Fluidgeschwindigkeit [m/a],
- D_f Dispersionskoeffizient für gelöste Schadstoffe [m^2/a],
- Q_{frm} Austauschterm bedingt durch die Sorption von Schadstoffen an mobilen Kolloiden nach (4.29) [$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$],
- Q_{fri} Austauschterm bedingt durch die Sorption von Schadstoffen an immobilen Kolloiden nach (4.30) [$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$],
- Q_{fr} Austauschterm bedingt durch die Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche nach (4.25) [$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$],
- Q_{fp} diffusiver Schadstoffstrom von der Kluft in die angrenzende Gesteinsmatrix nach (5.2) [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$],
- λ Zerfallskonstante des relevanten Radionuklids [a^{-1}],
- k Index für die Mutternuklide des Radionuklids.

Die flächenbezogenen Austauschterme werden über die Kluftöffnungsweite b gemittelt.

Der Dispersionskoeffizient für Schadstoffe ist definiert durch:

$$D_f = D_{mf} + \alpha_f u , \quad (5.12)$$

- D_{mf} molekularer Diffusionskoeffizient für Schadstoffe [m^2/a],
- α_f longitudinale Dispersionslänge für Schadstoffe [m].

Die Erhaltungsgleichungen für die an mobilen und immobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe sind gegeben durch (ähnlicher Ansatz z. B. in /IBA 95/):

$$\frac{\partial C_{cr}}{\partial t} + u_c \frac{\partial C_{cr}}{\partial z} - D_c \frac{\partial^2 C_{cr}}{\partial z^2} = Q_{frm} - \frac{1}{b} Q_{cr} - \lambda C_{cr} + \sum_k \lambda_k C_{crk} , \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial S_{cr}}{\partial t} = Q_{fri} + Q_{cr} - \lambda S_{cr} + \sum_k \lambda_k S_{crk} , \quad (5.14)$$

- C_{cr} Konzentration der an mobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe [mol/m^3],
 Q_{cr} Austauschterm [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$], der die Filtration und Remobilisierung von den an Kolloiden adsorbierten Schadstoffen aufgrund der Wechselwirkungen der Kolloide mit der Kluftoberfläche berücksichtigt, ausgedrückt nach (4.32),
 S_{cr} Konzentration der an immobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe [mol/m^2].

Wenn der lineare kinetische Ansatz bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche (4.25) angenommen wird, so wird auch die Komponente S_{fr} durch eine eigene Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial S_{fr}}{\partial t} = Q_{fr} - \lambda S_{fr} + \sum_k \lambda_k S_{frk} , \quad (5.15)$$

- S_{fr} Konzentration der an der Kluftoberfläche sorbierten Schadstoffe [mol/m^2].

Wenn bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche vom linearen Gleichgewicht (4.24) ausgegangen werden kann, dann kann der entsprechende *Retardationsfaktor* definiert werden als:

$$R_{fr} = 1 + \frac{K_{fr}}{b} , \quad (5.16)$$

Die Transportgleichung (5.11) nimmt in diesem Fall die Form an:

$$\begin{aligned} R_{fr} \frac{\partial C_{fr}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{fr}}{\partial z} - D_f \frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \\ = -Q_{frm} - \frac{1}{b} Q_{fri} - \frac{1}{b} Q_{fp} - \lambda R_{fr} C_{fr} + \sum_k \lambda_k R_{frk} C_{frk} . \end{aligned} \quad (5.17)$$

Im Diskussionsteil des Abschnitts 4.4.3.2 sind einige Anmerkungen zu der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten für die Kluftoberfläche K_{fr} zu finden.

5.3.4 Schadstofftransport in der Kluft ohne Kolloide (FRAME)

In Abwesenheit von Kolloiden ist die Erhaltungsgleichung für gelöste Schadstoffe gegeben durch (ähnliche Ansätze z. B. in /TAN 81/, /HAD 85/, /JAK 90/):

$$\frac{\partial C_{fr}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{fr}}{\partial z} - D_f \frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} = -\frac{1}{b} Q_{fr} - \frac{1}{b} Q_{fp} - \lambda C_{fr} + \sum_k \lambda_k C_{fr_k} \quad (5.18)$$

- C_{fr} Konzentration gelöster Schadstoffe [mol/m^3],
- u mittlere Schadstoff- bzw. Fluidgeschwindigkeit [m/a],
- D_f Dispersionskoeffizient für gelöste Schadstoffe [m^2/a] nach (5.12),
- Q_{fr} Austauschterm bedingt durch die Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche nach (4.25) [$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{a}^{-1}$],
- Q_{fp} diffusiver Schadstoffstrom von der Kluft in die angrenzende Gesteinsmatrix nach (5.2) [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$],
- λ Zerfallskonstante des betrachteten Radionuklids [a^{-1}],
- k Index für die Mutternuklide des betrachteten Radionuklids.

Die flächenbezogenen Austauschterme werden über die Kluftöffnungsweite b gemittelt.

Wenn der lineare kinetische Ansatz bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche (4.25) angenommen wird, so wird auch die Komponente S_{fr} durch eine eigene Differentialgleichung (5.15) beschrieben.

Wenn bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche vom linearen Gleichgewicht (4.24) ausgegangen werden kann, dann nimmt die Transportgleichung (5.11) die Form an:

$$R_{fr} \frac{\partial C_{fr}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{fr}}{\partial z} - D_f \frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} = -\frac{1}{b} Q_{fp} - \lambda R_{fr} C_{fr} + \sum_k \lambda_k R_{fr_k} C_{fr_k} \quad (5.19)$$

wobei R_{fr} der durch (5.16) definierte Retardationsfaktor ist.

5.3.5 Resultierendes Gleichungssystem

Die Erhaltungsgleichungen (5.3) und (5.4) für mobile C_c und filtrierte S_c Kolloide sind von den Schadstoffkonzentrationen unabhängig. Aus diesem Grund können diese Gleichungen separat gelöst werden. Die Lösungswerte können dann als Eingabeparameter eingesetzt werden im System

- aus fünf gekoppelten Differentialgleichungen (5.9), (5.11), (5.13), (5.14) und (5.15) für unbekannte Konzentrationen C_{pr} , C_{fr} , C_{cr} , S_{cr} und S_{fr} im Fall des linearen kinetischen Ansatzes bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche bzw.
- aus vier gekoppelten Differentialgleichungen (5.9), (5.17), (5.13), und (5.14) für unbekannte Konzentrationen C_{pr} , C_{fr} , C_{cr} und S_{cr} , wenn bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche von einem linearen Gleichgewicht ausgegangen werden kann.

Wenn keine Kolloide im System vorhanden sind, so ist ein Gleichungssystem zu lösen, dass

- im Fall des linearen kinetischen Ansatzes bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche aus drei gekoppelten Differentialgleichungen (5.9), (5.18) und (5.15) mit drei Unbekannten C_{pr} , C_{fr} , und S_{fr} bzw.,
- wenn bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche von einem linearen Gleichgewicht ausgegangen werden kann, aus zwei gekoppelten Differentialgleichungen (5.9) und (5.19) mit zwei Unbekannten C_{pr} und C_{fr} , besteht.

Zum Lösen des Problems müssen Anfangsbedingungen für alle und Randbedingungen für mobile Komponenten festgelegt werden. Bei der Aufstellung dieser Bedingungen wird berücksichtigt, dass eine gewisse natürliche Grundkonzentration von Schadstoffen und Kolloiden im Grundwasser vorhanden sein kann. Dabei wird angenommen, dass die natürlich enthaltenen Stoffkonzentrationen mit dem Grundwasser über den Einstromrand in das Modellgebiet eingebracht werden.

5.3.6 Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingungen werden durch eine Verteilung der Stoffe im gesamten Modellgebiet zu dem Startpunkt der Simulation vorgegeben. Zu diesem Zeitpunkt können nur natürliche anfängliche Grundkonzentrationen vorhanden sein. Gut messbar dabei sind:

- die natürliche anfängliche Grundkonzentration der mobilen Kolloide C_{c0} [mol/m³] und
- die natürliche Grundkonzentration des mobilen Schadstoffs C_{r0} [mol/m³], die als Komponenten die im Kluftwasser gelöste C_{fr} und u. U. die an den mobilen Kolloiden sorbierte C_{cr} enthält.

Diese zwei Größen dienen als Eingabeparameter. Die Anfangswerte der im System zu betrachtenden Komponenten werden aus diesen Größen abgeleitet.

Zum Simulationsbeginn befindet sich das System im Gleichgewicht. Speziell für Kolloide schreibt diese Annahme u. a. vor, dass, falls Kolloide filtriert werden ($\lambda_f > 0$), die Remobilisierung der Kolloide erfolgen muss ($R_{mb} > 0$).

Im modellierten System gelten somit folgende Anfangsbedingungen:

$$C_c(z, 0) = C_{c0} \quad , \quad 0 \leq z \leq L \quad , \quad (5.20)$$

C_{c0} natürliche anfängliche Grundkonzentration der mobilen Kolloide [mol/m³],

$$S_c(z, 0) = \frac{\lambda_f u_c b}{R_{mb}} C_{c0} \quad , \quad 0 \leq z \leq L \quad , \quad (5.21)$$

λ_f Filtrationskoeffizient [m⁻¹],

u_c mittlere Kolloidgeschwindigkeit [m/a] zu dem Anfangszeitpunkt $t = 0$,

R_{mb} Remobilisierungskoeffizient [a⁻¹],

b halbe Kluftöffnungsweite [m], stellt die Beziehung zwischen der Kluftoberfläche und dem Volumen dar,

$$C_{cr}(z, 0) = K_{frm} C_{fr} C_{c0} = K_{frm} (C_{r0} - C_{cr}(z, 0)) C_{c0} \quad , \quad 0 \leq z \leq L \quad , \quad (5.22)$$

$$C_{cr}(z, 0) = \frac{K_{frm} C_{r0} C_{c0}}{1 + K_{frm} C_{c0}} = K_{frm} C_{c0} C_{fr}(z, 0) , \quad 0 \leq z \leq L , \quad (5.23)$$

K_{frm} Verteilungskoeffizient für an mobilen Kolloiden sorbierte Schadstoffe
[m³/mol],

$$S_{cr}(z, 0) = K_{fri} C_{fr} S_c = K_{fri} (C_{r0} - C_{cr}(z, 0)) S_c(z, 0) , \quad 0 \leq z \leq L , \quad (5.24)$$

$$S_{cr}(z, 0) = K_{fri} C_{r0} \frac{\lambda_f u_c b}{R_{mb}} C_{c0} , \quad 0 \leq z \leq L , \quad (5.25)$$

K_{fri} Verteilungskoeffizient für an immobilen Kolloiden sorbierte Schadstoffe
[m³/mol],

$$C_{fr}(z, 0) = C_{r0} - C_{cr}(z, 0) = \frac{C_{r0}}{1 + K_{frm} C_{c0}} , \quad 0 \leq z \leq L , \quad (5.26)$$

$$C_{pr}(x, z, 0) = \frac{C_{r0}}{1 + K_{frm} C_{c0}} = C_{fr}(z, 0) , \quad b \leq x \leq x_m , \quad 0 \leq z \leq L . \quad (5.27)$$

Es wird angenommen, dass die Konzentration von Schadstoffen im Porenwasser identisch mit der Konzentration der nicht kolloidgebundenen Schadstoffe im Klufwasser ist. Im Fall von Radionukliden gilt diese Annahme allerdings nur für diejenigen Nuklide, deren Halbwertszeit größer als die Diffusionszeit in der Gesteinsmatrix ist, so dass der Ausgleich des Konzentrationsgradienten durch Diffusion tatsächlich erfolgen kann.

Falls der kinetische Ansatz bei der Schadstoffsorption an der Klufoberfläche angenommen wird, dann muss noch die Anfangsbedingung für den an der Klufoberfläche adsorbierten Schadstoff berücksichtigt werden:

$$S_{fr}(z, 0) = K_{fr} C_{fr}(z, 0) = K_{fr} \frac{C_{r0}}{1 + K_{frm} C_{c0}} , \quad 0 \leq z \leq L , \quad (5.28)$$

K_{fr} Verteilungskoeffizient für die Klufoberfläche [m].

Wenn keine Kolloide im System vorhanden sind $C_c(z, 0) = C_{c0} = 0$, dann sind die Anfangsbedingungen entsprechend:

$$C_{fr}(z, 0) = C_{r0} \quad , \quad 0 \leq z \leq L \quad , \quad (5.29)$$

$$C_{pr}(x, z, 0) = C_{fr}(z, 0) = C_{r0} \quad , \quad b \leq x \leq x_m \quad , \quad 0 \leq z \leq L \quad . \quad (5.30)$$

$$S_{fr}(z, 0) = K_{fr}C_{fr}(z, 0) = K_{fr}C_{r0} \quad , \quad 0 \leq z \leq L \quad . \quad (5.31)$$

5.3.7 Randbedingungen

Schadstoff- und Kolloideintrag erfolgen über den Einstromrand. Der Stoffzufluss ist über die gesamte Simulationszeit bekannt. In diesem Fall können *Randbedingungen der ersten Art (Dirichlet-Randbedingungen)* eingesetzt werden. Dabei wird eine Konzentration auf dem Rand vorgegeben. Diese Randbedingung impliziert, dass der dispersive Anteil des Stoffzuflusses auf dem Einstromrand vernachlässigt werden kann. Für Kolloide ist diese Bedingung im modellierten System erfüllt. Für Schadstoffe ist dies dann gewährleistet, wenn die Anteile der im Fluid gelösten und kolloidgebundenen Schadstoffe am Einstromrand durch den Gleichgewichtszustand bestimmt sind, der auch im modellierten System angestrebt wird.

Der Gesamtstrom am Ausstromrand gilt im Allgemeinen als unbekannt. Eine weit verbreitete Vorgehensweise in diesem Fall ist die Verwendung der sogenannten *Transmissionsrandbedingung*, die auch im hier modellierten System eingesetzt wird. Die Transmissionsrandbedingung verlangt, dass an einem Ausstromrand der Konzentrationsgradient nach innen gleich dem Konzentrationsgradienten nach außen ist.

Weiterhin gilt, dass die Schadstoffe in die Gesteinsmatrix maximal bis zu der Tiefe x_m eindringen können.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich folgende Randbedingungen für die Komponenten des Modells:

$$C_c(0, t) = C_c(t) + C_{c0} = C_{c,total}(t) \quad , \quad t \geq 0 \quad , \quad (5.32)$$

$C_c(t)$ in das Modellgebiet zusätzlich einströmende Kolloidkonzentration am Einstromrand [mol/m³] zum Zeitpunkt t ,

$$\left. \frac{\partial C_c}{\partial z} \right|_{z=L} = \text{const} , \quad t \geq 0 , \quad (5.33)$$

$$C_{pr}(b, z, t) = C_{fr}(z, t) , \quad 0 \leq z \leq L , \quad t \geq 0 , \quad (5.34)$$

$$\left. \frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \right|_{x=x_m} = 0 , \quad 0 \leq z \leq L , \quad t \geq 0 , \quad (5.35)$$

$$\begin{aligned} C_{fr}(0, t) &= p(t) \cdot C_r(t) + C_{fr}(z, 0) = p(t) \cdot C_r(t) + \frac{C_{r0}}{1 + K_{frm} C_{c0}} \\ &= C_{fr, total}(t) , \quad t \geq 0 , \end{aligned} \quad (5.36)$$

$C_r(t)$ gesamte Schadstoffkonzentration (aus einer äußeren Quelle stammend) am Einstromrand [mol/m³] zum Zeitpunkt t .

Der Multiplikationsfaktor p ist elementspezifisch und bestimmt, welcher Anteil des in das Modellgebiet über den Einstromrand eingebrachten Schadstoffs (stammend aus einer Quelle) zu dem aktuellen Zeitpunkt t in gelöster Phase vorliegt. Der restliche Anteil $(1 - p)$ ist an den aus derselben Quelle stammenden mobilen Kolloiden adsorbiert. Bei der Bestimmung der Anteile wird von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen:

$$C_{cr}(0, t) = K_{frm} C_{fr}(0, t) C_c(0, t) , \quad (5.37)$$

$$p(t) = \frac{1}{1 + K_{frm} C_c(0, t)} . \quad (5.38)$$

So definiert ist der Parameter $p(t)$ zeitabhängig. Er kann aber auch als eine element-spezifische Konstante $p = \text{const}$ vom Benutzer spezifiziert werden (s. Abschnitt *initial and boundary conditions* im Anhang B.3).

$$\left. \frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right|_{z=L} = \text{const} , \quad t \geq 0 , \quad (5.39)$$

$$\begin{aligned}
C_{cr}(0, t) &= (1 - p(t))C_r(t) + C_{cr}(z, 0) \\
&= (1 - p(t))C_r(t) + \frac{K_{frm}C_{r0}C_{c0}}{1 + K_{frm}C_{c0}} = C_{cr,total}(t) , \quad t \geq 0 , \quad (5.40)
\end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial C_{cr}}{\partial z} \right|_{z=L} = const , \quad t \geq 0 . \quad (5.41)$$

Wenn keine Kolloide im System vorhanden sind $C_c(z, t) = 0$, dann ist $p(t) = 1$, und die Randbedingung am Einstromrand für die Komponente C_{fr} ist gegeben durch:

$$C_{fr}(0, t) = C_r(t) + C_{fr}(z, 0) = C_{fr,total}(t) , \quad t \geq 0. \quad (5.42)$$

6 Numerische Modellierung

Die Lösung der im Abschnitt 5.3 aufgestellten Bilanzgleichungen ist i. A. nur mit Hilfe numerischer Verfahren möglich. Alle numerischen Verfahren basieren auf einer Diskretisierung von partiellen Differentialgleichungen, wobei die Differentialausdrücke durch algebraische Ausdrücke ersetzt werden. Damit wird eine Differentialgleichung durch ein System von N algebraischen Gleichungen mit N Unbekannten approximiert. Der N -dimensionale Lösungsvektor stellt eine Approximation der tatsächlichen Lösung dar.

Die meistbenutzten numerischen Verfahren sind die Methoden der *finiten Differenzen* (FDM), der *finiten Volumen* (FVM) und der *finiten Elemente* (FEM). In FRAME und COFRAME wurde die Methode der finiten Differenzen (FD) angewendet. Alle eingesetzten numerischen Verfahren sind absolut stabil und konsistent /REI 11/.

Die Vorgehensweise bei der Anwendung des FD-Verfahrens umfasst folgende Schritte:

- Zeitliche und räumliche Diskretisierung der Differentialgleichungen,
- Lösung des resultierenden diskreten Gleichungssystems (Abschnitt 6.3).

Im Folgenden werden diese drei Schritte ausführlich beschrieben.

6.1 Zeitintegration

Basierend auf den in /REI 11/ dargestellten Überlegungen wurde für die Zeitintegration in FRAME und COFRAME das *Crank-Nicolson-Verfahren* gewählt. Das heißt, dass die Differentialgleichung

$$\frac{\partial P}{\partial t} = f(x, z, t) \quad (6.1)$$

durch die folgende Vorschrift approximiert wird:

$$\frac{P(t) - P(t - \Delta t)}{\Delta t} = \frac{1}{2}f(x, z, t) + \frac{1}{2}f(x, z, t - \Delta t) + O(\Delta t^2) , \quad (6.2)$$

Δt Zeitschrittlänge [a].

Das Crank-Nicolson-Verfahren ist absolut, d. h. unabhängig von der Zeitschrittlänge Δt , stabil. Diese Methode gehört zu den Verfahren 2. Ordnung ($O(\Delta t^2)$), folglich kann eine akzeptable Genauigkeit bei diesem Diskretisierungsverfahren im Vergleich zu den Verfahren erster Ordnung (wie explizites oder voll implizites Euler-Verfahren) mit größeren Zeitschrittlängen erreicht werden.

Im Folgenden soll der Index m den jeweiligen Parameter zum Zeitpunkt t bezeichnen. Der Anfangszeitpunkt $t = 0$ entspricht dem Index $m = 0$. Es gilt somit:

$$\begin{aligned}
 P^0 &= P(x, z, 0) , \\
 P^m &= P(x, z, t) , \\
 P^{m-1} &= P(x, z, t - \Delta t) .
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

6.1.1 Kolloidtransport in der Kluft

Die Gleichungen für den Kolloidtransport (5.3) und (5.4) unter der Berücksichtigung des Austauschterms Q_c (4.31) lassen sich approximieren durch:

$$\begin{aligned}
 &\frac{C_c^m - C_c^{m-1}}{\Delta t} \\
 &= \frac{1}{2} \left(-u_c^m \left(\frac{\partial C_c}{\partial z} \right)^m + D_c^m \left(\frac{\partial^2 C_c}{\partial z^2} \right)^m - \frac{1}{b} (\lambda_f u_c^m C_c^m b - R_{mb} S_c^m) \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \left(-u_c^{m-1} \left(\frac{\partial C_c}{\partial z} \right)^{m-1} + D_c^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_c}{\partial z^2} \right)^{m-1} \right. \\
 &\left. - \frac{1}{b} (\lambda_f u_c^{m-1} C_c^{m-1} b - R_{mb} S_c^{m-1}) \right) ,
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

$$\begin{aligned}
 &\frac{S_c^m - S_c^{m-1}}{\Delta t} \\
 &= \frac{1}{2} (\lambda_f u_c^m C_c^m b - R_{mb} S_c^m) + \frac{1}{2} (\lambda_f u_c^{m-1} C_c^{m-1} b - R_{mb} S_c^{m-1}) .
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

Die Auflösung der Gleichung (6.5) nach S_c^m ergibt:

$$S_c^m = \frac{\Delta t \lambda_f u_c^m b}{2 + \Delta t R_{mb}} C_c^m + \frac{\Delta t \lambda_f u_c^{m-1} b}{2 + \Delta t R_{mb}} C_c^{m-1} + \frac{2 - \Delta t R_{mb}}{2 + \Delta t R_{mb}} S_c^{m-1} . \quad (6.6)$$

Nach dem Einsetzen von S_c^m nach (6.6) in (6.4) erhält man für die Konzentration mobiler Kolloide die Gleichung:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{\Delta t} + \frac{2\lambda_f u_c^m}{2 + \Delta t R_{mb}} \right) C_c^m + u_c^m \left(\frac{\partial C_c}{\partial z} \right)^m - D_c^m \left(\frac{\partial^2 C_c}{\partial z^2} \right)^m \\ & = \left(\frac{2}{\Delta t} - \frac{2\lambda_f u_c^{m-1}}{2 + \Delta t R_{mb}} \right) C_c^{m-1} - u_c^{m-1} \left(\frac{\partial C_c}{\partial z} \right)^{m-1} + D_c^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_c}{\partial z^2} \right)^{m-1} \\ & + \frac{4R_{mb}}{(2 + \Delta t R_{mb})b} S_c^{m-1} . \end{aligned} \quad (6.7)$$

6.1.2 Schadstofftransport in der Gesteinsmatrix

Die Erhaltungsgleichung für Schadstoffe in der Gesteinsmatrix C_{pr} (5.9) kann approximiert werden durch:

$$\begin{aligned} \frac{C_{pr}^m - C_{pr}^{m-1}}{\Delta t} & = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_p} D_p \left(\frac{\partial^2 C_{pr}}{\partial x^2} \right)^m - \lambda C_{pr}^m + \frac{1}{R_p} \sum_k \lambda_k R_{pk} C_{pr_k}^m \right) \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_p} D_p \left(\frac{\partial^2 C_{pr}}{\partial x^2} \right)^{m-1} - \lambda C_{pr}^{m-1} + \frac{1}{R_p} \sum_k \lambda_k R_{pk} C_{pr_k}^{m-1} \right) . \end{aligned} \quad (6.8)$$

Nach der Umformung erhält man:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{\Delta t} + \lambda \right) C_{pr}^m - \frac{1}{R_p} D_p \left(\frac{\partial^2 C_{pr}}{\partial x^2} \right)^m \\ & = \left(\frac{2}{\Delta t} - \lambda \right) C_{pr}^{m-1} + \frac{1}{R_p} D_p \left(\frac{\partial^2 C_{pr}}{\partial x^2} \right)^{m-1} + \frac{1}{R_p} \sum_k \lambda_k R_{pk} \left(C_{pr_k}^m + C_{pr_k}^{m-1} \right) . \end{aligned} \quad (6.9)$$

6.1.3 Kolloidbeeinflusster Schadstofftransport in der Kluft (COFRAME)

Der Transport von Schadstoffen in der Kluft ist durch mehrere gekoppelte Gleichungen beschrieben. Die Gleichungen (5.13) und (5.14) geben das Verhalten von an mobilen und filtrierten Kolloiden adsorbierten Schadstoffen C_{cr} und S_{cr} wieder. Wenn bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche vom Gleichgewicht mit Henry-Isotherme ausgegangen wird, dann wird der Transport von gelösten Schadstoffen C_{fr} durch die Gleichung (5.17) ausgedrückt. Wenn der lineare kinetische Ansatz angenommen werden muss, dann müssen zwei Gleichungen zur Lösung des Problems herangezogen werden: Gleichung (5.11) für gelöste Schadstoffe C_{fr} und Gleichung (5.15) für an der Kluftoberfläche sorbierte Schadstoffe S_{fr} .

Die zu berücksichtigende Austauschterme sind gegeben durch: (4.25) für Q_{fr} , (4.29) für Q_{frm} , (4.30) für Q_{fri} , (5.2) für Q_{fp} und (4.32) für Q_{cr} .

Die Approximation der zeitlichen Ableitung durch einen Differenzenquotienten ergibt für die Gleichung (5.14) für S_{cr} :

$$\begin{aligned} \frac{S_{cr}^m - S_{cr}^{m-1}}{\Delta t} = & \\ & \frac{1}{2} \left(k_{fri} [S_c^m \cdot K_{fri} C_{fr}^m - S_{cr}^m] + \lambda_f u_c C_{cr}^m b - R_{mb} S_{cr}^m - \lambda S_{cr}^m + \sum_k \lambda_k S_{cr_k}^m \right) \\ & + \frac{1}{2} \left(k_{fri} [S_c^{m-1} \cdot K_{fri} C_{fr}^{m-1} - S_{cr}^{m-1}] + \lambda_f u_c C_{cr}^{m-1} b - R_{mb} S_{cr}^{m-1} - \lambda S_{cr}^{m-1} \right. \\ & \left. + \sum_k \lambda_k S_{cr_k}^{m-1} \right) . \end{aligned} \quad (6.10)$$

Die Auflösung der Gleichung (6.10) nach S_{cr}^m ergibt:

$$\begin{aligned} S_{cr}^m = & F \cdot k_{fri} K_{fri} (S_c^m C_{fr}^m + S_c^{m-1} C_{fr}^{m-1}) + bF \lambda_f (u_c^m C_{cr}^m + u_c^{m-1} C_{cr}^{m-1}) \\ & + \frac{2 - \Delta t(k_{fri} + R_{mb} + \lambda)}{2 + \Delta t(k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr}^{m-1} + F \sum_k \lambda_k (S_{cr_k}^m + S_{cr_k}^{m-1}) , \end{aligned} \quad (6.11)$$

mit

$$F = \frac{\Delta t}{2 + \Delta t(k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} . \quad (6.12)$$

Die nach der Zeit diskretisierte Gleichung (5.13) für C_{cr} :

$$\begin{aligned} \frac{C_{cr}^m - C_{cr}^{m-1}}{\Delta t} = & \frac{1}{2} \left(-u_c^m \left(\frac{\partial C_{cr}}{\partial z} \right)^m + D_c^m \left(\frac{\partial^2 C_{cr}}{\partial z^2} \right)^m - (k_{frm} + \lambda_f u_c^m + \lambda) C_{cr}^m \right. \\ & \left. + k_{frm} C_c^m \cdot K_{frm} C_{fr}^m + \frac{1}{b} R_{mb} S_{cr}^m + \sum_k \lambda_k C_{cr_k}^m \right) \\ & + \frac{1}{2} \left(-u_c^{m-1} \left(\frac{\partial C_{cr}}{\partial z} \right)^{m-1} + D_c^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{cr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} \right. \\ & \left. - (k_{frm} + \lambda_f u_c^{m-1} + \lambda) C_{cr}^{m-1} + k_{frm} C_c^{m-1} \cdot K_{frm} C_{fr}^{m-1} + \frac{1}{b} R_{mb} S_{cr}^{m-1} \right. \\ & \left. + \sum_k \lambda_k C_{cr_k}^{m-1} \right) \end{aligned} \quad (6.13)$$

nimmt nach dem Einsetzen von S_{cr}^m nach (6.11) die Form an:

$$\begin{aligned} & - \left(k_{frm} C_c^m \cdot K_{frm} + \frac{1}{b} R_{mb} F k_{fri} S_c^m \cdot K_{fri} \right) C_{fr}^m \\ & + \left(\frac{2}{\Delta t} + (k_{frm} + \lambda_f u_c^m (1 - R_{mb} F) + \lambda) \right) C_{cr}^m + u_c^m \left(\frac{\partial C_{cr}}{\partial z} \right)^m \\ & - D_c^m \left(\frac{\partial^2 C_{cr}}{\partial z^2} \right)^m \\ & = \left(k_{frm} C_c^{m-1} \cdot K_{frm} + \frac{1}{b} R_{mb} F k_{fri} S_c^{m-1} \cdot K_{fri} \right) C_{fr}^{m-1} \\ & + \left(\frac{2}{\Delta t} - (k_{frm} + \lambda_f u_c^{m-1} (1 - R_{mb} F) + \lambda) \right) C_{cr}^{m-1} - u_c^{m-1} \left(\frac{\partial C_{cr}}{\partial z} \right)^{m-1} \\ & + D_c^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{cr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} R_{mb}}{2 + \Delta t(k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr}^{m-1} \\ & + \sum_k \lambda_k \left[(C_{cr_k}^m + C_{cr_k}^{m-1}) + \frac{1}{b} R_{mb} F (S_{cr_k}^m + S_{cr_k}^{m-1}) \right] . \end{aligned} \quad (6.14)$$

Im Fall einer linearen Gleichgewichtsreaktion bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche muss die Gleichung (5.17) für C_{fr} diskretisiert werden:

$$\begin{aligned}
\frac{C_{fr}^m - C_{fr}^{m-1}}{\Delta t} = & \\
& \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{R_{fr}} u^m \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^m + \frac{1}{R_{fr}} D_f^m \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^m \right. \\
& - \frac{1}{R_{fr}} k_{frm} [C_c^m \cdot K_{frm} C_{fr}^m - C_{cr}^m] - \frac{1}{b} \frac{1}{R_{fr}} k_{fri} [S_c^m \cdot K_{fri} C_{fr}^m - S_{cr}^m] \\
& + \left. \frac{1}{b} \frac{1}{R_{fr}} n_p D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^m - \lambda C_{fr}^m + \frac{1}{R_{fr}} \sum_k \lambda_k R_{fr_k} C_{fr_k}^m \right) \\
& + \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{R_{fr}} u^{m-1} \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^{m-1} + \frac{1}{R_{fr}} D_f^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} \right. \\
& - \frac{1}{R_{fr}} k_{frm} [C_c^{m-1} \cdot K_{frm} C_{fr}^{m-1} - C_{cr}^{m-1}] \\
& - \frac{1}{b} \frac{1}{R_{fr}} k_{fri} [S_c^{m-1} \cdot K_{fri} C_{fr}^{m-1} - S_{cr}^{m-1}] + \left. \frac{1}{b} \frac{1}{R_{fr}} n_p D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^{m-1} \right. \\
& \left. - \lambda C_{fr}^{m-1} + \frac{1}{R_{fr}} \sum_k \lambda_k R_{fr_k} C_{fr_k}^{m-1} \right). \tag{6.15}
\end{aligned}$$

Mit S_{cr}^m nach (6.11) erhält man nach der Umformung:

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} + H_{C_{fr}}^m \right) C_{fr}^m + u^m \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^m - D_f^m \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^m \\
& - (k_{frm} + k_{fri} F \lambda_f u_c^m) C_{cr}^m - \frac{1}{b} n_p D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^m = \\
& \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} - H_{C_{fr}}^{m-1} \right) C_{fr}^{m-1} - u^{m-1} \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^{m-1} + D_f^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} \\
& + (k_{frm} + k_{fri} F \lambda_f u_c^{m-1}) C_{cr}^{m-1} + \frac{1}{b} n_p D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^{m-1} \\
& + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fri}}{2 + \Delta t (k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr}^{m-1} \\
& + \sum_k \lambda_k \left(R_{fr_k} (C_{fr_k}^m + C_{fr_k}^{m-1}) + \frac{1}{b} k_{fri} F (S_{cr_k}^m + S_{cr_k}^{m-1}) \right) \tag{6.16}
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 H_{C_{fr}}^m &= H_{C_{fr}}(C_c^m, S_c^m) \\
 &= k_{fr m} C_c^m K_{fr m} + \lambda R_{fr} + \frac{1}{b} k_{fri} S_c^m K_{fri} (1 - F \cdot k_{fri}) \quad .
 \end{aligned} \tag{6.17}$$

Beim kinetischen Ansatz für die Sorption der Schadstoffe an der Kluftoberfläche wird erst einmal die Gleichung (5.15) für S_{fr} diskretisiert:

$$\begin{aligned}
 \frac{S_{fr}^m - S_{fr}^{m-1}}{\Delta t} &= \\
 \frac{1}{2} \left(k_{fr} [K_{fr} C_{fr}^m - S_{fr}^m] - \lambda S_{fr}^m + \sum_k \lambda_k S_{fr_k}^m \right) & \tag{6.18} \\
 + \frac{1}{2} \left(k_{fr} [K_{fr} C_{fr}^{m-1} - S_{fr}^{m-1}] - \lambda S_{fr}^{m-1} + \sum_k \lambda_k S_{fr_k}^{m-1} \right) &
 \end{aligned}$$

und nach S_{fr}^m aufgelöst:

$$\begin{aligned}
 S_{fr}^m &= \frac{1}{2 + \Delta t(k_{fr} + \lambda)} \cdot \\
 \left(\Delta t k_{fr} K_{fr} C_{fr}^m + \Delta t k_{fr} K_{fr} C_{fr}^{m-1} + (2 - \Delta t(k_{fr} + \lambda)) S_{fr}^{m-1} \right) & \tag{6.19} \\
 + \Delta t \sum_k \lambda_k \left(S_{fr_k}^m + S_{fr_k}^{m-1} \right) & \cdot
 \end{aligned}$$

Die Gleichung (5.11) für gelöste Schadstoffe C_{fr} kann approximiert werden durch:

$$\begin{aligned}
\frac{C_{fr}^m - C_{fr}^{m-1}}{\Delta t} = & \frac{1}{2} \left(-u^m \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^m + D_f^m \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^m - k_{frm} [C_c^m \cdot K_{frm} C_{fr}^m - C_{cr}^m] \right. \\
& - \frac{1}{b} k_{fr} [K_{fr} C_{fr}^m - S_{fr}^m] - \frac{1}{b} k_{fri} [S_c^m \cdot K_{fri} C_{fr}^m - S_{cr}^m] \\
& + \frac{1}{b} n_p D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^m - \lambda C_{fr}^m + \sum_k \lambda_k C_{fr_k}^m \left. \right) \\
& + \frac{1}{2} \left(-u^{m-1} \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^{m-1} + D_f^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} \right. \\
& - k_{frm} [C_c^{m-1} \cdot K_{frm} C_{fr}^{m-1} - C_{cr}^{m-1}] - \frac{1}{b} k_{fr} [K_{fr} C_{fr}^{m-1} - S_{fr}^{m-1}] \\
& - \frac{1}{b} k_{fri} [S_c^{m-1} \cdot K_{fri} C_{fr}^{m-1} - S_{cr}^{m-1}] + \frac{1}{b} n_p D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^{m-1} - \lambda C_{fr}^{m-1} \\
& \left. + \sum_k \lambda_k C_{fr_k}^{m-1} \right) \tag{6.20}
\end{aligned}$$

und nach dem Einsetzen von S_{cr} nach (6.11) und S_{fr} nach (6.19) zur folgenden Gleichung umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{2}{\Delta t} + G_{C_{fr}}^m \right) C_{fr}^m + u^m \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^m - D_f^m \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^m \\
& - (k_{frm} + k_{fri} F \lambda_f u_c^m) C_{cr}^m - \frac{1}{b} n_p D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^m = \\
& \left(\frac{2}{\Delta t} - G_{C_{fr}}^{m-1} \right) C_{fr}^{m-1} - u^{m-1} \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^{m-1} + D_f^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} \\
& + (k_{frm} + k_{fri} F \lambda_f u_c^{m-1}) C_{cr}^{m-1} + \Delta t \frac{1}{b} n_p D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^{m-1} \tag{6.21} \\
& + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fr}}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} S_{fr}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fri}}{2 + \Delta t (k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr}^{m-1} \\
& + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{fr_k}^m + C_{fr_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fr} \frac{\Delta t}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} \left(S_{fr_k}^m + S_{fr_k}^{m-1} \right) \right. \\
& \left. + \frac{1}{b} k_{fri} F \left(S_{cr_k}^m + S_{cr_k}^{m-1} \right) \right]
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
G_{C_{fr}}^m &= G_{C_{fr}}(C_c^m, S_c^m) = \\
& k_{frm} C_c^m \cdot K_{frm} + \frac{1}{b} k_{fr} K_{fr} \frac{2 + \Delta t \lambda}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} + \lambda + \frac{1}{b} k_{fri} S_c^m \\
& \cdot K_{fri} (1 - F \cdot k_{fri}). \tag{6.22}
\end{aligned}$$

6.1.4 Schadstofftransport in der Kluft ohne Kolloide (FRAME)

Der Transport von Schadstoffen in der Kluft in Abwesenheit von Kolloiden ist durch ein System aus mehreren gekoppelten Gleichungen beschrieben. Wenn bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche vom Gleichgewicht mit Henry-Isotherme ausgegangen wird, dann wird der Transport von gelösten Schadstoffen C_{fr} durch die Gleichung (5.19) ausgedrückt. Wenn der lineare kinetische Ansatz angenommen werden muss, dann müssen zwei Gleichungen zur Lösung des Problems herangezogen wer-

den: Gleichung (5.18) für gelöste Schadstoffe C_{fr} und Gleichung (5.15) für an der Kluftoberfläche sorbierte Schadstoffe S_{fr} .

Die zu berücksichtigende Austauschterme sind gegeben durch: (4.25) für Q_{fr} und (5.2) für Q_{fp} .

Im Fall einer linearen Gleichgewichtsreaktion bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche muss die Gleichung (5.19) für C_{fr} diskretisiert werden:

$$\begin{aligned}
\frac{C_{fr}^m - C_{fr}^{m-1}}{\Delta t} = & \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{R_{fr}} u^m \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^m + \frac{1}{R_{fr}} D_f^m \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^m + \frac{1}{b} \frac{1}{R_{fr}} n D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^m \right. \\
& \left. - \lambda C_{fr}^m + \frac{1}{R_{fr}} \sum_k \lambda_k R_{frk} C_{frk}^m \right) \\
& + \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{R_{fr}} u^{m-1} \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^{m-1} + \frac{1}{R_{fr}} D_f^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} \right. \\
& \left. + \frac{1}{b} \frac{1}{R_{fr}} n D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^{m-1} - \lambda C_{fr}^{m-1} + \frac{1}{R_{fr}} \sum_k \lambda_k R_{frk} C_{frk}^{m-1} \right) .
\end{aligned} \tag{6.23}$$

Nach der Umformung erhält man:

$$\begin{aligned}
& R_{fr} \left(\frac{2}{\Delta t} + \lambda \right) C_{fr}^m + u^m \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^m - D_f^m \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^m - \frac{1}{b} n D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^m \\
& = R_{fr} \left(\frac{2}{\Delta t} - \lambda \right) C_{fr}^{m-1} - u^{m-1} \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^{m-1} + D_f^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} \\
& + \frac{1}{b} n D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^{m-1} + \sum_k \lambda_k R_{frk} \left(C_{frk}^m + C_{frk}^{m-1} \right) .
\end{aligned} \tag{6.24}$$

Beim kinetischen Ansatz für die Sorption der Schadstoffe an der Kluftoberfläche kann die Gleichung (5.18) für gelöste Schadstoffe C_{fr} approximiert werden durch:

$$\begin{aligned}
\frac{C_{fr}^m - C_{fr}^{m-1}}{\Delta t} = & \\
\frac{1}{2} \left(-u^m \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^m + D_f^m \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^m - \frac{1}{b} k_{fr} [K_{fr} C_{fr}^m - S_{fr}^m] \right. & \\
+ \frac{1}{b} n D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^m - \lambda C_{fr}^m + \sum_k \lambda_k C_{fr_k}^m & \\
+ \frac{1}{2} \left(-u^{m-1} \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^{m-1} + D_f^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} & \\
- \frac{1}{b} k_{fr} [K_{fr} C_{fr}^{m-1} - S_{fr}^{m-1}] + \frac{1}{b} n D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^{m-1} - \lambda C_{fr}^{m-1} & \\
+ \left. \sum_k \lambda_k C_{fr_k}^{m-1} \right) & \quad (6.25)
\end{aligned}$$

und nach dem Einsetzen von S_{fr} nach (6.19) zur folgenden Gleichung umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{2}{\Delta t} + G \right) C_{fr}^m + u^m \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^m - D_f^m \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^m - \frac{1}{b} n D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^m = & \\
\left(\frac{2}{\Delta t} - G \right) C_{fr}^{m-1} - u^{m-1} \left(\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \right)^{m-1} + D_f^{m-1} \left(\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \right)^{m-1} & \\
+ \frac{1}{b} n D_p \left(\frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \Big|_{x=b} \right)^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fr}}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} S_{fr}^{m-1} & \quad (6.26) \\
+ \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{fr_k}^m + C_{fr_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fr} \frac{\Delta t}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} \left(S_{fr_k}^m + S_{fr_k}^{m-1} \right) \right] &
\end{aligned}$$

mit

$$G = \frac{1}{b} k_{fr} K_{fr} \frac{2 + \Delta t \lambda}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} + \lambda \quad . \quad (6.27)$$

6.2 Raumdiskretisierung

Bei der räumlichen Diskretisierung werden zwei Verfahren bei den FD-Methoden unterschieden: blockzentriertes und gitterzentriertes Verfahren. In FRAME und COFRAME wurde das *gitterzentrierte* Schema umgesetzt, d. h. dass die gesuchten Konzentrationen sowie die Umgebungsparameter den Gitterknoten zugeordnet werden.

Es wird angenommen, dass alle definierten Umgebungsparameter (physikalische und geometrische) innerhalb des gesamten Modellgebiets konstant sind.

Der Transportpfad (Abb. 2.1) wird in z -Richtung (entlang der Kluft) in N Blöcke gleicher Länge unterteilt. Weiterhin erfolgt eine Unterteilung des modellierten Gebiets in x -Richtung (Richtung Matrixdiffusion) von der Kluftoberfläche $x = b$ bis zur maximalen Eindringtiefe x_m in M äquidistante Blöcke. Die Anzahl der Blöcke wird vom Benutzer festgelegt. Die Richtlinien bezüglich der geeigneter Blocklängen sind im Abschnitt 7.2 zusammengefasst.

Im Folgenden wird die Diskretisierung entlang der Kluft, also in Richtung der z -Achse, durch den Index i bezeichnet:

$$P_1^m = P(0, t) ,$$

$$P_i^m = P(z, t) ,$$

$$P_{i-1}^m = P(z - \Delta z, t) , \tag{6.28}$$

$$P_{i+1}^m = P(z + \Delta z, t) ,$$

$$P_N^m = P(L, t) .$$

Der Index j bezeichnet die Diskretisierung in Richtung der Matrixdiffusion, also in Richtung der x -Achse senkrecht zu der Kluft. Es gilt somit:

$$P_{(i,1)}^m = P(b, z, t) ,$$

$$P_{(i,j)}^m = P(x, z, t) ,$$

$$P_{(i,j-1)}^m = P(x - \Delta x, z, t) , \quad (6.29)$$

$$P_{(i,j+1)}^m = P(x + \Delta x, z, t) ,$$

$$P_{(i,M)}^m = P(x_m, z, t) .$$

Das resultierende Gitternetz mit zugehöriger Durchnummerierung der Knotenpunkte ist in Abb. 6.1 dargestellt.

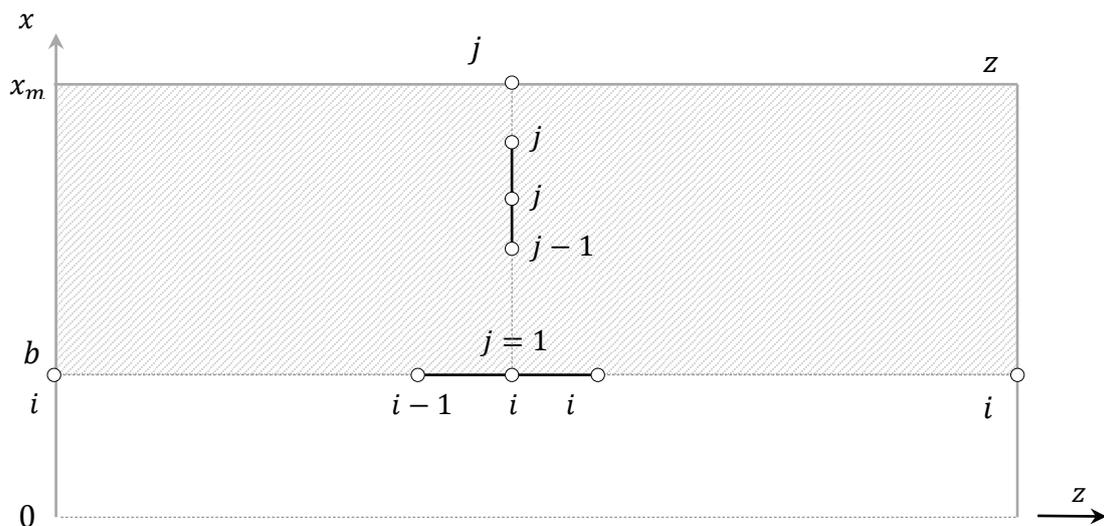


Abb. 6.1 Durchnummerierung und Anordnung der Diskretisierungspunkte im Gitternetz

Die erste Ortsableitung im Advektionsterm wird durch *Rückwärtsdifferenzen* (auch als *up-wind*-Schema oder *backward*-Differenzen oder *implizites Euler-Verfahren* bezeichnet) ersetzt. Bei dem Dispersionsterm handelt es sich um eine zweite Ortsableitung. Die Diskretisierung dieses Terms erfolgt nach dem *zentralen Differenzenverfahren*.

Der Abbruchfehler im Fall vom Rückwärtsdifferenzenverfahren in der ersten Ortsableitung ist $\frac{1}{2}\Delta z \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + O(\Delta z^2)$ und nach der Größenordnung mit dem Dispersionsterm der Transportgleichung vergleichbar /REI 11/, /KIN 92/. Zur Korrektur dieser numerischen Dispersion wird die sogenannte *Lanz-Methode* angewendet /MAR 86/, /GEN 78/, /REI 11/. Bei dieser Methode wird die numerische Dispersion kompensiert:

$$D_C = D - \frac{1}{2}\Delta z u . \quad (6.30)$$

In der diskretisierten Transportgleichung wird dann der korrigierte Dispersionskoeffizient D_C anstatt von D eingesetzt.

6.2.1 Kolloidtransport in der Kluft

Die erste Ortsableitung im Advektionsterm wird ersetzt durch:

$$\frac{\partial C_c}{\partial z} \approx \frac{C_{c,i} - C_{c,i-1}}{\Delta z} + O(\Delta z) . \quad (6.31)$$

Die Diskretisierung der zweiten Ortsableitung im Dispersionsterm erfolgt nach dem Schema:

$$\frac{\partial^2 C_c}{\partial z^2} \approx \frac{C_{c,i-1} - 2C_{c,i} + C_{c,i+1}}{\Delta z^2} + O(\Delta z^2) . \quad (6.32)$$

Nach dem Einsetzen von (6.31) und (6.32) in (6.7) ergibt sich folgende diskretisierte Transportgleichung für mobile Kolloide:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{u_c^m}{\Delta z} - \frac{D_{C_c}^m}{\Delta z^2} \right) C_{c,i-1}^m + \left(\frac{2}{\Delta t} + \frac{2\lambda_f u_c^m}{2 + \Delta t R_{mb}} + \frac{u_c^m}{\Delta z} + \frac{2D_{C_c}^m}{\Delta z^2} \right) C_{c,i}^m - \frac{D_{C_c}^m}{\Delta z^2} C_{c,i+1}^m \\ & = \left(\frac{u_c^{m-1}}{\Delta z} + \frac{D_{C_c}^{m-1}}{\Delta z^2} \right) C_{c,i-1}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - \frac{2\lambda_f u_c^{m-1}}{2 + \Delta t R_{mb}} - \frac{u_c^{m-1}}{\Delta z} - \frac{2D_{C_c}^{m-1}}{\Delta z^2} \right) C_{c,i}^{m-1} \\ & + \frac{D_{C_c}^{m-1}}{\Delta z^2} C_{c,i+1}^{m-1} + \frac{4R_{mb}}{(2 + \Delta t R_{mb})b} S_{c,i}^{m-1} , \end{aligned} \quad (6.33)$$

wobei D_{c_c} der korrigierte Dispersionskoeffizient ist:

$$D_{c_c} = D_c - \frac{1}{2} \Delta z u_c = D_{mc} + \left(\alpha_c - \frac{1}{2} \Delta z \right) u_c = D_{mc} + \alpha_{c_c} u_c . \quad (6.34)$$

6.2.2 Schadstofftransport in der Gesteinsmatrix

Die zweite Ortsableitung in der Gleichung für Matrixdiffusion wird approximiert durch:

$$\frac{\partial^2 C_{pr}}{\partial x^2} = \frac{C_{pr,(i,j-1)} - 2C_{pr,(i,j)} + C_{pr,(i,j+1)}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) . \quad (6.35)$$

Unter der Berücksichtigung von (6.35) lässt sich folgende diskretisierte Gleichung aus (6.9) ableiten:

$$\begin{aligned} & -\frac{D_p}{R_p \Delta x^2} C_{pr,(i,j-1)}^m + \left(\frac{2}{\Delta t} + \lambda + \frac{2D_p}{R_p \Delta x^2} \right) C_{pr,(i,j)}^m - \frac{D_p}{R_p \Delta x^2} C_{pr,(i,j+1)}^m = \\ & \frac{D_p}{R_p \Delta x^2} C_{pr,(i,j-1)}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - \lambda - \frac{2D_p}{R_p \Delta x^2} \right) C_{pr,(i,j)}^{m-1} + \frac{D_p}{R_p \Delta x^2} C_{pr,(i,j+1)}^{m-1} \\ & + \frac{1}{R_p} \sum_k \lambda_k R_{pk} \left(C_{pr,(i,j)_k}^m + C_{pr,(i,j)_k}^{m-1} \right) . \end{aligned} \quad (6.36)$$

6.2.3 Kolloidbeeinflusster Schadstofftransport in der Kluft (COFRAME)

Die Ortsableitungen für die Konzentration der an mobilen Kolloiden adsorbierten Schadstoffe C_{cr} werden durch folgende Differenzenquotienten ersetzt:

$$\frac{\partial C_{cr}}{\partial z} \approx \frac{C_{cr,i} - C_{cr,i-1}}{\Delta z} + O(\Delta z) , \quad (6.37)$$

$$\frac{\partial^2 C_{cr}}{\partial z^2} \approx \frac{C_{cr,i-1} - 2C_{cr,i} + C_{cr,i+1}}{\Delta z^2} + O(\Delta z^2) . \quad (6.38)$$

Somit lässt sich die entsprechende Transportgleichung für C_{cr} (6.14) folgendermaßen aufschreiben:

$$\begin{aligned}
& - \left(k_{frm} C_{c,i}^m \cdot K_{frm} + \frac{1}{b} R_{mb} F k_{fri} S_{c,i}^m \cdot K_{fri} \right) C_{fr,i}^m - \left(\frac{u_c^m}{\Delta Z} + \frac{D_{C_c}^m}{\Delta Z^2} \right) C_{cr,i-1}^m \\
& + \left(\frac{2}{\Delta t} + \left(k_{frm} + \lambda_f u_c^m (1 - R_{mb} F) + \lambda + \frac{u_c^m}{\Delta Z} + \frac{2D_{C_c}^m}{\Delta Z^2} \right) \right) C_{cr,i}^m \\
& - \frac{D_{C_c}^m}{\Delta Z^2} C_{cr,i+1}^m = \\
& \left(k_{frm} C_{c,i}^{m-1} \cdot K_{frm} + \frac{1}{b} R_{mb} F k_{fri} S_{c,i}^{m-1} \cdot K_{fri} \right) C_{fr,i}^{m-1} \\
& + \left(\frac{u_c^{m-1}}{\Delta Z} + \frac{D_{C_c}^{m-1}}{\Delta Z^2} \right) C_{cr,i-1}^{m-1} \\
& + \left(\frac{2}{\Delta t} - \left(k_{frm} + \lambda_f u_c^{m-1} (1 - R_{mb} F) + \lambda + \frac{u_c^{m-1}}{\Delta Z} + \frac{2D_{C_c}^{m-1}}{\Delta Z^2} \right) \right) C_{cr,i}^{m-1} \\
& + \frac{D_{C_c}^{m-1}}{\Delta Z^2} C_{cr,i+1}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} R_{mb}}{2 + \Delta t (k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr,i}^{m-1} \\
& + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{cr,i,k}^m + C_{cr,i,k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} R_{mb} F \left(S_{cr,i,k}^m + S_{cr,i,k}^{m-1} \right) \right] ,
\end{aligned} \tag{6.39}$$

wobei D_{C_c} der korrigierte Dispersionskoeffizient (6.34) ist.

Für die gelösten Schadstoffe in der Kluft C_{fr} werden die Ortsableitungen approximiert durch:

$$\frac{\partial C_{fr}}{\partial z} \approx \frac{C_{fr,i} - C_{fr,i-1}}{\Delta Z} + O(\Delta Z) , \tag{6.40}$$

$$\frac{\partial^2 C_{fr}}{\partial z^2} \approx \frac{C_{fr,i-1} - 2C_{fr,i} + C_{fr,i+1}}{\Delta Z^2} + O(\Delta Z^2) . \tag{6.41}$$

Der Austauschterm wird ersetzt durch:

$$\left. \frac{\partial C_{pr}}{\partial x} \right|_{x=b} \approx \frac{C_{pr,(i,1)} - C_{fr,i}}{\Delta x} + O(\Delta x) . \tag{6.42}$$

Der nach der Lanz-Methode korrigierte Dispersionskoeffizient hat die Form:

$$D_{C_f} = D_f - \frac{1}{2}\Delta z u = D_{mf} + \left(\alpha_f - \frac{1}{2}\Delta z\right)u = D_{mf} + \alpha_{C_f} . \quad (6.43)$$

Nach dem Einsetzen von (6.40), (6.41) und (6.42) in (6.16) ergibt sich für den Fall linearer Sorption der gelösten Schadstoffen an der Kluftoberfläche folgende diskretisierte Gleichung:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{u^m}{\Delta z} - \frac{D_{C_f}^m}{\Delta z^2}\right)C_{fr,i-1}^m + \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} + H_{C_{fr},i}^m + \frac{u^m}{\Delta z} + \frac{2D_{C_f}^m}{\Delta z^2} + \frac{n_p D_p}{b\Delta x}\right)C_{fr,i}^m \\ & - \frac{D_{C_f}^m}{\Delta z^2}C_{fr,i+1}^m - (k_{frm} + k_{fri}F_{C_{cr}}^m)C_{cr,i}^m - \frac{n_p D_p}{b\Delta x}C_{pr,(i,1)}^m = \\ & \left(\frac{u^{m-1}}{\Delta z} + \frac{D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2}\right)C_{fr,i-1}^{m-1} \\ & + \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} - H_{C_{fr},i}^{m-1} - \frac{u^{m-1}}{\Delta z} - \frac{2D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} - \frac{n_p D_p}{b\Delta x}\right)C_{fr,i}^{m-1} \\ & + \frac{D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2}C_{fr,i+1}^{m-1} + (k_{frm} + k_{fri}F_{C_{cr}}^{m-1})C_{cr,i}^{m-1} + \frac{n_p D_p}{b\Delta x}C_{pr,(i,1)}^{m-1} \\ & + \frac{4\frac{1}{b}k_{fri}}{2 + \Delta t(k_{fri} + R_{mb} + \lambda)}S_{cr,i}^{m-1} \\ & + \sum_k \lambda_k \left(R_{fr,k} \left(C_{fr,i_k}^m + C_{fr,i_k}^{m-1}\right) + \frac{1}{b}k_{fri}F \left(S_{cr,i_k}^m + S_{cr,i_k}^{m-1}\right)\right) . \end{aligned} \quad (6.44)$$

Beim kinetischen Ansatz für die Sorption der Schadstoffe an der Kluftoberfläche wird die Gleichung (6.21) angewendet. Nach dem Einsetzen von (6.40), (6.41) und (6.42) erhält man diese Gleichung in der Form:

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{u^m}{\Delta z} - \frac{D_{C_f}^m}{\Delta z^2} \right) C_{fr,i-1}^m + \left(\frac{2}{\Delta t} + G_{C_{fr,i}}^m + \frac{u^m}{\Delta z} + \frac{2D_{C_f}^m}{\Delta z^2} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} \right) C_{fr,i}^m \\
& - \frac{D_{C_f}^m}{\Delta z^2} C_{fr,i+1}^m - (k_{frm} + k_{fri} F \lambda_f u_c^m) C_{cr,i}^m - \frac{n_p D_p}{b \Delta x} C_{pr,(i,1)}^m = \\
& \left(\frac{u^{m-1}}{\Delta z} + \frac{D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} \right) C_{fr,i-1}^{m-1} \\
& + \left(\frac{2}{\Delta t} - G_{C_{fr,i}}^{m-1} - \frac{u^{m-1}}{\Delta z} - \frac{2D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} - \frac{n_p D_p}{b \Delta x} \right) C_{fr,i}^{m-1} + \frac{D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} C_{fr,i+1}^{m-1} \\
& + (k_{frm} + k_{fri} F \lambda_f u_c^{m-1}) C_{cr,i}^{m-1} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} C_{pr,(i,1)}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fr}}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} S_{fr,i}^{m-1} \\
& + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fri}}{2 + \Delta t (k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr,i}^{m-1} \\
& + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{fr,i_k}^m + C_{fr,i_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fr} \frac{\Delta t}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} \left(S_{fr,i_k}^m + S_{fr,i_k}^{m-1} \right) \right. \\
& \left. + \frac{1}{b} k_{fri} F \left(S_{cr,i_k}^m + S_{cr,i_k}^{m-1} \right) \right].
\end{aligned} \tag{6.45}$$

6.2.4 Schadstofftransport in der Kluft ohne Kolloide (FRAME)

Nach dem Einsetzen von (6.40), (6.41) und (6.42) in (6.24) ergibt sich für den Fall linearer Sorption der gelösten Schadstoffe an der Kluftoberfläche folgende diskretisierte Gleichung:

$$\begin{aligned}
 & \left(-\frac{u^m}{\Delta z} - \frac{D_{C_f}^m}{\Delta z^2} \right) C_{fr,i-1}^m + \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} + \lambda R_{fr} + \frac{u^m}{\Delta z} + \frac{2D_{C_f}^m}{\Delta z^2} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} \right) C_{fr,i}^m \\
 & - \frac{D_{C_f}^m}{\Delta z^2} C_{fr,i+1}^m - \frac{n_p D_p}{b \Delta x} C_{pr,(i,1)}^m = \left(\frac{u^{m-1}}{\Delta z} + \frac{D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} \right) C_{fr,i-1}^{m-1} \\
 & + \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} - \left(\lambda R_{fr} + \frac{u^{m-1}}{\Delta z} + \frac{2D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} \right) \right) C_{fr,i}^{m-1} \\
 & + \frac{D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} C_{fr,i+1}^{m-1} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} C_{pr,(i,1)}^{m-1} + \sum_k \lambda_k R_{fr,k} \left(C_{fr,i_k}^m + C_{fr,i_k}^{m-1} \right).
 \end{aligned} \tag{6.46}$$

Beim kinetischen Ansatz für die Sorption der Schadstoffe an der Kluftoberfläche wird die Gleichung (6.26) angewendet. Nach dem Einsetzen von (6.40), (6.41) und (6.42) erhält man diese Gleichung in der Form:

$$\begin{aligned}
 & \left(-\frac{u^m}{\Delta z} - \frac{D_{C_f}^m}{\Delta z^2} \right) C_{fr,i-1}^m + \left(\frac{2}{\Delta t} + G + \frac{u^m}{\Delta z} + \frac{2D_{C_f}^m}{\Delta z^2} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} \right) C_{fr,i}^m \\
 & - \frac{D_{C_f}^m}{\Delta z^2} C_{fr,i+1}^m - \frac{n_p D_p}{b \Delta x} C_{pr,(i,1)}^m = \left(\frac{u^{m-1}}{\Delta z} + \frac{D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} \right) C_{fr,i-1}^{m-1} \\
 & + \left(\frac{2}{\Delta t} - \left(G + \frac{u^{m-1}}{\Delta z} + \frac{2D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} \right) \right) C_{fr,i}^{m-1} + \frac{D_{C_f}^{m-1}}{\Delta z^2} C_{fr,i+1}^{m-1} \\
 & + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} C_{pr,(i,1)}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fr}}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} S_{fr,i}^{m-1} \\
 & + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{fr,i_k}^m + C_{fr,i_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fr} \frac{\Delta t}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} \left(S_{fr,i_k}^m + S_{fr,i_k}^{m-1} \right) \right].
 \end{aligned} \tag{6.47}$$

6.3 Aufstellen der zu lösenden Gleichungssysteme

In diesem Abschnitt werden die Systeme von linearen Gleichungen ausformuliert, die infolge der zeitlichen und räumlichen Diskretisierung von Differentialgleichungen entstanden sind.

Diskussion: Operator-Splitting

Die resultierenden Gleichungssysteme sind sehr komplex. Es wurde in Erwägung gezogen, das sogenannte *Operator-Splitting-Verfahren* zur Lösung des Gleichungssystems einzusetzen. Das Operator-Splitting wird oft dann angewendet, wenn zu lösende Gleichungen bzw. Gleichungssystemen sehr komplex sind. Bei diesem Verfahren werden komplexe Gleichungen in verschiedene Teilgleichungen unterteilt. Diese werden unabhängig voneinander mit einer vorgegebenen Zeitschrittweite gelöst. Die Ergebnisse der Teilgleichungen werden dann über ihre Anfangsbedingungen wieder miteinander gekoppelt. Die Vorteile des Operator-Splitting-Verfahrens sind:

- Durch dieses Verfahren wird ein komplexes Problem in eine Reihe einfacherer Teilprobleme gesplittet und damit übersichtlicher.
- Wenn implizite Methoden verwendet werden, dann kann der Speicherbedarf durch das Splitting eines umfangreichen Gleichungssystems in kleinere Teilsysteme erheblich reduziert werden.

Allerdings entsteht durch dieses Verfahren ein Splitting-Fehler. Durch das Crank-Nicolson-Verfahren wurde die Genauigkeit der Ergebnisse von zweiter Ordnung in der Zeit $O(\Delta t^2)$ festgelegt. Um diese Genauigkeit und damit die angestrebte Flexibilität bei der Wahl von Zeitschrittlängen beizubehalten, sollte ein Operator-Splitting-Verfahren von höherer Ordnung eingesetzt werden. Solche Verfahren arbeiten jedoch mit Zwischenschritten und erfordern deswegen wesentlich mehr Rechenzeit. Um die optimale Performance zu gewährleisten, wurde entschieden, auf das Operator-Splitting bei der Realisierung von COFRAME wie auch FRAME zu verzichten und das Lösen des ungesplitteten Gesamtgleichungssystems zu realisieren.

Bei den Aufgaben, für die die neuen Fernfeldmodule eingesetzt werden sollen, kann angenommen werden, dass die Speicherkapazität jedes herkömmlichen Rechners für die Lösung dieses Gleichungssystems ausreichen wird. Sollte das Programm später

für Aufgaben eingesetzt werden, bei denen ein sehr umfangreiches räumliches Gitter entsteht (sehr lange Ausbreitungswege oder/und sehr feine Diskretisierung), so dass ein Rechner nicht über die für die Lösung des Problems erforderliche Speicherkapazität verfügt, dann könnte das Operator-Splitting-Verfahren als eine mögliche Alternative umgesetzt werden.

6.3.1 Kolloidtransport in der Kluft

Das Verhalten von Kolloiden in der Kluft ist vollständig durch zwei Gleichungen (6.6) und (6.33) beschrieben. Die Berechnung der Konzentration von mobilen C_c und an der Kluftoberfläche filtrierte S_c Kolloiden kann in zwei Schritten erfolgen:

- Zuerst wird zu einem Zeitpunkt t die Konzentrationsverteilung von mobilen Kolloiden C_{c_i} in der Kluft entsprechend der Gleichung (6.33) ermittelt.
- Die Konzentrationsverteilung von filtrierte Kolloiden S_{c_i} zu dem Zeitpunkt t kann anschließend nach der Vorschrift (6.6) bestimmt werden, wobei die im ersten Schritt ermittelten Werte C_{c_i} zum Einsatz kommen.

Mit (6.33) ist also ein Gleichungssystem für C_c definiert. In jedem Zeitpunkt t (Zeitindex m) ist demzufolge ein System aus N linearen Gleichungen mit N Unbekannten $C_{c,i}^m$ ($i \in [1, N]$) zu lösen.

Das Gleichungssystem (6.33) kann in der Matrixform folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\mathbf{M}_c \mathbf{C}_c^m = \mathbf{b}_c \quad , \quad (6.48)$$

\mathbf{C}_c^m zu dem Zeitpunkt t gesuchter Lösungsvektor $(C_{c,1}^m, \dots, C_{c,N}^m)^T$.

Zur Vereinfachung werden folgende Hilfsgrößen eingeführt:

$$A_{i,i-1} = -\frac{u_c}{\Delta Z} - \frac{D_{C_c}}{\Delta Z^2} \quad , \quad (6.49)$$

$$A_{i,i} = \frac{2\lambda_f u_c}{2 + \Delta t R_{mb}} + \frac{u_c}{\Delta Z} + \frac{2D_{C_c}}{\Delta Z^2} \quad , \quad (6.50)$$

$$A_{i,i+1} = -\frac{D_{C_c}}{\Delta z^2} . \quad (6.51)$$

Die Einträge der Matrix \mathbf{M}_c und des Vektors \mathbf{b}_c sind dann wie folgt definiert:

$$M_{c,i,i-1} = A_{i,i-1}^m , \quad i = 2, \dots, N-1 , \quad (6.52)$$

$$M_{c,i,i} = \frac{2}{\Delta t} + A_{i,i}^m , \quad i = 2, \dots, N-1 , \quad (6.53)$$

$$M_{c,i,i+1} = A_{i,i+1}^m , \quad i = 2, \dots, N-1 , \quad (6.54)$$

$$M_{c,i,k} = 0 , \text{ wenn } i \neq 1, i \neq N, k \neq i-1, k \neq i, k \neq i+1 , \quad (6.55)$$

$$\begin{aligned} b_{c,i} = & -A_{i,i-1}^{m-1} C_{c,i-1}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - A_{i,i}^{m-1} \right) C_{c,i}^{m-1} \\ & -A_{i,i+1}^{m-1} C_{c,i+1}^{m-1} + \frac{4R_{mb}}{(2 + \Delta t R_{mb})b} S_{c,i}^{m-1} , \quad i = 2, \dots, N-1. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Die Einträge der Matrix \mathbf{M}_c und des Vektors \mathbf{b}_c für die Punkte mit $i = 1$ und $i = N$ können nach den Formeln (6.52) – (6.56) nicht berechnet werden. Die erste und die letzte Gleichung des Systems (6.48) werden aus den Randbedingungen abgeleitet.

Die Bedingung am Einstromrand (5.32) ergibt:

$$C_{c,0} = C_{c,total} . \quad (6.57)$$

Die Berechnungsvorschriften für die Einträge der ersten Zeile der Matrix \mathbf{M}_c und des Vektors \mathbf{b}_c sind damit wie folgt definiert:

$$A_{1,1} = 1 , \quad i = 1 , \quad (6.58)$$

$$A_{1,2} = 0 , \quad i = 1 , \quad (6.59)$$

$$M_{c,1,1} = 1 , \quad i = 1 , \quad (6.60)$$

$$M_{c,1,2} = 0 , \quad i = 1, \quad (6.61)$$

$$M_{c_{1,k}} = 0 \quad , \quad k = 3, \dots, N \quad , \quad (6.62)$$

$$b_{c_1} = C_{c,total}^m \quad . \quad (6.63)$$

Die Transmissionsrandbedingung am Ausstromrand (5.33) kann approximiert werden durch:

$$C_{c,N+1} = 2C_{c,N} - C_{c,N-1} \quad . \quad (6.64)$$

Nach dem Einsetzen von (6.64) in (6.33) für $i = N$ können die Einträge der Matrix M_c und des Vektors b_c für die letzte Gleichung des Systems ermittelt werden:

$$M_{c_{N,N-1}} = A_{N,N-1}^m \quad , \quad (6.65)$$

$$M_{c_{N,N}} = \frac{2}{\Delta t} + A_{N,N}^m \quad , \quad (6.66)$$

$$M_{c_{N,k}} = 0 \quad , \quad k = 1, \dots, N-2 \quad , \quad (6.67)$$

$$b_{c_N} = -A_{N,N-1}^{m-1} C_{c,N-1}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - A_{N,N}^{m-1} \right) C_{c,N}^{m-1} + \frac{4R_{mb}}{(2 + \Delta t R_{mb})b} S_{c,N}^{m-1} \quad , \quad (6.68)$$

mit

$$A_{N,N-1} = -\frac{u_c}{\Delta z} \quad , \quad (6.69)$$

$$A_{N,N} = \frac{2\lambda_f u_c}{2 + \Delta t R_{mb}} + \frac{u_c}{\Delta z} \quad . \quad (6.70)$$

Die Anfangsbedingungen für C_c und S_c sind durch (5.20) und (5.21) spezifiziert:

$$C_{c,i}^0 = C_{c0} \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad , \quad (6.71)$$

$$S_{c,i}^0 = \frac{\lambda_f u_c b}{R_{mb}} C_{c0} \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad . \quad (6.72)$$

6.3.2 Kolloidbeeinflusster Schadstofftransport (COFRAME)

Das Verhalten von Schadstoffen im modellierten System ist vollständig durch die folgenden gekoppelten Gleichungen beschrieben:

- mobile Komponenten:
 - die Gleichung (6.44) für die gelösten Schadstoffe in der Kluft C_{fr} beim linearen und die Gleichung (6.45) beim kinetischen Sorptionsansatz,
 - die Gleichung (6.39) für die an mobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe C_{cr} ,
 - die Gleichung (6.36) für die im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelösten Schadstoffe C_{pr} ,
- immobile Komponenten:
 - die Gleichung (6.19) für die an der Kluftoberfläche sorbierten Schadstoffe S_{fr} im Fall des kinetischen Sorptionsansatzes,
 - die Gleichung (6.11) für die an immobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe S_{cr} .

Die Berechnung der Konzentrationen kann für jeden Zeitpunkt t in zwei Schritten erfolgen:

- Zuerst wird das System von gekoppelten Gleichungen (6.44), (6.39), (6.36) bzw. (6.45), (6.39), (6.36) gelöst und somit die Konzentrationsverteilung der mobilen Komponenten C_{fr} , C_{cr} und C_{pr} im Modellgebiet zu dem Zeitpunkt t ermittelt.
- Anschließend kann die Konzentrationsverteilung der an immobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe S_{cr} entsprechend der Gleichung (6.11) und u. U. der Konzentration der an der Kluftoberfläche sorbierten Schadstoffe S_{fr} nach der Gleichung (6.19) berechnet werden, wobei die im vorhergehenden Berechnungsschritt gewonnenen Ergebnisse für mobile Komponenten C_{fr} , C_{cr} und C_{pr} eingesetzt werden.

Die Konzentrationen von mobilen C_c und immobilen S_c Kolloiden, die in die Berechnung des Schadstofftransports einfließen, werden im Voraus separat ermittelt (s. Abschnitt 6.3.1), und sind somit bekannte konstante Werte im Kontext eines Zeitschritts bei der Simulation des Schadstofftransports.

Mit (6.44), (6.39), (6.36) bzw. (6.45), (6.39), (6.36) ist ein Gleichungssystem für C_{fr} , C_{cr} und C_{pr} definiert, das zu jedem Zeitpunkt t (Zeitindex m) zu lösen ist.

In jedem Zeitpunkt t (Zeitindex m) ist also ein System aus $2N + N \cdot M$ linearen Gleichungen mit N Unbekannten $C_{fr,i}^m$, N Unbekannten $C_{cr,i}^m$ und $N \cdot M$ Unbekannten $C_{pr,(i,j)}^m$ ($i \in [1, N], j \in [1, M]$) zu lösen.

Das Gleichungssystem kann in der Matrixform folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\mathbf{M}\mathbf{C}_r^m = \mathbf{b} \quad , \quad (6.73)$$

\mathbf{C}_r^m ist der zu dem Zeitpunkt t gesuchte Lösungsvektor mit $2N + N \cdot M$ Einträgen, die wie folgt definiert sind:

$$\mathbf{C}_r = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_{fr} \\ \mathbf{C}_{cr} \\ \mathbf{C}_{pr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{fr,1} \\ \vdots \\ C_{fr,N} \\ C_{cr,N+1} \\ \vdots \\ C_{cr,2N} \\ C_{pr,(1,1)} \\ \vdots \\ C_{pr,(1,M)} \\ C_{pr,(2,1)} \\ \vdots \\ C_{pr,(2,M)} \\ \vdots \\ C_{pr,(N,1)} \\ \vdots \\ C_{pr,(N,M)} \end{pmatrix} \quad , \quad (6.74)$$

Die \mathbf{M} -Matrix besteht aus drei Teilen:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{fr} \\ \mathbf{M}_{cr} \\ \mathbf{M}_{pr} \end{bmatrix} \quad , \quad (6.75)$$

dabei bezeichnet \mathbf{M}_{fr} das Gleichungssystem (6.44) bzw. (6.45), \mathbf{M}_{cr} das Gleichungssystem (6.39) und \mathbf{M}_{pr} entsprechend das System (6.36). Im Folgenden werden die Einträge der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors definiert.

6.3.2.1 Matrix M_{fr}

Die Matrix M_{fr} ist durch das Gleichungssystem (6.44) bzw. (6.45) definiert und spezifiziert die ersten 1 bis N Zeilen der M -Matrix. M_{fr} ist eine $N \times (2N + N \cdot M)$ -Matrix der Form:

$$M_{fr} = [M_{fr_1} \quad M_{fr_2} \quad M_{fr_3}] , \quad (6.76)$$

M_{fr_1} $N \times N$ -Matrix mit Spaltennummern von 1 bis N , deren Einträge relevant für die Einträge C_{fr} des Lösungsvektors C_r sind,

M_{fr_2} $N \times N$ -Matrix mit Spaltennummern $N + 1$ bis $2N$, deren Einträge relevant für die Einträge C_{cr} des Lösungsvektors C_r sind,

M_{fr_3} $N \times N \cdot M$ -Matrix mit Spaltennummern von $2N + 1$ bis $2N + N \cdot M$, deren Einträge relevant für die Einträge C_{pr} des Lösungsvektors C_r sind.

Folgende Hilfsgrößen werden eingeführt bei $h = 2, \dots, N - 1$:

$$B_{h,h-1} = -\frac{u}{\Delta z} - \frac{D_{C_f}}{\Delta z^2} , \quad (6.77)$$

$$B_{h,h} = \frac{u}{\Delta z} + \frac{2D_{C_f}}{\Delta z^2} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} = \frac{u}{\Delta z} + \frac{2D_{C_f}}{\Delta z^2} - B , \quad (6.78)$$

$$B_{h,h+1} = -\frac{D_{C_f}}{\Delta z^2} , \quad (6.79)$$

$$B_{h,N+h} = -k_{frm} - k_{fri} F \lambda_f u_c , \quad (6.80)$$

$$B_{h,(2N+(h-1)M+2)} = -\frac{n_p D_p}{b \Delta x} = B . \quad (6.81)$$

Die entsprechenden Einträge der M -Matrix sind demzufolge so definiert:

$$M_{h,h-1} = M_{fr_{h,h-1}} = B_{h,h-1}^m \quad , \quad (6.82)$$

bei linearer Gleichgewichtssorption:

$$M_{h,h} = M_{fr_{h,h}} = \frac{2R_{fr}}{\Delta t} + H_{C_{fr,h}}^m + B_{h,h}^m \quad , \quad (6.83)$$

beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$M_{h,h} = M_{fr_{h,h}} = \frac{2}{\Delta t} + G_{C_{fr,h}}^m + B_{h,h}^m \quad , \quad (6.84)$$

$$M_{h,h+1} = M_{fr_{h,h+1}} = B_{h,h+1}^m \quad , \quad (6.85)$$

$$M_{h,N+h} = M_{fr_{h,N+h}} = B_{h,N+h}^m \quad , \quad (6.86)$$

$$M_{h,(2N+(h-1)M+2)} = M_{fr_{h,(2N+(h-1)M+2)}} = B_{h,(2N+(h-1)M+2)}^m \quad , \quad (6.87)$$

$$M_{h,g} = M_{fr_{h,g}} = 0 \quad , \quad \text{wenn } g \neq h-1, g \neq h, \\ g \neq h+1, g \neq N+h, g \neq 2N+(h-1)M+2 \quad . \quad (6.88)$$

Zu einer besseren Erkennung werden die bereits eingeführten Indizes i und j für die Indizierung der Einträge des Lösungsvektors C_r benutzt. Mit

$$i = h \quad \text{und} \quad j = 1 \quad \text{bei} \quad h = 2, \dots, N-1, \quad (6.89)$$

können die Einträge des \mathbf{b} -Vektors aufgeschrieben werden:

bei linearer Gleichgewichtssorption:

$$\begin{aligned}
b_h = & -B_{h,h-1}^{m-1} C_{fr,i-1}^{m-1} + \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} - H_{C_{fr,i}}^{m-1} - B_{h,h}^{m-1} \right) C_{fr,i}^{m-1} - B_{h,h+1}^{m-1} C_{fr,i+1}^{m-1} \\
& - B_{h,N+h}^{m-1} C_{cr,i}^{m-1} - B_{h,(2N+(h-1)M+2)}^{m-1} C_{pr,(i,1)}^{m-1} \\
& + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fri}}{2 + \Delta t(k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr,i}^{m-1} \\
& + \sum_k \lambda_k \left(R_{fr,k} \left(C_{fr,i_k}^m + C_{fr,i_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fri} F \left(S_{cr,i_k}^m + S_{cr,i_k}^{m-1} \right) \right),
\end{aligned} \tag{6.90}$$

$$h = 2, \dots, N - 1 ,$$

beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$\begin{aligned}
b_h = & -B_{h,h-1}^{m-1} C_{fr,i-1}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - G_{C_{fr,i}}^{m-1} - B_{h,h}^{m-1} \right) C_{fr,i}^{m-1} - B_{h,h+1}^{m-1} C_{fr,i+1}^{m-1} \\
& - B_{h,N+h}^{m-1} C_{cr,i}^{m-1} - B_{h,(2N+(h-1)M+2)}^{m-1} C_{pr,(i,1)}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fr}}{2 + \Delta t(k_{fr} + \lambda)} S_{fr,i}^{m-1} \\
& + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fri}}{2 + \Delta t(k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr,i}^{m-1} \\
& + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{fr,i_k}^m + C_{fr,i_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fr} \frac{\Delta t}{2 + \Delta t(k_{fr} + \lambda)} \left(S_{fr,i_k}^m + S_{fr,i_k}^{m-1} \right) \right. \\
& \left. + \frac{1}{b} k_{fri} F \left(S_{cr,i_k}^m + S_{cr,i_k}^{m-1} \right) \right], \quad h = 2, \dots, N - 1 .
\end{aligned} \tag{6.91}$$

Aus der Randbedingung für C_{fr} am Einstromrand (5.36) ergeben sich die Einträge der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors für die erste Zeile:

$$B_{1,1} = 1 , \quad h = 1 , \tag{6.92}$$

$$B_{1,2} = 0 , \quad h = 1 , \tag{6.93}$$

$$B_{1,N+1} = 0 , \quad h = 1 , \tag{6.94}$$

$$B_{1,(2N+2)} = 0 , \quad h = 1 , \tag{6.95}$$

bei linearer Gleichgewichtssorption und beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$M_{1,1} = 1 \quad , \quad (6.96)$$

$$M_{1,2} = 0 \quad , \quad (6.97)$$

$$M_{1,N+1} = 0 \quad , \quad (6.98)$$

$$M_{1,2N+2} = 0 \quad , \quad (6.99)$$

$$M_{1,g} = M_{fr,1,g} = 0 \quad , \text{ wenn } g \neq 1, g \neq 2, g \neq N + 1, g \neq 2N + 2 \quad , \quad (6.100)$$

bei linearer Gleichgewichtssorption und beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$b_1 = C_{fr,total}^m \quad . \quad (6.101)$$

Die Diskretisierung der Randbedingung am Ausstromrand (5.39) ergibt:

$$C_{fr,N+1} = 2C_{fr,N} - C_{fr,N-1} \quad . \quad (6.102)$$

Nach dem Einsetzen von (6.102) in das Gleichungssystem (6.44) bzw. (6.45) für $h = N$ erhält man die Einträge der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors für die letzte Zeile:

$$B_{N,N-1} = -\frac{u}{\Delta Z} \quad , \quad (6.103)$$

$$B_{N,N} = \frac{u}{\Delta Z} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} = \frac{u}{\Delta Z} - B \quad , \quad (6.104)$$

$$B_{N,2N} = B_{h,N+h} \quad , \quad h = N \quad , \quad (6.105)$$

$$B_{N,(2N+(N-1)M+2)} = B_{h,(2N+(h-1)M+2)} = B \quad , \quad h = N \quad , \quad (6.106)$$

$$M_{N,N-1} = M_{fr,N,N-1} = B_{N,N-1}^m \quad , \quad (6.107)$$

bei linearer Gleichgewichtssorption:

$$M_{N,N} = M_{fr_{N,N}} = \frac{2R_{fr}}{\Delta t} + H_{C_{fr,N}}^m + B_{N,N}^m, \quad (6.108)$$

beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$M_{N,N} = M_{fr_{N,N}} = \frac{2}{\Delta t} + G_{C_{fr,N}}^m + B_{N,N}^m, \quad (6.109)$$

$$M_{N,2N} = M_{fr_{N,2N}} = B_{N,2N}^m, \quad (6.110)$$

$$M_{N,(2N+(N-1)M+2)} = M_{fr_{N,(2N+(N-1)M+2)}} = B_{N,(2N+(N-1)M+2)} = B, \quad (6.111)$$

$$M_{N,g} = M_{fr_{h,g}} = 0, \text{ wenn } g \neq N-1, g \neq N, g \neq 2N, \quad (6.112)$$

$$g \neq 2N + (N-1)M + 2,$$

bei linearer Gleichgewichtssorption:

$$\begin{aligned} b_N = & -B_{N,N-1}^{m-1} C_{fr,N-1}^{m-1} + \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} - H_{C_{fr,N}}^{m-1} - B_{N,N}^{m-1} \right) C_{fr,N}^{m-1} - B_{N,2N}^{m-1} C_{cr,N}^{m-1} \\ & - B_{N,(2N+(N-1)M+2)}^{m-1} C_{pr,(N,1)}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fri}}{2 + \Delta t (k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr,N}^{m-1} \\ & + \sum_k \lambda_k \left(R_{fr_k} \left(C_{fr,N_k}^m + C_{fr,N_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fri} F \left(S_{cr,N_k}^m + S_{cr,N_k}^{m-1} \right) \right), \end{aligned} \quad (6.113)$$

beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$\begin{aligned}
b_N = & -B_{N,N-1}^{m-1} C_{fr,N-1}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - G_{C_{fr,N}}^{m-1} - B_{N,N}^{m-1} \right) C_{fr,N}^{m-1} - B_{N,2N}^{m-1} C_{cr,N}^{m-1} \\
& - B_{h,(2N+(N-1)M+2)}^{m-1} C_{pr,(N,1)}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fr}}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} S_{fr,N}^{m-1} \\
& + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fri}}{2 + \Delta t (k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr,N}^{m-1} \\
& + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{fr,N_k}^m + C_{fr,N_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fr} \frac{\Delta t}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} \left(S_{fr,N_k}^m + S_{fr,N_k}^{m-1} \right) \right. \\
& \left. + \frac{1}{b} k_{fri} F \left(S_{cr,N_k}^m + S_{cr,N_k}^{m-1} \right) \right].
\end{aligned} \tag{6.114}$$

Die Anfangsbedingungen für C_{fr} und S_{fr} sind durch (5.26) und (5.28) spezifiziert:

$$C_{fr,i}^0 = \frac{C_{r0}}{1 + K_{frm} C_{c0}}, \quad i = 1, \dots, N, \tag{6.115}$$

$$S_{fr,i}^0 = K_{fr} \frac{C_{r0}}{1 + K_{frm} C_{c0}}, \quad i = 1, \dots, N. \tag{6.116}$$

6.3.2.2 Matrix M_{cr}

Die Matrix M_{cr} ist durch das Gleichungssystem (6.39) definiert und spezifiziert die Zeilen $N + 1$ bis $2N$ der Matrix M . M_{cr} ist eine $N \times (2N + N \cdot M)$ -Matrix der Form:

$$M_{cr} = [M_{cr1} \quad M_{cr2} \quad M_{cr3}], \tag{6.117}$$

M_{cr1} $N \times N$ -Matrix mit Spaltennummern von 1 bis N , deren Einträge relevant für die Einträge C_{fr} des Lösungsvektors C_r sind,

M_{cr2} $N \times N$ -Matrix mit Spaltennummern $N + 1$ bis $2N$, deren Einträge relevant für die Einträge C_{cr} des Lösungsvektors C_r sind,

M_{cr3} $N \times N \cdot M$ -Matrix mit Spaltennummern von $2N + 1$ bis $2N + N \cdot M$, deren Einträge relevant für die Einträge C_{pr} des Lösungsvektors C_r sind.

Mit der Einführung der Hilfsgrößen bei $h = N + 2, \dots, 2N - 1$:

$$S_{h,h-N} = -k_{frm} C_{c,h} \cdot K_{frm} - \frac{1}{b} R_{mb} F k_{fri} S_{c,h} \cdot K_{fri} , \quad (6.118)$$

$$S_{h,h-1} = -\frac{u_c}{\Delta Z} - \frac{D_{C_c}}{\Delta Z^2} , \quad (6.119)$$

$$S_{h,h} = k_{frm} + \lambda_f u_c^m (1 - R_{mb} F) + \lambda + \frac{u_c}{\Delta Z} + \frac{2D_{C_c}}{\Delta Z^2} , \quad (6.120)$$

$$S_{h,h+1} = -\frac{D_{C_c}^m}{\Delta Z^2} , \quad (6.121)$$

lassen sich die entsprechenden Einträge der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors wie folgt definieren ($i = 2, \dots, N - 1$ bezeichnet die Zeilennummer der Matrix \mathbf{M}_{cr}):

$$M_{h,h-N} = M_{cr,i,h-N} = S_{h,h-N}^m , \quad (6.122)$$

$$M_{h,h-1} = M_{cr,i,h-1} = S_{h,h-1}^m , \quad (6.123)$$

$$M_{h,h} = M_{cr,i,h} = \frac{2}{\Delta t} + S_{h,h}^m , \quad (6.124)$$

$$M_{h,h+1} = M_{cr,i,h+1} = S_{h,h+1}^m , \quad (6.125)$$

$$M_{h,g} = 0 , \quad \text{wenn } g \neq h - N, g \neq h - 1, g \neq h, g \neq h + 1 . \quad (6.126)$$

Für die Indizierung der Einträge des Lösungsvektors \mathbf{C}_r wird der bereits eingeführte Index i benutzt. Mit

$$i = h - N, \quad \text{damit } i = 2, \dots, N - 1 \text{ bei } h = N + 2, \dots, 2N - 1 \quad (6.127)$$

können die Einträge des \mathbf{b} -Vektors aufgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}
b_h = & -S_{h,h-N}^{m-1} C_{fr,i}^{m-1} - S_{h,h-1}^{m-1} C_{cr,i-1}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - S_{h,h}^{m-1} \right) C_{cr,i}^{m-1} \\
& - S_{h,h+1}^{m-1} C_{cr,i+1}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} R_{mb}}{2 + \Delta t (k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr,i}^{m-1} \\
& + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{cr,i_k}^m + C_{cr,i_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} R_{mb} F \left(S_{cr,i_k}^m + S_{cr,i_k}^{m-1} \right) \right] , \\
h = & N + 2, \dots, 2N - 1 .
\end{aligned} \tag{6.128}$$

Aus der Randbedingung für C_{cr} am Einstromrand (5.40) ergeben sich die Einträge der ersten Zeile der \mathbf{M}_{cr} -Matrix bzw. der Zeile $N + 1$ der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors:

$$S_{N+1,1} = 0 , \quad h = N + 1 , \tag{6.129}$$

$$S_{N+1,N} = 0 , \quad h = N + 1 , \tag{6.130}$$

$$S_{N+1,N+1} = 1 , \quad h = N + 1 , \tag{6.131}$$

$$S_{N+1,N+2} = 0 , \quad h = N + 1 , \tag{6.132}$$

$$M_{N+1,1} = 0 , \tag{6.133}$$

$$M_{N+1,N+1} = 1 , \tag{6.134}$$

$$M_{N+1,N+2} = 0 , \tag{6.135}$$

$$M_{N+1,g} = 0 , \text{ wenn } g \neq 1, g \neq N + 1, g \neq N + 2 , \tag{6.136}$$

$$b_{N+1} = C_{cr,total}^m . \tag{6.137}$$

Die diskretisierte Randbedingung für C_{cr} am Ausstromrand (5.41) hat die Form:

$$C_{cr,N+1} = 2C_{cr,N} - C_{cr,N-1} . \tag{6.138}$$

Nach dem Einsetzen von (6.138) in die diskretisierte Gleichung (6.39) für $h = 2N$ ergeben sich folgende Einträge für die letzte Zeile der M_{cr} -Matrix bzw. der Zeile $2N$ der M -Matrix und des b -Vektors:

$$S_{2N,2N} = S_{h,h-2N} , \quad h = 2N , \quad (6.139)$$

$$S_{2N,2N-1} = -\frac{u_c}{\Delta Z} , \quad (6.140)$$

$$S_{2N,2N} = k_{frm} + \lambda_f u_c^m (1 - R_{mb} F) + \lambda + \frac{u_c}{\Delta Z} , \quad (6.141)$$

$$M_{2N,2N} = M_{cr,2N,2N} = S_{2N,2N}^m , \quad (6.142)$$

$$M_{2N,2N-1} = M_{cr,2N,2N-1} = S_{2N,2N-1}^m , \quad (6.143)$$

$$M_{2N,2N} = M_{cr,2N,2N} = \frac{2}{\Delta t} + S_{2N,2N}^m , \quad (6.144)$$

$$M_{2N,g} = 0 , \text{ wenn } g \neq N, g \neq 2N - 1, g \neq 2N , \quad (6.145)$$

$$\begin{aligned} b_{2N} = & -S_{2N,2N}^{m-1} C_{fr,N}^{m-1} - S_{2N,2N-1}^{m-1} C_{cr,N-1}^{m-1} \\ & + \left(\frac{2}{\Delta t} - S_{2N,2N}^{m-1} \right) C_{cr,N}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} R_{mb}}{2 + \Delta t (k_{fri} + R_{mb} + \lambda)} S_{cr,N}^{m-1} \\ & + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{cr,N_k}^m + C_{cr,N_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} R_{mb} F \left(S_{cr,N_k}^m + S_{cr,N_k}^{m-1} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.146)$$

Die Anfangsbedingungen für C_{cr} und S_{cr} sind durch (5.23) und (5.25) spezifiziert:

$$C_{cr,i}^0 = \frac{K_{frm} C_{r0} C_{c0}}{1 + K_{frm} C_{c0}} , \quad i = 1, \dots, N , \quad (6.147)$$

$$S_{cr,i}^0 = K_{fri} C_{r0} \frac{\lambda_f u_c b}{R_{mb}} C_{c0} , \quad i = 1, \dots, N . \quad (6.148)$$

6.3.2.3 Matrix M_{pr}

Die Matrix M_{pr} ist durch das Gleichungssystem (6.36) definiert und spezifiziert die Zeilen $2N + 1$ bis $2N + N \cdot M$ der Matrix M . M_{pr} ist eine $N \cdot M \times (2N + N \cdot M)$ -Matrix der Form:

$$M_{pr} = \begin{bmatrix} M_{pr_1} \\ M_{pr_2} \\ \vdots \\ \vdots \\ M_{pr_{N \cdot M}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{pr_{1,1}} & M_{pr_{1,2}} & M_{pr_{1,3}} \\ M_{pr_{2,1}} & M_{pr_{2,2}} & M_{pr_{2,3}} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{pr_{N \cdot M,1}} & M_{pr_{N \cdot M,2}} & M_{pr_{N \cdot M,3}} \end{bmatrix}. \quad (6.149)$$

Die Zeilen $2N + (i - 1)M + 1$ bis $2N + (i - 1)M + M$ der M -Matrix ($i = 1, \dots, N$) sind damit durch eine $M \times (2N + N \cdot M)$ -Matrix M_{pr_i} folgender Form definiert:

$$M_{pr_i} = [M_{pr_{i,1}} \quad M_{pr_{i,2}} \quad M_{pr_{i,3}}] \quad \text{mit } i = 1, \dots, N, \quad (6.150)$$

$M_{pr_{i,1}}$ $M \times N$ -Matrix mit Spaltennummern von 1 bis N , deren Einträge relevant für die Einträge C_{fr} des Lösungsvektors C_r sind,

$M_{pr_{i,2}}$ $M \times N$ -Matrix mit Spaltennummern $N + 1$ bis $2N$, deren Einträge relevant für die Einträge C_{cr} des Lösungsvektors C_r sind,

$M_{pr_{i,3}}$ $M \times N \cdot M$ -Matrix mit Spaltennummern von $2N + 1$ bis $2N + N \cdot M$, deren Einträge relevant für die Einträge C_{pr} des Lösungsvektors C_r sind.

Die M_{pr} -Matrix besteht also aus N M_{pr_i} -Matrizen. Nach der Einführung der Hilfsgrößen bei $h = 2N + (i - 1)M + 2, \dots, 2N + (i - 1)M + M - 1$ und $i = 1, \dots, N$:

$$T_{h,h-1} = -\frac{D_p}{R_p \Delta x^2} = U = \text{const} \quad , \quad (6.151)$$

$$T_{h,h} = \lambda + \frac{2D_p}{R_p \Delta x^2} = \lambda - 2U \quad , \quad (6.152)$$

$$T_{h,h+1} = -\frac{D_p}{R_p \Delta x^2} = T_{h,h-1} = U \quad , \quad (6.153)$$

können die Elemente der Matrix \mathbf{M} bzw. einer \mathbf{M}_{pr_i} -Matrix wie folgt definiert werden:

$$M_{h,h-1} = M_{pr_i,(h,h-1)} = T_{h,h-1} = U \quad , \quad (6.154)$$

$$M_{h,h} = M_{pr_i,(h,h)} = \frac{2}{\Delta t} + T_{h,h} = \frac{2}{\Delta t} + \lambda - 2U \quad , \quad (6.155)$$

$$M_{h,h+1} = M_{pr_i,(h,h+1)} = T_{h,h+1} = U \quad , \quad (6.156)$$

$$M_{h,g} = 0 \quad , \text{ wenn } g \neq h-1, g \neq h, g \neq h+1 \quad . \quad (6.157)$$

Für die Einträge des Lösungsvektors \mathbf{C}_r werden die Indizes i und j verwendet:

$$j = h - 2N - (i - 1)M, \text{ damit } j = 2, \dots, M - 1 \text{ bei} \quad (6.158)$$

$$h = 2N + (i - 1)M + 2, \dots, 2N + (i - 1)M + M - 1 \text{ mit } i = 1, \dots, N.$$

Damit lassen sich die entsprechenden Einträge des \mathbf{b} -Vektors aufschreiben:

$$\begin{aligned} b_h = & -UC_{pr,(i,j-1)}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - \lambda + 2U \right) C_{pr,(i,j)}^{m-1} - UC_{pr,(i,j+1)}^{m-1} \\ & + \frac{1}{R_p} \sum_k \lambda_k R_{pk} \left(C_{pr,(i,j)_k}^m + C_{pr,(i,j)_k}^{m-1} \right) \quad . \end{aligned} \quad (6.159)$$

Die Randbedingung für C_{pr} an der Kluft-Gesteinsmatrix-Grenze $x = b$ (5.34) ergibt:

$$C_{pr,(i,0)} = C_{fr,i} \quad . \quad (6.160)$$

Nach dem Einsetzen von (6.160) in die Gleichung (6.36) für $h = 2N + (i - 1)M + 1$ können die Einträge der ersten Zeile der \mathbf{M}_{pr_i} -Matrix bzw. der Zeile $2N + (i - 1)M + 1$ der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors bestimmt werden ($i = 1, \dots, N$):

$$M_{2N+(i-1)M+1,i} = 1 \quad , \quad (6.161)$$

$$M_{2N+(i-1)M+1,2N+(i-1)M+1} = -1 \quad , \quad (6.162)$$

$$M_{2N+(i-1)M+1,g} = 0 , \quad (6.163)$$

wenn $g \neq i, g \neq 2N + (i - 1)M + 1,$

$$b_{2N+(i-1)M+1} = 0 . \quad (6.164)$$

Nach dem Einsetzen der diskretisierten Randbedingung für C_{pr} an der maximalen Eindringtiefe $x = x_m$ (5.35):

$$C_{pr,(i,M+1)} = C_{pr,(i,M)} \quad (6.165)$$

in die Gleichung (5.34) können die Einträge der letzten Zeile der der M_{pr_i} -Matrix bzw. der Zeile $2N + iM$ der M -Matrix und des b -Vektors abgeleitet werden ($i = 1, \dots, N$):

$$M_{2N+iM,2N+iM-1} = M_{pr_{i,(M,2N+iM-1)}} = U , \quad (6.166)$$

$$M_{2N+iM,2N+iM} = M_{pr_{i,(M,2N+iM)}} = \frac{2}{\Delta t} + \lambda - U , \quad (6.167)$$

$$M_{2N+iM,g} = 0 , \text{ wenn } g \neq 2N + iM - 1, g \neq 2N + iM, \quad (6.168)$$

$$\begin{aligned} & b_{2N+iM} \\ &= -UC_{pr,(i,M-1)}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - \lambda + U \right) C_{pr,(i,M)}^{m-1} \\ &+ \frac{1}{R_p} \sum_k \lambda_k R_{pk} \left(C_{pr,(i,M)_k}^m + C_{pr,(i,M)_k}^{m-1} \right) . \end{aligned} \quad (6.169)$$

Die Anfangsbedingung ist durch (5.27) gegeben:

$$C_{pr,(i,j)} = \frac{C_{r0}}{1 + K_{frm} C_{c0}} , \quad i = 1, \dots, N , \quad j = 1, \dots, M . \quad (6.170)$$

6.3.3 Schadstofftransport ohne Kolloide (FRAME)

Das Verhalten von Schadstoffen im modellierten System in Abwesenheit von Kolloiden ist vollständig durch folgende gekoppelte Gleichungen beschrieben:

- mobile Komponenten:
 - die Gleichung (6.46) für die gelösten Schadstoffe in der Kluft C_{fr} beim linearen und die Gleichung (6.47) beim kinetischen Sorptionsansatz,
 - die Gleichung (6.36) für die im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelösten Schadstoffe C_{pr} ,
- immobile Komponente: die Gleichung (6.19) für die an der Kluftoberfläche sorbierten Schadstoffe S_{fr} im Fall des kinetischen Sorptionsansatzes.

Die Berechnung der Konzentrationen kann für jeden Zeitpunkt t folgendermaßen erfolgen:

- Zuerst wird das System von gekoppelten Gleichungen (6.46), (6.36) bzw. (6.47), (6.36) gelöst und somit die Konzentrationsverteilung der mobilen Komponenten C_{fr} und C_{pr} im Modellgebiet zu dem Zeitpunkt t ermittelt.
- U. U. kann anschließend die Konzentrationsverteilung der an der Kluftoberfläche sorbierten Schadstoffe S_{fr} nach der Gleichung (6.19) berechnet werden, wobei die im vorhergehenden Berechnungsschritt gewonnenen Ergebnisse für mobile Komponenten C_{fr} und C_{pr} eingesetzt werden.

Mit (6.46), (6.36) bzw. (6.47), (6.36) ist ein Gleichungssystem für C_{fr} und C_{pr} definiert, das zu jedem Zeitpunkt t (Zeitindex m) zu lösen ist.

Es wurde auf den Ansatz des sogenannten *Operator-Splitting-Verfahrens* bei der Lösung des Gleichungssystems verzichtet. Die Überlegungen dazu sind in Abschnitt 6.3.2 erläutert.

In jedem Zeitpunkt t (Zeitindex m) ist also ein System aus $N + N \cdot M$ linearen Gleichungen mit N Unbekannten $C_{fr,i}^m$ und $N \cdot M$ Unbekannten $C_{pr,(i,j)}^m$ ($i \in [1, N], j \in [1, M]$) zu lösen.

Das Gleichungssystem kann in der Matrixform folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\mathbf{M}\mathbf{C}_r^m = \mathbf{b} \quad , \quad (6.171)$$

\mathbf{C}_r^m ist der zu dem Zeitpunkt t gesuchte Lösungsvektor mit $N + N \cdot M$ Einträgen, die wie folgt definiert sind:

$$\mathbf{C}_r = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_{fr} \\ \mathbf{C}_{pr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{fr,1} \\ \vdots \\ C_{fr,N} \\ C_{pr,(1,1)} \\ \vdots \\ C_{pr,(1,M)} \\ C_{pr,(2,1)} \\ \vdots \\ C_{pr,(2,M)} \\ \vdots \\ C_{pr,(N,1)} \\ \vdots \\ C_{pr,(N,M)} \end{pmatrix} \quad , \quad (6.172)$$

Die \mathbf{M} -Matrix besteht aus zwei Teilen:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{fr} \\ \mathbf{M}_{pr} \end{bmatrix} \quad , \quad (6.173)$$

dabei \mathbf{M}_{fr} bezeichnet das Gleichungssystem (6.46) bzw. (6.47), und \mathbf{M}_{pr} entsprechend das Gleichungssystem (6.36). Im Folgenden werden die Einträge der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors definiert.

6.3.3.1 Matrix M_{fr}

Die Matrix M_{fr} ist durch das Gleichungssystem (6.46) bzw. (6.47) definiert und spezifiziert die ersten 1 bis N Zeilen der M -Matrix. M_{fr} ist eine $N \times (N + N \cdot M)$ -Matrix der Form:

$$M_{fr} = [M_{fr_1} \quad M_{fr_3}] , \quad (6.174)$$

M_{fr_1} $N \times N$ -Matrix mit Spaltennummern von 1 bis N , deren Einträge relevant für die Einträge C_{fr} des Lösungsvektors C_r sind,

M_{fr_3} $N \times N \cdot M$ -Matrix mit Spaltennummern von $N + 1$ bis $N + N \cdot M$, deren Einträge relevant für die Einträge C_{pr} des Lösungsvektors C_r sind.

Folgende Hilfsgröße wird eingeführt bei $h = 2, \dots, N - 1$:

$$B_{h,(N+(h-1)M+2)} = -\frac{n_p D_p}{b \Delta x} = B . \quad (6.175)$$

Die Hilfsgrößen $B_{h,h-1}$, $B_{h,h}$ und $B_{h,h+1}$ sind durch die Formeln (6.77), (6.78) und (6.79) definiert.

Die entsprechenden Einträge der M -Matrix können demzufolge geschrieben werden:

$$M_{h,h-1} = M_{fr_{h,h-1}} = B_{h,h-1}^m , \quad (6.176)$$

bei linearer Gleichgewichtssorption:

$$M_{h,h} = M_{fr_{h,h}} = \frac{2R_{fr}}{\Delta t} + \lambda R_{fr} + B_{h,h}^m , \quad (6.177)$$

beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$M_{h,h} = M_{fr_{h,h}} = \frac{2}{\Delta t} + G + B_{h,h}^m , \quad (6.178)$$

$$M_{h,h+1} = M_{fr_{h,h+1}} = B_{h,h+1}^m , \quad (6.179)$$

$$M_{h,(N+(h-1)M+2)} = M_{fr_{h,(N+(h-1)M+2)}} = B_{h,(N+(h-1)M+2)}^m , \quad (6.180)$$

$$M_{h,g} = M_{fr_{h,g}} = 0 , \quad \text{wenn } g \neq h-1, g \neq h, g \neq h+1, \\ g \neq N+(h-1)M+2 . \quad (6.181)$$

Zu einer besseren Erkennung werden die bereits eingeführten Indizes i und j für die Indizierung der Einträge des Lösungsvektors C_r benutzt. Mit

$$i = h \quad \text{und} \quad j = 1 \quad \text{bei } h = 2, \dots, N-1, \quad (6.182)$$

können die Einträge des b -Vektors aufgeschrieben werden:

bei linearer Gleichgewichtssorption:

$$b_h = -B_{h,h-1}^{m-1} C_{fr,i-1}^{m-1} + \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} - \lambda R_{fr} - B_{h,h}^{m-1} \right) C_{fr,i}^{m-1} - B_{h,h+1}^{m-1} C_{fr,i+1}^{m-1} \quad (6.183)$$

$$-B_{h,(N+(h-1)M+2)}^{m-1} C_{pr,(i,1)}^{m-1} + \sum_k \lambda_k \left(R_{fr_k} \left(C_{fr,i_k}^m + C_{fr,i_k}^{m-1} \right) \right) ,$$

$$h = 2, \dots, N-1 ,$$

beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$b_h = -B_{h,h-1}^{m-1} C_{fr,i-1}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - G - B_{h,h}^{m-1} \right) C_{fr,i}^{m-1} - B_{h,h+1}^{m-1} C_{fr,i+1}^{m-1} \\ -B_{h,(N+(h-1)M+2)}^{m-1} C_{pr,(i,1)}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fr}}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} S_{fr,i}^{m-1} \quad (6.184)$$

$$+ \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{fr,i_k}^m + C_{fr,i_k}^{m-1} \right) + \frac{1}{b} k_{fr} \frac{\Delta t}{2 + \Delta t (k_{fr} + \lambda)} \left(S_{fr,i_k}^m + S_{fr,i_k}^{m-1} \right) \right] ,$$

$$h = 2, \dots, N-1 .$$

Aus der Randbedingung für C_{fr} am Einstromrand (5.42) ergeben sich die Einträge der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors für die erste Zeile:

$$B_{1,1} = 1 \quad , \quad h = 1 \quad , \quad (6.185)$$

$$B_{1,2} = 0 \quad , \quad h = 1 \quad , \quad (6.186)$$

$$B_{1,(N+2)} = 0 \quad , \quad h = 1 \quad , \quad (6.187)$$

bei linearer Gleichgewichtssorption und beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$M_{1,1} = 1 \quad , \quad (6.188)$$

$$M_{1,2} = 0 \quad , \quad (6.189)$$

$$M_{1,N+2} = 0 \quad , \quad (6.190)$$

$$M_{1,g} = M_{fr_{1,g}} = 0 \quad , \text{ wenn } g \neq 1, g \neq 2, g \neq N + 2 \quad , \quad (6.191)$$

bei linearer Gleichgewichtssorption und beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$b_1 = C_{fr,total}^m \quad . \quad (6.192)$$

Nach dem Einsetzen von (6.102) in das Gleichungssystem (6.46) bzw. (6.47) für $h = N$ erhält man Einträge der \mathbf{M} -Matrix und des \mathbf{b} -Vektors für die letzte Zeile:

$$B_{N,N-1} = -\frac{u}{\Delta Z} \quad , \quad (6.193)$$

$$B_{N,N} = \frac{u}{\Delta Z} + \frac{n_p D_p}{b \Delta x} = \frac{u}{\Delta Z} - B \quad , \quad (6.194)$$

$$B_{N,(N+(N-1)M+2)} = B_{h,(N+(h-1)M+2)} = B \quad , \quad h = N \quad , \quad (6.195)$$

$$M_{N,N-1} = M_{fr_{N,N-1}} = B_{N,N-1}^m \quad , \quad (6.196)$$

bei linearer Gleichgewichtssorption:

$$M_{N,N} = M_{fr_{N,N}} = \frac{2R_{fr}}{\Delta t} + \lambda R_{fr} + B_{N,N}^m, \quad (6.197)$$

beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$M_{N,N} = M_{fr_{N,N}} = \frac{2}{\Delta t} + G + B_{N,N}^m, \quad (6.198)$$

$$M_{N,(N+(N-1)M+2)} = M_{fr_{N,(N+(N-1)M+2)}} = B_{N,(N+(N-1)M+2)} = B, \quad (6.199)$$

$$M_{N,g} = M_{fr_{h,g}} = 0, \text{ wenn } g \neq N-1, g \neq N, \\ g \neq N + (N-1)M + 2, \quad (6.200)$$

bei linearer Gleichgewichtssorption:

$$b_N = -B_{N,N-1}^{m-1} C_{fr,N-1}^{m-1} + \left(\frac{2R_{fr}}{\Delta t} - \lambda R_{fr} - B_{N,N}^{m-1} \right) C_{fr,N}^{m-1} \\ - B_{N,(N+(N-1)M+2)}^{m-1} C_{pr,(N,1)}^{m-1} + \sum_k \lambda_k \left(R_{fr_k} \left(C_{fr,N_k}^m + C_{fr,N_k}^{m-1} \right) \right), \quad (6.201)$$

beim kinetischen Sorptionsansatz:

$$b_N = -B_{N,N-1}^{m-1} C_{fr,N-1}^{m-1} + \left(\frac{2}{\Delta t} - G - B_{N,N}^{m-1} \right) C_{fr,N}^{m-1} \\ - B_{h,(N+(N-1)M+2)}^{m-1} C_{pr,(N,1)}^{m-1} + \frac{4 \frac{1}{b} k_{fr}}{2 + \Delta t(k_{fr} + \lambda)} S_{fr,N}^{m-1} \\ + \sum_k \lambda_k \left[\left(C_{fr,N_k}^m + C_{fr,N_k}^{m-1} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{b} k_{fr} \frac{\Delta t}{2 + \Delta t(k_{fr} + \lambda)} \left(S_{fr,N_k}^m + S_{fr,N_k}^{m-1} \right) \right]. \quad (6.202)$$

Die Anfangsbedingungen für C_{fr} und S_{fr} sind durch (5.29) und (5.31) spezifiziert:

$$C_{fr,i}^0 = C_{r0}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (6.203)$$

$$S_{fr,i}^0 = K_{fr} C_{r0} , \quad i = 1, \dots, N . \quad (6.204)$$

6.3.3.2 Matrix M_{pr}

Die Matrix M_{pr} ist durch das Gleichungssystem (6.36) definiert und spezifiziert die Zeilen $N + 1$ bis $N + N \cdot M$ der Matrix M . M_{pr} ist eine $N \cdot M \times (N + N \cdot M)$ -Matrix der Form:

$$M_{pr} = \begin{bmatrix} M_{pr_1} \\ M_{pr_2} \\ \vdots \\ \vdots \\ M_{pr_{N \cdot M}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{pr_{1,1}} & M_{pr_{1,3}} \\ M_{pr_{2,1}} & M_{pr_{2,3}} \\ \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots \\ M_{pr_{N \cdot M,1}} & M_{pr_{N \cdot M,3}} \end{bmatrix} . \quad (6.205)$$

Die Zeilen $N + (i - 1)M + 1$ bis $N + (i - 1)M + M$ der M -Matrix ($i = 1, \dots, N$) sind damit durch eine $M \times (N + N \cdot M)$ -Matrix M_{pr_i} folgender Form definiert:

$$M_{pr_i} = [M_{pr_{i,1}} \quad M_{pr_{i,3}}] \quad \text{mit } i = 1, \dots, N, \quad (6.206)$$

$M_{pr_{i,1}}$ $M \times N$ -Matrix mit Spaltennummern von 1 bis N , deren Einträge relevant für die Einträge C_{fr} des Lösungsvektors C_r sind,

$M_{pr_{i,3}}$ $M \times N \cdot M$ -Matrix mit Spaltennummern von $2N + 1$ bis $2N + N \cdot M$, deren Einträge relevant für die Einträge C_{pr} des Lösungsvektors C_r sind.

Die M_{pr} -Matrix besteht also aus N M_{pr_i} -Matrizen, die vollständig im Abschnitt 6.3.2.3 definiert sind, dabei ist $h = N + (i - 1)M + 2, \dots, N + (i - 1)M + M - 1$ und $i = 1, \dots, N$.

Die Anfangsbedingung ist durch (5.30) gegeben:

$$C_{pr,(i,j)} = C_{r0} , \quad i = 1, \dots, N , \quad j = 1, \dots, M . \quad (6.207)$$

6.4 Lösen der Gleichungssysteme

Das Gleichungssystem (6.48) für mobile Kolloide C_c ist durch (6.52) – (6.56), (6.60) – (6.63), (6.65) – (6.68) und (6.71) vollständig spezifiziert. Die das Gleichungssystem definierende Matrix M_c ist striktdiagonal, demzufolge auch regulär. Dies ist ein hinreichendes Kriterium für die Konvergenz des *Thomas-Algorithmus* – des Verfahrens, das in COFRAME für die Lösung dieses Gleichungssystems eingesetzt wird. Der Thomas-Algorithmus ist speziell zum Lösen von linearen Gleichungssystemen mit einer Tridiagonalmatrix optimiert. In COFRAME wird die Realisierung dieses Verfahrens aus der *gs/C++-Programm*bibliothek (**GNU Scientific Library** [WWW GS/](http://WWW.GS/)) verwendet.

Das Gleichungssystem (6.73), durch das der kolloidbeeinflusste Transport (COFRAME) mobiler Schadstoffe C_{fr} , C_{cr} , C_{pr} im Modellgebiet beschrieben wird, ist durch folgende Gleichungen vollständig spezifiziert:

- M_{fr} -Teil: (6.82) – (6.91), (6.96) – (6.101), (6.107) – (6.114) und (6.115),
- M_{cr} -Teil: (6.122) – (6.128), (6.133) – (6.137), (6.142) – (6.146) und (6.147),
- M_{pr} -Teil: (6.154) – (6.159), (6.161) – (6.164), (6.166) – (6.169) und (6.170).

Die komplette Spezifikation des Gleichungssystems (6.171), das den Transport mobiler Schadstoffe C_{fr} , C_{cr} , C_{pr} im Modellgebiet ohne Kolloide (FRAME) definiert, ist durch die Gleichungen gegeben:

- M_{fr} -Teil: (6.176) – (6.184), (6.188) – (6.192), (6.196) – (6.202) und (6.203),
- die Einträge für die M_{pr} -Teilmatrix (6.206) stellen sich aus (6.154) – (6.170) zusammen.

Die Matrix M in COFRAME und FRAME ist eine unsymmetrische *dünnbesetzte* (*sparse matrix*) Matrix. Zum Lösen dieser Gleichungssysteme in den neuen Programmmodulen wird die Softwarebibliothek *UMFPACK* (**U**nsymmetrische **M**ulti**F**rontal **P**ACKage) [/WWW UM/](http://WWW.UM/) herangezogen. Das in dieser Bibliothek umgesetzte Verfahren basiert auf der *unsymmetrischen MultiFrontal-Methode*.

7 Ablauf einer Transportrechnung

In diesem Abschnitt wird der generelle Ablauf einer Transportrechnung in FRAME und COFRAME dargestellt. In den darauffolgenden Unterabschnitten wird auf die Aspekte einzelner Arbeitsschritte eingegangen, die eine zusätzliche Erläuterung erfordern.

Als erstes wird ein Anwendungsfall über die graphische Oberfläche XENIA spezifiziert. Die komplette Spezifikation dieses Anwendungsfalls wird dann in einer Datei im JSON-Format gespeichert. Die Erläuterungen zu den XENIA-Funktionalitäten und einige relevante Anmerkungen zu dem JSON-Format sind in /REI 11/ enthalten. Im Anhang B ist beschrieben, wie ein FRAME- bzw. COFRAME-Rechenlauf in XENIA definiert wird. Zu dem Startpunkt des Programms liegt die entsprechende JSON-Datei mit allen den modellierten Anwendungsfall spezifizierenden Informationen im Arbeitsverzeichnis vor.

Nach dem Starten des Programms werden als erstes die Eingangsdaten aus der JSON-Datei eingelesen. Entsprechend den eingegebenen Daten werden Initialisierungen vorgenommen, darunter auch die Diskretisierung des Modellgebiets und die Aufteilung der Nuklide in Nuklidketten. Ein Einzelnuclid wird programmtechnisch als eine aus einem Nuklid bestehende Nuklidkette behandelt.

Die Rechnung beginnt mit dem Zeitpunkt des ersten Eintritts der Schadstoffe bzw. Kolloide in das Modellgebiet. Das Simulationsende ist durch die Benutzerangabe festgelegt. Das Fortschreiten der Transportrechnung erfolgt diskretisiert in Zeitschritten. Die Zeitschrittweite wird vom Programm automatisch gesteuert (s. Abschnitt 7.3).

In COFRAME wird zuerst der Transport von Kolloiden berechnet. Im Anschluss erfolgt die Berechnung des Schadstofftransports, wobei die davor ermittelten Kolloidkonzentrationen als Eingangsparameter verwendet werden.

Die Transportrechnung für Schadstoffe läuft parallel, nuklidkettenweise ab. Die gewonnenen Ergebnisse werden entsprechend für jede Nuklidkette separat gespeichert.

Die programmtechnische Abarbeitung von Nukliden einer Nuklidkette in einem einzelnen Zeitschritt beginnt mit den obersten Mutternukliden und endet mit dem letzten Nuklid der Nuklidkette. Die Behandlung eines Nuklids erfolgt nur dann, wenn alle seine Mutternuklide bereits abgearbeitet wurden.

Bevor die Transportrechnung für Schadstoffe und ggf. Kolloide in einer zeitlichen Iteration gestartet wird, werden die folgenden vorbereitenden Aktionen durchgeführt:

- ggf. wird die Länge des nächsten Zeitschritts angepasst,
- die Umgebungsparameter werden entsprechend dem zu berechnenden Zeitpunkt aktualisiert:
 - Einstromraten und -konzentrationen der Schadstoffe und ggf. Kolloide,
 - Volumenströme,
 - Dispersionskoeffizienten,
- die Einträge der Matrix \mathbf{M} und des Vektors \mathbf{b} , die die relevanten Gleichungssysteme spezifizieren, werden entsprechend den aktualisierten Parametern berechnet.

Im Anschluss wird das Gleichungssystem für Kolloide bzw. für jedes Nuklid gelöst. Aus den berechneten Konzentrationen werden Konzentrationen von immobilen Komponenten, Schadstoff- und ggf. Kolloidströme am Ende des Transportwegs und einige Kontrollgrößen ermittelt. Die Ergebnisse werden gespeichert.

Nach dem Ablauf der gesamten Simulation werden die Ergebnisse von allen Nuklidketten zusammengefügt.

Die Ergebnisse für Schadstoffe und ggf. für Kolloide sowie auch einige Kontrollgrößen und allgemeine Informationen zu dem Simulationsverlauf werden in die Ausgabedateien geschrieben.

7.1 Eingabedaten

Daten, die einen Rechenlauf spezifizieren, werden in der graphischen Bedingungsfläche XENIA /REI 11/ eingegeben und in einer Datei im JSON-Format gespeichert. FRAME und COFRAME beziehen die erforderlichen Eingabedaten aus dieser JSON-Datei. Einige Erläuterungen dazu, wie ein FRAME- bzw. COFRAME-Rechenlauf in XENIA spezifiziert wird, sind im Anhang B zu finden.

Für eine Rechnung mit FRAME oder mit COFRAME muss außerdem die Schadstofffreisetzungsrates in das Modellgebiet über die gesamte Simulationszeit bekannt

sein. Die Freisetzungsrates wird von einem der vorangehenden Rechenmodule berechnet und in einem spezifizierten Format in zwei ASCII-Dateien gespeichert:

- eine Ausgabedatei mit der Erweiterung **sk* mit Freisetzungsrates und Konzentrationen der Schadstoffe zu den bestimmten Zeitpunkten, wobei für die Simulation nur die Freisetzungsrates relevant sind,
- eine Vorspanndatei mit der Erweiterung **vs* mit den Daten, die zur Interpretation der oben genannten **sk* Ausgabedatei notwendig sind,

wobei das ***-Symbol an dieser Stelle als Platzhalter für einen Buchstaben verwendet wird.

Die Namen beider zusammengehörenden Dateien müssen bis auf die Erweiterung identisch sein. Der Buchstabe anstelle des ***-Symbols gibt die Auskunft darüber, von welchem Rechenmodul die Daten stammen. Von FRAME und COFRAME werden akzeptiert:

- *rvs*- und *rsk*-Datei – Ausgabe des Nahfeldmoduls LOPOS (Definition des Formats in /STR 96/ und Änderung des Formats im Anhang von /REI 11/),
- *gvs*- und *gsk*-Datei, die vom Rechenmodul CLAYPOS stammen,
- *cvs*- und *csk*-Datei, die von einem der Fernfeldmodule (CHET1 /STR 96/ und /KUE 96/, CHET2 /LUE 96/, CHETMAD, TRAPIC /LUE 99/) oder von einem der RepoTREND-Fernfeldmodule (GeoTREND-POSA /REI 11/, FRAME, COFRAME) ausgegeben werden.

Beide Dateinamen sind an der entsprechenden Stelle in der JSON-Datei (bzw. in XE-NIA) angegeben (s. *input* im Anhang B.3).

Eine Rechnung mit COFRAME erfordert weiterhin die Kenntnis über den Zustrom von Kolloiden in das Modellgebiet über die gesamte Simulationszeit. Die Kolloidzustromraten werden in einem spezifizierten Format in einer ASCII-Datei mit der Erweiterung *ksk* gespeichert (s. Anhang C). Die Zustromraten in der *ksk*-Datei sind in kg/a angegeben und werden nach dem Einlesen in mol/a konvertiert. Für die Umrechnung in mol/a wird die *Molmasse* der Kolloide in kg/mol verwendet, die vom Benutzer vorgegeben wird. Der Name der *ksk*-Datei wird vom Benutzer vorgegeben (s. *input* im Anhang B.3) und muss auf jeden Fall bis auf die Erweiterung identisch mit den Namen der zugehörigen **sk*- und **vs*-Dateien sein.

An dieser Stelle ist noch eine Anmerkung zu der Spezifikation von Verteilungskoeffizienten für die an mobilen und immobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe K_{frm} und K_{irm} angebracht. Diese Parameter werden normalerweise in m^3/kg angegeben. Deswegen erfolgt die Spezifikation dieser Verteilungskoeffizienten in XENIA ebenfalls in m^3/kg (s. Anhang B.5). Die erforderliche Konvertierung in m^3/mol wird dann vom Programm vorgenommen, wobei die vom Benutzer angegebene *Molmasse* der Kolloide verwendet wird.

Das Rechenmodul COFRAME bzw. FRAME bezieht sich bei der Initialisierung des Rechenlaufs und bei der Simulationsdurchführung auf die beschriebenen vier bzw. drei Dateien. Sowohl bei der Initialisierung als auch während der gesamten Simulation werden die Eingangsdaten auf Vollständigkeit und Plausibilität überprüft. Bei festgestellten Inkonsistenzen oder beim Fehlen von Daten wird der Benutzer durch eine entsprechende Meldung auf das Problem hingewiesen, das Programm wird ggf. abgebrochen.

7.2 Diskretisierung des Modellgebiets

Im COFRAME und FRAME zugrunde liegenden Modell werden zwei Ausbreitungspfade betrachtet:

- der advektiv-dispersive Transport von Schadstoffen und Kolloiden entlang der Kluft und
- der diffusive Transport von Schadstoffen in die Gesteinsmatrix senkrecht zu der Kluft.

Bei der numerischen Berechnung erfolgt die Unterteilung der Transportpfade in einzelne Blöcke. Die Blocklängen des numerischen Gitters werden vom Benutzer durch relevante Eingabeparameter (s. Anhang B.3) festgelegt. Der Benutzer gibt die Länge der beiden Transportpfade und die jeweilige Anzahl der Blöcke vor. Bei der Wahl dieser Parameter sollten einige Überlegungen in Betracht gezogen werden, die in diesem Abschnitt zusammengefasst sind.

Die Transportlänge bei der Matrixdiffusion ist durch die maximale Eindringtiefe von Schadstoffen in die Gesteinsmatrix x_m festgelegt. Bei der Wahl des Wertes für diesen Parameter muss darauf geachtet werden, dass die durch das Strömungsmodell festge-

legte halbe Höhe des modellierten Querschnitts x_{max} nicht überschritten werden darf, d. h. dass die Gleichung (3.2) erfüllt sein muss.

Alle in COFRAME und FRAME verwendeten numerischen Verfahren sind uneingeschränkt, d. h. bei beliebigen Werten der Diskretisierungsparameter, stabil. Die Blocklängen sollten möglichst so gewählt werden, dass ein optimales Verhältnis zwischen der ausreichenden Genauigkeit der Ergebnisse und den für ihre Berechnung erforderlichen Rechenzeit und Speicherkapazität gewährleistet wird.

Die Diskretisierung des Advektionsterms in der Gleichung für den Stofftransport in der Kluft verursacht eine numerische Dispersion [REI 11]. Wenn man bei der Festlegung der Blocklänge in der Kluft Δz dafür sorgt, dass diese nicht größer als die physikalische Dispersionslänge α ist, so vermeidet man, dass die numerische Dispersion die physikalische überschreitet. Diese Bedingung wird häufig als *Gitter-Péclet-Zahl-Kriterium* bezeichnet:

$$Pe \approx \frac{\Delta z}{\alpha} \leq 1. \quad (7.1)$$

Bei $Pe = 2$ ist die numerische Dispersion gleich der physikalischen. Die numerische Dispersion wird in COFRAME und FRAME nach dem Lanz-Konzept korrigiert, was die erforderliche Genauigkeit gewährleistet. Daher ist die beschriebene Einschränkung (7.1) für Δz keine notwendige Bedingung, sie kann jedoch als Anhaltspunkt bei der Festlegung der Blocklänge Δz nützlich sein.

Bei der Wahl der Blocklänge Δx in Richtung Matrixdiffusion sollten folgende Überlegungen in Betracht gezogen werden: Diffusion ist ein langsamer Prozess. Wenn der Effekt der Matrixdiffusion möglichst genau abgebildet werden soll, dann sollte eine entsprechend feine Diskretisierung gewählt werden. Dies ist insbesondere für die Anfangszeitperiode relevant, in der der Konzentrationsgradient entlang der x -Achse noch hoch ist. Wenn man an den Ergebnissen nach einer längeren Zeitperiode interessiert ist und der detaillierte Ablauf in der Anfangszeitperiode eher unwichtig ist, so wird auch eine gröbere Diskretisierung zu ausreichend genauen Ergebnissen führen. Für die Rechenzeit ist die Anzahl der Gitterpunkte entlang der x -Achse ein besonders kritischer Parameter. Mit der Erhöhung der Gitterpunktzahl in Richtung der Gesteinsmatrixdiffusion erhöht sich die Gesamtrechenzeit exponentiell. Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass nach dem umgesetzten Modell der Konzentrationsgradient orthogonal zu der Kluft

bei größeren Blocklängen Δx schneller ausgeglichen wird, was zur Unterschätzung der Retardation der Schadstoffe durch Matrixdiffusion führt. Das kann in vielen Fällen (jedoch nicht immer) als konservativ angesehen werden.

Die Blocklänge Δx darf aber auch nicht zu klein gewählt werden. Wenn die Blocklänge unter einen bestimmten Wert sinkt, verschlechtert sich die Genauigkeit der Ergebnisse. Dieser Effekt ist auf den sogenannten *Rundungsfehler* zurückzuführen. Rundungsfehler treten bei der numerischen Rundung durch die begrenzte Darstellungsmöglichkeit der verwendeten Rechner auf. Für die gängigen Rechner sind die Werte $\Delta x \geq 10^{-4}$ m zu empfehlen (mehr zu diesem Thema im Anhang E).

7.3 Zeitdiskretisierung und Steuerung der Zeitschrittlänge

7.3.1 Konzept

Die uneingeschränkte Stabilität der in FRAME und COFRAME verwendeten numerischen Verfahren erlaubt eine hohe Flexibilität bei der Wahl der Zeitschrittlänge. Die Länge des Zeitschritts wird lediglich durch die Anforderungen an die Genauigkeit der Ergebnisse bestimmt. Bei der Aufstellung dieser Anforderungen sind folgende Überlegungen in Betracht zu ziehen.

Die Unstetigkeiten der Lösungsfunktion müssen wesentlich feiner zeitlich aufgelöst werden als stetige Abschnitte. Mit anderen Worten, wenn das System in einem bestimmten Zeitraum signifikante Änderungen der Stoffkonzentrationen aufweist, so müssen diese Änderungen in kleineren Zeitschritten verfolgt werden. Für die Berechnung der Zeiträume, in denen keine bedeutenden Systemänderungen erfolgen, können dagegen wesentlich größere Zeitschrittweiten eingesetzt werden.

Basierend auf diesem Konzept wurde in FRAME und COFRAME eine automatische Zeitschrittsteuerung umgesetzt. Die Anpassung der Länge des Zeitschrittintervalls wird automatisch in Abhängigkeit von dem Charakter der Konzentrationsentwicklung vorgenommen.

Nach dem Ablauf eines Simulationsschritts werden die gewonnenen Konzentrationswerte in jedem Gitterpunkt mit den entsprechenden Konzentrationswerten, die im vo-

rangehenden Simulationsschritt ermittelt wurden, verglichen. Die maximale relative Differenz d_{aktuell} wird für die weitere Analyse benutzt:

$$d_{\text{aktuell}} = \max \left| \frac{C_i^m - C_i^{m-1}}{C_i^m} \right| , \quad (7.2)$$

C_i^m im aktuellen Zeitschritt berechnete Konzentration im Punkt i

C_i^{m-1} im vorigen Zeitschritt berechnete Konzentration im Punkt i .

Wenn diese maximale Differenz d_{aktuell} unter der vom Benutzer vorgegebenen unteren Toleranzgrenze d_{min} liegt, kann der Ergebnisunterschied als unbedeutend bewertet werden. Die Länge des Zeitschritts wird nach der Gleichung (7.3) vergrößert:

$$\Delta t^{m+1} = \frac{d_{\text{min}}}{d_{\text{aktuell}}} \Delta t^m , \quad \text{wenn } d_{\text{aktuell}} < d_{\text{min}} . \quad (7.3)$$

Der nächste Simulationsschritt wird mit der größeren Zeitschrittweite Δt ausgeführt.

Überschreitet die maximale Differenz d_{aktuell} dagegen die vorgegebene obere Toleranzgrenze d_{max} , so wird die Änderung der Konzentrationen als signifikant eingestuft. In diesem Fall wird die Länge des Zeitintervalls verkleinert:

$$\Delta t^{m+1} = \frac{d_{\text{max}}}{d_{\text{aktuell}}} \Delta t^m , \quad \text{wenn } d_{\text{aktuell}} > d_{\text{max}} . \quad (7.4)$$

Der nächste Simulationszeitschritt wird mit der kleineren Zeitschrittweite berechnet.

Liegen die Konzentrationsänderungen innerhalb des vorgegebenen Toleranzbereichs $d_{\text{min}} \leq d_{\text{aktuell}} \leq d_{\text{max}}$, so wird die Zeitschrittlänge Δt beibehalten.

Ähnliche Ansätze sind in /IBA 95/ und /FOR 85/ beschrieben.

Bei der Vergrößerung wie auch bei der Verkleinerung der Zeitschrittlänge nach dem beschriebenen Verfahren sind Schranken nach oben Δt_{max} wie auch nach unten Δt_{min} für die Zeitschrittlänge Δt^{m+1} gesetzt, die folgendermaßen dynamisch, abhängig von der aktuellen Zeit t bestimmt werden:

$$\Delta t_{\text{max}} = p_{\text{max}} t , \quad (7.5)$$

$$\Delta t_{min} = p_{min} \Delta t_{max} \quad , \quad (7.6)$$

wobei p_{max} und p_{min} im Programmcode festintegrierte Multiplikationskonstanten aus dem Wertebereich (0,0; 1,0) sind. Im nachfolgenden Abschnitt wird erläutert, wie der Benutzer die Zeitschrittweite beeinflussen kann.

Der Vergleich von Konzentrationen wird nur dann durchgeführt, wenn einer der beiden Konzentrationswerte C_i^m oder C_i^{m-1} größer als der von dem Benutzer vorgegebene minimale Konzentrationswert C_{min} ist. Es findet kein Vergleich statt, sofern das nicht der Fall ist, die maximale relative Differenz $d_{aktuell}$ wird dann als null angenommen, und die Zeitschrittweite wird auf die maximale gesetzt $\Delta t^{m+1} = \Delta t_{max}$. Durch dieses Vorgehen kann die Rechenzeit deutlich verbessert werden, weil einige rechenintensive Programmschritte bei den minimalen Konzentrationen entfallen.

Am Anfang, unmittelbar nach dem Beginn der Freisetzung von Schadstoffen und Kolloiden in das Modellgebiet und bis zu dem Zeitpunkt, an dem sich die freigesetzten Stoffe im gesamten Gebiet einigermaßen verbreitet haben, erlebt das System gravierende Änderungen. Die Erfassung dieser Änderungen würde laut dem vorgestellten Konzept in feinsten Zeitschritten erfolgen, was zu extrem langen Rechenzeiten führen kann. In den meisten Anwendungsfällen ist diese anfängliche Zeitperiode im Vergleich zu der gesamten Simulationszeit sehr kurz, eine derartig feine Auflösung der Systemänderungen in dieser kurzen Anfangszeit ist unnötig. Um die Rechenzeit an dieser Stelle zu reduzieren, wird eine Anfangszeitperiode ΔT_{init} festgelegt, während derer die Simulation der Prozesse mit konstanter Zeitschrittlänge Δt_{init} erfolgt. Das Konzept der dynamischen Anpassung der Zeitschrittweiten greift erst nach dem Ablauf dieser Anfangszeitperiode.

Der Zeitraum vom Beginn der Freisetzung der Komponente P bis zu dem Zeitpunkt, an dem die ersten Teilchen advektiv den Ausstromrand ($z = L$) erreicht haben, wird vom Programm als Anfangszeitperiode ΔT_{init} definiert:

$$\Delta T_{init} = \frac{L}{u_p} \quad . \quad (7.7)$$

Die konstante Zeitschrittlänge Δt_{init} wird berechnet als

$$\Delta t_{init} = \frac{\Delta T_{init}}{N_{init}} . \quad (7.8)$$

N_{init} ist die Anzahl der Zeitschritte in der Anfangszeitperiode ΔT_{init} . Als Standardwert für N_{init} wird die doppelte Anzahl der Gitterblöcke in der Kluft angenommen. Bei dieser Definition von Δt_{init} , unter der Voraussetzung, dass advektiver Transport im System dominiert, werden Stoffpartikel innerhalb eines Zeitschritts nur ca. einen halben Block vorwärts transportiert. Solche Änderungen können mit ausreichender Genauigkeit innerhalb eines Zeitschritts erfasst werden.

Die Steuerung der Zeitschrittlänge erfolgt für jede Nuklidkette bzw. für jedes Einzelnuclid separat. Dies ermöglicht die Wahl einer optimalen Zeitschrittweite wie auch eine Parallelisierung von Berechnungsalgorithmen.

Dem Benutzer stehen einige Optionen zur Verfügung, durch die er die automatische Steuerung der Zeitschrittlänge beeinflussen kann.

7.3.2 Steuerparameter

In diesem Abschnitt werden Parameter zum in Abschnitt 7.3.1 vorgestellten Konzept für die automatische Zeitschrittlängensteuerung erläutert, die vom Benutzer angegeben werden müssen und/oder können (s. *time integration* im Anhang B.3).

Durch ***upper control limit in %*** wird die obere Toleranzgrenze für die relative Differenz zwischen Ergebnissen aus dem aktuellen und aus dem vorangehenden Simulationsschritten festgelegt. Im Programm wird der relative Wert d_{max} benutzt, der sich aus der Division des vorgegebenen Werts durch 100 ergibt. Der Eingabeparameter ***lower control limit in %*** bestimmt entsprechend die untere Toleranzgrenze d_{min} .

Es wurden zahlreiche Testrechnungen unterschiedlicher Anwendungsfälle mit unterschiedlichen Angaben für den Toleranzbereich durchgeführt. Bei der Bewertung der Ergebnisse wurde insbesondere auf drei Aspekte geachtet: Genauigkeit bei der Abbildung von Unstetigkeiten (sehr wechselhafte Funktionsabschnitte), Rechenzeit und Speicherverbrauch. Als optimal erwiesen sich:

- eine obere Toleranzgrenze von 15 – 20 % und
- ein unteres Limit von 5 – 7 %.

Ein zu klein gewählter Toleranzbereich führt zu unnötig langen Rechenzeiten. Bei zu breiten Toleranzbereichen kann es vorkommen, dass die Unstetigkeiten nicht ausreichend genau dargestellt werden: die lokalen Extrema werden zwar registriert, jedoch möglicherweise in etwas gemilderter Form abgebildet, was hauptsächlich durch die Mittelung der Schadstoffzuströmungen über größere Zeiträume verursacht wird. Bei den statistischen Rechenläufen wird die Auswertung über tausende Spiele vorgenommen, dabei können gewisse Abstriche bezüglich der Genauigkeit der Ergebnissen einzelner Spiele zu Gunsten erheblich kürzerer Rechenzeiten durchaus toleriert werden.

Durch den Eingabeparameter ***minimal concentration for time control*** wird der im Abschnitt 7.3.1 erläuterte minimale Konzentrationswert C_{min} festgelegt. Die minimale Konzentration C_{min} ist somit ein Grenzwert. Die Schadstoffkonzentrationen unter dem Wert C_{min} werden berücksichtigt, die Abweichungen im vorgegebenen Toleranzbereich gelten jedoch als vernachlässigbar. Der Wert C_{min} wird in der Maßeinheit mol/m^3 erwartet, gilt für alle Nuklide und berücksichtigt demzufolge die individuelle Aktivität der Nuklide nicht. Dieser Aspekt muss bei der Vorgabe von C_{min} beachtet werden. Bei den durchgeführten Tests haben sich Werte im Bereich zwischen 10^{-17} und 10^{-20} mol/m^3 bewährt.

Die obere Δt_{max} und die untere Δt_{min} Schranken für die Zeitschrittlänge können vom Benutzer durch die Vorgabe der optionalen Parameter ***multiplication factor for upper limit of time step size*** und ***multiplication factor for lower limit of time step size*** (standardmäßig leer, was dem Standardwert 1.0 entspricht) beeinflusst werden. Durch die Multiplikation mit dem angegebenen Wert wird dann die entsprechende im Programm festintegrierte Konstante p_{max} bzw. p_{min} geändert.

Der Benutzer kann die Anfangszeitperiode ΔT_{init} vorgeben. Wenn das optionale Eingabefeld ***initial time interval*** mit einem Wert belegt ist, dann gilt die vom Programm nach dem beschriebenen Konzept errechnete Anfangszeitperiode nicht. Diese Option ist für einige spezielle Anwendungsfälle von Bedeutung. Z. B. dann, wenn die gesamte Simulationszeit bezogen auf die vom Programm berechnete Anfangszeitperiode relativ kurz ist, ist es sinnvoll einen entsprechend kleineren Wert für diesen Parameter einzugeben. Die Angabe eines größeren Wertes führt zur Reduzierung der Gesamtrechenzeit. Dies könnte z. B. für statistische Rechenläufe relevant sein.

Durch den optionalen Parameter ***number of time steps in the initial time interval*** kann der Benutzer die Auflösung der Anfangszeitperiode beeinflussen. Der angegebene Wert bestimmt dann die Anzahl der Zeitschritte N_{init} in der Anfangszeitperiode ΔT_{init} .

Dem Benutzer steht ein Schalter ***use NO lower limit for time step size*** (standardmäßig nicht ausgewählt) zur Verfügung, mit dem die Berücksichtigung der minimalen Grenze für die Zeitschrittlänge Δt_{min} abgeschaltet werden kann. In diesem Fall kann die Zeitschrittlänge beliebig klein werden. Diese Option kann u. U. zu extrem langen Rechenzeiten führen und wird deswegen i. A. nicht empfohlen. Sie kann jedoch für einige Anwendungsbereiche sinnvoll und hilfreich sein, und zwar dort, wo die standardmäßig festgelegte minimale Zeitschrittlänge zu grob für das fachliche Problem ist (z. B. wenn die Simulationszeit sehr kurz ist, oder wenn ein bestimmter Effekt in einer bestimmten Zeitperiode sehr ausführlich untersucht werden muss).

Durch den Schalter ***recalculate on accuracy fault*** (standardmäßig nicht ausgewählt) kann der Benutzer veranlassen, dass das Programm beim Verkleinern der Zeitschrittlänge den bereits berechneten Simulationsschritt mit der neu ermittelten reduzierten Zeitschrittweite wiederholt.

7.4 Zustromraten und Stoffkonzentrationen am Einstromrand

Der Zufluss von Kolloiden und Schadstoffen in das modellierte Gebiet ist über die Vorgabe von Konzentrationen am Einstromrand zu jedem zu rechnenden Zeitschritt Δt realisiert (s. Abschnitt 5.3.7). Dabei werden zu den in der Umgebung eventuell bereits vorhandenen Grundkonzentrationen die in das Deckgebirge freigesetzten, aus einer Quelle stammenden zusätzlichen Konzentrationen $C_c(t)$ und $C_r(t)$ addiert. Zur Berechnung dieser Konzentrationen werden die in den Eingabedateien ksk und *sk (s. Abschnitt 7.1) gespeicherten Freisetzungsraten von Kolloiden und Schadstoffen herangezogen.

In diesen Dateien sind die Freisetzungsraten zeitabhängig angegeben. Die Zeitdiskretisierung deckt sich mit der Zeitdiskretisierung der in COFRAME bzw. FRAME ablaufenden Simulation i. A. nicht. Um eine für den Zeitraum t bis $t + \Delta t$ gültige Zustromrate q zu ermitteln, wird das arithmetische Mittel aus den

Freisetzungsraten zu den in diesem Zeitintervall liegenden und aufeinanderfolgenden Zeitpunkten der *sk- bzw. ksk-Datei t_1 bis t_N ausgerechnet:

$$q = \frac{1}{\Delta t} \left((t_1 - t)q(t_0) + \sum_{i=1}^{N-1} (t_{i+1} - t_i)q(t_i) + (t + \Delta t - t_N)q(t_N) \right). \quad (7.9)$$

Eine Eingabedatei vom Typ rsk kann Schadstofffreisetzungsraten zu mehreren Segmenten des Grubengebäudes, die in diesem Kontext als Ausgabesegmente bezeichnet werden, enthalten. Dieser Fall bedeutet, dass der Austritt der Schadstoffe aus dem Grubengebäude in das Deckgebirge an mehreren Stellen erfolgt. Im einer COFRAME- bzw. FRAME-Simulation zugrunde liegenden Modell wird nur eine Schnittstelle mit dem Grubengebäude akzeptiert. Das relevante Ausgabesegment muss vom Benutzer festgelegt werden (s. *input* im Anhang B.3).

Der Benutzer kann eine Programmeinstellung wählen (s. *control parameters* im Anhang B.3), bei der die Freisetzungsraten der Mutternuklide k' , die nicht in der Nuklidauswahl des GeoTREND-COFRAME- bzw. GeoTREND-FRAME-Moduls in XENIA jedoch in der *sk-Datei enthalten sind, zu den Freisetzungsraten der jeweiligen Tochter k addiert werden. Das Addieren erfolgt auf der Basis der Teilchenerhaltung:

$$q_{k,gesamt} = q_k + \sum_{k'} q_{k'} \quad (7.10)$$

Physikalisch bedeutet das einen sofortigen Zerfall in die Tochter.

Aus der Zustromrate und dem entsprechend relevanten Volumenstrom (s. Abschnitt 7.5) wird die Stoffkonzentration am Einstromrand ermittelt: $C = q/Q$.

7.5 Volumenstrom

Der Volumenstrom Q wird in dem gesamten Gebiet innerhalb eines Simulationsschritts als konstant angenommen.

Der im aktuellen Zeitschritt gültige Volumenstrom Q setzt sich zusammen aus

- dem Grundwasservolumenstrom des modellierten Gebiets und
- dem Volumenstrom der Flüssigkeit aus der *sk-Eingabedatei.

Ob und zu welchem Anteil der Volumenstrom aus der *sk-Eingabedatei berücksichtigt werden soll, legt der Benutzer über einen Steuerparameter fest (s. *control parameters* im Anhang B.3).

Der für das aktuelle Zeitintervall Δt gültige Volumenstrom aus der *sk-Eingabedatei wird als arithmetisches Mittel aus den Volumenströmen zu den in diesem Zeitraum liegenden und aufeinanderfolgenden Zeitpunkten der *sk-Datei t_1 bis t_N berechnet.

7.6 Berechnung von Strömen mobiler Kolloide und Schadstoffe

Eine csk-Ausgabedatei (s. Abschnitt 7.11) enthält zeitabhängige Angaben zu Volumenstrom, Konzentrationen und Strömen mobiler Komponenten am Ausstromrand.

Bei der Berechnung des Stroms q einer mobilen Komponente P durch eine Oberfläche in der Kluft sind grundlegende Transportmechanismen relevant (Abb. 7.1):

- advective Bewegung in Richtung und mit der Geschwindigkeit u_p dieser Komponente,
- molekulare Diffusion und Dispersion D_p .

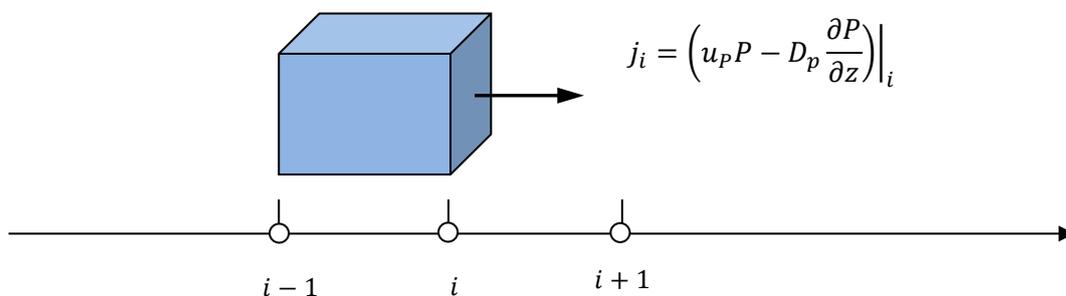


Abb. 7.1 Massenstrom durch eine Oberfläche in der Kluft

Der Massenstrom über den gesamten Querschnitt der Kluft A_f im Punkt i kann wie folgt ermittelt werden:

$$\begin{aligned} q_i &= (A_f j)_i = A_f \left(u_p P - D_p \frac{\partial P}{\partial z} \right) \Big|_i = 2bgA \left(u_p P - D_p \frac{\partial P}{\partial z} \right) \Big|_i \\ &\approx 2bgA \left(u_p P_i - D_p \frac{P_i - P_{i-1}}{\Delta z} \right) . \end{aligned} \quad (7.11)$$

Für die Ausgabe werden Ströme am Ausstromrand $i = N$ berechnet, wobei bei dem advektiven Anteil die Fluidgeschwindigkeit (auch für Kolloide) relevant ist:

$$q_N \approx \left(Q P_i - 2bgAD_p \frac{P_i - P_{i-1}}{\Delta z} \right) . \quad (7.12)$$

7.7 Kontrollgrößen

Zu Kontrollzwecken werden für Kolloide und alle Nuklide folgende Größen an den einzelnen für die Ausgabe ausgewählten Zeitpunkten t berechnet:

- die Menge jeder einzelnen Komponente, die zum ausgewählten Zeitpunkt t im Modellgebiet vorhanden ist:

- $M_{C_{fr}}$ und ggf. $M_{C_{cr}}, M_{C_c}$:

$$M_P(t) = V_{0f} \sum_{i=1}^N P_i(t) , \text{ mit } V_{0f} \text{ Volumen eines Blocks in der Kluft,} \quad (7.13)$$

- $M_{S_{fr}}$ und ggf. $M_{S_{cr}}, M_{S_c}$:

$$M_P(t) = S_0 \sum_{i=1}^N P_i(t) , \text{ mit } S_0 \text{ Fläche der Kluftwand in einem Block,} \quad (7.14)$$

- $M_{C_{pr}}$:

$$M_{C_{pr}}(t) = V_{0p} \sum_{i=1}^N \sum_j^M C_{pr,(i,j)}(t) , \quad (7.15)$$

mit V_{0p} Volumen eines Blocks in der Gesteinsmatrix,

- die Menge der mobilen Komponenten C_{fr} und ggf. C_{cr} und C_c , die über den Einstromrand bis zum ausgewählten Zeitpunkt t in das Modellgebiet eingetreten ist:

$$Q_P(t) = \sum_{\Delta t} \Delta t \cdot q_{P_1, \Delta t} \quad , \quad (7.16)$$

$\sum_{\Delta t}$ die Summierung über alle in der Simulation bis zu dem Zeitpunkt t verwendeten Zeitintervalle Δt ,

$q_{P, \Delta t}$ im Zeitintervall Δt gültige Zustromrate der jeweiligen Komponente eines Nuklids bzw. Kolloide über den Einstromrand ($i = 1$),

- der bis zum ausgewählten Zeitpunkt t kumulierte Austrag der mobilen Komponenten C_{fr} und ggf. C_{cr} und C_c aus dem Modellgebiet:

$$U_P = \sum_{\Delta t} \Delta t \cdot q_{P_N, \Delta t} \quad , \quad (7.17)$$

$q_{P_N, \Delta t}$ im Zeitintervall Δt gültiger Nuklid- bzw. Kolloidstrom am Ausstromrand ($i = N$), berechnet nach (7.12).

Außerdem werden Maximalwerte der Konzentrationen am Ausstromrand sowie die Zeiten, an denen diese Werte registriert wurden, gespeichert.

COFRAME generiert zusätzlich zwei Dateien in czk-Format mit Stoffmassen über die gesamte Simulationszeit (s. Abschnitt 7.12.5).

Alle Kontrollgrößen, sowohl für Schadstoffe als auch für Kolloide, werden in mol angegeben.

7.8 Speicherung der Ergebnisse für die Ausgabe

Nach jedem Simulationsschritt liegt ein Ergebnis vor. Um die Schadstoffausbreitung ausreichend genau darzustellen, werden jedoch nicht alle Ergebnisse benötigt. Die Entscheidung darüber, welches Ergebnis für die Ausgabe relevant ist, wird mittels zweier vom Benutzer zu spezifizierender Parameter gesteuert (s. Abschnitt *control parameters* im Anhang B.3):

- Der Wert des Parameters **relative significant difference in %** bestimmt die obere Grenze in % für die akzeptable Differenz der Ergebnisse. Das im aktuellen Simulationsschritt ermittelte Ergebnis wird in jedem Gitterpunkt mit dem für die Ausgabe zuletzt gespeicherten Ergebnis verglichen. Das neue Ergebnis wird nur dann für die Ausgabe gespeichert, wenn der Unterschied zwischen beiden Ergebnissen in mindestens einem Gitterpunkt den vorgegebenen Parameterwert überschreitet. In den Testrechnungen hat sich der Wert 15 % sehr gut bewährt.
- Der beschriebene Vergleich wird nur dann durchgeführt, wenn beide zu vergleichenden Konzentrationen größer als die durch den Wert des Parameters **minimal concentration for output control** festgelegte minimale Stoffkonzentration sind. Wenn die Ergebnisse unter diesem Wert liegen, wird die Ergebnisdifferenz als null angenommen.

Bei sehr kleinen Konzentrationswerten ist die oben beschriebene signifikante Differenz fast immer vorhanden. Um zu vermeiden, dass beinahe jedes Ergebnis in diesem Wertebereich gespeichert wird, was folglich zu unnötig hohem Arbeitsspeicherbedarf sowie einer langen Programmausführungszeit führen würde, wurde dieser Parameter eingeführt. Für die praktische Anwendung sind hier Werte zu empfehlen, die nicht kleiner sind als 10^{-16} mol/m^3 .

Beim Speichern der Ergebnisse wird zusätzlich darauf geachtet, dass die gespeicherten Zeitabstände nicht zu groß werden. Konkret heißt es, dass das neue Ergebnis auf jeden Fall gespeichert wird, wenn der Abstand zwischen dem aktuellen Zeitpunkt und dem zuletzt gespeicherten größer oder gleich der in der aktuellen Zeitperiode zugelassenen maximalen Zeitschrittlänge Δt_{max} ist, also selbst dann, wenn die relative Differenz als nicht signifikant eingestuft wird.

Die Berechnungen für Nuklidketten bzw. Einzelnuclide erfolgen parallel. Dementsprechend werden die Ergebnisse für jede Nuklidkette bzw. für jedes Einzelnuclid im Arbeitsspeicher separat abgelegt. Nach dem Ablauf der Simulation werden diese Ergebnisse folgendermaßen zusammengefügt:

- Es wird eine Menge aus allen gerechneten Zeiten gebildet.
- Zu jedem Zeitpunkt aus dieser Menge wird ein Ergebnis für jedes Nuclid in die Gesamtmenge der Ergebnisse eingetragen. Falls das Ergebnis für den relevanten Zeitpunkt existiert, so wird es übernommen, anderenfalls wird ein Wert durch lineare Interpolation berechnet.

Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass keine tatsächlich errechneten Ergebnisse verloren gehen, insbesondere lokale Extremwerte bleiben auf jeden Fall erhalten. Die resultierende Ergebnismenge kann allerdings u. U. sehr groß werden, was zu Problemen mit dem Arbeitsspeicher führen kann. In einem weiteren Arbeitsschritt werden diese Ergebnisse in die Dateien ausgegeben. Zu große Ausgabedateien können ein Problem beim Postprocessing und beim Datentransfer darstellen. Bei allen bis jetzt ausgeführten Rechenläufen wurde dieses Problem nicht beobachtet. Falls die beschriebenen Komplikationen zukünftig auftreten, kann die Vorgehensweise optimiert werden, z. B. kann die resultierende Ergebnismenge nach bestimmten Kriterien (u. a. anhand des Parameters *relative significant difference in %*) reduziert werden.

7.9 Negative Ströme

In der *sk-Eingabedatei sind manchmal Ströme mit negativem Vorzeichen enthalten. Negative Flüssigkeitsströme aus dem Grubengebäude bilden spezielle Ereignisabläufe in Szenarien ab, bei denen einzelne Hohlräume oder Teilbereiche innerhalb eines kurzen Zeitraums aufgefüllt werden, und aufgrund derer ein Zufluss aus dem Deckgebirge ins Grubengebäude erfolgt.

Negative Ströme werden in COFRAME und FRAME auf null gesetzt. Das entspricht der konservativen Annahme, dass alle Schadstoffe, die in das Deckgebirge eingetreten sind, dort bleiben und nicht mehr ins Grubengebäude zurückfließen. Die Möglichkeit eines Rückflusses ist programmtechnisch nicht realisiert.

Der Benutzer wird über negative Ströme durch eine Warnmeldung informiert. Der Sachverhalt stellt i. A. eine Unstetigkeit im System dar, was zu numerischen Problemen führen kann. Die Ergebnisse sollten in diesem Kontext entsprechend kritisch untersucht werden.

7.10 Stabile Nuklide

In die NuklidAuswahl der Rechenläufe können neben den Radionukliden auch stabile Nuklide aufgenommen werden, die meistens als Tracer im Ausbreitungsgebiet eingesetzt werden. Die Stabilität wird bei folgenden Programmschritten in Betracht gezogen:

- Vom Programm wird grundsätzlich angenommen, dass die Maßeinheit aller Eingangsdaten (Nuklidströme, Konzentrationen), die sich auf stabile Isotope beziehen, mol ist, unabhängig davon, in welcher Maßeinheit die Daten für Radionuklide vorliegen.
- Bei der Berechnung des Transports von stabilen Nukliden wird kein radioaktiver Zerfall berücksichtigt.
- Resultierende Ströme und Konzentrationen stabiler Isotope werden generell nur in mol ausgegeben, unabhängig davon, in welcher Maßeinheit die Ergebnisse zu den Radionukliden ausgegeben werden.

Das Format für Eingabe- bzw. Ausgabedateien für Simulationen mit stabilen Nukliden sowie auch Richtlinien bei der Wahl von Tracernamen sind in /REI 11/ beschrieben.

7.11 Interpolation

Interpoliert werden folgende Daten:

- berechnete Konzentrationen und Kontrollgrößen für Kolloide und Nuklide werden auf die Beobachtungszeitpunkte, die vom Benutzer vorgegeben werden können, interpoliert,
- Ergebnisse für die Ausgabe entsprechend dem im Abschnitt 7.8 vorgestellten Konzept.

Ergebnisse werden nicht auf die Beobachtungsstellen interpoliert. Stattdessen werden Gitterpunkte ermittelt, die am nächsten zu den vom Benutzer spezifizierten Beobachtungsstellen sind, und diese gerechneten Werte zu diesen Gitterpunkten und zu dem letzten Gitterpunkt (Ausstromrand) werden herausgegeben.

7.12 Ausgaben in die Ergebnisdateien

Rechenergebnisse sowie wichtige Informationen zum Simulationsablauf werden in einer Reihe von Dateien gespeichert. Alle Ausgabedateien außer der Log- und pcl-Protokolldatei haben einen Namen von folgender Struktur:

<output file name>_<module ID>_<Komponentenkennung>.<Erweiterung> .

Die Bestandteile eines Dateinamen werden wie folgt definiert:

- Durch eine *<Erweiterung>* wird der Typ und somit der Inhalt einer Datei festgelegt. Im Weiteren wird erläutert, welche Dateitypen vom Programm generiert werden.
- Die Zeichenkette *<output file name>* wird als Eingabeparameter im XENIA-Modul *job-configuration* (s. Anhang B.2) definiert. Falls diese Angabe fehlt, wird standardmäßig die Zeichenkette *job* an dieser Stelle verwendet.
- Wenn der Benutzer bei der Definition eines Rechenlaufs den optionalen Parameter *module ID* mit einem Wert belegt hat (s. Abschnitt *control parameters* im Anhang B.3), dann wird die angegebene Zeichenkette bei der Zusammenstellung des Dateinamens an den Rechenlaufnamen angehängt. Der Parameter *module ID* sollte insbesondere dann spezifiziert werden, wenn mehrere Transportrechnungen mit FRAME bzw. COFRAME innerhalb eines Rechenlaufs durchgeführt werden müssen, um zu verhindern, dass Dateien überschrieben werden.
- Die Zeichenkette *<Komponentenkennung>* zeigt an, auf welche Komponente *P* sich die in der Datei enthaltenen Ergebnisse beziehen. Für mobile Kolloide C_c wurde *MCol* und für filtrierte Kolloide S_c die Zeichenkette *FCol* als Komponentenkennung festgelegt. Die Komponentenkennungen für Schadstoffkomponenten entsprechen den im vorliegenden Bericht eingeführten und benutzten Bezeichnungen (s. Kapitel 2, Abb. 2.3).

Einige Dateien werden durch *<Nr>* nummeriert. Die Bedeutung der eingefügten Nummern wird im Weiteren an den entsprechenden Stellen erklärt.

Eine Übersicht über die möglichen Rechenlaufausgaben ist in Tab. 7.1 gegeben, wobei *<P>* für eine Komponentenkennung steht.

Tab. 7.1 Ausgaben eines Rechenlaufs (*<P>* für entsprechende Komponentenkennung)

Dateiname	Erweiterung	COFRAME	FRAME
<i><output file name>_<module ID>_<P></i>	.cvs	x	x
<i><output file name>_<module ID>_Cpr_<Nr.></i>	.cvs	x	x
<i><output file name>_<module ID>_CollCtrlParam</i>	.cvs	x	

Dateiname	Erweiterung	COFRAME	FRAME
<output file name>_<module ID>_NuclCtrlParam	.cvs	x	
<output file name>_<module ID>	.csk	x	x
<output file name>_<module ID>_MCol	.csk	x	
<output file name>_<module ID>_Cfr	.czk	x	x
<output file name>_<module ID>_Sfr	.czk	x	x
<output file name>_<module ID>_Ccr	.czk	x	
<output file name>_<module ID>_Scr	.czk	x	
<output file name>_<module ID>_MCol	.czk	x	
<output file name>_<module ID>_FCol	.czk	x	
<output file name>_<module ID>_CollCtrlParam	.czk	x	
<output file name>_<module ID>_NuclCtrlParam	.czk	x	
<output file name>_<module ID>_Cfr	.cok	x	x
<output file name>_<module ID>_Sfr	.cok	x	x
<output file name>_<module ID>_Cpr_<Nr.>	.cok	x	x
<output file name>_<module ID>_Ccr	.cok	x	
<output file name>_<module ID>_Scr	.cok	x	
<output file name>_<module ID>_MCol	.cok	x	
<output file name>_<module ID>_FCol	.cok	x	
<output file name>_<module ID>_MCol	.ksk	x	
<output file name>	.out	x	x
<output file name>	.pbd	x	x
<output file name>_<Nr.>	.time	x	x
RepoTREND	.log	x	x
p_<Executable-Name>	.pcl	x	x

In weiteren Abschnitten werden die Ausgaben von FRAME und COFRAME genau erläutert.

7.12.1 Allgemeine Anmerkungen

Das Format der Dateien .cvs, .cok und .czk ist in /STR 96/ genau spezifiziert. Die später eingeführten Formatänderungen sind in /REI 11/ (Anhang B) festgehalten.

Der Benutzer kann auswählen, ob die Dateien .cok und .czk erstellt werden sollen. Die Erstellung der übrigen Ausgabedateien erfolgt obligatorisch.

Die Dateien .cvs, .csk, .cok, .czk und .ksk werden nach einem Rechenlauf grundsätzlich neu erstellt. Bevor eine dieser Ausgabedateien generiert wird, wird geprüft, ob eine gleichnamige Datei im Arbeitsverzeichnis bereits existiert. Wenn das der Fall ist, wird der Benutzer mittels einer Warnmeldung darauf hingewiesen, die existierende Datei wird umbenannt, dabei wird die Erweiterung .bak an den Dateinamen angehängt, und anschließend wird mit der Dateierstellung begonnen.

Dateien .time werden nach einem Rechenlauf neu erstellt. Sollte sich eine time-Datei mit dem gleichen Namen im Arbeitsverzeichnis befinden, so wird sie ohne Warnungen überschrieben.

Bei der .out-, .pbd-, log- und pcl-Datei wird im ersten Schritt das Arbeitsverzeichnis nach der Datei mit dem entsprechenden Namen durchsucht. Wenn die Suche erfolgreich war, wird die gefundene Datei geöffnet, die relevanten Informationen zu dem durchgeführten Rechenlauf werden am Ende der Datei angehängt. Nur wenn keine Datei gefunden wird, wird eine neue erstellt.

Die von dem Benutzer durch den Eingabeparameter *unit* (s. Abschnitt *control parameters* im Anhang B.3) festgelegte Maßeinheit für die auszugebenden Schadstoffströme und -konzentrationen bezieht sich ausschließlich auf die Radionuklide. Werte für stabile Nuklide werden stets in mol (s. Abschnitt 7.10), Werte für Kolloide stets in kg ausgegeben.

7.12.2 Vorspanndateien (.cvs)

Die sogenannte *Vorspanndatei* hat die Erweiterung *cvs* und enthält Daten, die zur Interpretation anderer Ausgabedateien benötigt werden. Es werden Vorspanndateien für Schadstoffe und ggf. für Kolloide und Massenbilanzen (Formatbeschreibung im Anhang D) generiert.

Die Zugehörigkeit einer Vorspanndatei zu der relevanten Ausgabedatei mit Rechenergebnissen wird ausschließlich anhand des Dateinamens festgestellt, alle zusammengehörenden Dateien haben bis auf die Erweiterung identische Dateinamen. Aus diesem Grund werden mehrere Vorspanndateien generiert: für jede Datei mit Rechenergebnissen existiert eine entsprechende Vorspanndatei mit dem gleichen Namen. Die Vorspanndateien für Schadstoffe haben damit zwar unterschiedliche Namen aber den gleichen Inhalt.

Die wichtigsten Angaben in einer Vorspanndatei sind Anzahl und Namen der gerechneten Nuklide bzw. Bezeichnung relevanter Kolloidkomponenten, Anzahl und Liste von Beobachtungszeitpunkten sowie auch Beobachtungsstellen.

Der Benutzer kann optional bestimmte Zeiten (*Beobachtungszeitpunkte*) und Positionen im Modellgebiet wählen (s. Abschnitt *control parameters* im Anhang B.3). Die Angabe der Position im Modellgebiet bezieht sich auf die Kluft und ist relativ zu der Kluftlänge. Als *Beobachtungsstelle* wird der Gitterpunkt in der Kluft verwendet, der zu der vom Benutzer vorgegebenen Position nächstgelegen ist. Zu der Menge der Beobachtungsstellen zählt auch die Übergabestelle an weiterführende Rechenmodule. Als *Übergabestelle* ist der letzte Punkt im Kluftgitter definiert, an dem die Werte berechnet wurden. Die Übergabestelle ist an der ersten Stelle der Liste von den Beobachtungsstellen in der *cvs*-Datei platziert.

Unterschiedliche zeit- und ortsabhängige Ausgaben, aber auch die Berechnung von Kontrollgrößen beziehen sich auf die Beobachtungsstellen und -zeitpunkte.

7.12.3 Dateien mit den Übergabeströmen und Konzentrationen (.csk)

Mittels csk-Dateien findet der Datenaustausch zwischen den Rechenmodulen statt.

Nach dem Ablauf eines FRAME-Rechenlaufs wird genau eine csk-Datei generiert, in der die Ergebnisse zu den im Kluftwasser gelösten Schadstoffen C_{fr} gespeichert werden.

Im Fall eines COFRAME-Rechenlaufs werden zwei csk-Dateien erzeugt:

- eine csk-Datei für mobile Schadstoffe in der Kluft (berechnet als bzw. aus der Summe von Konzentrationen im Kluftwasser gelöster C_{fr} und an den mobilen Kolloiden sorbierter C_{cr} Schadstoffe) und
- eine csk-Datei für mobile Kolloide C_c .

Die csk-Datei für Schadstoffe hat den Namen *<output file name>_<module ID>.csk* und die mit den Kolloiddaten den Namen *<output file name>_<module ID>_MCol.csk*.

Die csk-Datei enthält Blöcke mit Daten zu jedem während der Simulation gespeicherten Ausgabezeitpunkt in chronologischer Reihenfolge. Ein Datenblock umfasst folgende Angaben:

- Ausgabezeitpunkt,
- Volumenstrom an der Übergabestelle zu dem relevanten Ausgabezeitpunkt,
- Massenströme entsprechender mobiler Schadstoffkomponenten für alle gerechneten Nuklide bzw. Massenströme für mobile Kolloide durch den Ausstromrand des Modellgebiets zu dem relevanten Ausgabezeitpunkt,
- Konzentrationen C_{fr} bzw. $(C_{fr} + C_{cr})$ für alle gerechneten Nuklide bzw. Konzentrationen mobiler Kolloide C_c an der Übergabestelle zu dem relevanten Ausgabezeitpunkt.

7.12.4 Dateien mit der Zeitabhängigkeit der Stoffkonzentrationen (.czk)

Wenn der Benutzer die entsprechende Programmeinstellung gewählt hat (s. Abschnitt *control parameters* im Anhang B.3), werden separate czk-Dateien für folgende Komponenten generiert:

- FRAME: C_{fr} , S_{fr} ,
- COFRAM: C_{fr} , S_{fr} , C_{cr} , S_{cr} , C_c , S_c .

Für die im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelösten Schadstoffe C_{pr} wird keine czk-Datei erzeugt.

Eine czk-Datei enthält wie eine csk-Datei Angaben zu jedem Ausgabezeitpunkt:

- Ausgabezeitpunkt,
- zugehörige Konzentrationen für die entsprechende Komponente an den in der cvs-Datei angegebenen Beobachtungsstellen (inkl. Übergabestelle).

7.12.5 Dateien mit der Zeitabhängigkeit der Stoffmengen (.czk)

Unabhängig von der vom Benutzer gewählten Einstellung werden zwei zusätzlichen czk-Dateien – *CollCtrlParam* und *NuclCtrlParam* – vom Rechenmodul COFRAME generiert. In diesen Dateien werden Stoffmengen für jede einzelne Komponente sowie einige Summen über die gesamte Simulationszeit dargestellt. Diese Ausgabe erfolgt zur besseren Kontrolle der gerechneten Ergebnisse, erleichtert die Modellanalyse und Fehlersuche in einem komplexen System. Die Information, die zur Interpretation der ausgegebenen Daten erforderlich ist, ist in den Kommentaren der entsprechenden cvs-Vorspanndateien enthalten (Anhang D).

7.12.6 Dateien mit der Ortsabhängigkeit der Stoffkonzentrationen (.cok)

Wenn der Benutzer die entsprechende Programmeinstellung gewählt hat (s. Abschnitt *control parameters* im Anhang B.3), werden separate cok-Dateien für folgende Komponenten generiert:

- FRAME: C_{fr}, S_{fr}, C_{pr} ,
- COFRAM: $C_{fr}, S_{fr}, C_{cr}, S_{cr}, C_{pr}, C_c, S_c$.

Für die im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelösten Schadstoffe C_{pr} werden mehrere cok-Dateien erzeugt: für jede Eindringebene (Index j) eine separate cok-Datei.

Eine cok-Datei enthält folgende Angaben zu jedem Gitterpunkt des Kluftgitters:

- absolute Ortsangabe des Gitterpunkts,
- zugehörige Konzentrationen relevanter Schadstoffkomponenten für alle Nuklide bzw. Konzentrationen entsprechender Kolloidkomponenten zu den in der cvs-Datei angegebenen Beobachtungszeitpunkten.

7.12.7 Die Datei mit den Kolloidströmen an der Übergabestelle (.ksk)

Nach dem Ablauf eines COFRAME-Rechenlaufs wird genau eine ksk-Datei mit den Kolloidströmen an der Übergabestelle generiert. Diese Datei kann als Eingabedatei für weiterführende Rechenmodule dienen. Das genaue Format der ksk-Datei ist im Anhang C beschrieben.

7.12.8 Dateien mit Kontrolldaten (.out und .pbd)

In der out-Datei werden Informationen zur Kontrolle des ausgeführten Rechenlaufs ausgegeben. Die wichtigsten Angaben sind:

- Datum,
- Name des Rechenlaufs,
- Angaben zu benötigter Rechenzeit und benutztem Arbeitsspeicher,
- entsprechend den Benutzerangaben ermittelte Beobachtungsstellen,

- Anzahl der in der Simulation gerechneten und für die Ausgabe gespeicherten Zeitpunkte,
- Beschreibung des generierten Modelgitters (örtliche Diskretisierung),
- Kontrollgrößen (s. Abschnitt 7.7).

In der pbd-Datei werden in einer übersichtlichen Form alle vom Benutzer zur Spezifikation des Rechenlaufs angegebenen Parameter gespeichert.

7.12.9 Dateien mit dem Protokoll über die Zeitschrittlängensteuerung (.time)

Mittels time-Dateien kann die Änderung der Zeitschrittlänge während der gesamten Simulation nachvollzogen werden. Bei jedem Wechsel werden die neue Zeitschrittlänge und der Zeitpunkt, ab dem diese verwendet wird, registriert.

Nuklidketten bzw. Einzelnuclide werden parallel, unabhängig voneinander berechnet. Dementsprechend unabhängig voneinander erfolgt die Steuerung der Zeitschrittlänge. Das Protokoll über die Zeitschrittsteuerung wird entsprechend in separate time-Dateien ausgeschrieben. Es gibt eine time-Datei für jede Nuklidkette bzw. für jedes Einzelnuclid und ggf. noch eine für Kolloide. Die time-Dateien sind fortlaufend durchnummeriert. Anhand des in der Datei enthaltenen Kommentars kann die Zuordnung der Datei zum relevanten Stoff festgestellt werden. Ein Beispiel einer time-Datei ist in Abb. 7.1.

```

Used for: Am-241(top) Np-237 U-233 Th-229      (complete chain: Cm-245(top)
Pu-241 Am-241 Np-237 Pa-233 U-233 Th-229 Ra-225 Ac-225)
in GeOTREND-FRAME v. 2013-08-07
Wed Oct 23 13:20:23 2013
time step size [a]  used from time [a]
1.54412e+00        0.00000e+00
5.33682e+00        8.89470e+02
1.54412e+00        8.89470e+02
7.19903e+02        1.19984e+03
1.15184e+01        1.91974e+03
1.15876e+01        1.93126e+03
1.16571e+01        1.94285e+03
1.17270e+01        1.95450e+03
1.17974e+01        1.96623e+03
1.18682e+01        1.97803e+03
1.19394e+01        1.98990e+03
1.20110e+01        2.00184e+03
1.20831e+01        2.01385e+03
1.21556e+01        2.02593e+03
1.22285e+01        2.03809e+03
1.23019e+01        2.05031e+03
1.23757e+01        2.06262e+03
1.24499e+01        2.07499e+03
1.25246e+01        2.08744e+03
1.25998e+01        2.09997e+03
1.26754e+01        2.11257e+03
1.27514e+01        2.12524e+03
1.29045e+01        2.15074e+03
1.29819e+01        2.16365e+03

```

Abb. 7.1 Beispiel einer time-Datei

7.12.10 Die Logdatei (RepoTREND.log)

Die Logdatei *RepoTREND.log* (Abb. 7.2) enthält das automatisch geführte Protokoll bestimmter Aktionen, die während der Simulation ausgeführt werden. Speziell alle in den Programmcode eingebauten Fehler-, Warn-, Debug- und Infomeldungen werden in diese Datei ausgegeben. Jede Meldung hat einen eindeutigen Bezug auf die relevante Programmcodezeile. Die Logdatei dient in erster Linie der Problemanalyse auf der Programmcodeebene.

Aber auch die Eingabeparameter werden vom Programm soweit möglich analysiert. Wenn ein vom Benutzer angegebener Parameterwert bestimmten im Programm eingebauten Kriterien nicht entspricht, gibt es zwei Optionen: entweder wird der angegebene Wert als bedenklich gekennzeichnet, jedoch akzeptiert, oder das Programm wird abgebrochen. Dementsprechend wird eine Warn- bzw. eine Fehlermeldung in die Logdatei ausgegeben.

Die Logdatei wird allerdings nur dann generiert, wenn das Programm beim Starten die Datei *log4cxx.properties* im Arbeitsverzeichnis vorfindet. Der Benutzer sollte dafür sorgen, dass dies gewährleistet ist (s. Anhang B.2). In der Datei *log4cxx.properties* sind Einstellungen für das im Programm verwendeten Logger-Tool gespeichert. Eine der Einstellungen bewirkt, dass Logger-Einträge in eine Datei herausgeschrieben werden sollen. Durch das Editieren der gespeicherten Konfigurationen können außerdem z. B. die Menge und der Ausführlichkeitsgrad der auszugebenden Informationen sowie die Größe der Logdatei geändert werden, Benachrichtigungsfunktionalitäten eingeschaltet werden und viel mehr, ohne dass der Programmcode neu kompiliert werden muss. Falls die Konfigurationsdatei *log4cxx.properties* beim Programmstart im Arbeitsverzeichnis nicht gefunden wird, wird der Standardlogger verwendet, der alle Informationen auf die Konsole ausgibt. Wenn der Rechenlauf auf einem entfernten Rechner ausgeführt wird, bleiben diese Logger-Informationen für den Benutzer unsichtbar.

```

INFO (./src/start/main.cpp:48) - Starting application.
WARN (./src/modelObjects/GeoTREND_FC_F/Fracture.cpp:215) - Block length in fracture 0.6 greater
than dispersion length of nuclides. It could lead to numerical errors
WARN (./src/modelObjects/GeoTREND_FC_F/GeoTREND_FC/Fracture_FC.cpp:221) - Block length in frac-
ture 0.6 greater than dispersion length of colloids. It could lead to numerical errors
WARN (./src/modelObjects/GeoTREND_FC_F/GeoTREND_FC/TransportPath_GeoFC.cpp:84) - Illegal nega-
tive value of colloid diameter=-1e-07. Only -0.00298521 is permissible
DEBUG (./src/geometry/Grid_1D.cpp:326) - Input grid description string: d = 1 domain: [0,6]
indices: [0: 10]
DEBUG (./src/geometry/Grid_1D.cpp:326) - Input grid description string: d = 1 domain:
[0.0025, 0.0525] indices: [0: 5]
INFO (./src/problemSolvers/solver_GeoTREND_FC/Solver_GeoFC.cpp:165) - Initial fluid velocity:
1260 [m/a]
INFO (./src/problemSolvers/solver_GeoTREND_FC/Solver_GeoFC.cpp:166) - Initial colloid velocity:
1642.98 [m/a]
INFO (./src/problemSolvers/solver_GeoTREND_FC/Solver_GeoFC.cpp:570) - Created the pool with 5
threads
INFO (./src/problemSolvers/solver_GeoTREND_FC/Reports_GeoFC.cpp:46) - Created the pool with 7
threads for creating of output files
INFO (./src/start/main.cpp:98) - Exit application

```

Abb. 7.2 Logdatei *RepoTREND.log*

7.12.11 Protokolldateien zur Ausführung von Rechenmodulen mit RepoTREND (.pcl)

Die pcl-Protokolldateien werden ab RepoTREND v. 3.0 generiert.

Ein Rechenlauf kann mehrere Rechenmodule enthalten, die mit demselben oder aber auch mit unterschiedlichen Executables ausgeführt werden sollen. Die Verknüpfung eines Rechenmoduls mit dem relevanten Executable erfolgt in XENIA (s. Anhang B.7). Die Information über diese Zuordnung ist in der JSON-Datei enthalten.

Zu jedem RepoTREND-Executable (ab v. 3.0) wird eine Protokolldatei *p_<Executable-Name>.pcl* über die Ausführung der für dieses Executable relevanten Rechenmodule ausgegeben. Ein Beispiel einer pcl-Datei ist in Abb. 7.3 dargestellt.

```
Wed Oct 16 11:44:37 2013
%%M_NUMBER_IN_JSON:    3      %%M_STATE:    finished
%%M_NUMBER_IN_JSON:    2      %%M_STATE:    finished
```

Abb. 7.3 pcl-Protokolldatei

Im Einzelnen enthält eine pcl-Datei folgende Angaben:

1. Zeile: das Datum und die Uhrzeit, wann die Datei generiert wurde. Format: eine Zeichenkette der max. Länge 80 (Fortran: A80).
2. Zeile: Angaben zum Rechenmodul, das im Rahmen des definierten Rechenlaufs als erstes vom relevanten Executable ausgeführt wurde:
 - 20 Stellen: die Kennung `%%M_NUMBER_IN_JSON:` (Fortran: A20),
 - 5 Stellen: die fortlaufende Nummer des relevanten Rechenmoduls in der in der JSON-Datei enthaltenen Modulliste (Fortran: I5),
 - 15 Stellen: die Kennung `%%M_STATE:` (Fortran: A15),
 - 10 Stellen: der Status `finished` (Fortran: A10), der gesetzt wird, sobald die Ausführung des Rechenmoduls beendet ist.
3. Zeile: und folgende Zeilen für jedes weitere vom Executable ausgeführte Rechenmodul in der Ausführungsreihenfolge, wie in Zeile 2.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Reihenfolge der Rechen- und Hilfsmodule bei der Definition eines Rechenlaufs beliebig sein darf. Sie stimmt mit der Reihenfolge, in der die Rechenmodule ausgeführt werden, i. A. nicht überein. Die Ausführungsreihenfolge wird vom Programm anhand der semantischen Zusammenhänge festgelegt. Im in Abb. 7.3 dargestellten Beispiel wurde als erstes das Rechenmodul ausgeführt, das in der Modulliste der JSON -Datei an der dritten Position zu finden ist, und danach das zweite Rechenmodul aus dieser Liste.

8 Strategien gegen einige numerische Probleme bei den Anwendungsrechnungen

In /REI 11/ wurde eine ausführliche Analyse darüber durchgeführt, wie anfällig die numerischen Verfahren, die auch bei der Modellierung von FRAME und COFRAME angewendet wurden, bezüglich numerischer Probleme sind. Dort sind ebenfalls Konzepte vorgestellt, die ggf. den numerischen Problemen entgegenwirken. Diese Konzepte wurden bei der Umsetzung von FRAME und COFRAME ebenfalls realisiert.

Probleme numerischer Natur können aber bei jedem numerischen Schema bei bestimmten Anwendungsfällen auftreten. Sie werden meistens durch Unstetigkeiten im modellierten System verursacht. In diesem Abschnitt werden einige mögliche Probleme erläutert und die Mittel vorgestellt, die der Benutzer einsetzen kann, um diese Probleme zu umgehen bzw. zu vermeiden.

8.1 Oszillationen

In manchen Anwendungsfällen können Oszillationen an den Stellen auftreten, an denen das Systemverhalten große sprunghafte Änderungen aufweist, beispielweise wenn der bis dato signifikante Zustrom der Schadstoffe aus dem Grubengebäude plötzlich abbricht (Abb. 8.1).

Dieses numerische Problem kann dadurch verursacht werden, dass zu große Zeitschritte bei der Berechnung derart bedeutender Änderungen im System verwendet wurden. Ob dies tatsächlich der Fall ist, kann der relevanten *time*-Protokolldatei entnommen werden.

Bei der automatischen Steuerung der Zeitschrittlänge gibt es sowohl die obere als auch die untere Schranke, deren Wert proportional der aktuellen Zeit ist (s. Abschnitt 7.3). Wenn eine signifikante Änderung im System beobachtet wird, wird die Zeitschrittlänge verkleinert, allerdings nicht beliebig sondern maximal bis zu der aktuell zugelassenen unteren Grenze Δt_{min} . Wenn diese minimale Zeitschrittlänge jedoch für die relevante Systemänderung zu groß ist, können numerische Oszillationen auftreten.

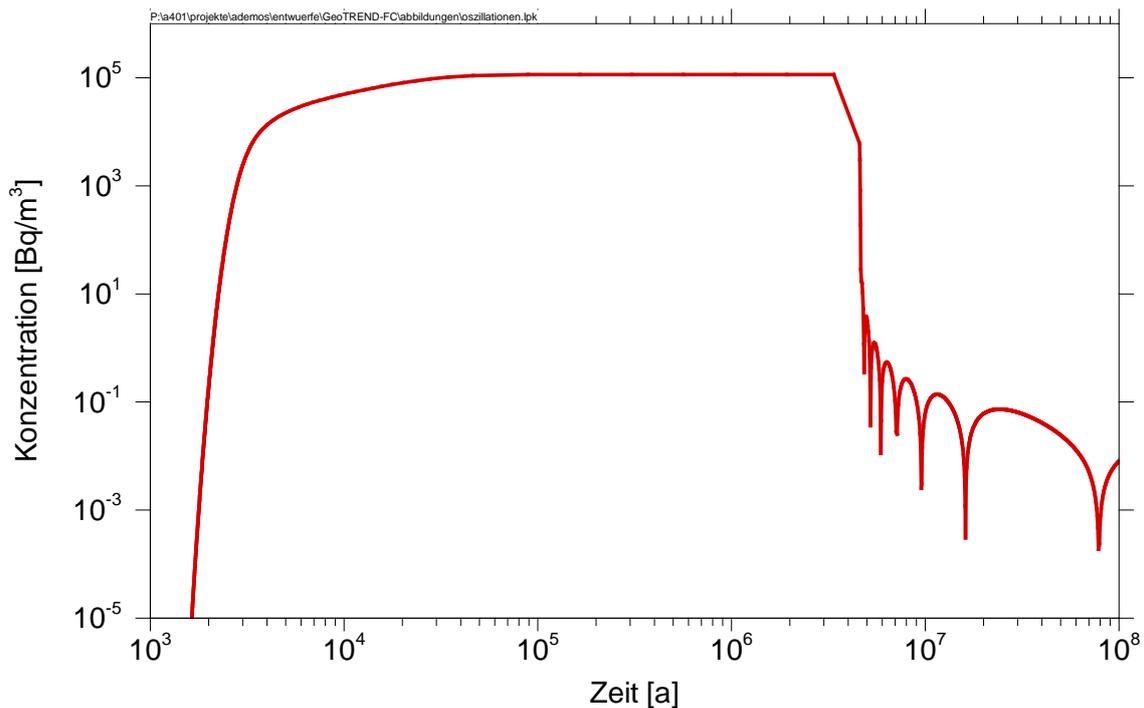


Abb. 8.1 Ergebniskurve mit Oszillationen

Durch eine Reduzierung der zugelassenen minimalen Zeitschrittlänge Δt_{min} könnte das Problem gelöst werden. Um dies zu bewerkstelligen, stehen dem Benutzer folgende Steuerparameter zur Verfügung (s. Abschnitt 7.3 und Abschnitt *time integration* im Anhang B.3):

- *multiplication factor for upper limit of time step size,*
- *multiplication factor for lower limit of time step size,*
- *use NO lower limit for time step size.*

Wenn die Option *use NO lower limit for time step size* ausgewählt wird, wird keine untere Schranke für die Zeitschrittlänge verwendet, die Länge eines Zeitschritts kann dann beliebig kleine Werte, bis zum maschinellen Null, annehmen. Bei dieser Einstellung ist es somit u. U. mit extrem langen Rechenzeiten zu rechnen, daher sollte diese Option mit Bedacht in Anspruch genommen werden.

Wenn Oszillationen an den Stellen auftreten, an denen keine „dramatischen“ Änderungen im System vorliegen, könnte dies darauf deuten, dass der Wert des Eingabeparameters *upper control limit in %* zu hoch gewählt wurde. Wenn der Parameterwert reduziert wird, dann werden entsprechend kleinere Unterschiede zwischen den aktuellen

Ergebnissen und Ergebnissen aus dem vorigen Zeitschritt toleriert und folglich mit kleineren Zeitschrittlängen gerechnet.

Die zu beobachtenden leichten Oszillationen sind in manchen Fällen keine Oszillationen sondern nur ein Darstellungsproblem. Mehr dazu im nächsten Abschnitt 8.2.

8.2 Stufige Ergebniskurve

In manchen Fällen weisen die in einem Visualisierungstool dargestellten Ergebniskurven stufenartige Abschnitte auf, wie in Abb. 8.2, die manchmal auch als leichte Oszillationen wahrgenommen werden können.

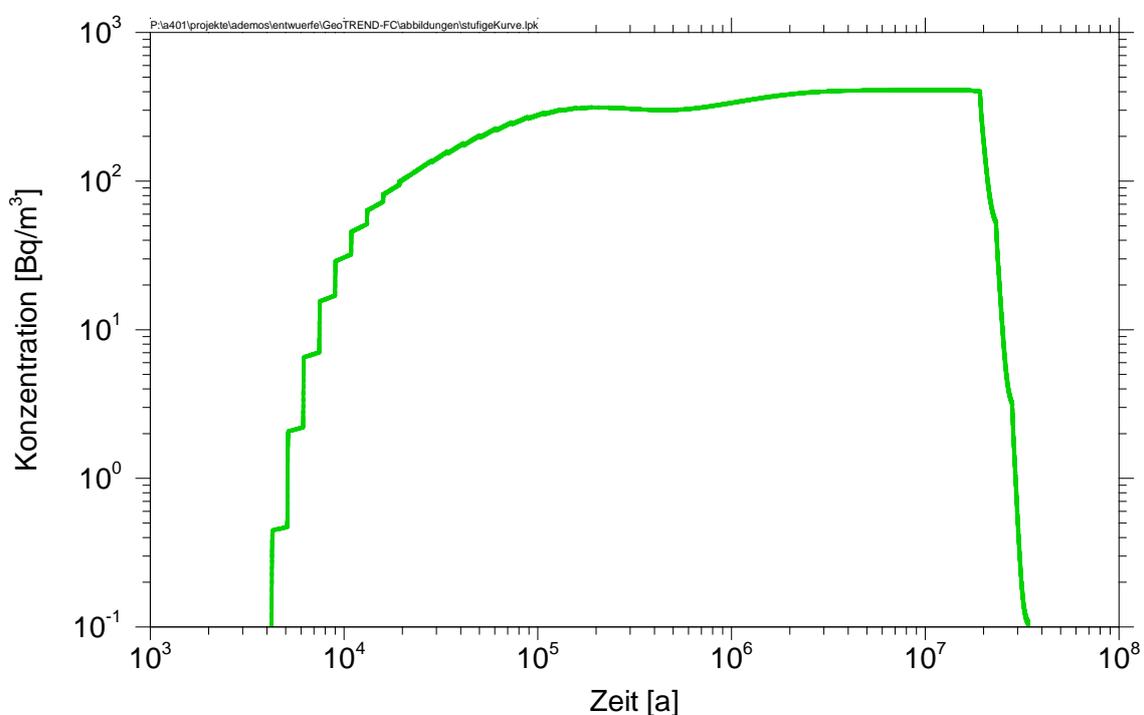


Abb. 8.2 Ergebniskurve mit stufigen Abschnitten

Dieses Problem kann darauf zu führen sein, dass zu wenig Ergebnisse innerhalb des relevanten Abschnitts vorliegen. Die abzubildenden Daten sind in diesem Fall räumlich relativ weit voneinander entfernt. Das Visualisierungstool legt dann keine an die vorhandenen Daten angepasste (interpolierte) Ergebniskurve. Stattdessen werden einzelne Punkte durch lineare Abschnitte miteinander verbunden, wodurch der stufenartige Charakter entstehen kann.

Der Eingabeparameter *relative significant difference in %* (s. Abschnitt 7.8) hat Einfluss darauf, wie viele von den berechneten Ergebnissen für die Ausgabe gespeichert werden. Die Ergebnisse aus dem aktuellen Zeitschritt werden nur dann gespeichert (und folglich ausgegeben und dargestellt), wenn der Unterschied zu den zuletzt gespeicherten Ergebnissen größer als der Wert dieses Parameters ist. Je kleiner der Parameterwert ist, desto mehr Ergebnisse werden gespeichert.

Wenn Reduzierung des oben genannten Parameterwertes zu keiner signifikanten Wirkung führt, dann könnte die Ursache des Problems daran liegen, dass zu wenig Ergebnisse produziert werden. In diesem Fall ist es zu empfehlen, einen kleineren Wert für den Eingabeparameter *upper control limit in %* (s. Abschnitt 7.3.2) zu wählen. Als Folge werden kleinere Unterschiede zwischen dem aktuellen Ergebnis und dem Ergebnis aus dem vorigen Zeitschritt während der Simulation toleriert, was zu der Reduzierung der Zeitschrittlänge und dementsprechend zu der Erhöhung der Anzahl der Ergebnisse führt.

9 Testrechnungen

In diesem Abschnitt wird das umgesetzte numerische Modell anhand einiger analytischer Lösungen getestet (s. Abschnitte 9.1, 9.2, 9.3).

In zahlreichen Literaturquellen sowie im Rahmen von GRS-Projekten /BUH 04/ wurden Prinzipstudien vorgestellt, die die Auswirkung der einzelnen Prozesse anhand von Ausbreitungssimulationen mit Variationen entsprechender Parameter veranschaulichen. Solche Variationsrechnungen wurden auch für COFRAME und FRAME durchgeführt. Im vorliegenden Dokument wird das Ergebnis der auf Variationsrechnungen basierenden Analyse von zwei Effekten dargestellt: Remobilisierung von Kolloiden (s. Abschnitt 9.4) und Kinetik bei der Interaktion von Kolloiden mit der Kluftoberfläche (s. Abschnitt 9.5) sowie bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche und an den Kolloiden (s. Abschnitt 9.6). Diese Effekte werden bei der Modellierung von Transportprozessen in geklüftet-porösen Medien selten berücksichtigt und sind noch wenig untersucht.

Um die Prognosefähigkeit des numerischen Modells nachzuweisen, ist es unbedingt erforderlich, die Anwendbarkeit der Modellkonzepte anhand experimentell gewonnener Daten nachgewiesen.

Der Nachweis der Programmkorrektheit anhand von durchgeführten Experimenten ist i. A. sehr aufwendig: die ablaufenden Prozesse sowie die ermittelten Daten müssen gründlich analysiert und nachvollzogen werden, um die für die Berechnungen erforderlichen Parameter korrekt abzuleiten und alle Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Die fehlenden Parameter müssen aus anderen Quellen oder mittels Parameterfitting ermittelt werden. Nach dem Vergleich von Rechenergebnissen mit den Messdaten muss der Anwendungsfall i. d. R. in mehreren Iterationen angepasst werden. Die hier vorgestellten Rechenmodule können anhand von in der Literatur vorgestellten Experimenten im Rahmen dieses Berichts nicht im erforderlichen Umfang getestet werden. Die Anwendung der neuen Fernfeldmodule in anderen Projekten soll jedoch diesen wichtigen Nachweis der Programmkorrektheit erbringen. So wurde COFRAME zur Modellentwicklung bei den im Rahmen der durchgeführten Dipoltests im Untertagelabor Grimsel in der Schweiz eingesetzt. Das neu entwickelte Modul wurde durch den Vergleich der berechneten Ergebnissen mit den im Feldexperiment gewonnenen Daten in diesem Fall erfolgreich qualifiziert (s. Abschnitt 9.7).

9.1 Permanenter konstanter Kolloidzufluss, ohne Remobilisierung

Die analytische Lösung für den Fall eines permanenten konstanten Zuflusses von Kolloiden durch den Einstromrand $z = 0$ des anfänglich unbelasteten Modellgebiets beginnend zur Zeit $t = 0$ bei der Forderung konstanter Konzentration im Unendlichen:

$$\begin{aligned}
 C_c(z, 0) &= 0 \quad \text{für } z > 0, \\
 C_c(0, t) &= C_{c,0} = \text{const} \quad \text{für } t \geq 0, \\
 \frac{\partial C_c(\infty, t)}{\partial z} &= 0 \quad \text{für alle } t
 \end{aligned}
 \tag{9.1}$$

ohne Remobilisierung $R_{mb} = 0$ und ohne Diffusion der Kolloide in die Gesteinsmatrix hat die Form /ABD 94/:

$$\begin{aligned}
 C_c(z, t) &= \\
 \frac{C_{c,0}}{2} &\left\{ \exp\left[\frac{u_c z}{2D_c}(1 - \xi)\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x - u_c t \xi}{2\sqrt{D_c t}}\right] \right. \\
 &+ \left. \exp\left[\frac{u_c z}{2D_c}(1 + \xi)\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x + u_c t \xi}{2\sqrt{D_c t}}\right] \right\}
 \end{aligned}
 \tag{9.2}$$

mit

$$\xi = \sqrt{1 + 4\lambda_f D_c / u_c}
 \tag{9.3}$$

sowie der komplementären Fehlerfunktion

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi .
 \tag{9.4}$$

Die Parameter, die für diese Testrechnung verwendet wurden, sind in Tab. 9.1 angegeben.

Tab. 9.1 Parameter für die Testsimulation mit einer permanenter Kolloidquelle ohne Remobilisierung

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
A	100	m^2	Querschnittsfläche des realen Modellgebiets
g	1	m/m^2	Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit
Q	10	m^3/a	Volumenstrom des Grundwassers
$2b$	0,01	m	Kluftöffnungsweite
α_c	2	m	longitudinale Dispersionslänge für Kolloide
D_{mc}	0	m^2/a	molekularer Diffusionskoeffizient für Kolloide
d_c	$3,0 \cdot 10^{-7}$	m	Durchmesser eines kolloidalen Partikels
M_c	1,5	kg/mol	Molare Masse für Kolloide

Der permanente Kolloidzustrom wird durch die ksk-Datei simuliert, in der der Zustrom der Kolloide $q = 1 \text{ kg/a}$ beträgt und über die ganze Simulationszeit konstant bleibt. Das ergibt eine Kolloidkonzentration am Einstromrand $C_{c,0} = 0,1 \text{ kg/m}^3$. Bei den gewählten Parametern werden die Abstandsgeschwindigkeit des Fluides $u = 10 \text{ m/a}$ und der Kolloide $u_c = 13,0398 \text{ m/a}$ berechnet. Während der gesamten Simulation kommt kein zusätzlicher Volumenstrom in das Modellgebiet, so dass die Abstandsgeschwindigkeiten über die gesamte Simulationszeit konstant bleiben.

In COFRAME ist eine andere Randbedingung am Ausstromrand realisiert. Durch unterschiedliche Randbedingungen werden die Ergebnisse in der Nähe des Randes unterschiedlich beeinflusst. Um den Einfluss dieses Effekts beim Ergebnisvergleich möglichst zu vermeiden, wird eine Beobachtungsstelle gewählt, die vom Ausstromrand ausreichend entfernt ist. Die benötigte Entfernung vom Rand hängt von der gewählten Dispersionslänge und Wassergeschwindigkeit ab.

In Abb. 9.1 sind die Simulationsergebnisse bei $z = 100 \text{ m}$ (in der Mitte der Kluft) für einige ausgewählte Werte des Filtrationskoeffizienten λ_f dargestellt. Die mit COFRAME ermittelten numerischen Ergebnisse stimmen mit der analytischen Lösung gut überein.

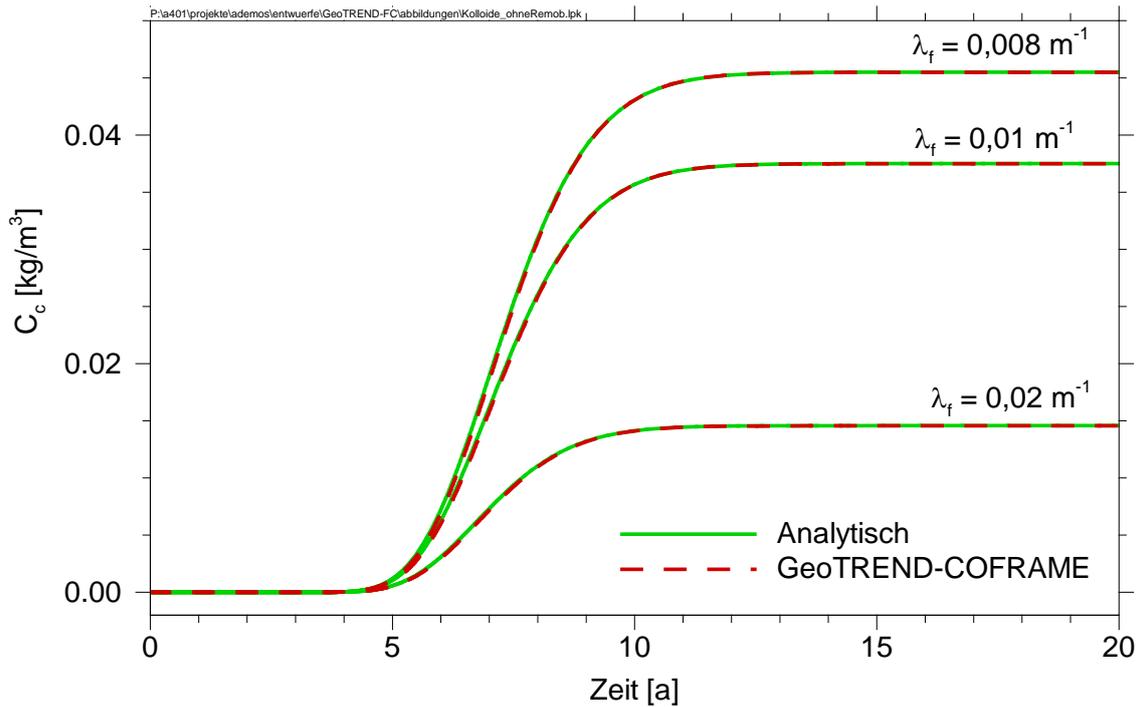


Abb. 9.1 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /ABD 94/ für unterschiedliche Filtrationskoeffizienten λ_f mit $R_{mb} = 0$. Entwicklung der Konzentration von mobilen Kolloiden in der Kluft bei $z = 100 \text{ m}$

9.2 Permanenter konstanter Schadstoffzufluss, ohne Kolloide

Die analytische Lösung für den Fall eines permanenten konstanten Schadstoffzuflusses durch den Einstromrand $z = 0$ des anfänglich unbelasteten Modellgebiets beginnend zur Zeit $t = 0$ mit den Randbedingungen

$$C_{fr}(0, t) = C_{fr,0} = \text{const} \quad \text{für } t \geq 0,$$

$$C_{fr}(\infty, t) = 0 \quad \text{für alle } t,$$

$$C_{fr}(z, 0) = 0 \quad \text{für } z > 0 ,$$

(9.5)

$$C_{pr}(b, z, t) = C_{fr}(b, t) \quad \text{für } t \geq 0,$$

$$C_{pr}(\infty, z, t) = 0 \quad \text{für } t \geq 0,$$

$$C_{pr}(x, z, 0) = 0 \quad \text{für } x > 0, z > 0 ,$$

in Abwesenheit von Kolloide ($C_c(t) = 0$) hat die Form /TAN 81/:

$$C_{fr}(z, t) = C_{fr,0} \frac{\exp(vz)}{\pi^{1/2}} \int_l^\infty \exp\left[-\xi^2 - \frac{v^2 z^2}{4\xi^2}\right] \exp(-\eta z^2) \cdot \left\{ \exp[-\lambda^{1/2} Y] \operatorname{erfc}\left[\frac{Y}{2T} - \lambda^{1/2} T\right] + \exp[\lambda^{1/2} Y] \operatorname{erfc}\left[\frac{Y}{2T} + \lambda^{1/2} T\right] \right\} d\xi ,$$

(9.6)

$$C_{pr}(z, t) = C_{fr,0} \frac{\exp(vz)}{\pi^{1/2}} \int_l^\infty \exp\left[-\xi^2 - \frac{v^2 z^2}{4\xi^2}\right] \exp(-\eta z^2) \cdot \left\{ \exp[-\lambda^{1/2} Y'] \operatorname{erfc}\left[\frac{Y'}{2T} - \lambda^{1/2} T\right] + \exp[\lambda^{1/2} Y'] \operatorname{erfc}\left[\frac{Y'}{2T} + \lambda^{1/2} T\right] \right\} d\xi$$

(9.7)

mit

$$l = \frac{z}{2} \left(\frac{R_{fr}}{D_{mf} t} \right)^{1/2} ,$$

$$A = \frac{b R_{fr}}{n_p (R_p D_p)^{1/2}} ,$$

(9.8)

$$B = \left(\frac{R_p}{D_p} \right)^{1/2} ,$$

$$v = \frac{u}{2D_{mf}} ,$$

$$\beta^2 = \frac{4R_{fr}D_{mf}}{u^2} ,$$

$$T = \left(t - \frac{v^2\beta^2z^2}{4\xi^2} \right)^{1/2} = \left(t - \frac{R_{fr}z^2}{4D_{mf}\xi^2} \right)^{1/2} ,$$

$$\eta = \frac{\lambda R_{fr}}{4D_{mf}\xi^2} ,$$

$$Y = \frac{v^2\beta^2z^2}{4A\xi^2} ,$$

$$Y' = \frac{v^2\beta^2z^2}{4A\xi^2} + B(x - b) .$$

In diesem Modell stehen die molekularen Diffusionskoeffizienten in folgender Beziehung zueinander:

$$D_p = \tau D_{mf} , \tag{9.9}$$

τ Tortuosität der Gesteinsmatrix [-].

Der Retardationsfaktor in der Gesteinsmatrix R_p wird in /TAN 81/ wie folgt definiert:

$$R_p = 1 + \frac{\rho}{n_p} K_{pr} . \tag{9.10}$$

In COFRAME und FRAME ist eine andere Randbedingung am Ausstromrand realisiert. Durch unterschiedliche Randbedingungen werden die Ergebnisse in der Nähe des Randes unterschiedlich beeinflusst. Um den Einfluss dieses Effekts beim Ergebnisvergleich möglichst zu vermeiden, wird eine Beobachtungsstelle gewählt, die vom Ausstromrand ausreichend entfernt ist. Die benötigte Entfernung vom Rand hängt von der gewählten Dispersionslänge und Wassergeschwindigkeit ab.

Die Parameter, die für die zwei nachfolgenden Testrechnungen verwendet wurden, sind in Tab. 9.2 angegeben. Als Schadstoff wurde Tritium H-3 mit der Halbwertszeit $T_{1/2} = 12,35$ a gewählt.

Tab. 9.2 Parameter für die Testsimulation mit einer permanenter Schadstoffquelle ohne Matrixdiffusion

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
A	10	m^2	Querschnittsfläche des realen Modellgebiets
g	1	m/m^2	Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit
Q	0,001	m^3/a	Volumenstrom des Grundwassers
$2b$	0,0001	m	Kluftöffnungsweite
α_f	0,5	m	longitudinale Dispersionslänge für Schadstoffe in der Kluft
D_{mf}	0	m^2/a	molekularer Diffusionskoeffizient für Schadstoffe in der Kluft

Der permanente Schadstoffzustrom wird durch die csk-Eingabedatei simuliert, in der der Zustrom von den zu berücksichtigenden Schadstoffen $q = 1$ mol/a beträgt und über die ganze Simulationszeit konstant bleibt. Bei den gewählten Parametern wird die Abstandsgeschwindigkeit des Fluides $u = 1$ m/a berechnet. Während der gesamten Simulation kommt kein zusätzlicher Volumenstrom in das Modellgebiet, so dass die Abstandsgeschwindigkeiten über die gesamte Simulationszeit konstant bleiben.

In Abb. 9.2 sind die Simulationsergebnisse für den Fall dargestellt, in dem der Schadstoff weder an der Kluftoberfläche adsorbiert wird noch in die Gesteinsmatrix diffundiert, also wenn $R_{fr} = 1$ und $D_p = 0$. Die Beobachtungsstelle befindet sich bei $z = 7$ m. Bei den angegebenen Parametern erreichen Radionuklide H-3 die Beobachtungsstelle im Durchschnitt nach 7 a. Mit Hilfe der Exponentialfunktion $\frac{C_{fr}}{C_{fr,0}} = e^{-\lambda t}$ kann berechnet werden, dass noch $\approx 0,675$ der Ausgangsmenge zu diesem Zeitpunkt erhalten bleiben sollte. Die Berechnungen zeigen, dass, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, $\approx 0,68$ der Ausgangsmenge an der Beobachtungsstelle vorhanden ist. Die mit COFRAME und FRAME ermittelten numerischen Ergebnisse stimmen mit der analytischen Lösung gut überein.

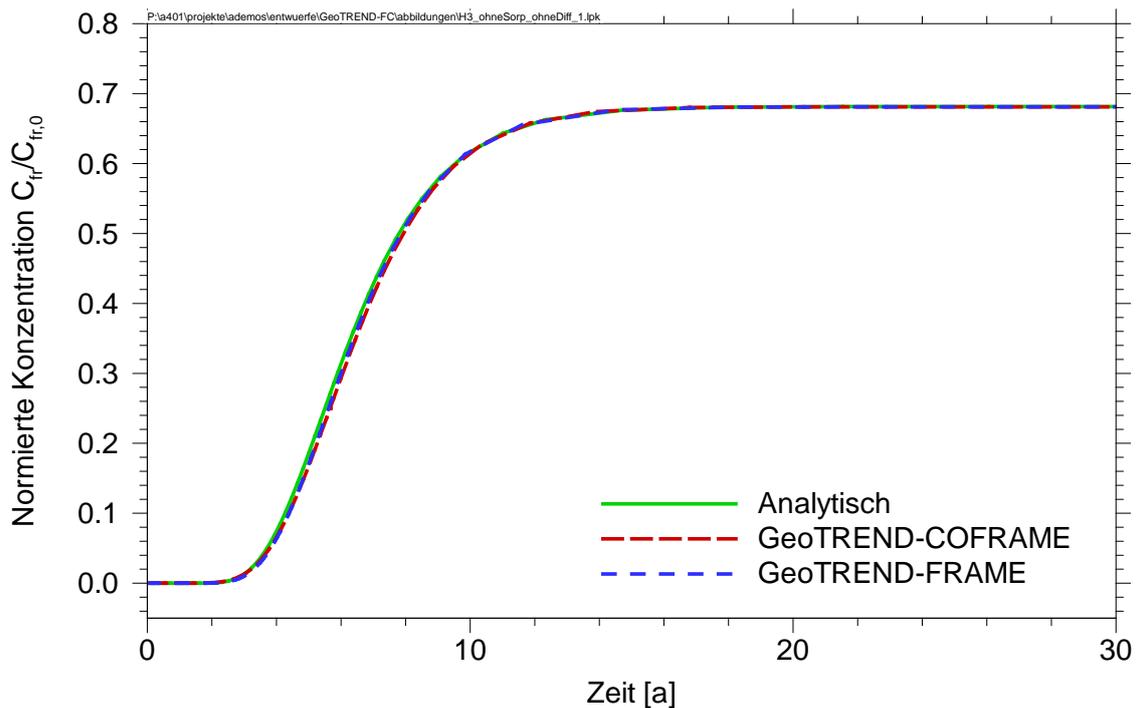


Abb. 9.2 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (ohne Sorption, ohne Matrixdiffusion). Entwicklung der Schadstoffkonzentration in der Kluft bei $z = 7$ m

In Abb. 9.3 sind die Simulationsergebnisse bei $z = 7$ m (in der Mitte der Kluft) für einige ausgewählte Werte des Retardationsfaktors R_{fr} dargestellt. In dem dargestellten Testfall erfolgt keine Diffusion des Schadstoffs in die Gesteinsmatrix, also $D_p = 0$. Die mit COFRAME und FRAME ermittelten numerischen Ergebnisse stimmen mit der analytischen Lösung gut überein.

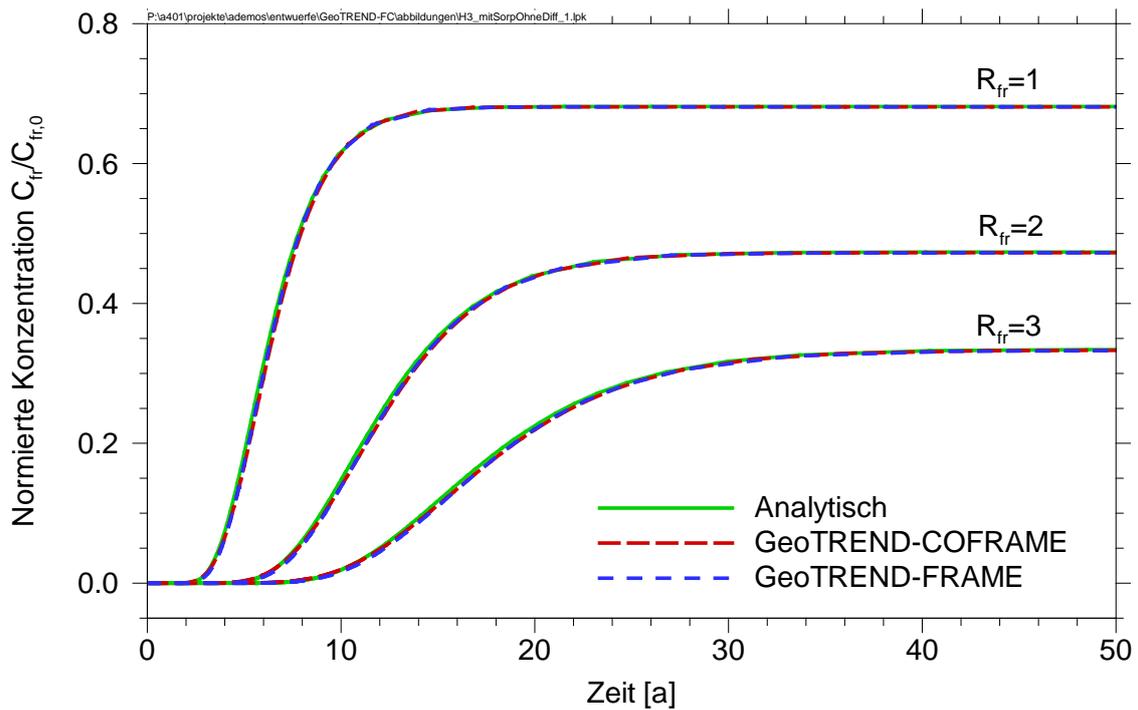


Abb. 9.3 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Sorption an der Kluftoberfläche, ohne Matrixdiffusion). Entwicklung der Schadstoffkonzentration in der Kluft bei $z = 7$ m

Bei den weiteren Testrechnungen wurde der Einfluss von Matrixdiffusion untersucht. Radioaktiver Zerfall und Sorption wurden dabei nicht in Betracht gezogen ($T_{1/2} = \infty$, $R_{fr} = 1$, $R_p = 1$). Die verwendeten Parameter sind in Tab. 9.3 aufgelistet.

Tab. 9.3 Parameter für die Testsimulation mit einer permanenten Schadstoffquelle mit Matrixdiffusion

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
A	10	m ²	Querschnittsfläche des realen Modellgebiets
g	1	m/m ²	Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit
Q	33	m ³ /a	Volumenstrom des Grundwassers
$2b$	0,012	m	Kluftöffnungsweite
α_f	0,76	m	longitudinale Dispersionslänge für Schadstoffe in der Kluft
ρ	2670	kg/m ³	Gesteinsdichte
n_p	0,35	[-]	Porosität der Gesteinsmatrix
x_m	$b+0,1$	m	Maximale Eindringtiefe bei der Matrixdiffusion

Die Simulation wurde für die Kluft der Länge $L = 3,04$ m durchgeführt. Um den Einfluss von Randbedingungen am Ausstromrand möglichst zu vermeiden, wird das erste Viertel der Kluft für die Ergebnisanalyse herangezogen, also die Distanz von 0 bis 0,76 m.

In COFRAME und FRAME wurde das Modell mit der eingeschränkten Gesteinsmatrixdiffusion realisiert, d. h. dass Schadstoffe in die Gesteinsmatrix nur bis zu einer bestimmten Tiefe eindringen können. Bei den gewählten Parametern wird die angegebene Eindringtiefe in der Nähe des Einstromrandes nach ca. 16 Tage erreicht. Für den adäquaten Vergleich der berechneten Ergebnisse mit der analytischen Lösung werden demzufolge die Zeiträume in Betracht gezogen, in denen die maximale Eindringtiefe noch nirgendwo im Modellgebiet erreicht wurde, also Zeiträume unter 16 Tagen.

In Abb. 9.4 sind die berechneten Ergebnisse dargestellt, die die zeitliche Veränderung der Schadstoffkonzentration in der Kluft C_{fr} bei $z = 0,76$ m wiedergeben. Die Rechnungen wurden mit unterschiedlichen Werten des molekularen Diffusionskoeffizienten für Schadstoffe in der Gesteinsmatrix D_p durchgeführt. Die mit COFRAME und FRAME ermittelten numerischen Ergebnisse stimmen mit der analytischen Lösung gut überein.

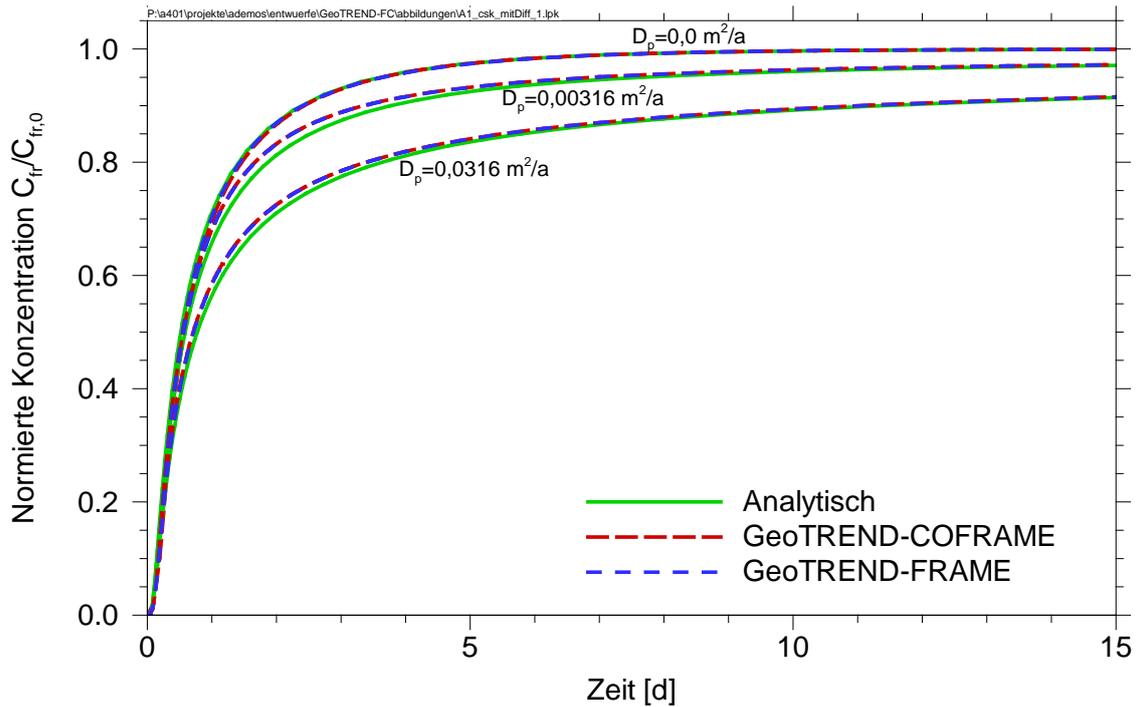


Abb. 9.4 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Entwicklung der Schadstoffkonzentration in der Kluft bei $z = 0,76 \text{ m}$

In Abb. 9.5, Abb. 9.6, Abb. 9.7 und Abb. 9.8 ist die berechnete Verteilung der Schadstoffkonzentration im Modellgebiet dargestellt, die sich nach vier Tagen einstellt, mit $C_{pr}(x = 0, z) = C_{fr}(z)$. Die mit COFRAME und FRAME ermittelten numerischen Ergebnisse stimmen mit der analytischen Lösung gut überein.

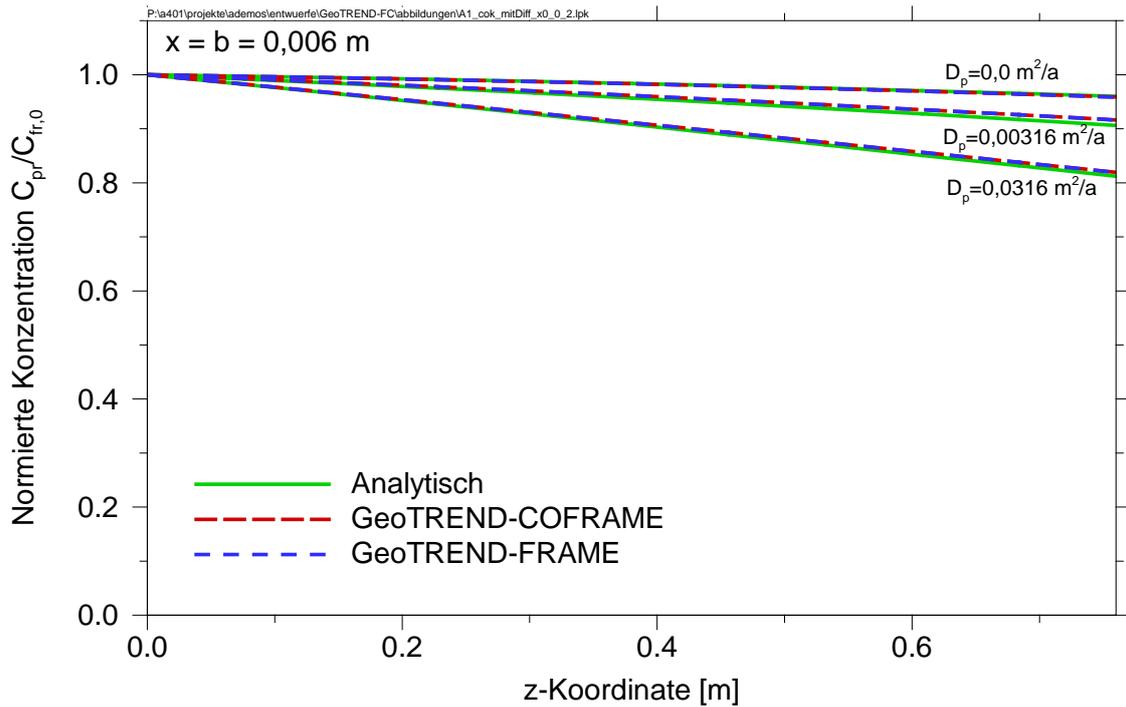


Abb. 9.5 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Konzentrationsprofil für die Kluft nach 4 Tagen bei $x = b = 0,006 \text{ m}$

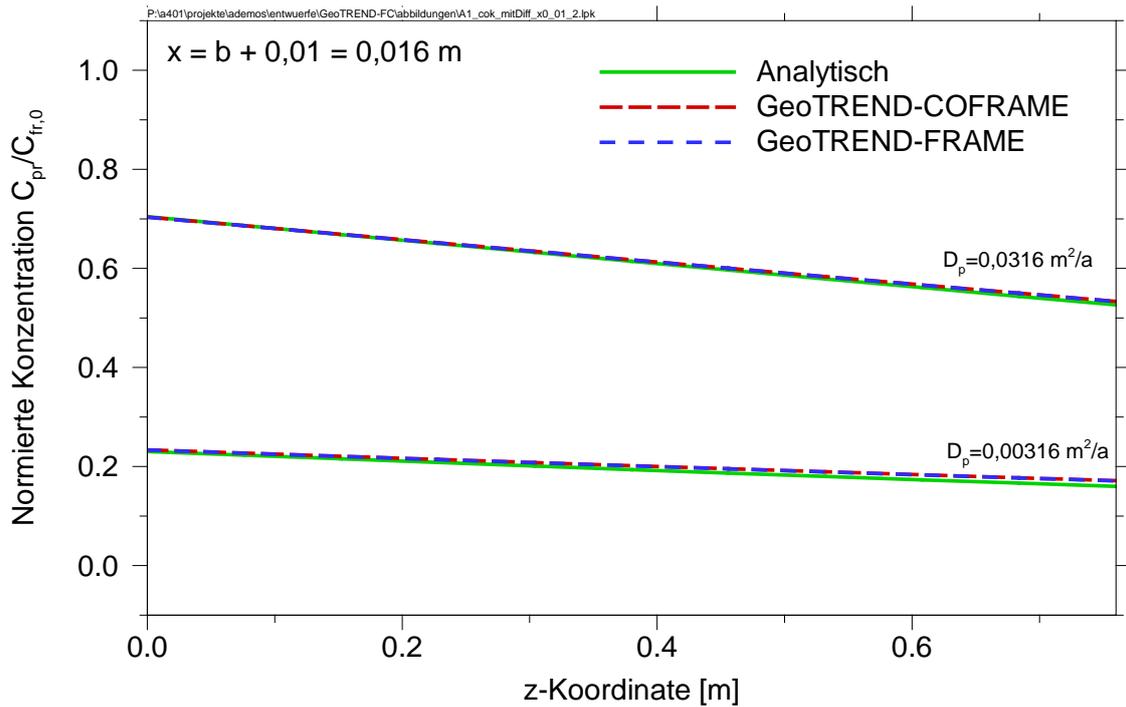


Abb. 9.6 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Konzentrationsprofil für die Kluft nach 4 Tagen bei $x = 0,016 \text{ m}$

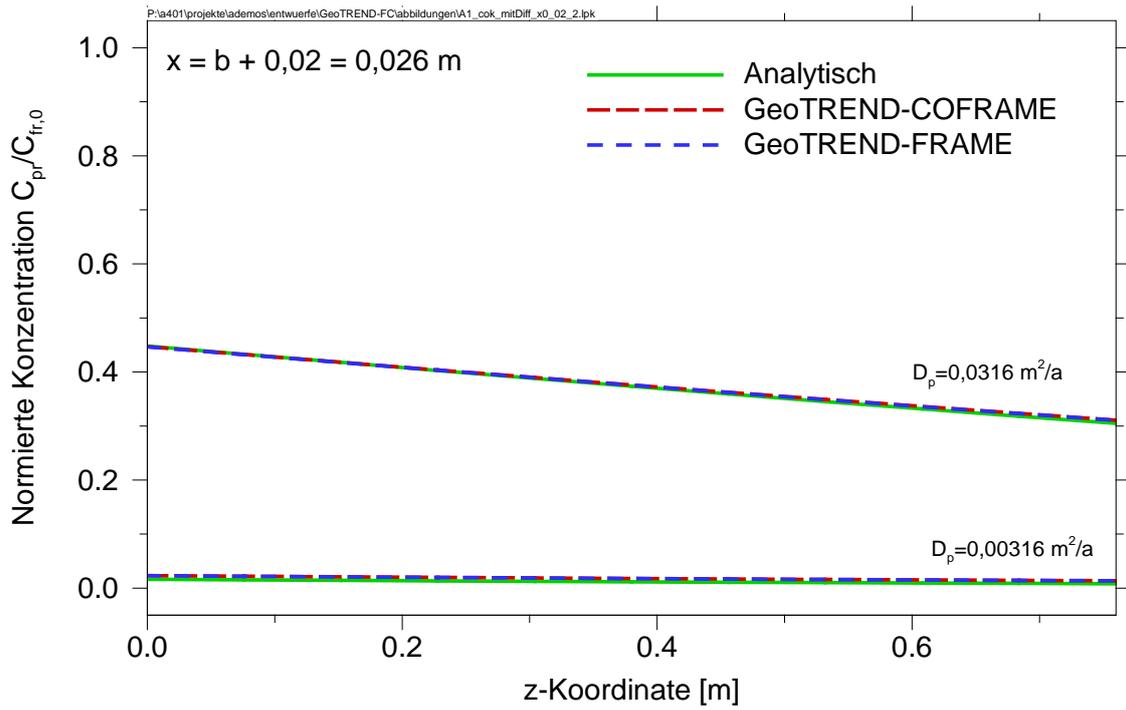


Abb. 9.7 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Konzentrationsprofil für die Kluft nach 4 Tagen bei $x = 0,026 \text{ m}$

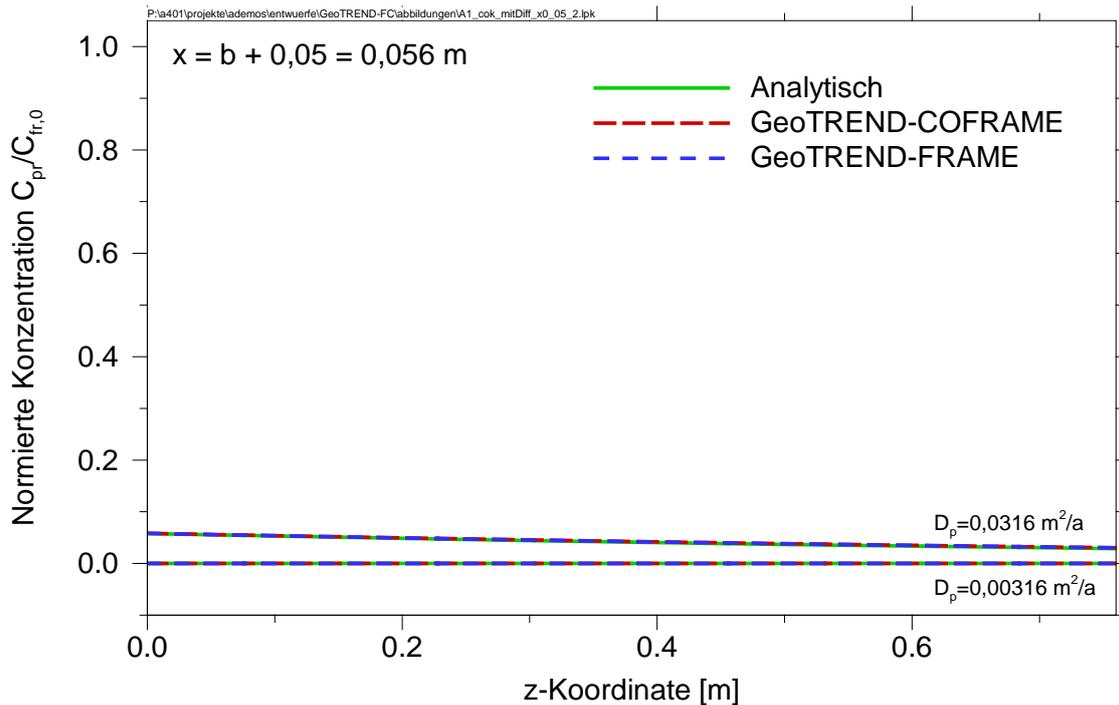


Abb. 9.8 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Konzentrationsprofil für die Kluft nach 4 Tagen bei $x = 0,056$ m

In /TAN 81/ wurde u. a. die analytische Lösung mit den numerisch gewonnenen Ergebnissen aus /GRI 80/ für den Fall mit Matrixdiffusion verglichen. Die bei den Berechnungen verwendeten Parameter sind in Tab. 9.3 angegeben. Die ebenfalls mit diesen Parametern durchgeführten Simulationen in COFRAME und FRAME liefern zwar Ergebnisse, die mit der analytischen Lösung an sich gut übereinstimmen (Abb. 9.4 bis Abb. 9.8), die Werte weichen jedoch von den in /TAN 81/ und /GRI 80/ dargestellten Werten gravierend ab. Es ist nicht gelungen, die Ursache dafür zu finden. Vermutlich wurde irgendein aus den Literaturquellen nicht ableitbarer Faktor bei der Umrechnung der Maßeinheiten oder bei der Darstellung der Ergebnisse nicht berücksichtigt.

In Abb. 9.9 sind die berechneten Ergebnisse dargestellt, die die zeitliche Veränderung der Schadstoffkonzentration in der Kluft C_{fr} unter Berücksichtigung der Matrixdiffusion $D_p = 0,01$ m²/a und der Sorption der Schadstoffe an den Porenwänden der Gesteinsmatrix wiedergeben. Die Berechnungen wurden mit einigen ausgewählten Werten des Retardationsfaktors R_p durchgeführt. Radioaktiver Zerfall und Sorption der Schadstoffe an der Kluftoberfläche wurden dabei nicht in Betracht gezogen ($T_{1/2} = \infty$, $R_{fr} = 1$). Die Beobachtungsstelle ist bei $z = 0,76$ m. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 9.3

aufgelistet. Die mit COFRAME und FRAME ermittelten numerischen Ergebnisse sind zufriedenstellend. Die zu sehenden Abweichungen in der Anfangsperiode sind numerisch bedingt. Die numerische Lösung kann durch eine Verfeinerung der Diskretisierung insbesondere entlang der x -Achse und durch die Verlängerung der maximalen Eindringtiefe verbessert werden (s. oben die Anmerkung bezüglich der Randbedingung und den Kommentar zu der Testrechnung zu Matrixdiffusion).

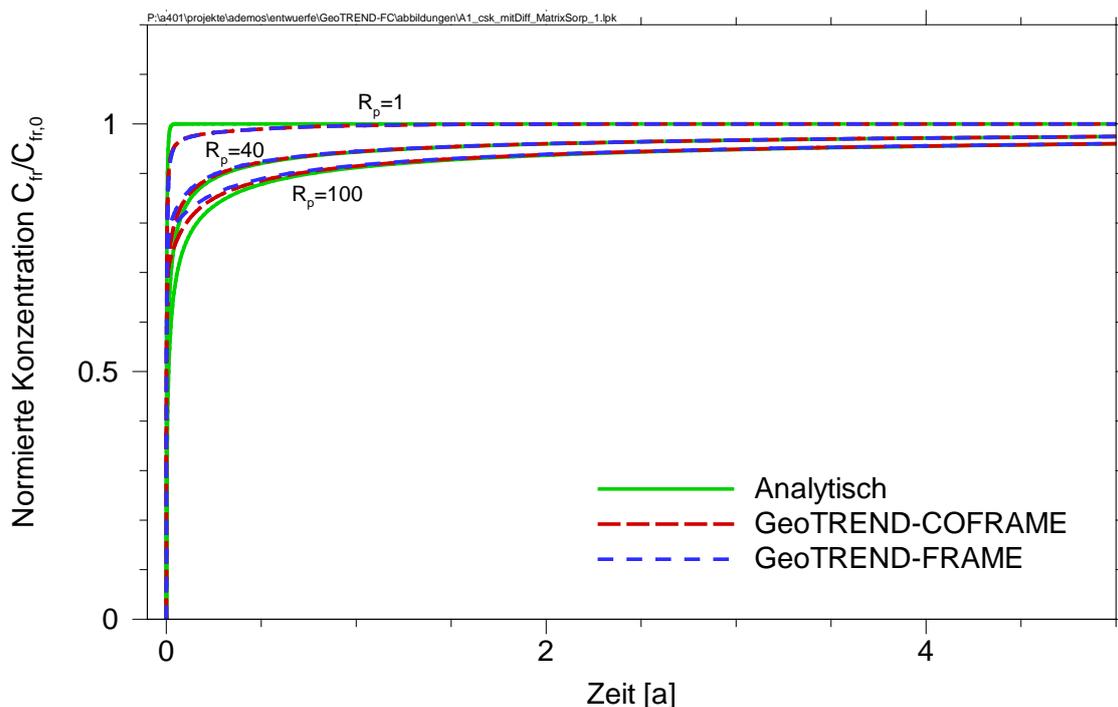


Abb. 9.9 Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion und Matrixsorption, ohne radioaktiven Zerfall). Entwicklung der Schadstoffkonzentration in der Kluft bei $z = 0,76$ m

9.3 Transport der Schadstoffe bei konstanter Kolloidkonzentration

In /TIE 02/ ist eine analytische Lösung für die Konzentration von im Kluftwasser gelösten Radionuklide C_{fr} bei Anwesenheit von Kolloiden für den folgenden speziellen Fall angegeben:

- Konzentration von Kolloiden in der Kluft ist über die ganze Zeit konstant $C_c(t) = C_{c0} = const$,
- Filtration und Remobilisierung von Kolloiden sowie alle Sorptionsprozesse für Radionuklide werden durch eine lineare Gleichgewichtsreaktion beschrieben:

$S = K_d C$, dabei bezeichnen S die adsorbierte bzw. filtrierte und C die mobile Komponente und K_d den entsprechenden Verteilungskoeffizient,

- Randbedingung am Einstromrand für die im Kluftwasser gelösten Radionuklide ist $C_{fr}(z = 0, t) = C_{fr,0} \exp(-\lambda t)$. Die übrigen Anfangs- und Randbedingungen sind wie im im Abschnitt 9.2 beschriebenen Fall.

In /BAE 96/ und /AHN 88/ ist die analytische Lösung für diesen Fall mit einer etwas anderen Randbedingung (oben beschriebene Freisetzung von Nukliden erfolgt in einer begrenzten Zeitperiode $t_1 < t < t_2$) angegeben.

Mit dem in COFRAME umgesetzten Modell kann das geschilderte Verhalten für den Fall abgebildet werden, in dem keine Filtration von Kolloiden erfolgt ($\lambda_f = 0$). Lineare Gleichgewichtssorptionsprozesse für Radionuklide können durch die sehr hoch gesetzten Werte für Austauschraten in den kinetischen Reaktionsgleichungen simuliert werden. Durch eine entsprechende Simulationsrechnung sollte COFRAME gegen diese bekannte analytische Lösung verifiziert werden.

Die in /TIE 02/ angegebene Formel ist jedoch offensichtlich fehlerhaft. Die Formel in /BAE 96/ enthält ebenfalls offensichtliche Fehler. Die Formeln aus beiden Literaturquellen weisen Unterschiede auf. Außerdem kann die Zuordnung bzw. Ableitung einiger Parameter nicht nachvollzogen werden. Andere Literaturquellen für eine analytische Lösung für diesen speziellen Fall sind zurzeit nicht bekannt.

Somit ist es nicht möglich, direkt auf eine exakte Formel für die entsprechende analytische Lösung aus einer konkreten Literaturquelle zu referenzieren. Nach der Analyse und nach dem Vergleich von Informationen aus beiden Literaturquellen, nach der Beseitigung offensichtlicher Fehler wurde folgende Formel (9.11) ermittelt, die als analytische Lösung für C_{fr} im beschriebenen Fall angenommen wird:

$$\begin{aligned}
C_{fr} = & \\
C_{fr,0} \exp(\alpha z - \lambda t) \int_{\frac{\eta}{2\sqrt{t}}}^{\infty} \exp\left(-\xi^2 - \frac{\alpha^2 z^2}{4\xi^2}\right) & \\
\cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta^2}{4A\xi^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{t - \frac{\eta^2}{4\xi^2}}}\right) d\xi & \quad (9.11)
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
b^* &= b(1 + K_{frm}C_{c0}) \quad , \\
R_{fr}^* &= 1 + \frac{K_{fr} + K_{fri}K_{dc}C_{c0}}{b^*} \quad , \\
D_f^* &= \frac{D_f + D_c K_{frm}C_{c0}}{1 + K_{frm}C_{c0}} \quad , \\
u^* &= \frac{u + u_c K_{frm}C_{c0}}{1 + K_{frm}C_{c0}} \quad , \\
\eta &= \sqrt{\frac{R_{fr}^*}{D_f^*}} z \quad , \\
A &= \frac{b^* R_{fr}^*}{n_p (R_p D_p)^{1/2}} \quad , \\
\alpha &= \frac{u^*}{2D_f^*} \quad .
\end{aligned} \quad (9.12)$$

K_{dc} ist der Verteilungskoeffizient für Kolloide nach /TIE 02/ und wird in der weiteren Testrechnung als $K_{dc} = 0$ angenommen (keine Filtration von Kolloiden).

Es wurde eine Testrechnung mit COFRAME mit den Rechenparametern durchgeführt, die in /TIE 02/ für eine Rechnung verwendet wurden (s. Tab. 9.4). In /TIE 02/ sind je-

doch die Werte für die Kolloidgeschwindigkeit und für den Kolloiddispersionskoeffizienten nicht angegeben. In COFRAME wurden dafür folgende Werte verwendet: $u_c = 13,0398$ m/a (ergibt sich aus der Abstandsgeschwindigkeit $u = 10$ m/a entsprechend dem umgesetzten Modell), $\alpha_c = \alpha_f$. Als molare Masse für Kolloide wurde 1 mol/kg angenommen. Die Rechnung wurde für das Radionuklid Pu-241 mit der Halbwertszeit $T_{1/2} = 14,39$ a durchgeführt.

Tab. 9.4 Parameter für die Testsimulation nach der Testrechnung aus /TIE 02/

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
A	10	m ²	Querschnittsfläche des realen Modellgebiets
g	1	m/m ²	Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit
Q	0,01	m ³ /a	Volumenstrom des Grundwassers
$2b$	0,0001	m	Kluftöffnungsweite
D_{mc}	0	m ² /a	molekularer Diffusionskoeffizient für Kolloide
D_{mf}	0	m ² /a	molekularer Diffusionskoeffizient für Schadstoffe in der Kluft
D_p	0,003	m ² /a	molekularer Diffusionskoeffizient für Schadstoffe in der Gesteinsmatrix
d_c	$5,0 \cdot 10^{-9}$	m	Durchmesser eines kolloidalen Partikels
λ_f	0	m ⁻¹	Filtrationskoeffizient
α_f	0,5	m	longitudinale Dispersionslänge für Schadstoffe in der Kluft
K_{frm}	40	m ³ /mol	Verteilungskoeffizient für an mobilen Kolloiden sorbierte Schadstoffe
R_{fr}	0	[-]	Retardationsfaktor für Schadstoffe an der Kluftoberfläche
R_p	100	[-]	Retardationsfaktor in der Gesteinsmatrix
ρ	2670	kg/m ³	Gesteinsdichte
n_p	0,01	[-]	Porosität der Gesteinsmatrix
x_m	0,3	m	Maximale Eindringtiefe bei der Matrixdiffusion
C_{co}	0,1	mol/m ³	konstante Kolloidkonzentration

In Abb. 9.10 sind die mit COFRAME ermittelten Simulationsergebnisse dargestellt. Zum Vergleich ist auch die analytische Lösung (9.11) abgebildet. Die Beobachtungsstelle liegt bei $z = 10$ m. Die Ergebnisse stimmen gut überein.

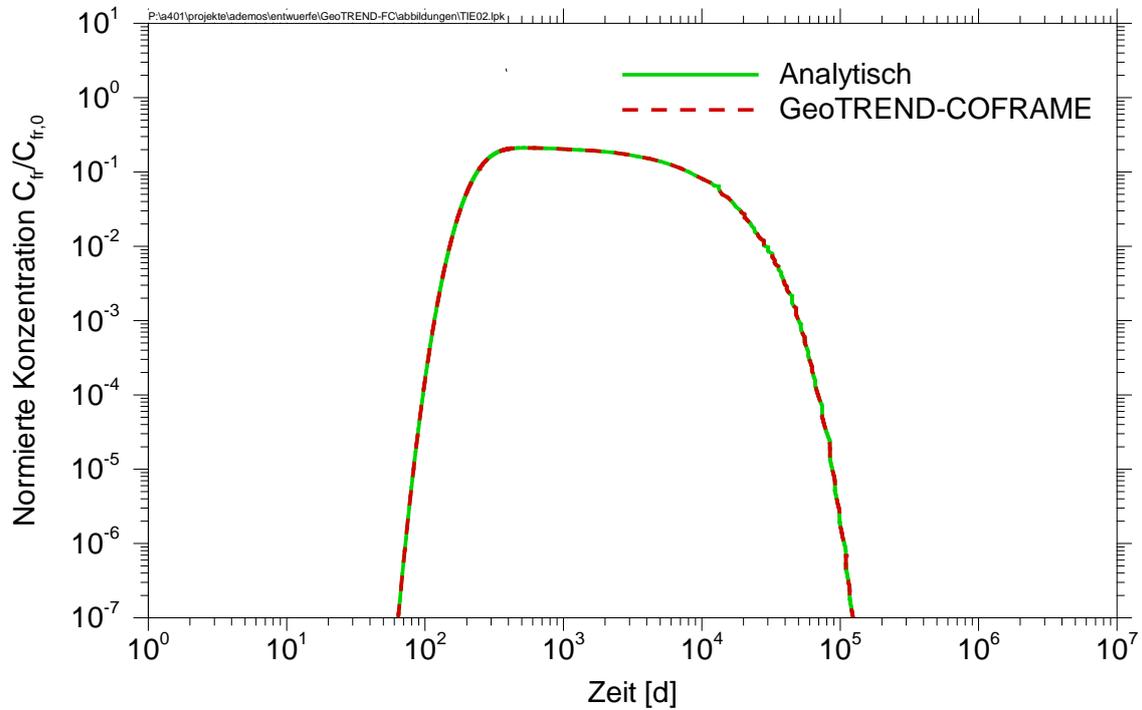


Abb. 9.10 Ergebnisse der Simulationsrechnung nach /TIE 02/. Entwicklung der Konzentration von Pu-241 in der Kluft bei $z = 10$ m

Zum Vergleich sind in Abb. 9.11 die Ergebnisse aus /TIE 02/ abgebildet, dabei ist unter RN1 das Radionuklid Pu-241 zu verstehen.

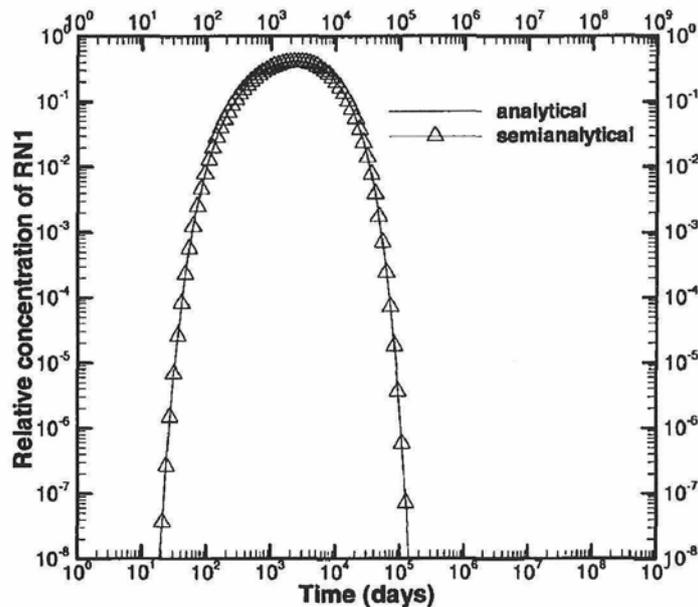


Abb. 9.11 Ergebnisse aus /TIE 02/. Entwicklung der Konzentration von Pu-241 in der Kluft bei $z = 10$ m

Es fällt auf, dass die mit COFRAME und mit (9.11) ermittelten Ergebnisse eine etwas höhere Retardation aufweisen. Aufgrund der unvollständigen bzw. widersprüchlichen Ausgangsinformationen in den angegebenen Literaturquellen ist keine tiefe Analyse der Ergebnisse möglich bzw. der Ergebnisvergleich wenig sinnvoll.

9.4 Effekt der Kolloidremobilisierung

Eine Änderung von Umgebungsparametern, z. B. solcher wie Volumenstrom, pH-Wert oder Ionenstärke, kann zur Remobilisierung von an der Kluftoberfläche filtrierten Kolloiden führen.

Mit COFRAME kann der Remobilisierungsprozess simuliert werden (s. Abschnitt 4.5). Anhand von Testrechnungen mit variierenden Remobilisierungskoeffizienten R_{mb} wurde analysiert, welchen Einfluss dieser Effekt auf das Systemverhalten hat. Die Analyseergebnisse werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Zuerst wurde eine Reihe von Testrechnungen durchgeführt, bei denen nur der Remobilisierungskoeffizient R_{mb} variiert wurde. Die Auswirkung von Remobilisierung ist dann gut wahrnehmbar, wenn zuvor signifikante Mengen von Kolloiden an der Kluftoberfläche filtriert werden. Um dies bei den Testrechnungen zu gewährleisten, wird ein ent-

sprechend hoher Wert für den Filtrationskoeffizienten $\lambda_f = 0,1 \text{ m}^{-1}$ gewählt, so dass die meisten im Kluftwasser gelösten Kolloide filtriert werden bevor sie den Ausstromrand erreichen. Der Remobilisierungskoeffizient R_{mb} wurde dann im Bereich von 0 bis 1 variiert. Kolloide werden ab dem Zeitpunkt $t = 0$ mit einer konstanten Konzentration $C_{c,0}$ über den Einstromrand in das System eingeführt. Die im Testfall verwendeten Parameter sind in Tab. 9.5 zusammengefasst.

Tab. 9.5 Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kolloidremobilisierung

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
A	100	m^2	Querschnittsfläche des realen Modellgebiets
g	1	m/m^2	Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit
Q	0,1	m^3/a	Volumenstrom des Grundwassers
$2b$	0,0001	m	Kluftöffnungsweite
D_{mc}	0	m^2/a	molekularer Diffusionskoeffizient für Kolloide
d_c	$3,0 \cdot 10^{-7}$	m	Durchmesser eines kolloidalen Partikels
λ_f	0,1	m^{-1}	Filtrationskoeffizient
α_c	0,5	m	longitudinale Dispersionslänge für mobile Kolloide

In Abb. 9.12 sind die Ergebnisse der mit COFRAME durchgeführten Variationsrechnungen dargestellt. Als Beobachtungsstelle ist der Ausstromrand bei $z = 50 \text{ m}$ gewählt.

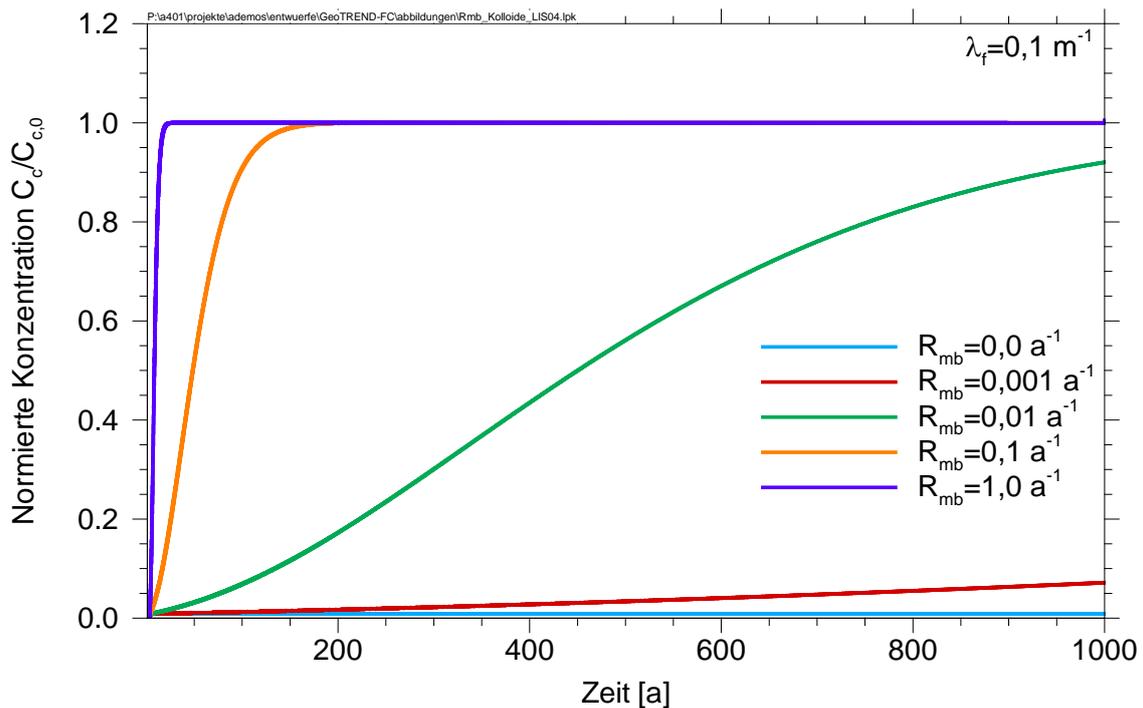


Abb. 9.12 Konzentration mobiler Kolloide in der Kluft bei unterschiedlichen Werten des Remobilisierungskoeffizienten R_{mb} am Ausstromrand bei $z = 50$ m

In der Abbildung ist es zu sehen, dass die normierte Konzentration mobiler Kolloide $C_c/C_{c,0}$ am Ausstromrand ohne Remobilisierung ($R_{mb} = 0$) bei ca. 0,01 liegt. Je höher der Remobilisierungskoeffizient R_{mb} ist, desto mehr filtrierter Kolloide wieder freigesetzt werden, die Konzentration mobiler Kolloide in der Kluft steigt.

Das Ergebnis zeigt, dass die Freisetzung von Kolloiden in die Umgebung durch Remobilisierung signifikant vergrößert werden kann (vorausgesetzt es hat sich zuvor eine beträchtliche Menge von filtrierten Kolloiden in der Kluft angesammelt).

9.5 Effekt der Kinetik bei der Interaktion von Kolloiden mit der Kluftoberfläche

Um den Effekt der Kinetik bei den Filtrations-/Remobilisierungsprozessen zu untersuchen, wurden als nächstes Testrechnungen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten durchgeführt. Bei der Reaktionsgeschwindigkeit geht es um die Geschwindigkeit, mit der das System den Gleichgewichtszustand anstrebt, den Zustand, bei dem die Geschwindigkeiten von Filtrations- und Remobilisierungsreaktion genau gleich groß sind.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden so variiert, dass das Verhältnis von Filtrations- und Remobilisierungsrate konstant beibehalten wurde. Die variierenden Parameter sind in Tab. 9.6 angegeben. Weitere Rechenparameter sind in Tab. 9.5 zusammengefasst.

Tab. 9.6 Variierende Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kinetik bei der Filtration/Remobilisierung von Kolloiden

Fall	λ_f, m^{-1}	R_{mb}, a^{-1}
<i>a</i>	0,01	0,001
<i>b</i>	0,1	0,01
<i>c</i>	1	0,1
<i>d</i>	10	1

In Abb. 9.13 ist die räumliche Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Kolloiden $C_c/C_{c,0}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten für die Fälle *a* bis *d* präsentiert. Ein Anteil der zuströmenden Kolloide wird an der Kluftoberfläche filtriert, die Konzentration von mobilen Kolloiden in der Kluft wächst entsprechend langsamer. Je höher die Reaktionsgeschwindigkeiten sind, desto schneller ist der Übergang von mobilen Kolloiden in die immobile Phase (bis das Gleichgewicht erreicht wird), dementsprechend wächst die Verzögerung der Front.

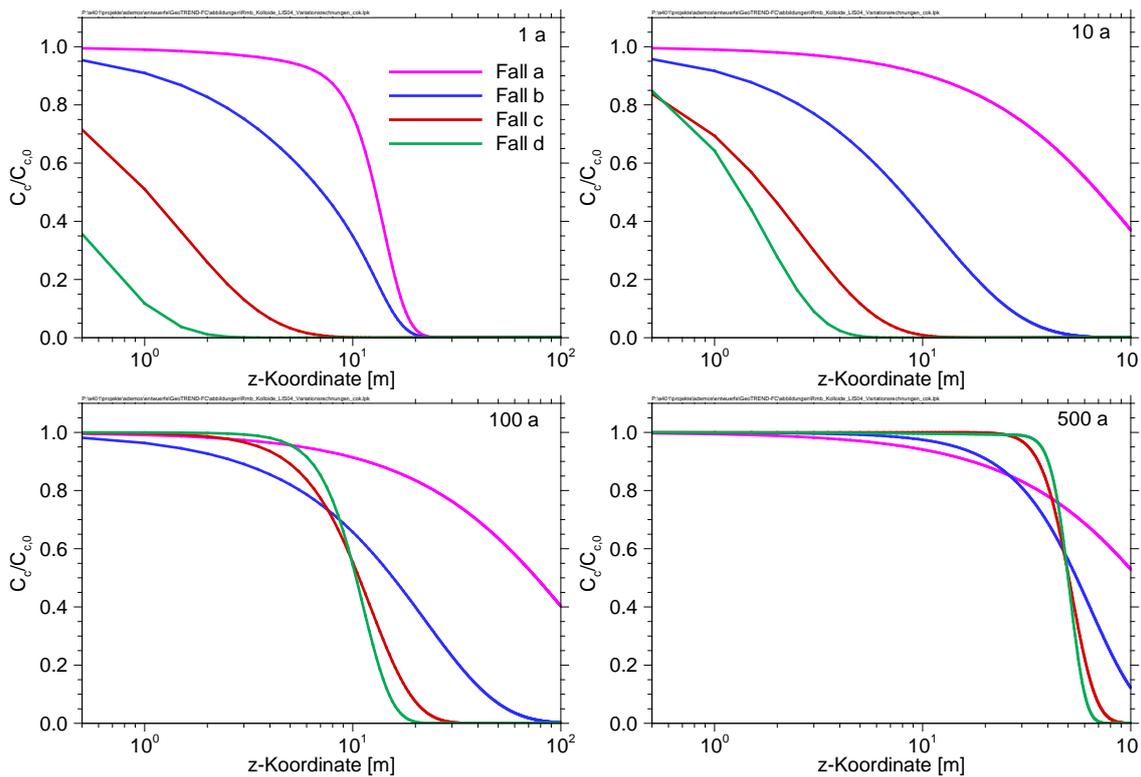


Abb. 9.13 Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Kolloiden entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (1, 10, 100 und 500 a) bei der Filtrations-/Remobilisierungsreaktion entsprechend den Fällen a bis d

9.6 Effekt der Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche und an den Kolloiden

Wenn die Sorptionsprozesse langsam im Vergleich zu der typischen Zeitskala anderer für das Modell relevanter Prozesse verlaufen, befinden sich die gelösten und sorbierten Schadstoffmengen nicht im Gleichgewicht. Mit FRAME und COFRAME ist es möglich, kinetische Prozesse bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche und ggf. an den Kolloiden zu simulieren. Diese Prozesse sind durch lineare kinetische Sorptionsreaktionen abgebildet (s. Abschnitte 4.4.3.2, 4.4.3.3 und 4.5). Der Effekt der Kinetik wurde anhand von Testrechnungen, bei denen entsprechende Parameter variiert wurden, untersucht. Die Analyseergebnisse werden in diesem Abschnitt präsentiert.

Die grundlegende Größe in der Kinetik ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei geht es um die Geschwindigkeit, mit der ein System im Nicht-Gleichgewichtszustand den Gleichgewichtszustand anstrebt. Bei der Sorption stellt sich das Gleichgewicht ein,

wenn die Geschwindigkeiten von Sorptions- und Desorptionsreaktion genau gleich groß sind.

Die Sorptions-Desorptions-Prozesse von Schadstoffen an mobilen und immobilen Kolloiden sind durch die Gleichungen (4.29), (4.30) und (4.32) beschrieben. Gleichung (4.24) beschreibt Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche im Fall des Gleichgewichts. Wenn das Gleichgewicht nicht angenommen werden kann, wird der in der Gleichung (4.25) festgehaltene Ansatz zur Modellierung der Kinetik verwendet. Die Wechselwirkung von Kolloiden mit der Kluftoberfläche ist nach der Gleichung (4.31) und die durch diesen Prozess bedingten Austauschprozesse für Schadstoffe nach dem entsprechenden kinetischen Ansatz (4.32) modelliert.

Es wird vorausgesetzt, dass im System nur natürliche Kolloide mit der Konzentration $C_{c,0} = 0,1 \text{ kg/m}^3$ (in der Literatur häufig angenommener Wert) enthalten sind, es werden keine zusätzlichen Kolloide eingeführt. Weiterhin wird modelliert, dass Kolloide sich mit der Fluidgeschwindigkeit $u_c = u = 1 \text{ m/a}$ bewegen. Als Schadstoff wurde das Radionuklid Np-237 mit der Halbwertszeit $T_{1/2} = 2,144 \cdot 10^6 \text{ a}$ gewählt, wobei der Zerfall auf der Zeitskala dieser Simulation keinen Einfluss hat. Die Freisetzung des Schadstoffs in das Modellgebiet beginnt zum Zeitpunkt $t = 0$, der Schadstoffzustrom bleibt konstant über die gesamte Simulationszeit ($C_r(t, z = 0) = \text{const}$). Der molekulare Diffusionskoeffizient für Schadstoffe in der Gesteinsmatrix wurde sehr klein gesetzt, so dass der Effekt von Matrixdiffusion vernachlässigt werden kann. Die Dispersionslänge für Kolloide und für Schadstoffe beträgt $\alpha_c = \alpha_f = 0,1 \text{ m}$, der molekulare Diffusionskoeffizient ist $D_{mc} = D_{mf} = 0$.

Um den Effekt der Kinetik zu untersuchen, wurden Testrechnungen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden so variiert, dass das Verhältnis von Sorptions-/Desorptions- wie auch Filtrations-/Remobilisierungsrate konstant beibehalten wurde.

Kolloide sind im System sowohl in mobiler als auch in immobil Phase anwesend. Mobile Kolloide beschleunigen und filtrierte retardieren den Transport von Schadstoffen. Die Ausprägung dieser konkurrierenden Prozesse ist nicht nur von Reaktionsgeschwindigkeiten sondern auch von Systemparametern abhängig, was bei der Ergebnisanalyse berücksichtigt werden soll.

In den Fällen *a* und *b* wurde die Kinetik von Schadstoffen an Kolloiden analysiert. Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche wurde dabei abgeschaltet ($K_{fr} = 0$). Bei den Testrechnungen wurden Verteilungskoeffizienten für die an mobilen und filtrierten Kolloiden sorbierten Schadstoffe $K_{fri} = K_{frm} = 1 \text{ m}^3/\text{kg}$ gewählt. Weitere in den Testfällen verwendete Parameter sind in Tab. 9.7 angegeben. Bei den gewählten Parametern stellt sich eine signifikante Konzentration von filtrierten Kolloiden $S_c = 0,1 \text{ kg/m}^2$ im System ein.

Tab. 9.7 Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen in den Fällen *a* und *b*

Fall	$\lambda_f, \text{ m}^{-1}$	$R_{mb}, \text{ a}^{-1}$	$k_{frm}, k_{fri}, \text{ a}^{-1}$
<i>a</i>	0,2	0,0001	0,1
<i>b</i>	200	0,1	100

In Abb. 9.14 ist die räumliche Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen $(C_{fr} + C_{cr})/C_{r(z=0)}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten für die Fälle *a* und *b* präsentiert. Zum Vergleich ist die Konzentration von mobilen Schadstoffen in Abwesenheit der Kolloide dargestellt. Ein Anteil der Schadstoffe in den Testrechnungen *a* und *b* wird von filtrierten Kolloiden adsorbiert, die Konzentration von mobilen Schadstoffen in der Kluft wächst entsprechend langsamer. Je höher die Reaktionsgeschwindigkeiten sind, desto stärker ist der Übergang der mobilen Schadstoffe in die immobile Phase, dementsprechend wächst die Verzögerung der Front.

Generell lässt sich ableiten, dass Kolloide einen retardierenden Effekt in Systemen verursachen, in denen Schadstoffe von Kolloiden adsorbiert werden können, in denen aber keine Sorption der Schadstoffe an der Kluftoberfläche erfolgt.

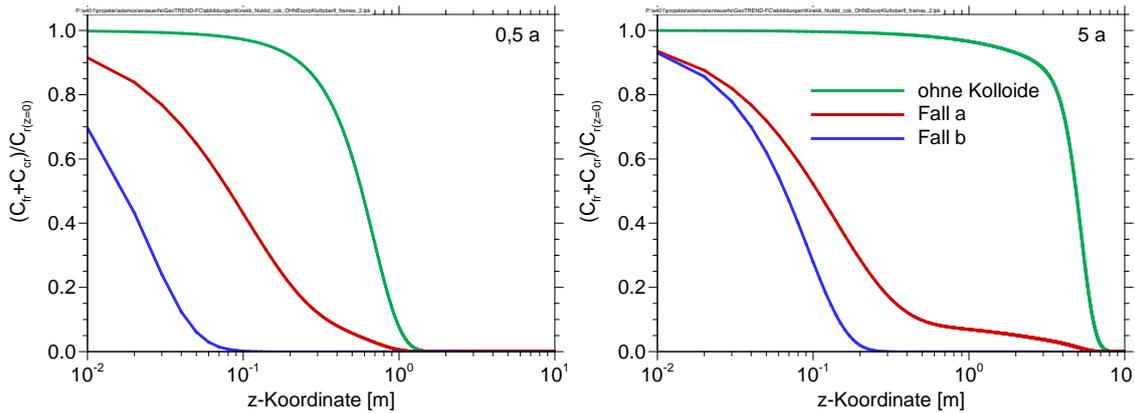


Abb. 9.14 Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (0,5 und 5 a) bei Sorption an Kolloiden entsprechend den Fällen *a* und *b* ohne Sorption an der Kluftoberfläche

In den Fällen *c*, *d* und *e* wird modelliert, dass die Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche wesentlich schneller als Sorption von Schadstoffen an Kolloiden verläuft, so dass bei den Sorptionsprozessen an der Kluftoberfläche das Gleichgewicht angenommen werden kann (Gleichung (4.24)). Für Verteilungskoeffizienten werden die Werte $K_{frm} = K_{fri} = 10 \text{ m}^3/\text{kg}$ und $K_{fr} = 10 \text{ m}$ eingesetzt. Die Werte sind so ausgewählt, dass keiner der Sorptionsprozesse dominiert. Weitere in diesen Testfällen verwendete Parameter sind in Tab. 9.8 angegeben. Bei den gewählten Parametern stellt sich die Konzentration von filtrierten Kolloiden $S_c = 0,1 \text{ kg/m}^2$ ein.

Tab. 9.8 Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen in den Fällen *c*, *d* und *e*

Fall	$\lambda_f, \text{ m}^{-1}$	$R_{mb}, \text{ a}^{-1}$	$k_{frm}, k_{fri}, \text{ a}^{-1}$
<i>c</i>	0,2	0,0001	0,1
<i>d</i>	2	0,001	1
<i>e</i>	200	0,1	100

In Abb. 9.15 ist die räumliche Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen $(C_{fr} + C_{cr})/C_r(z=0)$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten für die Fälle *c*, *d* und *e* präsentiert. Zum Vergleich ist die Konzentration von mobilen Schadstoffen in Abwesenheit der Kolloide dargestellt. Es ist zu sehen, dass Kolloide als Träger fungie-

ren, die die Ausbreitung von Schadstoffen beschleunigen. Der Grund dafür ist, dass ein Anteil der im Kluftwasser gelösten Schadstoffe von mobilen Kolloiden adsorbiert wird. Immobilisierung dieser Schadstoffe durch die Sorption an der Kluftoberfläche oder an filtrierten Kolloiden ist entsprechend erschwert, folglich können sie mit dem Fluid entlang der Kluft transportiert werden. Je höher die Geschwindigkeiten kinetischer Reaktionen (Sorption/Desorption von Schadstoffen sowie Filtration/Remobilisierung von Kolloiden) sind, desto stärker erfolgt der Übergang mobiler Schadstoffe in die immobile Phase aufgrund ihrer Sorption an filtrierten Kolloiden, was zur entsprechenden Verzögerung der Front führt (s. auch Testfälle *a* und *b* und Testfall aus dem Abschnitt 9.4). Durch die Anwesenheit von Kolloiden erhöht sich auch die Gesamtkonzentration von mobilen Schadstoffen. Je langsamer die Geschwindigkeit der kinetischen Sorptionsreaktionen an Kolloiden ist, desto langsamer werden Schadstoffe durch filtrierte Kolloide gebunden, entsprechend höher ist die Gesamtkonzentration mobiler Schadstoffe im Vergleich zu dem Fall ohne Kolloide.

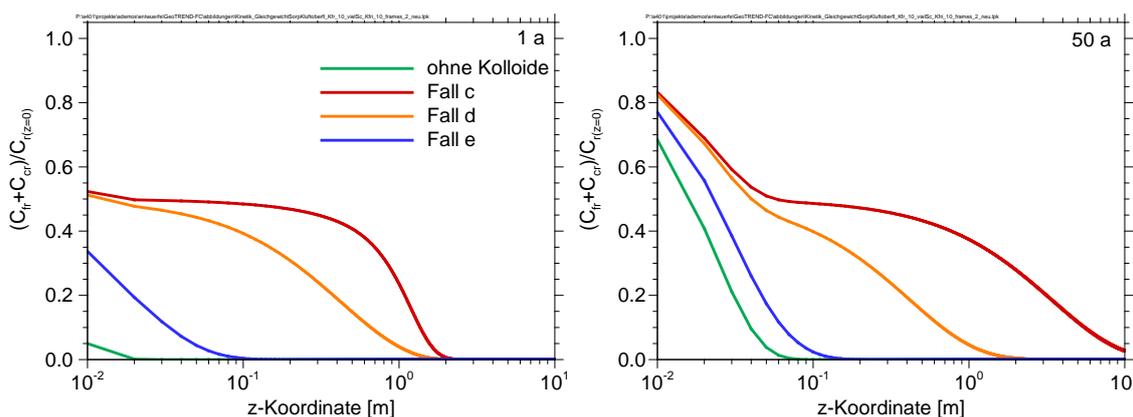


Abb. 9.15 Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (1 und 50 a) bei kinetischer Sorption an Kolloiden und bei der Gleichgewichtssorption an der Kluftoberfläche entsprechend den Fällen *c*, *d* und *e*

In Abb. 9.16 ist die auf $C_r(t, z = 0)$ normierte Gesamtkonzentration von mobilen Schadstoffen N_{total} wie auch die normierte Konzentration ihrer Bestandteile – Konzentration von im Kluftwasser gelösten N_{fr} und an den mobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffen N_{cr} – zu dem Zeitpunkt $t = 50$ a für die Fälle *c* und *e* dargestellt. Die Konzentration von gelösten Schadstoffen N_{fr} ist zu diesem Zeitpunkt in beiden Fällen etwa gleich. Im Fall *e* haben sich deutlich größere Mengen von filtrierten Kolloiden an der Kluftoberfläche angesammelt als im Fall *c*. Bedingt durch höhere Geschwindigkeit

der Wechselwirkungen von Kolloiden mit der Kluftoberfläche (Filtration/Remobilisierung) und der Sorptionsreaktionen wurde im Fall e ein deutlich höherer Anteil von Schadstoffen durch filtrierte Kolloide gebunden als im Fall c. Abb. 9.17 verdeutlicht diesen Sachverhalt. In Abb. 9.17 ist zu sehen, in welchen Mengen sich die Schadstoffkomponenten C_{fr} , C_{cr} und S_{cr} in den Fällen c und e im Laufe der Zeit im System angesammelt haben.

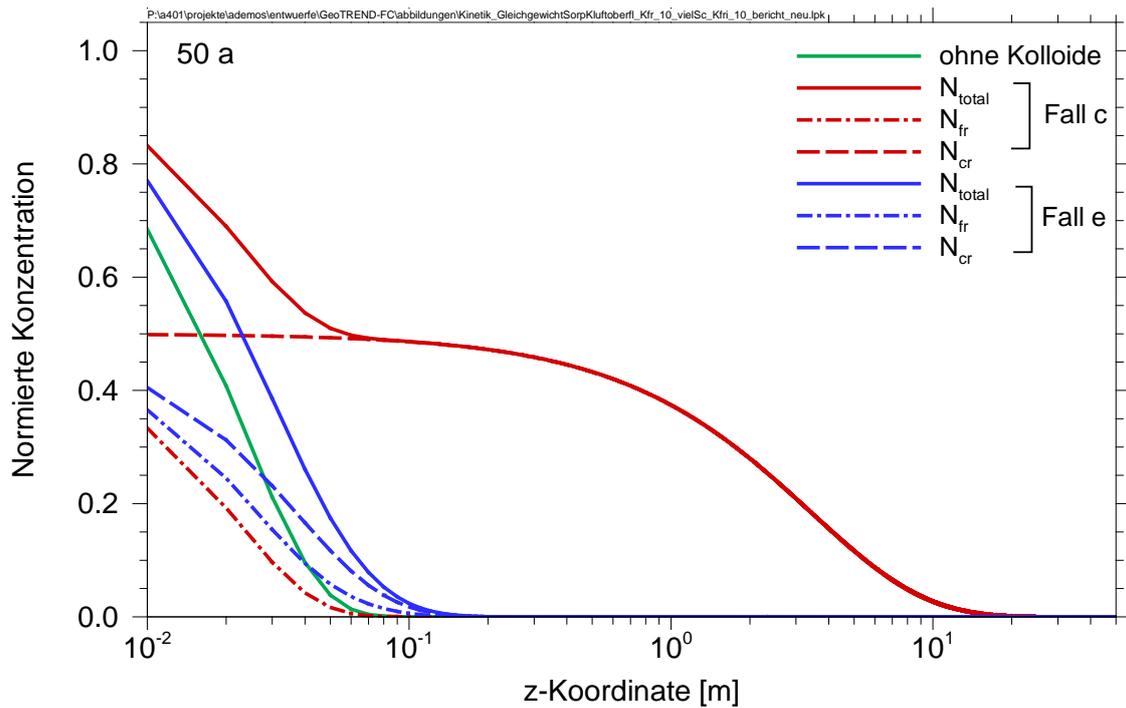


Abb. 9.16 Verteilung der normierten Gesamtkonzentration von mobilen Schadstoffen $N_{total} = N_{fr} + N_{cr}$, der Konzentration der im Kluftwasser gelösten $N_{fr} = C_{fr}/C_{r(z=0)}$ und der Konzentration der an den mobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe $N_{cr} = C_{cr}/C_{r(z=0)}$ entlang der Kluft zum Zeitpunkt 50 a in den Fällen c und e unter Annahme von Gleichgewichtssorption an der Kluftoberfläche

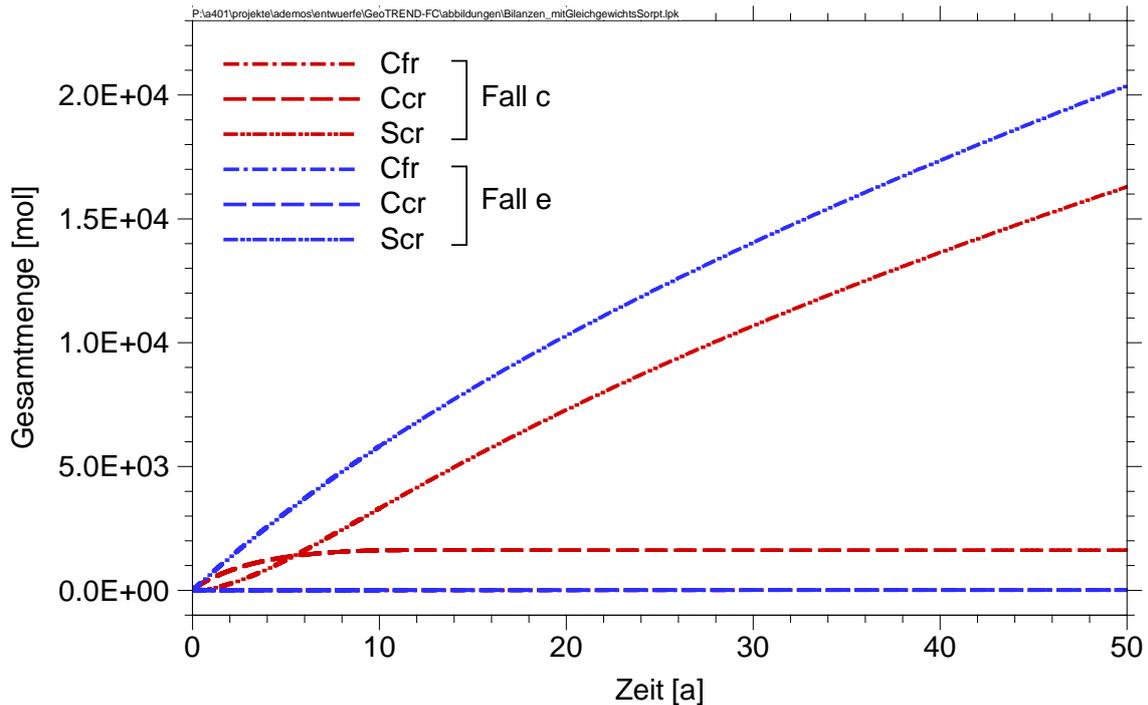


Abb. 9.17 Zeitliche Änderung der Schadstoffmenge im System in den Fällen c und e separat für folgende Komponenten: im Kluftwasser gelöste Schadstoffe C_{fr} , an mobilen C_{cr} sowie an filtrierten S_{cr} Kolloiden sorbierte Schadstoffe

Als nächstes wird dasselbe System betrachtet, die Sorptionsreaktion von Schadstoffen an der Kluftoberfläche wird jedoch als kinetisch bestimmt angenommen (Gleichung (4.25)). Die verwendeten Austauschraten sind in Tab. 9.9 zusammengefasst. In den Fällen *f* bis *h* sowie in Fällen *i* bis *k* werden Austauschraten wie in den Fällen *c* bis *e* variiert. Die Austauschrate bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche wird dabei in den Fällen *f* bis *h* konstant gehalten und in den Fällen *i* bis *k* variiert.

Die Ergebnisse zu den ausgewählten Zeitpunkten sind in Abb. 9.18 und Abb. 9.19 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, wie erwartet, dass die Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche die Konzentration von im Kluftwasser gelösten Schadstoffen C_{fr} und somit die Gesamtkonzentration mobiler Schadstoffe (bei den gegebenen Systemparametern insbesondere in der ersten Zeit) beeinflusst. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Front wird jedoch vor allem durch Kolloide und nicht durch die Sorptionskinetik an der Kluftoberfläche gesteuert.

Tab. 9.9 Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen in den Fällen *f* bis *k*

Fall	λ_f, m^{-1}	R_{mb}, a^{-1}	$k_{frm}, k_{fri}, \text{a}^{-1}$	k_{fr}, a^{-1}
<i>f</i>	0,2	0,0001	0,1	0,1
<i>g</i>	2	0,001	1	0,1
<i>h</i>	200	0,1	100	0,1
<i>i</i>	0,2	0,0001	0,1	0,1
<i>j</i>	2	0,001	1	1
<i>k</i>	200	0,1	100	100

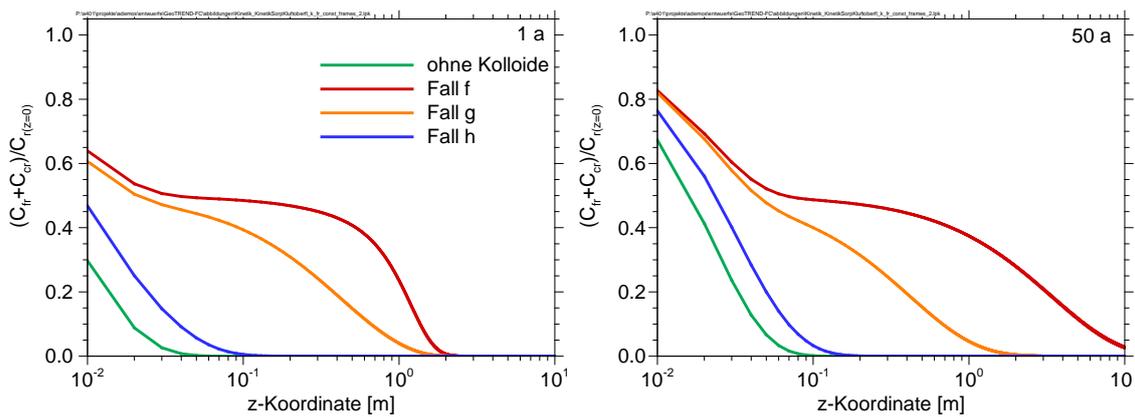


Abb. 9.18 Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (1 und 50 a) bei kinetischer Sorption an Kolloiden und an der Kluftoberfläche entsprechend den Fällen *f*, *g* und *h*

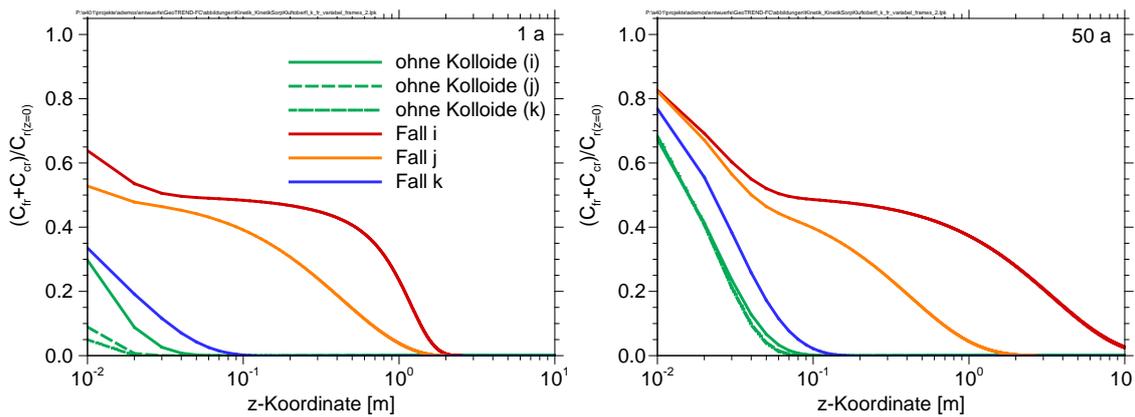


Abb. 9.19 Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (1 und 50 a) bei kinetischer Sorption an Kolloiden und an der Kluftoberfläche entsprechend den Fällen *i*, *j* und *k*

Die Variation von Austauschraten in weiteren Kombinationen bringt keine neuen Erkenntnisse, die entsprechenden Testrechnungen werden daher aus Platzgründen hier nicht weiter erläutert. Die Ergebnisse der durchgeführten Analyse können folgendermaßen zusammengefasst werden:

Reaktionsraten von Austauschprozessen beeinflussen die Transporteigenschaften von Stoffen, was am besten an der Form der räumlichen Verteilungskurven zu sehen ist (speziell die Steifigkeit und das Tailing der Kurven). Reaktionsraten der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche beeinflussen hauptsächlich die Konzentration mobiler Schadstoffen in der Kluft. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Schadstofffront ausbreitet, wird maßgeblich durch Kolloide bestimmt. Generell fungieren mobile Kolloide als Träger, die den Schadstofftransport beschleunigen. Austauschraten beeinflussen sowohl Beschleunigungs- als auch Retardierungseffekte bei der Schadstoffmigration. Wie stark die Ausprägung dieser konkurrierenden Effekte ist, hängt jedoch nicht nur von den Reaktionsraten sondern auch von den übrigen Systemparametern ab (z. B. davon, wieviel filtrierte Kolloide sich im System angesammelt haben). Bei den für die durchgeführten Testrechnungen verwendeten Systemparametern lässt sich schließen, dass höhere Austauschraten bei den kinetischen Reaktionen dazu führen, dass mobile Schadstoffe auf Basis ihrer Bindung an filtrierte Kolloiden schneller in die immobile Phase übergehen, was eine stärkere Retardation der Front zur Folge hat. In Systemen mit anderen Umgebungsparametern (z. B. bei geringer Kolloidfiltration) muss diese letzte Feststellung nicht unbedingt zutreffen.

9.7 Anwendungsfall Dipoltest im Untertagelabor Grimsel (CFM-Projekt)

9.7.1 Beschreibung des Experiments

Im Rahmen des Internationalen Forschungsvorhabens *Colloid Formation and Migration* (CFM) im Felslabor Grimsel (GTS, (www.grimsel.com)) wurden und werden unter Koordination der NAGRA (Schweiz) Feld- und Laborexperimente durchgeführt, mit denen der Einfluss von Bentonitkolloiden auf den Radionuklidtransport in Granitformationen untersucht und bewertet werden soll /BLE 06/.

Eine Art von Experimenten sind Dipoltests mit FEBEX-Bentonit (Ca-Bentonit) und Radionukliden bzw. Homologen, die unter definierten Strömungsbedingungen in der Scherzone durchgeführt werden. In diesen Experimenten wird typisches Grimsel-Grundwasser mit kolloidgebundenen Radionukliden in das Dipolfeld in der Scherzone injiziert und am Extraktionsbohrloch die Durchbruchkurve gemessen. Die Fluidgeschwindigkeit und damit die Transportzeit werden über die Ausstromrate gesteuert. Aus diesen Experimenten können Informationen und Daten zur Wechselwirkung von Kolloiden mit Kluffüllung und -oberfläche sowie zur Kinetik der Radionuklid-Kolloid-Wechselwirkung abgeleitet werden /SCH 12a/.

Zum Testen des Rechenprogramms wurde ein Dipolexperiment (CFM RUN 10-01) ausgewählt. Das Dipolexperiment wurde mit dem Code COFRAME simuliert. Für die Simulationsrechnung wurde angenommen, dass alle Kolloide die gleiche Größe und gleiche Eigenschaften haben. Die Injektion von Kolloiden und Tracern wird über Randbedingungen am Einstromrand berücksichtigt. Die charakteristischen Modellparameter sind in Tab. 9.10 aufgelistet.

Tab. 9.10 Parameter für die Testrechnungen zum Dipolexperiment CFM RUN10-01

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
L	6,2	m	Klufflänge
A	0,485	m ²	Querschnittsfläche des realen Modellgebiets
g	9,64	m/m ²	Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit
Q	25,44	m ³ /a	Volumenstrom des Grundwassers

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
$2b$	0,0025	m	Kluftöffnungsweite
n_f	1	[-]	Porosität der Kluftfüllung
α_c	0,6	m	longitudinale Dispersionslänge für mobile Kolloide
D_{mc}	0,003	m ² /a	molekularer Diffusionskoeffizient für Kolloide
u_c	2175,08	m/a	Kolloidgeschwindigkeit
α_f	0,6	m	longitudinale Dispersionslänge für Schadstoffe
D_{mf}	0,03	m ² /a	molekularer Diffusionskoeffizient für Schadstoffe in der Kluft
u	2175,08	m/a	Fluidgeschwindigkeit
p	0,01	[-]	elementspezifischer Multiplikationsfaktor, der bestimmt, welcher Anteil des eingebrachten Schadstoffs (stammend aus einer Quelle) zu dem aktuellen Zeitpunkt t in gelöster Phase vorliegt (restlicher Anteil ist an den aus derselben Quelle stammenden mobilen Kolloiden adsorbiert)
x_m	0,02	m	Maximale Eindringtiefe bei der Matrixdiffusion
n_p	0,05	[-]	Porosität der Gesteinsmatrix
ρ	2670	kg/m ³	Gesteinsdichte
D_p	0,008	m ² /a	molekularer Diffusionskoeffizient für Schadstoffe in der Gesteinsmatrix

Für das hier ausgewählte Experiment wurden als konservativer Tracer Uranin, die stabilen Homologe Tb-159 und Hf-178 sowie die Radionuklide Eu-152 ($T_{1/2} = 13,33$ a) und Th-232 ($T_{1/2} = 1,405 \cdot 10^{10}$ a) eingesetzt. Die Sorptionskoeffizienten der Homologe/Radionuklide an Kolloiden und Kluftmaterial wurden aus Batch-Experimenten erhalten /SCH 12a/. Die Sorptionsraten der Homologe/Radionuklide von den Kolloiden ebenso wie die Filtrationsraten der Kolloide werden durch Anpassung der experimentellen Durchbruchkurven bestimmt. Für die Sorption der Homologe/Radionuklide an Kluftmaterial wurde eine hohe Rate angesetzt. Die Sorptionsparameter sind in Tab. 9.11 zusammengefasst.

Tab. 9.11 Sorptionsparameter für die Testrechnungen zum Dipolexperiment CFM RUN10-01

Symbol	Einheit	Ur	Tb	Hf	Eu	Th
K_{pr}	m ³ /kg	0	0,56	0,56	0,56	0,56
K_{fr}	m	0	1,56	1,56	1,56	1,56
K_{frm}, K_{fri}	m ³ /mol	0	1500	1600	1500	1600
k_{fr}	a ⁻¹	-	1·10 ⁶	1·10 ⁶	1·10 ⁶	1·10 ⁶
k_{frm}, k_{fri}	a ⁻¹	0	450	250	600	200

9.7.2 Durchbruchkurven

Die Durchbruchkurven von Uranin für Experiment und Simulation sind in Abb. 9.20 dargestellt. Alle simulierten Kurven wurden mit einem Faktor 0,8 skaliert, um den Wiedererhalt des konservativen Tracers von 80 % zu berücksichtigen. Über die Anpassung der Uranin-Durchbruchsurve wurden die Dispersionslänge der Schadstoffe und der Querschnitt des Modellgebiets ermittelt.

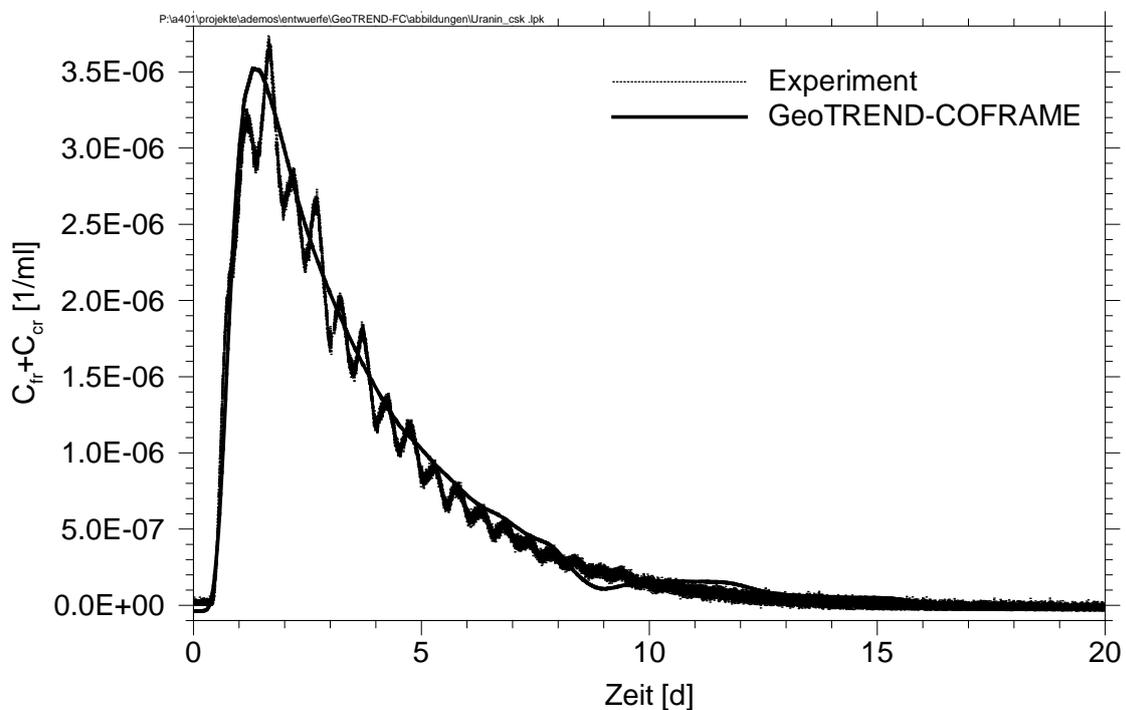


Abb. 9.20 Durchbruchkurve von Uranin für Experiment und Modell

In Abb. 9.21 sind die Durchbruchkurven für die Kolloide illustriert. Um die Form der experimentellen Kurve gut zu beschreiben wurde eine reversible, kinetisch kontrollierte Kolloidfiltration und –remobilisierung angenommen. Außerdem wird der Wiedererhalt der Kolloide durch eine zusätzliche irreversible Filtration reduziert. Die entsprechenden Daten sind in Tab. 9.12 aufgelistet.

Tab. 9.12 Wechselwirkungsparameter der Kolloide mit der Kluft abgeleitet aus dem Feldexperiment

Symbol	Wert	Einheit	Beschreibung
λ_f	0,33	m^{-1}	Kolloidfiltrationskoeffizient
R_{mb}	960	a^{-1}	Kolloidremobilisierungskoeffizient

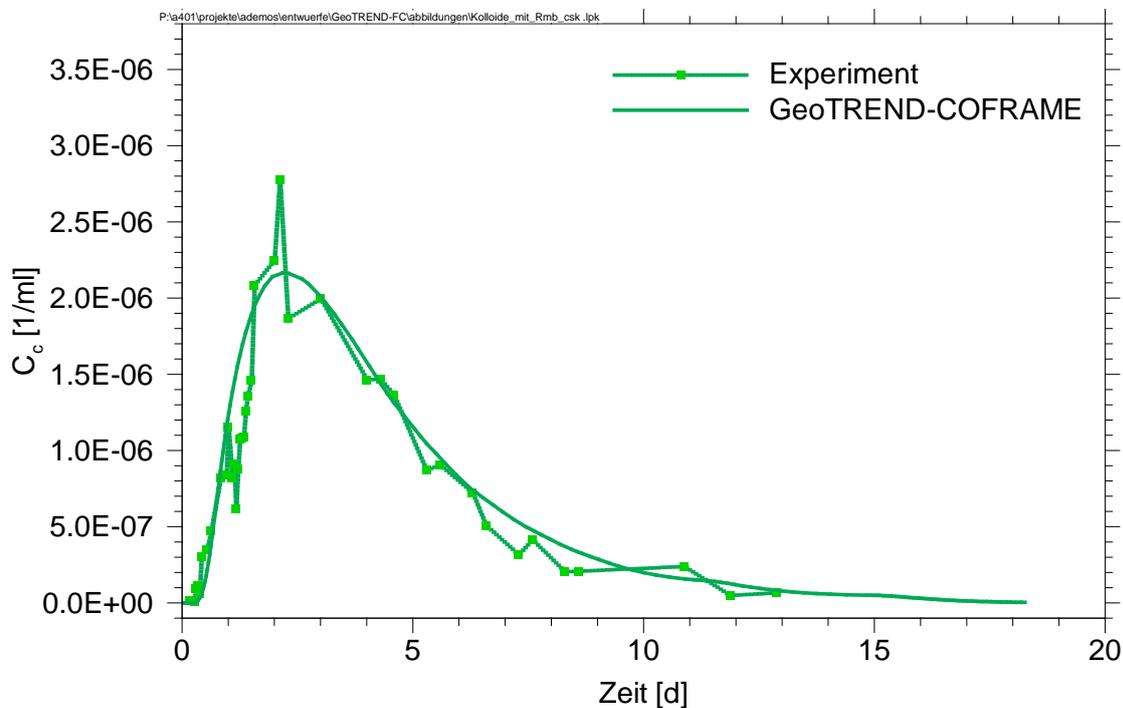


Abb. 9.21 Durchbruchkurve der Kolloide aus Experiment und Modellierung für CFM-RUN 10-01. Die simulierte Kurve wurde mit einem zusätzlichen Faktor von 0,8 skaliert, der einer irreversiblen Filtration mit einem Filtrationskoeffizienten von $0,04 m^{-1}$ (Filtrationsrate $175 a^{-1}$) entspricht.

In einem letzten Schritt wurden die Durchbruchkurven für die Homologe/Radionuklide simuliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 9.22 dargestellt. Wechselwirkungskoeffizienten der Homologen/Radionuklide mit Kolloiden und Kluftmaterial stammen aus Batch-

Experimenten (s. o.). Die Reaktionsraten k_{frm} und k_{fri} der Homologen/Radionuklide mit den Kolloiden wurden entsprechend angepasst um die experimentellen Durchbruchkurven gut zu beschreiben. Die simulierten Kurven wurden mit einem zusätzlichen Faktor von 0,8 skaliert, der einer irreversiblen Filtration mit einem Filtrationskoeffizienten von $0,04 \text{ m}^{-1}$ entspricht, da sie die kolloidgebundene Fraktion der Homologen darstellen. Die erhaltenen Daten stimmen gut mit denen überein, die für dieses Feldexperiment mit einem zweidimensionalen Modell mit dem Programm r^3t /FEI 04/bestimmt wurden /SCH 12a/.

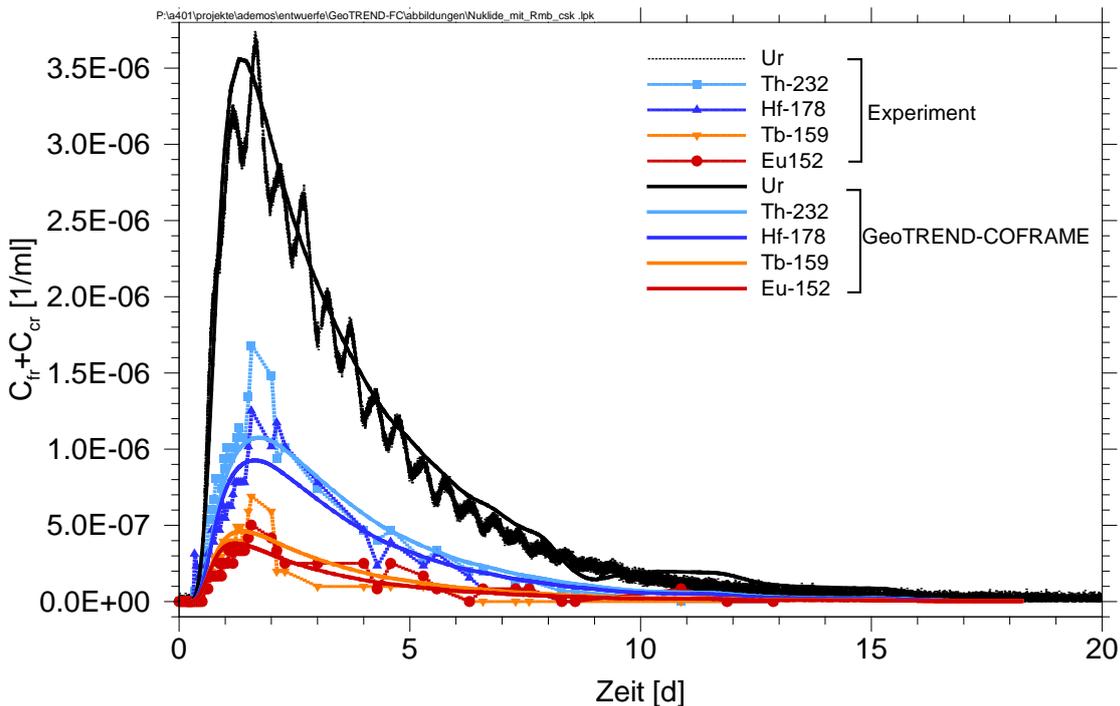


Abb. 9.22 Durchbruchkurven der Homologen/Radionuklide aus Experiment und Modellierung für CFM-RUN 10-01

Die Ergebnisse zeigen, dass das Experiment erfolgreich mit dem neuen Programm COFRAM simuliert werden kann, unter Berücksichtigung der experimentellen Randbedingungen und plausibler Annahmen für die Wechselwirkung von Schadstoffen, Kolloiden und geklüftetem Medium. Dies ist eine weitere Qualifizierung des numerischen Modells COFRAME und zeigt, dass es zur Vorhersage des kolloidgetragenen Transports von Schadstoffen in geklüfteten Medien eingesetzt werden kann.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war, Rechenmodule für das Programm RepoTREND zu entwickeln, die den Schadstofftransport in gesättigten geklüftet-porösen Medien simulieren. Dabei sollte auch der Einfluss von Kolloiden berücksichtigt werden.

Zuerst musste ein Konzept erstellt werden, welches die Eigenschaften der geologischen Struktur erfasst. Der Modellansatz *doppelte Porosität* hat sich dafür als geeignet erwiesen.

Als nächstes wurde das mathematische Modell der im modellierten Gebiet ablaufenden Prozesse aufgestellt. Dabei wurden sowohl lineare Gleichgewichts- als auch kinetische lineare Sorptionsansätze für Schadstoffe sowie Filtrations- und Remobilisierungsmechanismen für Kolloide berücksichtigt. Das Ergebnis der mathematischen Formulierung ist ein System von gekoppelten Differentialgleichungen.

Zur Lösung des mathematischen Problems wurde ein numerisches Modell basierend auf der Methode von *Finiten Differenzen* entwickelt. Das resultierende System von algebraischen linearen Gleichungen bildet approximativ mit der Genauigkeit zweiter Ordnung ein entsprechendes System von Differentialgleichungen.

Die erarbeiteten Modelle wurden im Programmcode als zwei Fernfeldmodule von RepoTREND realisiert:

- *FRAME* – Schadstoffausbreitung in einem geklüftet-porösen Medium und
- *COFRAME* – kolloidbeeinflusster Transport von Schadstoffen durch ein geklüftet-poröses Medium.

Beide Rechenmodule wurden anhand von ausgewählten Beispielrechnungen durch Gegenüberstellung mit analytischen Lösungen und anderen Verfahren verifiziert.

Somit wurde ein Instrumentarium erstellt, das es ermöglicht, die komplexen Prozesse in geklüftet-porösen Medien approximativ abzubilden und besser zu verstehen.

Um den Nachweise der Prognosefähigkeit der neuen Rechenmodule zu vervollständigen, muss der Korrektheitsnachweis anhand von experimentell ermittelten Daten durchgeführt werden. Ein erster Schritt dazu wurde mit der Simulation des Dipol-

Feldexperimente CFM RUN 10-01 im Felslabor Grimsel gemacht. Labor- und Felduntersuchungen sind auch für die Weiterentwicklung der physikalisch-mathematischen Ansätze unerlässlich.

Um das Ansatzgebiet der neuen Rechenmodule zu erweitern, wäre es sinnvoll, die zugrunde liegenden Modelle um weitere bzw. alternative Konzepte zu ergänzen, wie z. B. weitere Sorptions- und Filtrationsmechanismen, Berücksichtigung von polydispersen Kolloiden (unterschiedliche Kolloidgröße), Berücksichtigung der Kolloiddiffusion in die Gesteinsmatrix. Ein derzeit aktuelles Forschungsgebiet und damit möglicher Erweiterungsschritt der Rechenmodule betrifft den Transport von Bakterien, der konzeptuell ähnlich dem Transport von Kolloiden betrachtet wird, zusätzlich aber chemische Reaktionen von Schadstoffen (z. B. Oxidation, Reduktion) bewirken kann (s. z. B. /KIM 13/).

Literaturverzeichnis

- /ABD 94/ Abdel-Salam, A., Chrysikopoulos, C.: Analytical solution for one-dimensional colloid transport in saturated fractures, *Advances in Water Resources*, vol. 17, 283-296, 1994.
- /AHN 88/ Ahn, J.: Mass Transfer and Transport of Radionuclides in Fractured Porous Rock, Lawrence Berkeley Laboratory Publ., LBL-25594, 1988.
- /BAE 96/ Baek, I., Pitt, W.W.: Colloid-facilitated radionuclide transport in fractured porous rock, *Waste Management*, vol. 16, no. 4, 313-325, 1996.
- /BAI 97/ Baik, M.H., Hahn, P.S.: Radionuclide transport facilitated by polydispersed pseudo-colloids in the fractured rock media, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 43, no. 1, 41-49, 1997.
- /BAR 60/ Barenblatt, G.I. et al.: Basic concept in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured strata, *Journal of Applied Mathematics*, vol. 24, 1286-1303, 1960.
- /BEA 72/ Bear, J.: *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Elsevier, New York, 1979.
- /BLE 06/ Blechschmidt, I., Lanyon, B.: GTS Phase VI, CFM Phase 1, Field Activities 2006 – 2008. NAGRA Arbeitsbericht NAB 08-33, NAGRA: Wetztingen (Switzerland), 2008.
- /BMU 10/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle, Bonn, Stand: 30. September 2010.
- /BUH 04/ Buhmann, D., Becker, D.-A., Keesmann, S., Kröhn, K.-P., Rübél, A.: Aktualisierung sicherheitsanalytischer Rechenprogramme für Teilsystem eines Endlagers, GRS-Bericht 200, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig, 2004.

- /BUH 99/ Buhmann, D.: Das Programmpaket EMOS. Ein Instrumentarium zur Analyse der Langzeitsicherheit von Endlagern, GRS-Bericht 159, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig, 1999.
- /DAH 99/ Dahan, O., Nativ, R., Adrar, E.M., Berkowitz, B., Ronen, Z.: Field Observation of Flow in a Fracture Intersecting Unsaturated Chalk, *Water Resour. Res.*, vol. 35, no. 11, 3315-3326, 1999.
- /DIJ 99/ Dijk, P.E., Berkowitz, B.: Three-Dimensional Flow Measurements in Rock Fractures, *Water Resour. Res.*, vol. 35, no. 12, 3955-3959, 1999.
- /ELE 97/ Elert, M.: Retention mechanisms and the flow wetted surface – indications for safety analysis, SKB Technical Report, 97-01, Stockholm, 1997.
- /FEI 04/ Fein, E.: Software Package r3t. Model for Transport and Retention in Porous Media, GRS-Bericht 192, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, BMWA-FKZ 02E9148/2, Braunschweig, 2004.
- /FOR 85/ Forsyth, P.A., Sammon, P.H.: Practical Considerations for Adaptive Implicit Methods in Reservoir Simulation, *Journal of Computational Physics*, vol. 62, 265-281, 1986.
- /GAR 01/ Gardiner, M.P., Grindrod, P., Moulin, V.: The role of colloids in transport of radionuclides from a radioactive waste repository: implications on safety assessment, EUR 19781 EN, European Commission, Brussels, 2001.
- /GEL 85/ Gelhar, L.W., Mantoglou, A., Welty, C., Rehfeldt, K.R.: A review of field-scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media, EPRI, CA 94303, Palo Alto, 1985.
- /GEN 78/ Van Genuchten, M. Th., Gray, W.: Analysis of some dispersion corrected numerical schemes for solution of the transport equation, *Int. J. Numer. Meth. Eng.*, vol. 12, 347-404, 1978.
- /GRI 80/ Grisak, G., Pickens, J. F.: Solute Transport Through Fractured Media. 1. The Effect of Matrix Diffusion, *Water Resources Research*, vol. 16, no. 4, 719-730, 1980.

- /GRI 91/ Grindrod, P.: GEOVAL-1990 Symp. on Validation of Geosphere Flow and Transport Models, 209, OECD Nuclear Energy Agency, 1991.
- /HAD 85/ Hadermann, J., Roesel, F.: Radionuclide Chain Transport in Inhomogeneous Crystalline Rocks: Limited Matrix Diffusion and Effective Surface Sorption, Nagra, Technical Report 85-40, 1985.
- /HAU 11/ Hauser, W., Götz, R., Geckeis, H., Kienzler, B.: In-situ colloid detection in granite groundwater along the Äspö HRL access tunnel, In "The colloid investigations conducted at the Äspö Hard Rock Laboratory during 2000–2004", Technical Report TR -05-20, SKB, 2005.
- /HEL 97/ Helmig, R.: Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- /IBA 95/ Ibaraki, M., Sudicky, E. A.: Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media, 1. Numerical formulation and sensitivity analysis, Water Resources Research, vol. 31, no. 12, 2945-2960, 1995.
- /JAK 90/ Jakob, A., Hadermann, J., Roesel, F.: Radionuclide Chain Transport with Matrix Diffusion and Non-Linear Sorption, Nagra, Technical Report 90-13, 1990.
- /JAM 03/ James, S., Chrysikoöoulos, C.: Analytical solution for monodisperse and polydisperse colloid transport in uniform fractures, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol. 226, 101-118, 2003.
- /KIM 96/ Kim, J. I., Delakowitz, B., Zeh, P., Lin, X., Ehrlicher, U., Schauer, C., Probst, T.: Colloid Migration in Groundwaters: Geochemical Interactions of Radionuclides with Natural Colloids, Report EUR 16754 EN, chap. 1, European Commission, Brussels, 1996.
- /KIM 13/ Kim, J.-W., Baik, M.-H., Jung, H., Jeong, J.-T.: Reactive transport of uranium with bacteria in fractured rock: Model development and sensitivity analysis, Journal of Contaminant Hydrology, vol. 152, 82-96, 2013.

- /KIN 92/ Kinzelbach, B.: Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1992.
- /KLO 95/ Klotz, D.: Transport von ^{152}Eu -Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser, GSF-Bericht 20/94, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, 1995.
- /KUE 96/ Kühle, T., Zude, F., Lührmann, L.: Das eindimensionale Transportprogramm CHET1 unter Berücksichtigung der Sorption nach dem K_d -Konzept, GRS-Bericht 124, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig, 1996.
- /LIS 04/ Li, Sh.-H., Yang, H.-T., Jen, Ch.-P.: Modelling of colloid transport mechanism facilitating migration of radionuclides in fractured media, Nuclear Technology, vol. 148, 358-368, 2004.
- /LUE 96/ Lührmann, L., Nosek, U.: Das eindimensionale Transportprogramm CHET2 unter Berücksichtigung nichtlinearer, elementspezifischer Gleichgewichtssorption, GRS-Bericht 125, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig, 1996.
- /LUE 99/ Lührmann, L.: Modellierung des kolloidbeeinflussten Schadstofftransports mit dem Rechenprogramm TRAPIC, GRS-Bericht 149, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig, 1999.
- /MAI 89/ Maiti, T. C., Smith, M. R., Laul, J. C.: Colloid Formation Study of U, Th, Ra, Pb, Po, Sr, R band Cs in Briny (High Ionic Strength) Groundwaters: Analog Study for Waste Disposal, Nuclear Technology, vol. 84, no. 1, 82-87, 1989.
- /MAR 86/ Marsily, G. de: Quantitative Hydrogeology, Academic Press, Inc., San Diego, 1986.
- /MIS 03/ Missana, T., Alonso, U., Turrero, M. J.: Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository, Journal of Contaminant Hydrology, vol. 61, 17-31, 2003.

- /OLO 82/ Olofsson, U., Allard, B., Andersson, K., Torstenfelt, B.: Formation and Properties of Americium Colloids in Aqueous Systems, Scientific Basis for Nuclear Waste Management IV, vol. 6, 1982.
- /OSW 01/ Oswald, J. G., Ibaraki, M.: Migration of colloids in discretely fractured porous media: effect of colloidal matrix diffusion, Journal of Contaminant Hydrology, vol. 52, 213-244, 2001.
- /NAG 94/ NAGRA: Kristallin-I Safety Assessment Report, NTB 93-22, Wetingen, 1994.
- /NER 85/ Neretnieks, I.: Transport in Fractured Rocks, Paper at IAH 17th congress, Tucson Arizona, Jan. 1985, Memoires vol XVII, part 2, Proceedings, 301-318, 1985.
- /NER 90/ Neretnieks, I.: Solute Transport In Fractured Rocks – Applications to Radionuclide Waste Repositories, SKB Technical Report, 90-38, Stockholm, 1990.
- /NER 93/ Neretnieks, I.: Solute Transport in Fractured Rocks – Applications to Radionuclide Waste Repositories, in Bear, J. et al.: Flow and Contaminant Transport in Fractured Rock, 39-127, Academic Press Inc., New York, 1993.
- /PEN 90/ Penrose, J. N., Polzer, W. L., Essington, E. H., Nelson, D. M., Orlandini, K. A.: Mobility of Plutonium and Americium through a Shallow Aquifer in a Semiarid Region, Environ. Sci. Technol., vol. 24, no. 2, 228-234, 1990.
- /POS 12/ POSIVA: Safety case for the disposal of spent nuclear fuel at Olkiluoto, Posiva Oy, Eurajoki (Finland), 2012.
- /PUS 99/ Pusch, R.: Clay colloid formation and release from MX-80 buffer, TR-99-31. SKB, Stockholm, 1999.
- /REI 11/ Reiche, T., Becker, D., Buhmann, D., Lauke, T.: Anpassung des Programmpakets EMOS an moderne Softwareanforderungen, ADEMOS –

Phase 1, GRS-A-Bericht 3623, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, FKZ des BMWi 02E10367, 2011.

- /REI 12/ Reiche, T.: RepoTREND – An Advanced Modelling Tool for Performance Assessment of Radioactive Waste Repositories, EUROSAFE, 2012.
- /SCH 12a/ Schäfer, Th.; Noseck, U.; Huber, F.: Colloid/nanoparticle formation and mobility in the context of deep geological nuclear waste disposal (Project KOLLORADO-2; Final Report), KIT Scientific Report 7645, Karlsruhe, 2012.
- /SCH 12b/ Schäfer, Th., Huber, F., Seher, H., Missana, T., Alonso, U., Kumke, M., Eidner, S., Claret, F., Enzmann, F.: Nanoparticles and their influence on radionuclide mobility in deep geological formations, *App. Geochem.*, vol. 27(2), 390-403, 2012.
- /SKB 11/ SKB: Long-term safety for the final repository for spent nuclear fuel at Forsmark, Main report of the SR-Site project, vol. I-III, Svensk Kärnbränslehantering AB, 2011.
- /STR 96/ Strock, R., Buhmann, D., Hirsekorn, R.-P., Kühle, T., Lührmann, L.: Das Programmpaket EMOS zur Analyse der Langzeitsicherheit eines Endlagers für radioaktive Abfälle. Version 5, GRS-Bericht 122, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig, 1996.
- /TAN 81/ Tang, D. H., Frind, E. O., Sudicky, E. A.: Contaminant Transport in Fractured Porous Media: Analytical Solution for a Single Fracture, *Water Resources Research*, vol. 17, No. 3, 555-564, 1981.
- /TIE 02/ Tien, N.-Ch., Li, Sh.-H.: Transport of a two-member decay chain of radionuclides through a discrete fracture in a porous rock matrix in the presence of colloids, *Nuclear Technology*, vol. 140, 83-93, 2002.
- /TSA 81/ Tsang, Y.W., Witherspoon, P.A.: Hydromechanical Behaviour of a Deformable Rock Fracture Subject to Normal Stress, *J. Geophys. Res.*, vol.86, issue B10, 9287-9298, 1981.

- /TSA 83/ Tsang, Y.W., Witherspoon, P.A.: The Dependence of Fracture Mechanical and Fluid Flow Properties on Fracture Roughness and Sample Size, *J. Geophys. Res.*, vol.88, issue B3, 2359-2366, 1983.
- /VAN 86/ Vandergraaf, T.T., Grondin, D.M., Vilks, P., Drew, D.J.: Radionuclide Migration Studies in the Laboratory, *Proc. 2th Int. Conf. on Radioactive Waste Management*, Canadian Nuclear Soc., 142-150, 1986.
- /VAN 95/ Vandergraaf, T.T.: Radionuclide Migration Experiment under Laboratory Conditions, *Geophysical Research Letters*, vol. 22, no. 11, 1409-1412, 1995.
- /WEE 97/ Van de Weed, H., Leijnse, A., Van Riemsdijk, W. H.: Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: effect of nonlinear kinetic interactions, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 32, issues 3-4, 313-331, 1998.
- /WEI 99/ Weisbrod, N., Nativ, R., Adar, E.M., Ronen, D.: Impact of Intermittent Rainwater and Wastewater Flow on Coated and Uncoated Fractures in Chalk, *Water Resour. Res.*, vol. 35, no. 11, 3211-3222, 1999.
- /WEL 96/ Wels, C., Smith, L., Vandergraaf, T.T.: Influence of Specific Surface Area on Transport of Sorbing Solutes in Fractures: An Experimental Analysis, *Water Resour. Res.*, vol. 32, no. 7, 1943-1954, 1996.
- /WIT 80/ Witherspoon, P.A., Wang, J.S.Y., Iwai, K., Gale, J.E.: Validity of Cubic Law for Fluid Flow in a Deformable Rock Fracture, *Water Resour. Res.*, vol. 16, issue 6, 1016-1024, 1980.
- /WWW GS/ <http://www.gnu.org/software/gsl>, Benutzerdokumentation von GSL.
- /WWW UM/ <http://www.cise.ufl.edu/research/sparse/umfpack>, UMPFPAK-Dokumentation.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Rechenmodule von RepoTREND für verschiedene Teilbereiche von Endlagern (links) und eine entsprechende Modellvorstellung einer zu prüfenden möglichen Freisetzung von Schadstoffen aus einem Endlager (rechts)	1
Abb. 2.1	Geometrisches Modell des geklüftet-porösen Mediums	11
Abb. 2.2	Schematische Darstellung des Transports von Schadstoffen und Kolloiden in einem gesättigten geklüftet-porösen Medium (nach /BAE 96/)	12
Abb. 2.3	Schadstoffe und Kolloide im modellierten System.....	15
Abb. 2.4	Schadstoffe und Austauschprozesse im kolloidfreien System.....	16
Abb. 3.1	Bestimmung der Modellparameter bei einer planaren Geometrie eines geklüftet-porösen Mediums.....	17
Abb. 6.1	Durchnummerierung und Anordnung der Diskretisierungspunkte im Gitternetz.....	59
Abb. 7.1	Beispiel einer time-Datei	119
Abb. 7.2	Logdatei <i>RepoTREND.log</i>	120
Abb. 7.3	pcl-Protokolldatei	121
Abb. 8.1	Ergebniskurve mit Oszillationen.....	124
Abb. 8.2	Ergebniskurve mit stufigen Abschnitten	125
Abb. 9.1	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /ABD 94/ für unterschiedliche Filtrationskoeffizienten λf mit $Rmb = 0$. Entwicklung der Konzentration von mobilen Kolloiden in der Kluft bei $z = 100$ m	130
Abb. 9.2	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (ohne Sorption, ohne Matrixdiffusion). Entwicklung der Schadstoffkonzentration in der Kluft bei $z = 7$ m	134
Abb. 9.3	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Sorption an der Kluftoberfläche, ohne Matrixdiffusion). Entwicklung der Schadstoffkonzentration in der Kluft bei $z = 7$ m.....	135

Abb. 9.4	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Entwicklung der Schadstoffkonzentration in der Kluft bei $z = 0,76$ m.....	137
Abb. 9.5	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Konzentrationsprofil für die Kluft nach 4 Tagen bei $x = b = 0,006$ m	138
Abb. 9.6	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Konzentrationsprofil für die Kluft nach 4 Tagen bei $x = 0,016$ m.....	139
Abb. 9.7	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Konzentrationsprofil für die Kluft nach 4 Tagen bei $x = 0,026$ m.....	140
Abb. 9.8	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion, ohne Sorption, ohne radioaktiven Zerfall). Konzentrationsprofil für die Kluft nach 4 Tagen bei $x = 0,056$ m.....	141
Abb. 9.9	Vergleich mit der analytischen Lösung aus /TAN 81/ (mit Matrixdiffusion und Matrixsorption, ohne radioaktiven Zerfall). Entwicklung der Schadstoffkonzentration in der Kluft bei $z = 0,76$ m	142
Abb. 9.10	Ergebnisse der Simulationsrechnung nach /TIE 02/. Entwicklung der Konzentration von Pu-241 in der Kluft bei $z = 10$ m.....	146
Abb. 9.11	Ergebnisse aus /TIE 02/. Entwicklung der Konzentration von Pu-241 in der Kluft bei $z = 10$ m	147
Abb. 9.12	Konzentration mobiler Kolloide in der Kluft bei unterschiedlichen Werten des Remobilisierungskoeffizienten R_{mb} am Ausstromrand bei $z = 50$ m.....	149
Abb. 9.13	Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Kolloiden entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (1, 10, 100 und 500 a) bei der Filtrations-/Remobilisierungsreaktion entsprechend den Fällen a bis d	151
Abb. 9.14	Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (0,5 und 5 a) bei Sorption an Kolloiden entsprechend den Fällen a und b ohne Sorption an der Kluftoberfläche.....	154

Abb. 9.15	Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (1 und 50 a) bei kinetischer Sorption an Kolloiden und bei der Gleichgewichtssorption an der Kluftoberfläche entsprechend den Fällen <i>c</i> , <i>d</i> und <i>e</i>	155
Abb. 9.16	Verteilung der normierten Gesamtkonzentration von mobilen Schadstoffen $N_{total} = N_{fr} + N_{cr}$, der Konzentration der im Kluftwasser gelösten $N_{fr} = C_{fr}C_{rz} = 0$ und der Konzentration der an den mobilen Kolloiden sorbierten Schadstoffe $N_{cr} = C_{cr}C_{rz} = 0$ entlang der Kluft zum Zeitpunkt 50 a in den Fällen <i>c</i> und <i>e</i> unter Annahme von Gleichgewichtssorption an der Kluftoberfläche.....	156
Abb. 9.17	Zeitliche Änderung der Schadstoffmenge im System in den Fällen <i>c</i> und <i>e</i> separat für folgende Komponenten: im Kluftwasser gelöste Schadstoffe C_{fr} , an mobilen C_{cr} sowie an filtrierten S_{cr} Kolloiden sorbierte Schadstoffe	157
Abb. 9.18	Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (1 und 50 a) bei kinetischer Sorption an Kolloiden und an der Kluftoberfläche entsprechend den Fällen <i>f</i> , <i>g</i> und <i>h</i>	158
Abb. 9.19	Verteilung der normierten Konzentration von mobilen Schadstoffen entlang der Kluft zu den ausgewählten Zeitpunkten (1 und 50 a) bei kinetischer Sorption an Kolloiden und an der Kluftoberfläche entsprechend den Fällen <i>i</i> , <i>j</i> und <i>k</i>	159
Abb. 9.20	Durchbruchskurve von Uranin für Experiment und Modell	162
Abb. 9.21	Durchbruchskurve der Kolloide aus Experiment und Modellierung für CFM-RUN 10-01. Die simulierte Kurve wurde mit einem zusätzlichen Faktor von 0,8 skaliert, der einer irreversiblen Filtration mit einem Filtrationskoeffizienten von $0,04 \text{ m}^{-1}$ (Filtrationsrate 175 a^{-1}) entspricht..	163
Abb. 9.22	Durchbruchskurven der Homologen/Radionuklide aus Experiment und Modellierung für CFM-RUN 10-01	164
Abb. B.1	Die für einen COFRAME-Rechenlauf erforderlichen XENIA-Module.....	190
Abb. B.2	Modul <i>job-configuration</i>	192
Abb. B.3	Nukliddefinition in <i>nuclide settings</i>	193
Abb. B.4	Definition der Modellgebietsparameter unter <i>transport path</i>	195

Abb. B.5	Definition der für die Kluft relevanten Parameter unter <i>fracture</i>	196
Abb. B.6	Definition der für die Gesteinsmatrix relevanten Parameter unter <i>rock</i> ...	196
Abb. B.7	Spezifikation von Anfangsbedingungen unter <i>initial and boundary conditions</i>	197
Abb. B.8	Spezifikation von Nuklidanfängskonzentrationen unter <i>initial and boundary conditions</i>	198
Abb. B.9	Spezifikation von element-spezifischen Konstanten <i>p</i> unter <i>initial and boundary conditions</i>	199
Abb. B.10	Definition des Pfades zur <i>ksk</i> -Datei mit Kolloidzustromraten unter <i>input</i>	200
Abb. B.11	Definition der Pfade zu den Eingabedateien für den Schadstoffzustrom unter <i>input</i>	201
Abb. B.12	Definition der Steuerparameter unter <i>control parameters</i>	202
Abb. B.13	Definition der Parameter zur Zeitschrittlängensteuerung unter <i>time integration</i>	203
Abb. B.14	Definition der Parameter zur Steuerung von Ausgaben unter <i>output</i>	204
Abb. B.15	Ansicht <i>indicators</i>	205
Abb. B.16	Nuklid- und Tracerspezifikation im Modul <i>nuclidedata</i>	207
Abb. B.17	Pflege der Nukliddaten an der zentralen Stelle	208
Abb. B.18	Spezifikation von Sorptionsparametern unter <i>elementdata-FF</i>	209
Abb. B.19	Definition von Sorptionsparametern für die Gesteinsmatrix.....	211
Abb. B.20	Definition von Verteilungskoeffizienten für die Kluftoberfläche	212
Abb. B.21	Definition von Austauschraten <i>k_{fr}</i> für Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche.....	213
Abb. B.22	Definition von Austauschraten <i>k_{fri}</i> für Sorption von Schadstoffen an den filtrierte Kolloiden	215
Abb. B.23	Einstellungen in der Ansicht <i>Job Parameters</i>	216
Abb. B.24	Ansicht <i>Job Parameter</i> bei einem lokal auszuführenden Rechenlauf	219
Abb. B.25	Ansicht <i>Submit</i>	220
Abb. C.1	Beispiel einer <i>ksk</i> -Datei mit Kolloidzustromraten.....	223

Abb. D.1	Beispiel einer Vorspanndatei für mobile Kolloide	225
Abb. D.2	Beispiel einer Vorspanndatei für mobile Kolloide	226
Abb. D.3	Beispiel einer Vorspanndatei für Massenbilanzen bei Kolloiden.....	226
Abb. D.4	Beispiel einer Vorspanndatei für Massenbilanzen bei Nukliden	227

Tabellenverzeichnis

Tab. 5.1	Dispersionskoeffizienten DP und mittlere Geschwindigkeiten uP von Komponenten P	34
Tab. 7.1	Ausgaben eines Rechenlaufs ($\langle P \rangle$ für entsprechende Komponentenennung).....	111
Tab. 9.1	Parameter für die Testsimulation mit einer permanenter Kolloidquelle ohne Remobilisierung	129
Tab. 9.2	Parameter für die Testsimulation mit einer permanenter Schadstoffquelle ohne Matrixdiffusion.....	133
Tab. 9.3	Parameter für die Testsimulation mit einer permanenten Schadstoffquelle mit Matrixdiffusion.....	136
Tab. 9.4	Parameter für die Testsimulation nach der Testrechnung aus /TIE 02/ ..	145
Tab. 9.5	Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kolloidremobilisierung.....	148
Tab. 9.6	Variierende Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kinetik bei der Filtration/Remobilisierung von Kolloiden	150
Tab. 9.7	Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen in den Fällen a und b	153
Tab. 9.8	Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen in den Fällen c , d und e	154
Tab. 9.9	Parameter der Testrechnungen zur Untersuchung des Effekts der Kinetik bei der Sorption von Schadstoffen in den Fällen f bis k	158
Tab. 9.10	Parameter für die Testrechnungen zum Dipolexperiment CFM RUN10-01	160
Tab. 9.11	Sorptionsparameter für die Testrechnungen zum Dipolexperiment CFM RUN10-01	162
Tab. 9.12	Wechselwirkungsparameter der Kolloide mit der Kluft abgeleitet aus dem Feldexperiment	163
Tab. C.1	Format einer ksk-Datei.....	223

Abkürzungsverzeichnis

CFM	Colloid Formation and Migration
CHET	Verknüpfung von CHEmischen Effekten, die eine Radionuklidrückhaltung bewirken, mit dem Transport
CHETMAD	Verknüpfung von CHEmischen Effekten, die eine Radionuklidrückhaltung bewirken, mit dem Transport und mit MAtrixDiffusion
CLAYPOS	model for CLAY type rePOSitory
COFRAME	COlloid facilitated transport in FRActured-porous MEdia
EMOS	Endlagerbezogene MOdellierung von Szenarien
FD	Finite Differenzen
FDM	Finite Differenzen Methode
FEBEX	Full-scale Engineered Barriers Experiment
FEM	Finite Elementen Methode
FRAME	transport in FRActured-porouse MEdia
FVM	Finite Volumen Methode
GTS	Grimsel Test Site
LOPOS	model for LOP like structured rePOSitory
POSA	transport in PORous SATurated media
RepoSTAR	RepoTREND framework for STATistic Runs
RepoTREND	Transport and RETention of Non-dacaying and Decaying contaminants in final REPOSitory
REV	Repräsentatives ElementarVolumen
TRAPIC	TRANsport of Pollutants Influenced by Colloids
XENIA	fleXible ENhanced Interface Application

A Symbolverzeichnis

Die Liste gibt die wichtigsten im Text verwendeten Symbole an. Eine Reihe von Symbolen kann mit Indizes für einen Gitterknoten oder ein Element (Nuklid) versehen auftreten. Symbole, die nur einmal vorkommen, sind nicht aufgelistet. Ebenfalls nicht verzeichnet sind die Symbole, die als Kürzel oder Laufvariable in Algorithmen verwendet werden. Die angegebenen Maßeinheiten entsprechen den Maßeinheiten, die in den Rechenmodulen verwendet werden.

Symbol	Einheit	Beschreibung
a_w	[m ⁻¹]	spezifische Kluftoberfläche
A	[m ²]	Querschnittsfläche des realen Modellgebiets
b	[m]	Hälfte der Kluftöffnungsweite
C_c	[mol/m ³]	Konzentration mobiler Kolloiden
C_{cr}	[mol/m ³]	Konzentration an mobilen Kolloiden sorbierter Schadstoffe
C_{fr}	[mol/m ³]	Konzentration gelöster mobiler Schadstoffe in der Kluft
C_{pr}	[mol/m ³]	Konzentration im Porenwasser der Gesteinsmatrix gelöster Schadstoffe
D_h	[m ² /a]	hydraulischer Dispersionskoeffizient
D_m	[m ² /a]	molekularer Diffusionskoeffizient
D_{mc}	[m ² /a]	molekularer Diffusionskoeffizient für Kolloide
D_{mf}	[m ² /a]	molekularer Diffusionskoeffizient für Schadstoffe in der Kluft
D_p	[m ² /a]	molekularer Diffusionskoeffizient für Schadstoffe in der Gesteinsmatrix

Symbol	Einheit	Beschreibung
D_P	[m ² /a]	Dispersionskoeffizient der Komponente P
d_c	[m]	Durchmesser eines kolloidalen Partikels
g	[m/m ²]	Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit
K_{fr}	[m]	Verteilungskoeffizient für die Kluftoberfläche
K_{fri}	[m ³ /mol]	Verteilungskoeffizient für an filtrierten Kolloiden sorbierte Schadstoffe
K_{frm}	[m ³ /mol]	Verteilungskoeffizient für an mobilen Kolloiden sorbierte Schadstoffe
K_{pr}	[m ³ /kg]	Verteilungskoeffizient in der porösen Gesteinsmatrix
k_{fr}	[a ⁻¹]	Austauschrate der kinetischen Schadstoffsorption an der Kluftoberfläche
k_{fri}	[a ⁻¹]	Austauschrate der kinetischen Schadstoffsorption an filtrierten Kolloiden
k_{frm}	[a ⁻¹]	Austauschrate der kinetischen Schadstoffsorption an mobilen Kolloiden
L	[m]	Länge der Kluft
M_c	[kg/mol]	Molare Masse für Kolloide
n_f	[-]	Porosität der Kluftfüllung
n_p	[-]	Porosität der Gesteinsmatrix
P	[mol/m ³] bzw. [mol/m ²]	Konzentration der Komponente P , volumenbezogen bzw. flächenbezogen

Symbol	Einheit	Beschreibung
p	[-]	Elementspezifischer Multiplikationsfaktor, der bestimmt, welcher Anteil des eingebrachten Schadstoffs (stammend aus einer Quelle) zu dem aktuellen Zeitpunkt t in gelöster Phase vorliegt (restlicher Anteil ist an den aus derselben Quelle stammenden mobilen Kolloiden adsorbiert)
q	[kg/a], [mol/a], [Bq/a]	Schadstoff- bzw. Kolloidenstrom
Q	[m ³ /a]	Volumenstrom des Grundwassers
Q_P	[mol·m ⁻³ ·a ⁻¹] bzw. [mol·m ⁻² ·a ⁻¹]	volumen- bzw. flächenbezogener Quell-Senkenterm der Komponente P
R_{fr}	[-]	Retardationsfaktor für Schadstoffe an der Kluftoberfläche
R_{mb}	[a ⁻¹]	Remobilisierungskoeffizient
R_p	[-]	Retardationsfaktor in der Gesteinsmatrix
S_c	[mol/m ²]	Konzentration an der Kluftoberfläche haftender, immobilisierter Kolloide
S_{cr}	[mol/m ²]	Konzentration an immobilisierten Kolloiden sorbierter Schadstoffe
S_{fr}	[mol/m ²]	Konzentration an der Kluftoberfläche sorbierter Schadstoffe
S_{pr}	[mol/kg]	Konzentration an Porenwänden der Gesteinsmatrix sorbierter Schadstoffe (angegeben als Schadstoffmasse pro Masse der trockenen Gesteinsmatrix)
$T_{1/2}$	[a]	Halbwertszeit
t	[a]	Zeit

Symbol	Einheit	Beschreibung
Δt	[a]	Zeitschrittlänge
u	[m/a]	Fluidgeschwindigkeit
u_c	[m/a]	Kolloidgeschwindigkeit
u_p	[m/a]	mittlere Geschwindigkeit der Komponente P
x_m	[m]	Maximale Eindringtiefe bei der Matrixdiffusion
x	[m]	Koordinate in Richtung Matrixdiffusion
Δx	[m]	Gitterabstand in x -Richtung
z	[m]	Koordinate in Richtung des advektiv-dispersiven Flusses in der Kluft
Δz	[m]	Gitterabstand in z -Richtung
α	[m]	longitudinale Dispersionslänge
α_c	[m]	longitudinale Dispersionslänge für Kolloide
α_f	[m]	longitudinale Dispersionslänge für Schadstoffe
λ	[a ⁻¹]	Zerfallskonstante eines Radionuklids
λ_f	[m ⁻¹]	Filtrationskoeffizient
ρ	[kg/m ³]	Gesteinsdichte

B Spezifikation eines Rechenlaufs in XENIA

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie ein deterministischer COFRAME-Rechenlauf in XENIA spezifiziert wird. Folgende Versionen der XENIA-Module wurden verwendet: GeoTREND-COFRAME_2014-02-14, GeoTREND-FRAME_2013-08-07.

Zur Durchführung von statistischen Rechenläufen wurde der statistische Rahmen RepoSTAR entwickelt /REI 11/. Die Spezifikation eines statistischen Rechenlaufs ist nicht der Gegenstand des vorliegenden Dokuments.

Beim Zusammenstellen eines FRAME-Rechenlaufs in XENIA verwendet man lediglich nur ein anderes Fernfeldmodul – GeoTREND-FRAME statt GeoTREND-COFRAME, die anderen Modulen sind gleich. Das GeoTREND-FRAME-Modul enthält eine Unter- menge der Parameter eines GeoTREND-COFRAME-Moduls. Aus diesem Grund wird auf eine explizite Beschreibung, wie ein FRAME-Rechenlauf in XENIA definiert wird, verzichtet.

Es wird vorausgesetzt, dass der Benutzer mit den XENIA-Funktionalitäten vertraut ist /REI 11/. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Arbeit mit XENIA intuitiv ist, und dass die Bedeutung der einzugebenden Parameter klar bzw. durch vorhandene Kommentare und Tooltips ausreichend erklärt ist. Es wird nur auf die Aspekte eingegangen, die eine zusätzliche Erläuterung erfordern.

B.1 Erforderliche Module

Es ist darauf zu achten, dass bei der Spezifikation eines Rechenlaufs stets aktuelle Versionen der XENIA-Module benutzt werden.

Ein COFRAME-Rechenlauf wird aus folgenden Modulen zusammengestellt (Abb. B.1):

- *job-configuration*,
- *GeoTREND-COFRAME*,
- *nuclidedata*,
- *elementdata-FF*.

Für einen FRAME-Rechenlauf wird entsprechend das Modul GeoTREND-FRAME verwendet.

Der Rechenlauf kann je nach Anwendungsfall durch andere Module (Nahfeld-, Biosphären- oder zusätzliche Fernfeldmodule) ergänzt werden. Die Reihenfolge der Module darf beliebig sein. Die in Abb. B.1 vorgegebene Modulreihenfolge ist somit nicht zwingend, jedoch empfohlen (aus Gründen der Übersichtlichkeit).

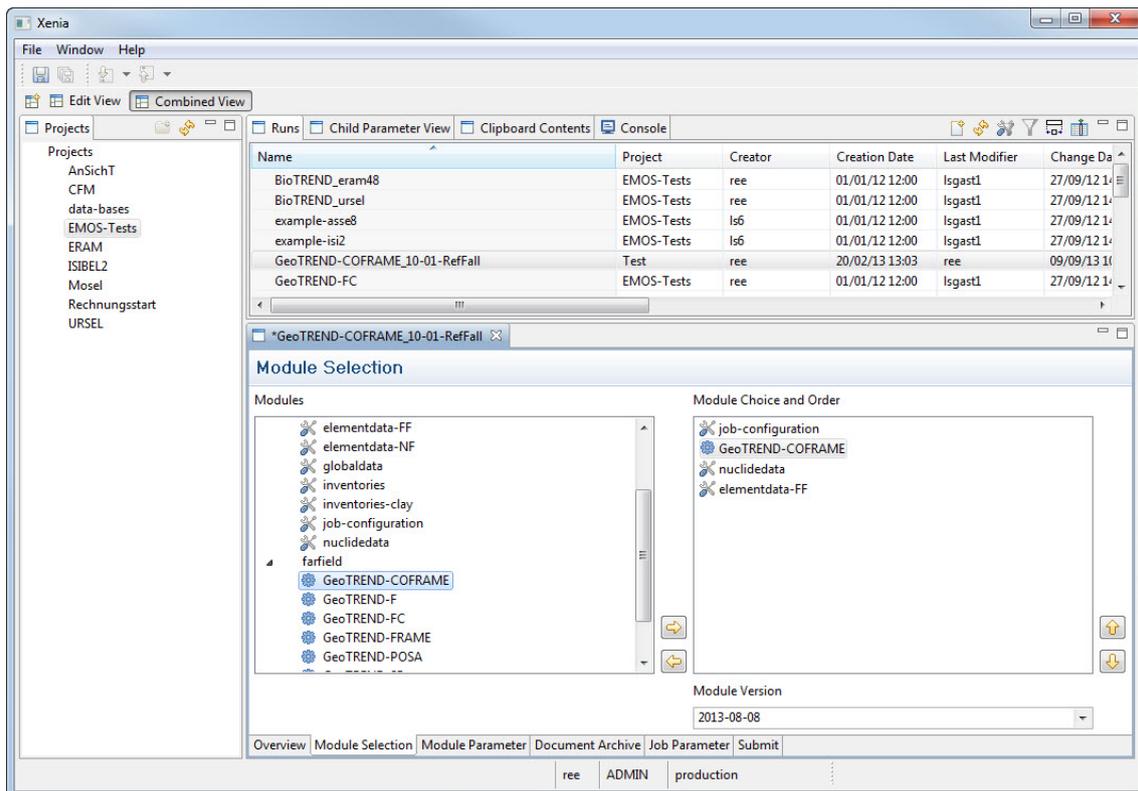


Abb. B.1 Die für einen COFRAME-Rechenlauf erforderlichen XENIA-Module

B.2 Modul *job-configuration*

Das Modul *job-configuration* (Abb. B.2) ist ein optionales Modul mit einem Objekt *run settings*, das zwei Attribute hat:

- Pflichtattribut *output file name* – die Namen aller Ausgabedateien werden mit der in diesem Eingabefeld definierten Zeichenkette beginnen (s. Abschnitt 7.12).
- Optionales Attribut *additional files* – hier sollte der Pfad zu der Datei *log4cxx.properties* eingegeben werden. In dieser Datei sind Einstellungen für den

Logger von RepoTREND gespeichert. Die wichtigste Einstellung dabei ist, dass das Programm die Logdatei *RepoTREND.log* (Abb. 7.2) für den relevanten Rechenlauf generieren soll, in die alle Einträge des Loggers (alle Probleme und alle wichtigen Informationen) ausgegeben werden (mehr dazu im Abschnitt 7.12.10). Diese log-Datei ist insbesondere bei der Problemsuche wichtig.

Wenn dieses Eingabefeld leer bleibt, dann wird die Konfigurationsdatei *log4cxx.properties* vom Programm nicht gefunden. In diesem Fall übernimmt der Logger automatisch die Default-Einstellungen. Per default werden alle log-Einträge auf den Bildschirm ausgegeben und bleiben für den Benutzer unsichtbar, falls der Rechenlauf remote abgearbeitet wird (Normalfall).

Selbst wenn ein Rechenlauf scheinbar erfolgreich abgelaufen ist, sollte sich der Benutzer die log-Einträge ansehen (Abb. 7.2). Dabei ist insbesondere auf Warnungen (WARN) zu achten. Diese Einträge weisen vor allem auf die Aspekte (Parameterwerte, Einstellungen,...) hin, die vom Programm zwar akzeptiert wurden, jedoch zu Problemen führen können. Es handelt sich vor allem um solche Probleme, die auf den ersten Blick nicht erkannt werden können.

Falls das optionale Modul *job-configuration* einem Rechenlauf nicht hinzugefügt wurde, dann

- werden Namen aller Ausgabedateien mit *job* beginnen,
- wird keine log-Datei generiert.

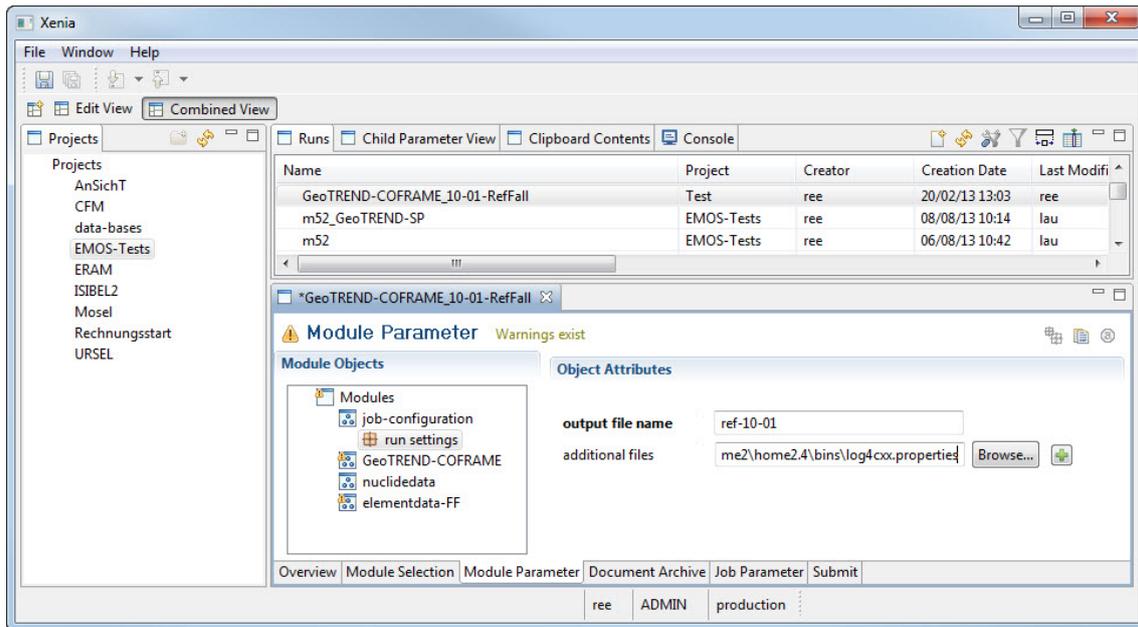


Abb. B.2 Modul *job-configuration*

B.3 Modul *GeoTREND-COFRAME (GeoTREND-FRAME)*

Das GeoTREND-FRAME-Modul enthält eine Untermenge der Parameter eines GeoTREND-COFRAME-Moduls und wird aus diesem Grund nicht explizit behandelt.

nuclide settings

Nuklide, die in der Geosphäre berücksichtigt werden müssen, werden unter dem Objekt *nuclide settings* (Abb. B.3) spezifiziert:

- als explizit angegebene flache Liste *considered nuclides*,
- Falls das Attribut *consider all nuclides from previous module* ausgewählt ist, dann gilt die definierte Liste *considered nuclides* nicht (wird ignoriert). Stattdessen werden alle in der Inputdatei (vom Vorgänger-Rechenmodul) enthaltenen Nuklide für die Fernfeldsimulation übernommen.

Die in dieser Ansicht definierten Nuklide müssen unter dem Modul *nuclidedata* und die entsprechende chemische Elemente unter dem Modul *elementdata-FF* spezifiziert werden.

Stabile Isotope, die meistens als Tracer im Modell eingesetzt werden, können ebenfalls hier wie Nuklide definiert werden. Die Regeln und Richtlinien dazu sind in /REI 11/ beschrieben.

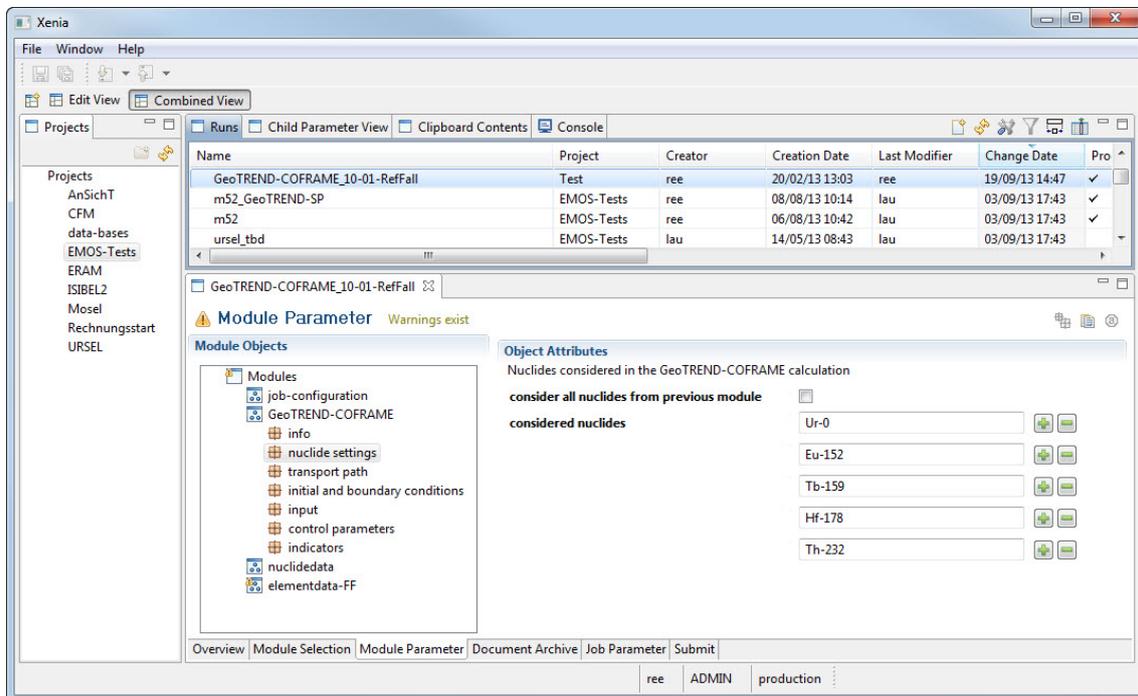


Abb. B.3 Nukliddefinition in *nuclide settings*

transport path, fracture, rock

Die das gesamte Modellgebiet definierenden Parameter werden unter dem Objekt *transport path* (Abb. B.4) angegeben. Dieses Objekt enthält zwei Unterobjekte – *fracture* (Abb. B.5) und *rock* (Abb. B.6) – zur expliziten Spezifikation der Kluft und der Gesteinsmatrix.

Folgende Hinweise hierzu:

Beim Attribut *fracture aperture* wird der Wert für die Klüftöffnungsweite $2b$ erwartet.

Die Blocklänge in der Kluft und in der Gesteinsmatrix werden durch das Attribut *number of blocks* festgelegt. Hinweise zu der Wahl der Blocklänge können dem Abschnitt 7.2 entnommen werden.

Im Eingabefeld *colloid diameter* wird auch eine negative Zahl akzeptiert. Dieser Parameter wird nur bei der Berechnung der mittleren Kolloidgeschwindigkeit u_c verwendet (s. Abschnitt 5.3.1). Durch einen negativen Wert kann im gewählten Modell simuliert werden, dass die mittlere Kolloidgeschwindigkeit u_c gleich der Abstandsgeschwindigkeit von Schadstoffen u ist.

Falls eine anfängliche, natürliche Kolloidkonzentration im Modellgebiet vorhanden ist (siehe weiter unten *initial and boundary conditions*), muss der Wert des Attributs *colloid remobilization coefficient* eine positive Zahl sein, also $R_{mb} > 0$ (s. Abschnitt 5.3.6).

Sorptionsparameter für berücksichtigte chemische Elemente sind im Modul *elementdata-FF* definiert. Die Elementdaten sind dort in mehreren Objekten von unterschiedlichem Typ gruppiert, wobei jedes Objekt durch einen eindeutigen Namen (Attribut *identifier*) gekennzeichnet ist. In *fracture* und *rock* in den Eingabefeldern *identifier for...* müssen die durch *identifier* festgelegten Namen der relevanten Objekte aus *elementdata-FF* angegeben werden:

– in *fracture*:

Bei der Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche stehen zwei Ansätze zur Verfügung:

- lineare Gleichgewichtssorption. In diesem Fall:
 - Im Eingabefeld *identifier for parameters: Kd in [m] for all elements for nuclide sorption on the fracture surface* ist der Name des Objekts vom Typ *[Kd-values in [m]]* aus *elementdata-FF* einzugeben, in dem relevante Verteilungskoeffizienten K_{fr} gruppiert sind.
 - Das optionale Eingabefeld *identifier for parameters: kinetic rate constants for relevant elements for nuclide sorption on the fracture surface* bleibt leer.
- lineare kinetische Reaktion. In diesem Fall ist auch das Eingabefeld *identifier for parameters: kinetic rate constants for relevant elements for nuclide sorption on the fracture surface* auszufüllen. Einzugeben ist der Name des Objekts vom Typ *[kinetics]* aus *elementdata-FF*, in dem relevante Austauschraten k_{fr} gruppiert sind.

Die Sorption von Schadstoffen an den Kolloiden wird durch eine lineare kinetische Reaktion beschrieben. In den Eingabefeldern *identifier for parameters: nuclide sorption on the mobile colloids* und *identifier for parameters: nuclide sorption on*

the filtered colloids sind Namen der Objekte vom Typ [kinetic] aus elementdata-FF einzugeben, in denen relevante Austauschraten k_{frm} bzw. k_{fri} gruppiert sind.

- in rock: im Eingabefeld *identifier for sorption parameter* ist der Name des Objekts vom Typ [Kd-values in [m³/kg]] aus elementdata-FF einzugeben, in dem relevante Verteilungskoeffizienten K_{pr} gruppiert sind.

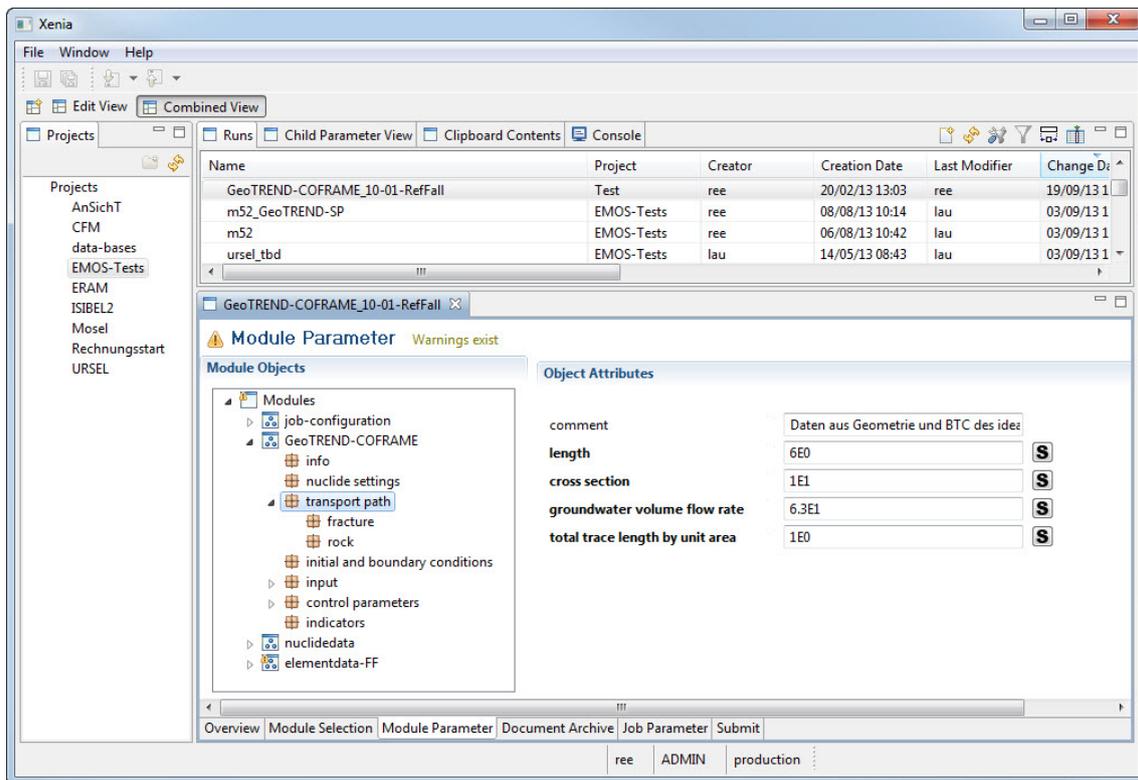


Abb. B.4 Definition der Modellgebietsparameter unter *transport path*

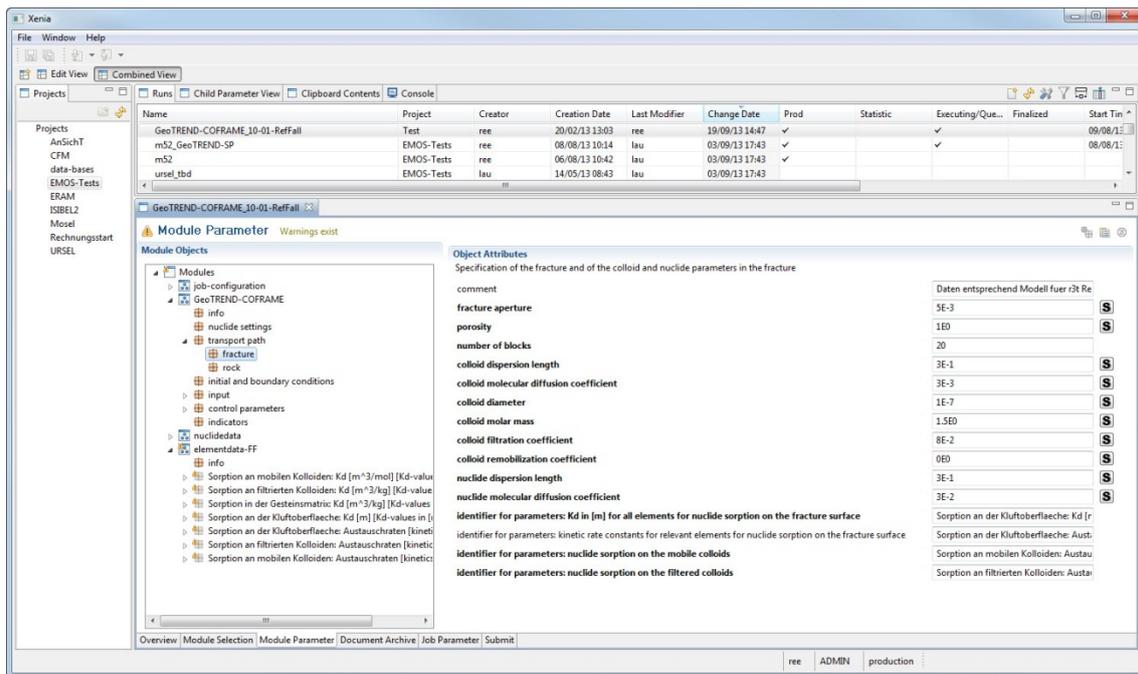


Abb. B.5 Definition der für die Kluft relevanten Parameter unter *fracture*

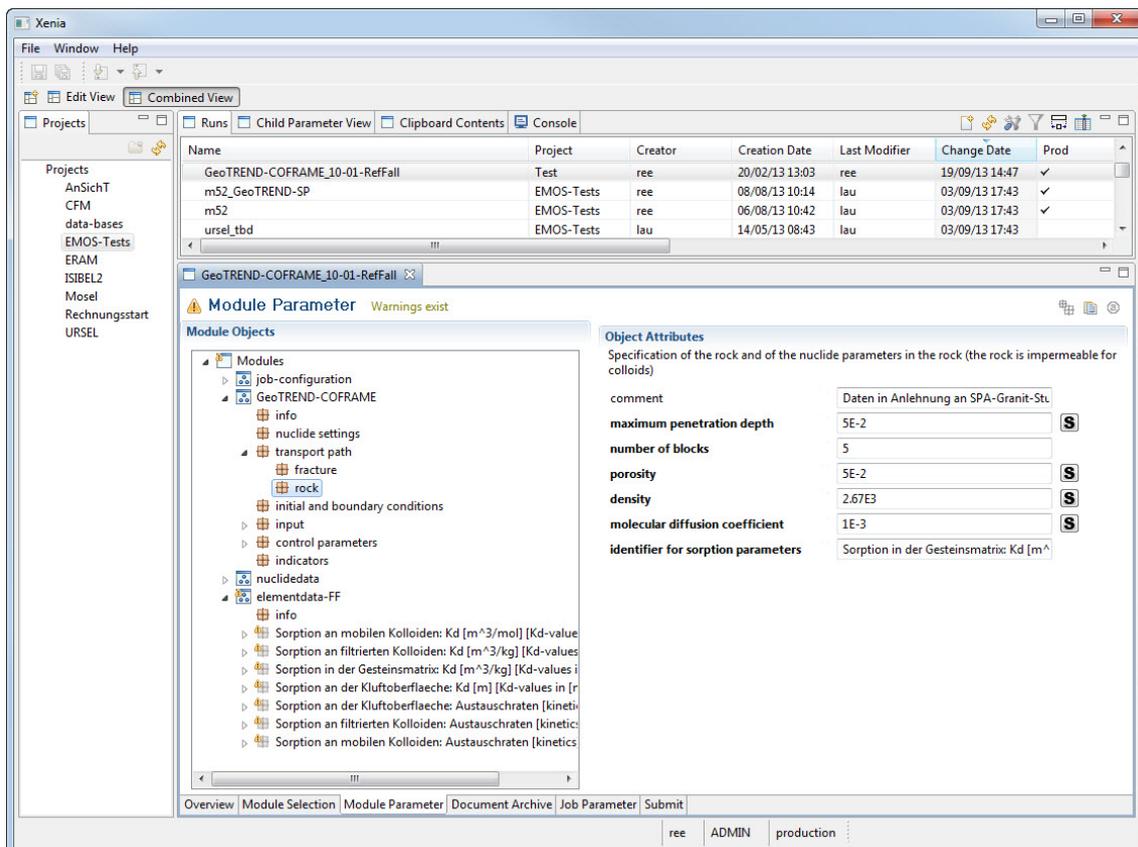


Abb. B.6 Definition der für die Gesteinsmatrix relevanten Parameter unter *rock*

initial and boundary conditions

Im Objekt *initial and boundary conditions* (Abb. B.7) werden natürliche Anfangskonzentrationen von Kolloiden C_{c0} und Schadstoffen C_{r0} definiert (s. Abschnitt 5.3.6), die auch bei den Randbedingungen berücksichtigt werden.

Standardmäßig enthält dieses Objekt keine Unterobjekte (Abb. B.7). Dies entspricht der Tatsache, dass keine Schadstoffe zum Beginn der Simulation im Modellgebiet vorhanden sind. Für jedes Nuklid, dessen Anfangskonzentration größer null ist, muss ein Unterobjekt vom Typ *[nuclide concentration]* hinzugefügt werden (Abb. B.8). An dieser Stelle dürfen nur die Nuklide vorkommen, die unter dem Objekt *nuclide settings* für die Simulation ausgewählt wurden.

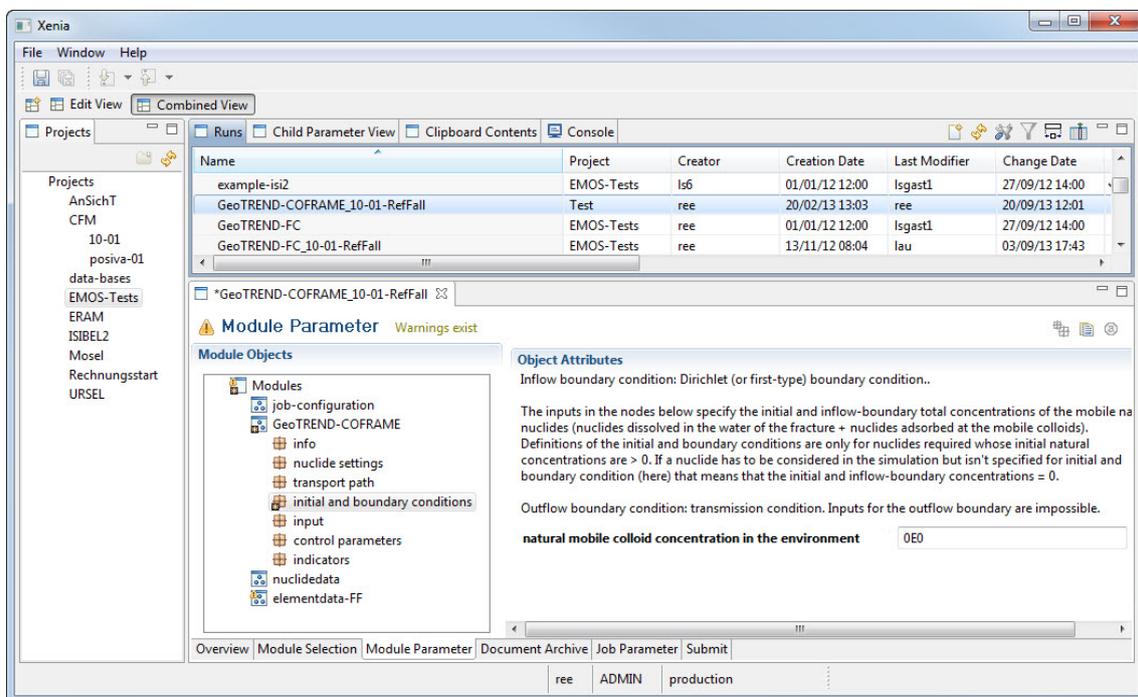


Abb. B.7 Spezifikation von Anfangsbedingungen unter *initial and boundary conditions*

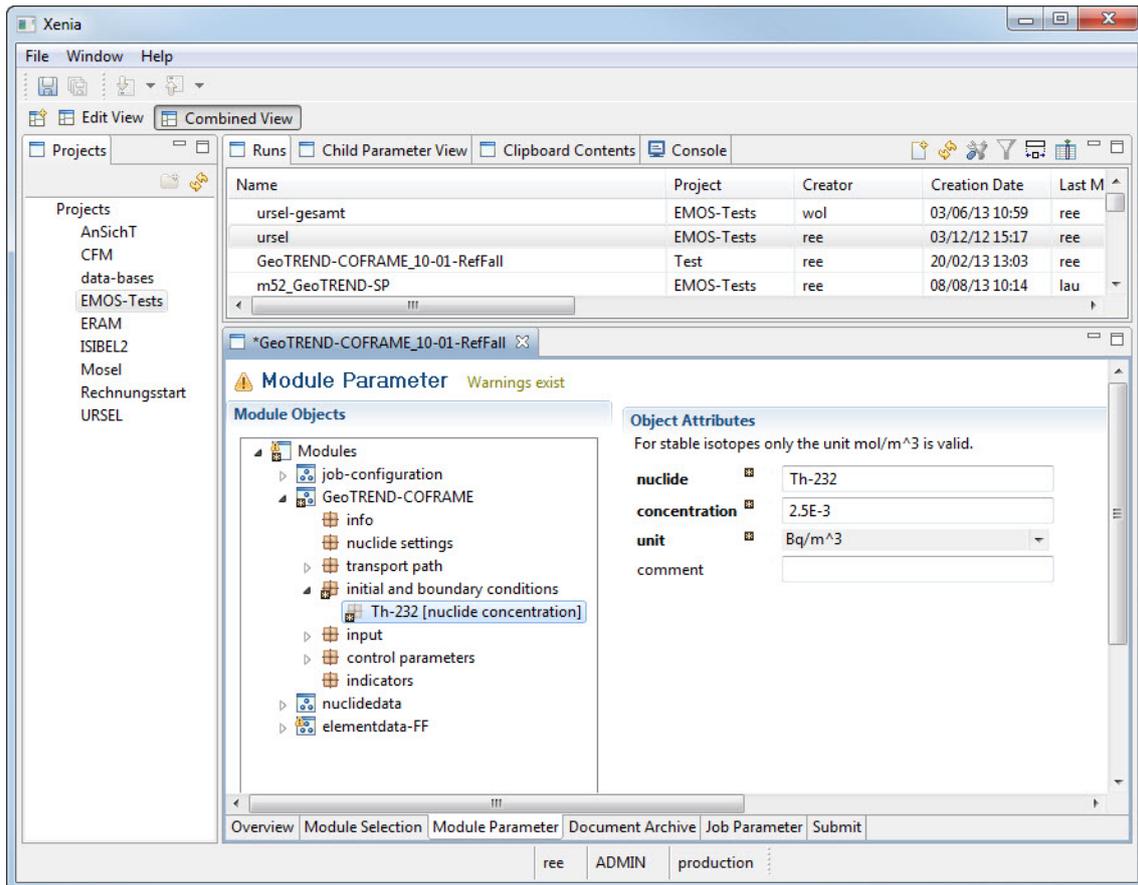


Abb. B.8 Spezifikation von Nuklidanfängskonzentrationen unter *initial and boundary conditions*

Außerdem können hier, falls vom Modell erforderlich, die element-spezifischen Konstanten p spezifiziert werden (s. Abschnitt 5.3.7). Der Multiplikationsfaktor p bestimmt, welcher Anteil des in das Modellgebiet über den Einstromrand eingebrachten Schadstoffs (stammend aus einer Quelle) zu dem aktuellen Zeitpunkt t in gelöster Phase vorliegt (restlicher Anteil ist an den aus derselben Quelle stammenden mobilen Kolloiden adsorbiert). Für die Spezifikation von Anteilen p muss ein Unterobjekt vom Typ *[fraction on the inflow boundary]* (Abb. B.9) hinzugefügt werden. Die Spezifikation muss für jedes Element erfolgen.

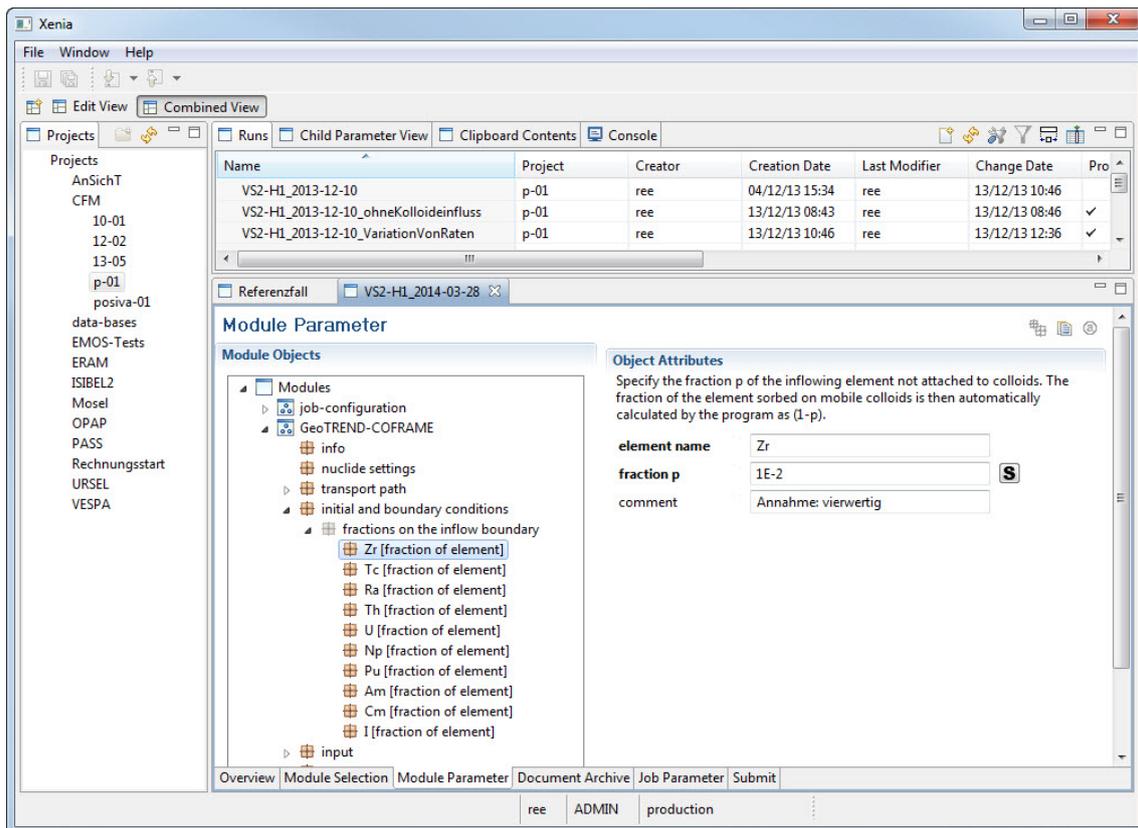


Abb. B.9 Spezifikation von element-spezifischen Konstanten p unter *initial and boundary conditions*

input

Unter dem Objekt *input* (Abb. B.10) wird spezifiziert, aus welchen Eingabedateien der Zustrom von in die Geosphäre freigesetzten Schadstoffen und Kolloiden über die gesamte Simulationszeit entnommen werden soll.

Im Unterobjekt *ksk* (Abb. B.10) ist der Pfad zu der relevanten *ksk*-Datei (s. Anhang C) mit Kolloidzustromraten einzugeben.

Für die Definition der Dateien mit dem Schadstoffzustrom muss **exakt ein** Unterobjekt hinzugefügt werden. Der Typ dieses Unterobjekts ist durch den Typ der Eingabedateien festgelegt (s. Abschnitt 7.1). In Abb. B.11 ist ein Beispiel für den Fall dargestellt, wenn die Ergebnisse eines Fernfeldmoduls als Eingabedaten verwendet werden sollen. Ist der Typ des Unterobjekts *rvs*, *rsk*, so muss noch der Name des Ausgabesegments definiert werden. Obwohl eine *rsk*-Datei Schadstofffreisetzungsraten mehrerer

Ausgabesegmente enthalten kann, kann nur **ein** Ausgabesegment berücksichtigt werden.

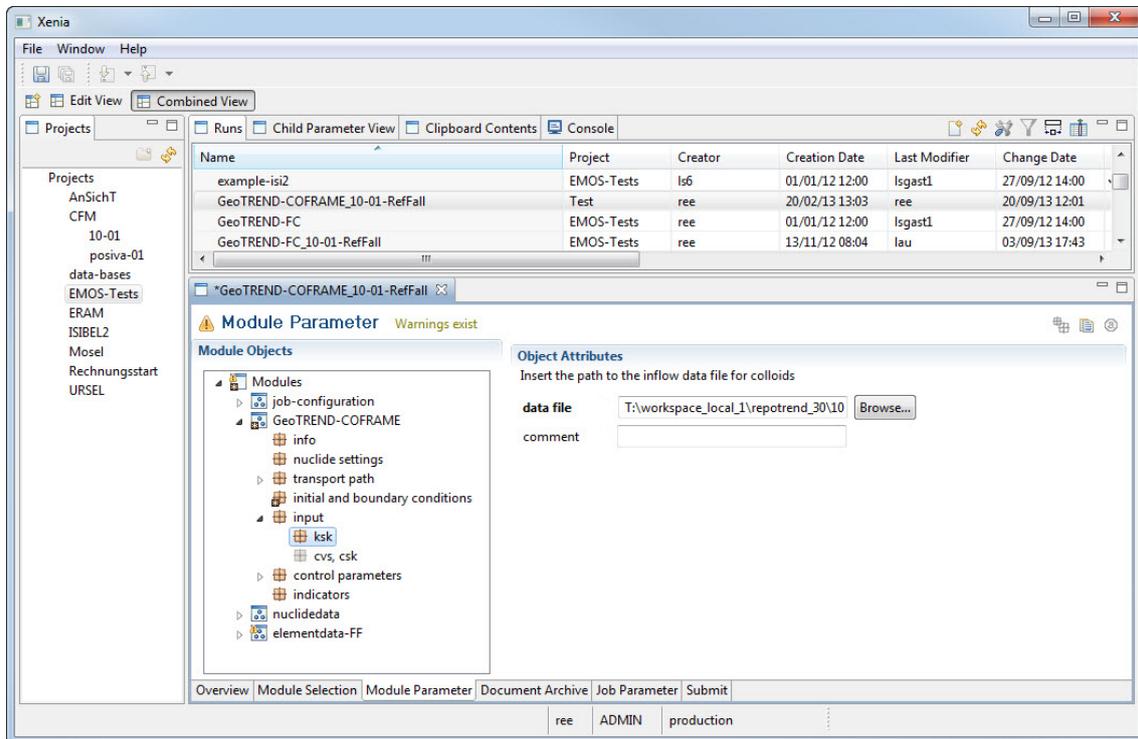


Abb. B.10 Definition des Pfades zur *ksk*-Datei mit Kolloidzustromraten unter *input*

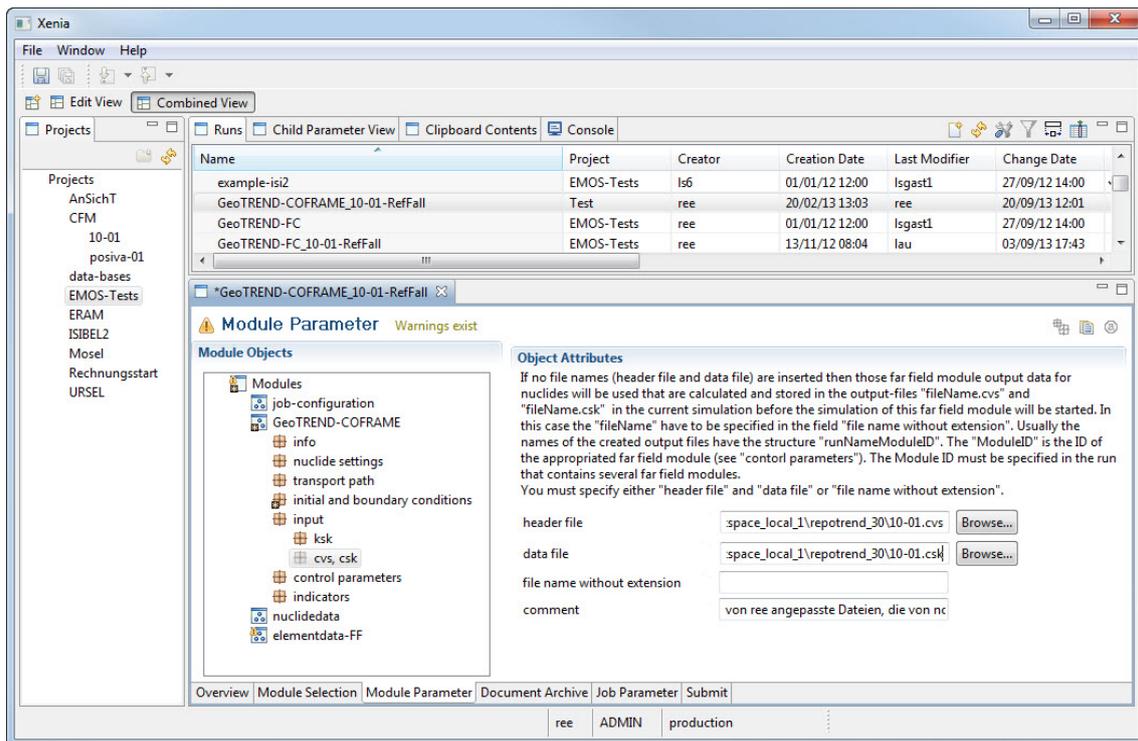


Abb. B.11 Definition der Pfade zu den Eingabedateien für den Schadstoffzustrom unter *input*

control parameters, time integration, output

Unter dem Objekt *control parameters* (Abb. B.12) werden Parameter definiert, die die gesamte Simulation steuern.

Wenn das Attribut *add unconsidered nuclide inventories* ausgewählt wird, dann werden die Freisetzungsraten von Mutternukliden, die nicht in der Nuklidenauswahl *nuclide settings*, jedoch in der *sk-Eingabedatei enthalten sind, zu den die Freisetzungsraten der entsprechenden Tochternuklide addiert (s. Abschnitt 7.2).

Der im Eingabefeld *fraction of inflow to consider* angegebene Wert legt den Anteil des Volumentstroms aus der *sk-Eingabedatei fest, der zum Grundwasserstrom addiert wird (s. Abschnitt 7.5).

Das Attribut *module ID* ist zwar als ein optionales Attribut definiert, muss jedoch unbedingt spezifiziert werden, wenn der Rechenlauf mehrere Fernfeldmodule vom gleichen Typ enthält. Anhand dieses Parameters wird die eindeutige Verknüpfung der Rechen-

module eines Rechenlaufs untereinander bestimmt. Falls ein Wert in diesem Feld eingegeben wurde, so wird die eingegebene Zeichenkette in den Namen der Ausgabedateien des relevanten Fernfeldmoduls integriert (s. Abschnitt 7.12). Damit wird verhindert, dass Ausgabedateien überschrieben werden.

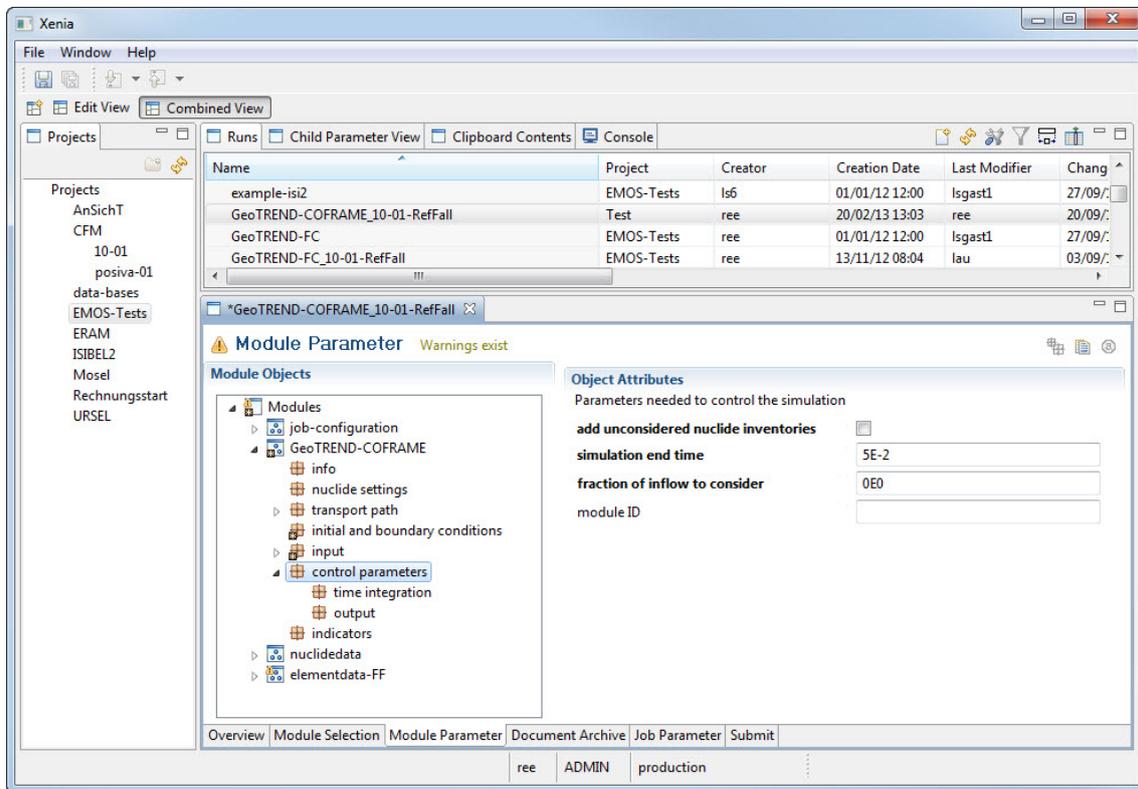


Abb. B.12 Definition der Steuerparameter unter *control parameters*

Die Bedeutung der Steuerparameter des Unterobjekts *time integration* (Abb. B.13) ist im Abschnitt 7.3 erklärt.

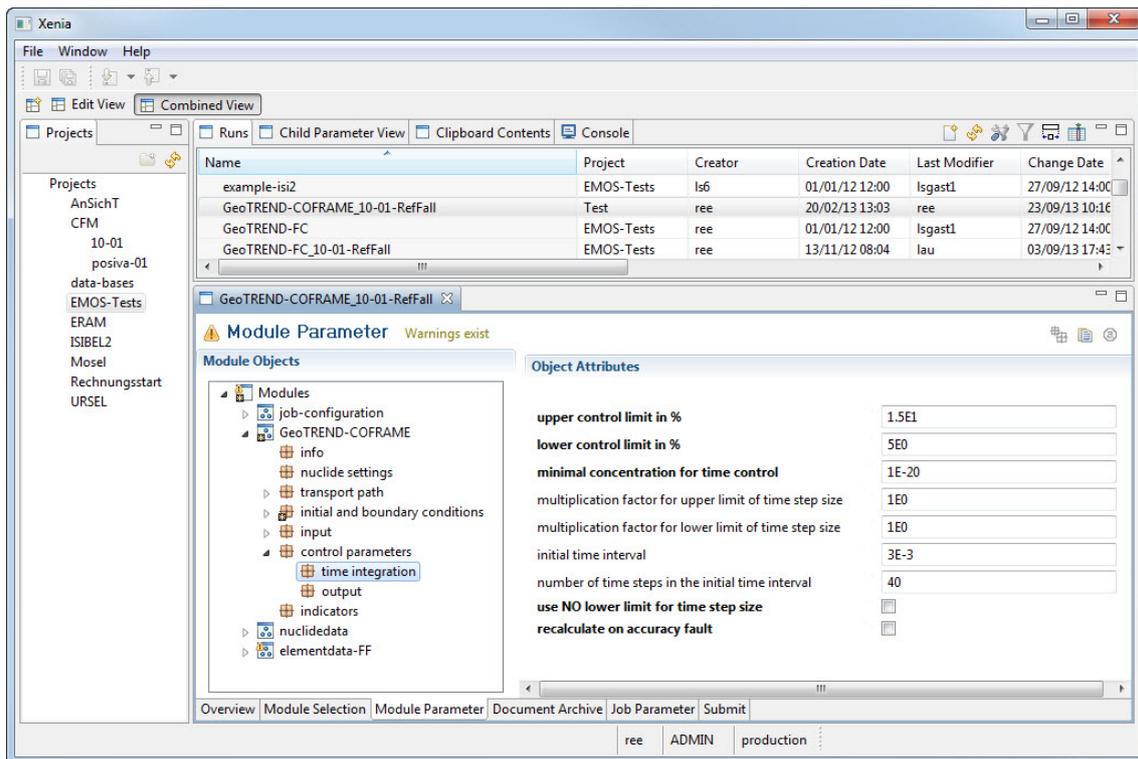


Abb. B.13 Definition der Parameter zur Zeitschrittlängensteuerung unter *time integration*

Im Unterobjekt *output* (Abb. B.14) sind die Parameter zusammengefasst, die die Ausgabe der Ergebnisse steuern (Erläuterungen in Abschnitten 7.8, 7.12.4, 7.12.6). U. a. kann der Benutzer bestimmte Zeitpunkte (*observation times*) und bestimmte Stellen im Transportpfad (*observation positions*) festlegen. Wenn die Optionen *generate .cok* und/oder *generate .czk* ausgewählt sind, dann werden cok- bzw. czk-Dateien vom Programm generiert. Die in diesen Dateien enthaltenen Daten beschreiben den Systemzustand an den festgelegten Beobachtungszeitpunkten und –positionen.

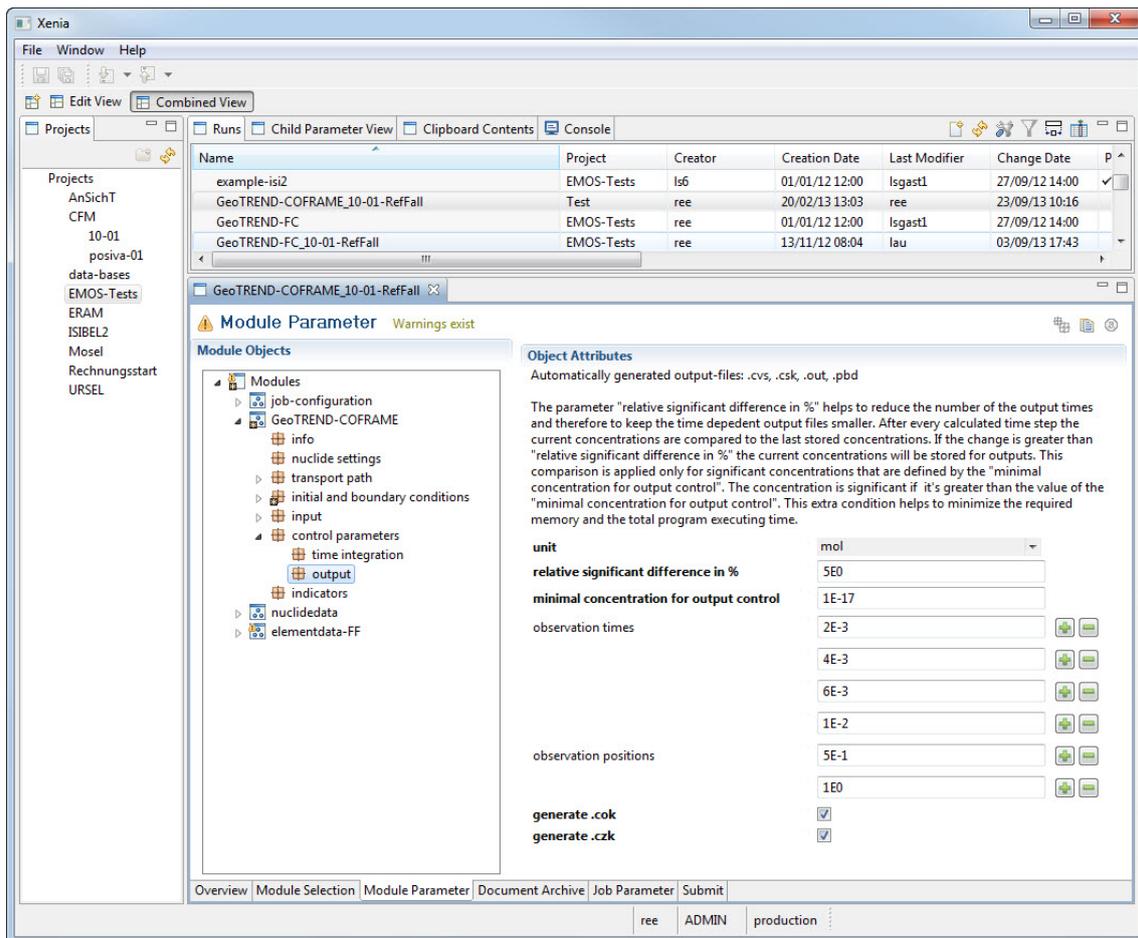


Abb. B.14 Definition der Parameter zur Steuerung von Ausgaben unter *output*

indicators

Die Attribute im Objekt *indicators* sind zur Bestimmung von Indikatoren vorgesehen. In der aktuellen Version der Fernfeldmodule COFRAME und FRAME ist die Berechnung von Indikatoren noch nicht realisiert. Die in dieser Ansicht gemachten Angaben werden vom Programm ignoriert.

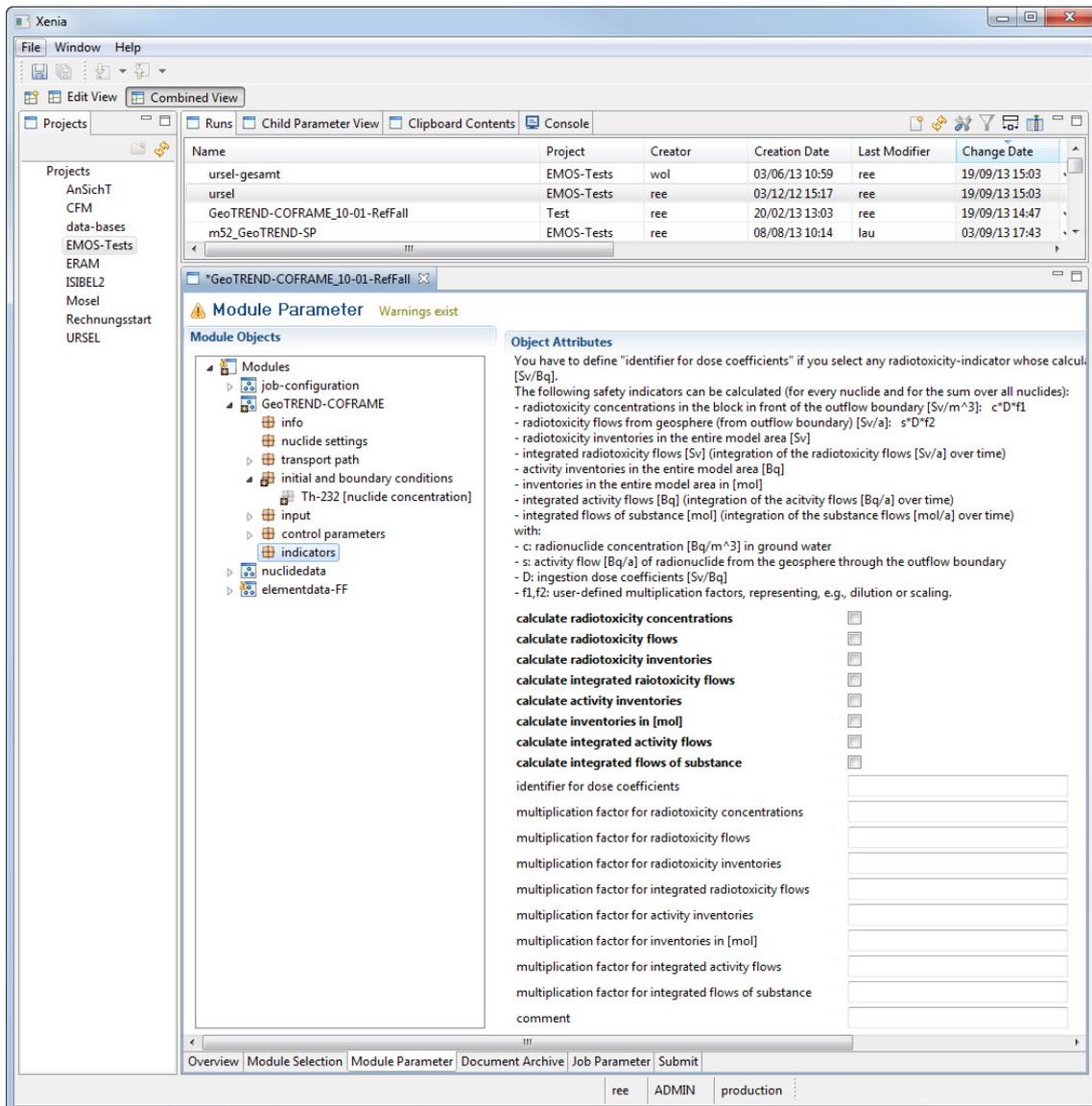


Abb. B.15 Ansicht *indicators*

B.4 Modul *nuclidedata*

Im Modul *nuclidedata* Abb. B.16 werden insbesondere die für die Simulation ausgewählten Nuklide (s. *nuclide settings*) spezifiziert. Das Modul darf aber auch Einträge von Nukliden enthalten, die für die Simulation irrelevant sind, diese Einträge werden vom Programm ignoriert. Ein Rechenlauf darf nur ein Modul *nuclidedata* enthalten.

Daten über alle Nuklide werden zentral (Abb. B.17) unter dem Projekt *data-bases* als Rechenlauf *nuclidedata* mit einem einzigen Modul *nuclidedata* gepflegt und qualitätsgesichert. Bei der Definition eines eigenen Rechenlaufs soll der Benutzer das Modul *nuclidedata* mit den gesamten Daten aus diesem Rechenlauf in seinen eigenen übernehmen (mit Copy&Paste). Die Daten können dann im eigenen Rechenlauf projektspezifisch angepasst und ergänzt (z. B. projektspezifisch verwendete Tracer hinzufügen) werden. Es wird nachdrücklich davon abgeraten, diese Daten aus anderen Projekten zu übernehmen.

Einige Hinweise zur Definition eines Nuklids bzw. eines Tracers im Modul *nuclidedata*:

Im Eingabefeld *decay product* ist die Bezeichnung des Tochternuklids einzugeben. Falls das relevante Nuklid kein Zerfallsprodukt hat, bleibt das Eingabefeld leer. Anhand dieser Informationen werden aus den für die Simulation ausgewählten Nukliden Nuklidketten gebildet.

Das Attribut *decay product (index offset)* wird zwar vom Programm RepoTREND ignoriert, jedoch von den angepassten alten EMOS-Programmen ausgewertet. Aus diesem Grund sollte auch dieses Feld sorgfältig gepflegt werden, für den Fall, dass diese Daten mit alten EMOS-Programmen benutzt werden. Falls das relevante Nuklid ein Zerfallsprodukt hat, dann bestimmt die in diesem Feld eingegebene Zahl die Stelle in der Nuklidliste nach dem relevanten Nuklid, an der sich das Tochternuklid befindet. Wenn z. B. wie in Abb. B.16 eine zwei eingegeben wurde, dann muss sich das Tochternuklid an der zweiten Stelle in der Nuklidliste nach dem relevanten Nuklid befinden. Die Bezeichnung des Tochternuklids ist im Eingabefeld *decay product* eingetragen. Somit ist bei der Erweiterung der Nuklidliste um eigene Nuklide auch auf die korrekte Reihenfolge der neuen Einträge in der Gesamtliste zu achten. U. U. müssen die Werte *decay product (index offset)* anderer Nuklide dann angepasst werden.

Anhand des Attributs *decay* stellt das Programm vor allem fest, ob es sich bei diesem Eintrag um ein stabiles Isotop (s. Abschnitt 7.10) handelt oder nicht. Die Strahlungsarten an sich werden in der aktuellen Version des Programms nicht weiter ausgewertet. Diese Information wird jedoch vom Programm ausgelesen und in die pbd-Protokolldatei im Kontext von Nuklideigenschaften ausgeschrieben.

Das Attribut *heat conversion factor* ist für die Weiterentwicklung vorgesehen. Aktuell wird dieser Parameter vom Programm ignoriert.

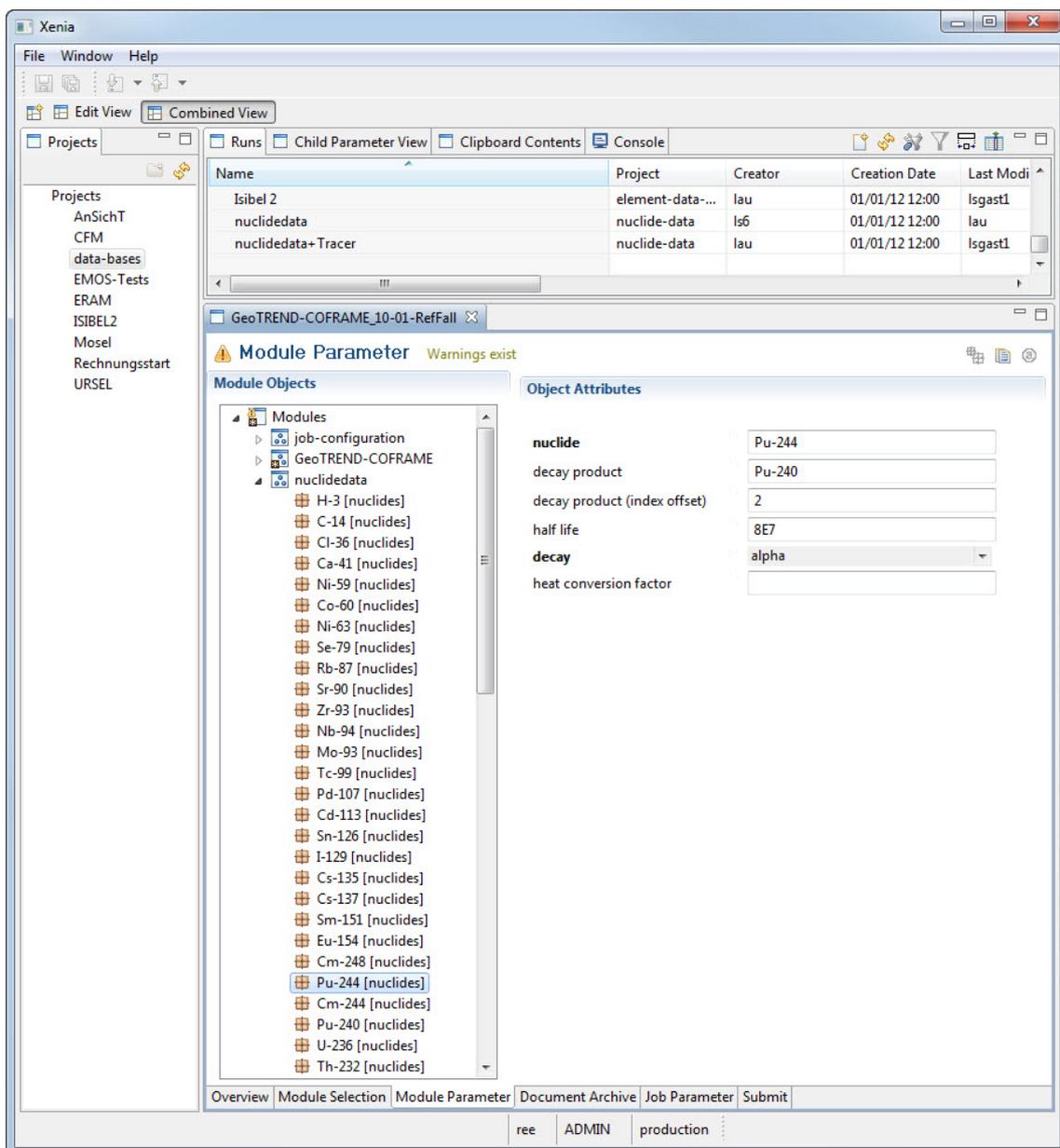


Abb. B.16 Nuklid- und Tracerspezifikation im Modul *nuclidedata*

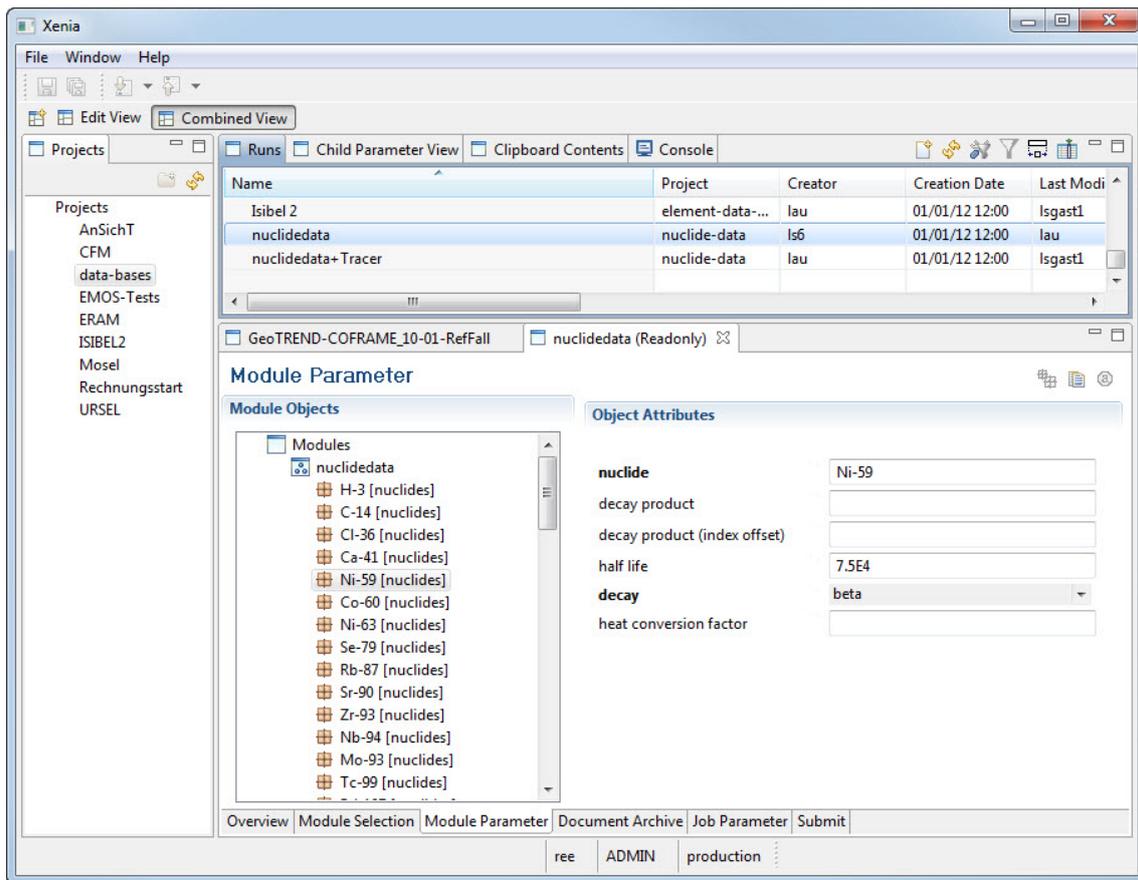


Abb. B.17 Pflege der Nukliddaten an der zentralen Stelle

B.5 Modul *elementdata-FF*

Im Modul *elementdata-FF* (Abb. B.18) werden Eigenschaften (hauptsächlich Sorptionsparameter) von chemischen Elementen spezifiziert. Auf jeden Fall müssen die Elemente spezifiziert werden, die durch die Nuklid Auswahl unter *nuclide settings* festgelegt wurden. Das Modul darf aber auch die Spezifikation von Elementen enthalten, die in der Simulation nicht beteiligt sind. Einträge von solchen Elementen werden vom Programm ignoriert.

Standardmäßig enthält *elementdata-FF* keine Unterobjekte. Zur Spezifikation von Sorptionsparametern muss der Benutzer einige Unterobjekte einfügen. Der Typ eines einzufügenden Unterobjekts entspricht dem Sorptionskonzept, das in der Transportrechnung verwendet werden soll. Alle benötigten Unterobjekte können sowohl in einem Modul *elementdata-FF* wie in (Abb. B.18) gruppiert werden als auch auf mehrere Module *elementdata-FF* verteilt werden. Im Weiteren werden Unterobjekte vorgestellt, die obligatorisch vorhanden sein müssen. Der Benutzer darf aber auch an dieser Stelle

weitere Unterobjekte pflegen, die für den Rechenlauf keine Relevanz haben. Solche Unterobjekte werden vom Programm ignoriert.

Jedes Unterobjekt bekommt einen eindeutigen Namen, der im Eingabefeld *identifier* angegeben ist. Über diesen Namen wird der Bezug zu diesen Objekten hergestellt.

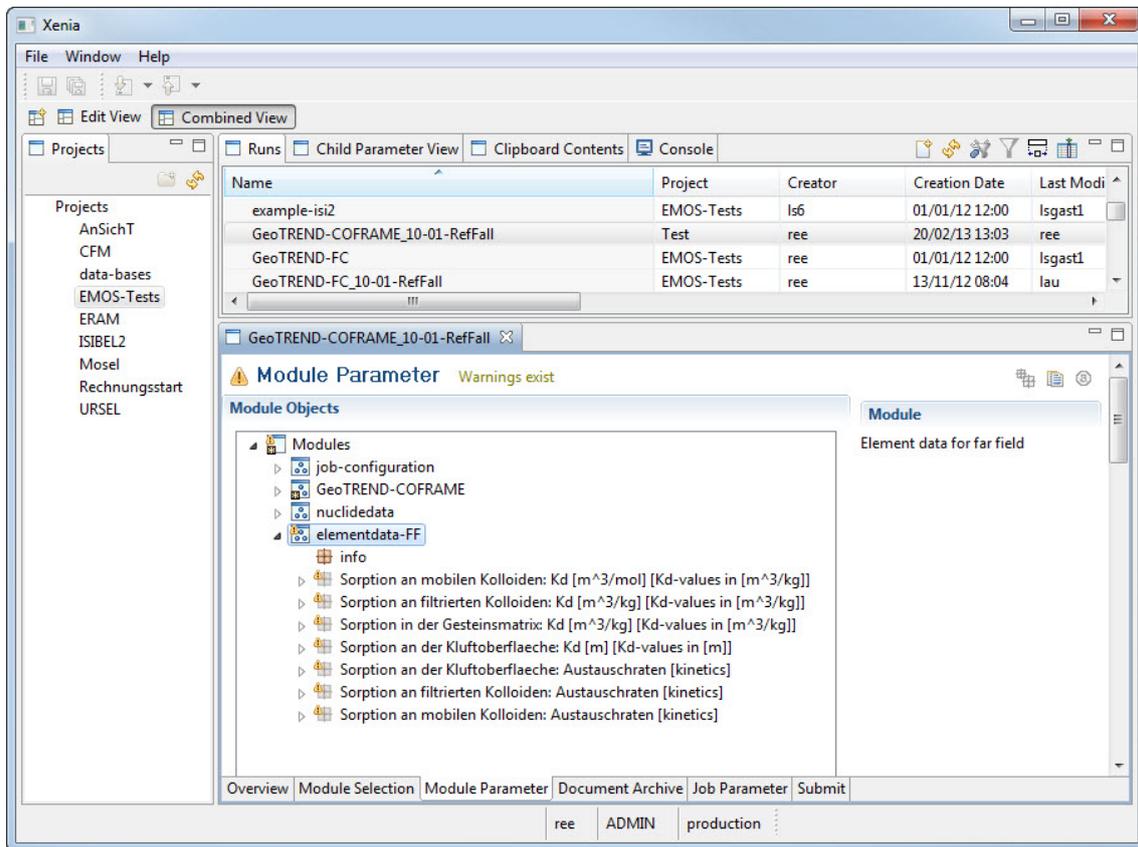


Abb. B.18 Spezifikation von Sorptionsparametern unter *elementdata-FF*

Folgende Unterobjekte für einen COFRAME- oder einen FRAME-Rechenlauf sind einzufügen:

- für Sorption von Schadstoffen in der Gesteinsmatrix: ein Unterobjekt des Typs *[Kd-values in [m^3/kg]]* (Abb. B.19), in dem die Verteilungskoeffizienten K_{pr} spezifiziert werden. Der Name dieses Unterobjekts muss im Eingabefeld *identifier for sorption parameter* unter *rock* eingetragen werden.
- für Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche:
 - Für die Spezifikation von Verteilungskoeffizienten K_{fr} muss ein Unterobjekt des Typs *[Kd-values in [m]]* (Abb. B.20) hinzugefügt werden. Das Eingabefeld

identifier for parameters: Kd in [m] for all elements for nuclides sorption on the fracture surface unter *fracture* muss den Namen dieses Unterobjekts enthalten.

- Falls die Sorption an der Kluftoberfläche als eine lineare kinetische Reaktion modelliert wird, muss ein Unterobjekt des Typs *[kinetic]* eingefügt werden, in dem relevante Austauschraten k_{fr} definiert werden (Abb. B.21). Der Name dieses Unterobjekts muss im optionalen Eingabefeld *identifier for parameters: kinetic rate constants for relevant elements for nuclide sorption on the fracture surface* unter *fracture* angegeben sein. Jedes Objekt des Typs *[kinetic]* muss im Paar mit einem anderen Objekt auftreten, das relevante Verteilungskoeffizienten enthält. Beide Objekte müssen eine identische Menge von Elementen enthalten, wobei die Reihenfolge dieser Elemente in der Liste beliebig sein darf. Um die eindeutige Verknüpfung herzustellen, muss im Feld *relevant sorption parameters in:* der Name des Objekts mit den entsprechenden Verteilungskoeffizienten eingegeben werden, in diesem Fall also der Name des oben beschriebenen Unterobjekts mit K_{fr} -Werten.

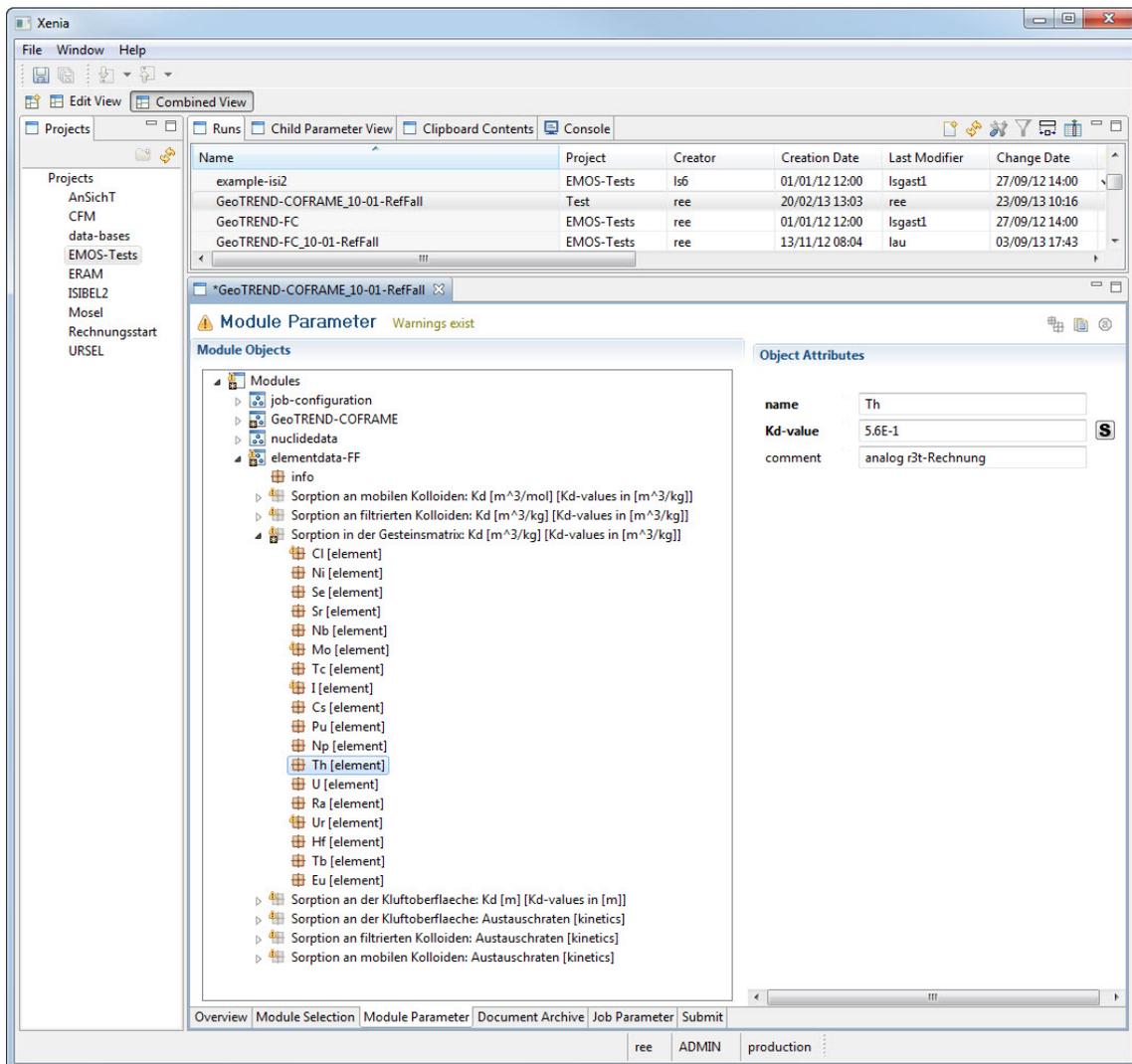


Abb. B.19 Definition von Sorptionsparametern für die Gesteinsmatrix

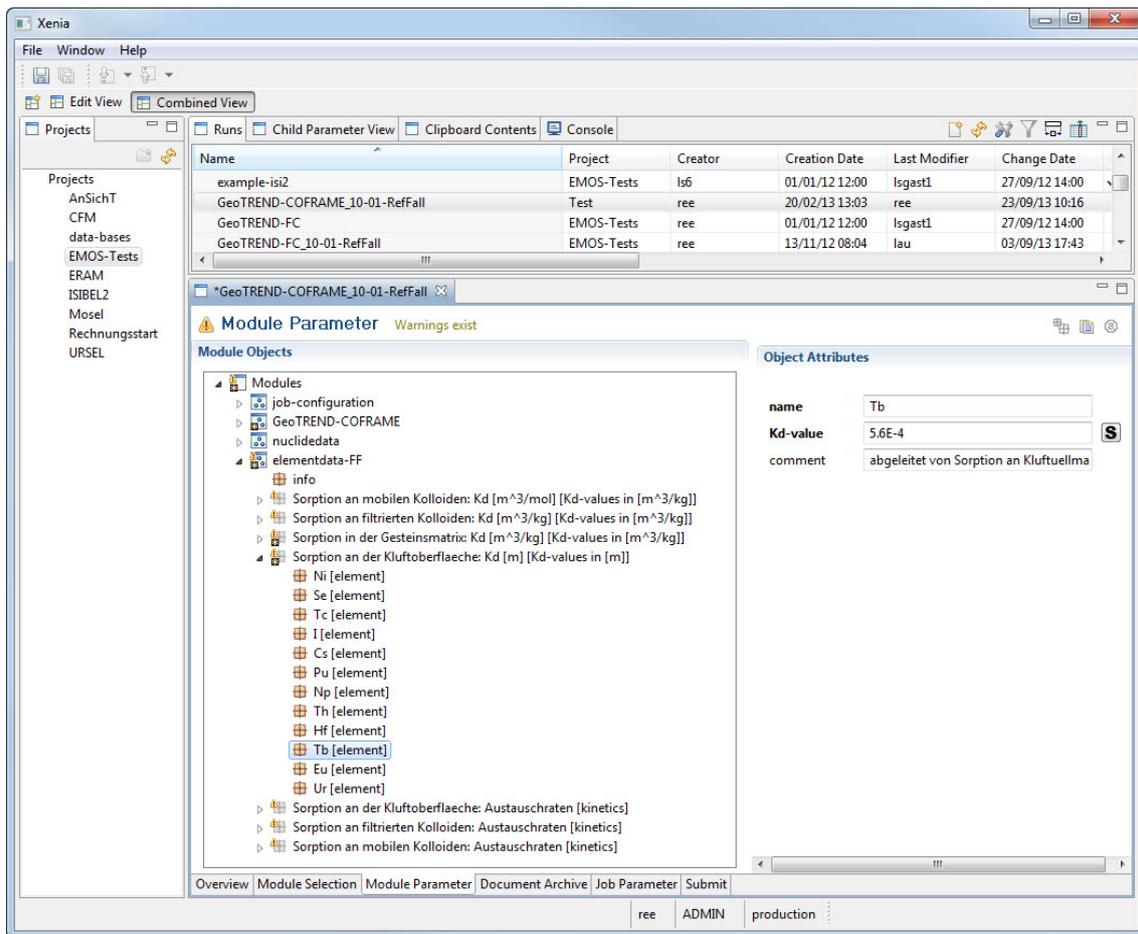


Abb. B.20 Definition von Verteilungskoeffizienten für die Kluftoberfläche

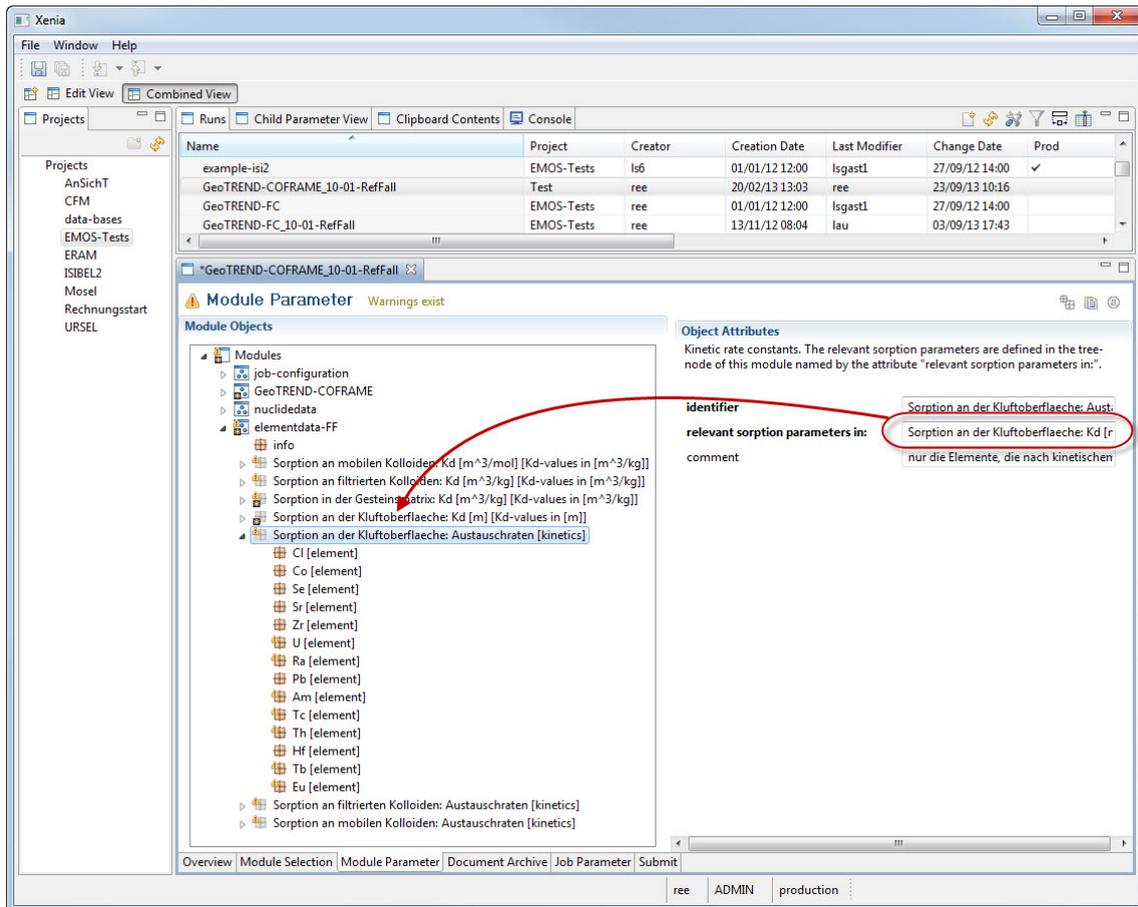


Abb. B.21 Definition von Austauschraten k_{fr} für Sorption von Schadstoffen an der Kluftoberfläche

Bei einem COFRAME-Rechenlauf muss das Modul bzw. Module *elementdata-FF* außerdem durch weitere Unterobjekte ergänzt werden:

- für Sorption von Schadstoffen an filtrierten Kolloiden:
 - Für die Spezifikation von Austauschraten k_{fri} muss ein Unterobjekt des Typs *[kinetic]* eingefügt werden (Abb. B.22). Der Objektname muss im Eingabefeld *identifier for parameters: nuclide sorption on the filtered colloids* unter *fracture* eingetragen sein.
 - In einem anderen Unterobjekt des Typs *[Kd-values in [m³/kg]]* müssen relevante Verteilungskoeffizienten K_{fri} spezifiziert werden. Der Name dieses Objekts muss im Eingabefeld *relevant sorption parameters in:* des oben beschriebenen Objekt mit den entsprechenden Austauschraten k_{fri} eingetragen werden.

- für Sorption von Schadstoffen an mobilen Kolloiden:
 - Es muss ein Unterobjekt des Typs *[kinetic]* für die Spezifikation von Austauschraten k_{frm} eingefügt werden. Der Name dieses Objekts muss im Eingabefeld *identifier for parameters: nuclide sorption on the mobile colloids* unter *fracture* zu sehen sein.
 - Entsprechende Verteilungskoeffizienten K_{frm} werden im weiteren Unterobjekt des Typs *[Kd-values in [m^3/kg]]* definiert. Der Objektname muss als Wert des Attributs *relevant sorption parameters in:* im Objekt mit den relevanten Austauschraten k_{frm} eingetragen werden.

Für die Berechnung der Sorption von Schadstoffen an mobilen und filtrierten Kolloiden werden die Verteilungskoeffizienten K_{frm} und K_{fri} in $[m^3/mol]$ erwartet. Die übliche Maßeinheit für diese Größen ist aber $[m^3/kg]$. Der Benutzer muss bei der Spezifikation Werte in $[m^3/kg]$ eingeben. Die Konvertierung in $[m^3/mol]$ übernimmt das Programm, dabei wird die vom Benutzer vorgegebene Molmasse der Kolloide (in *fracture* das Attribut *colloid molar mass*) verwendet.

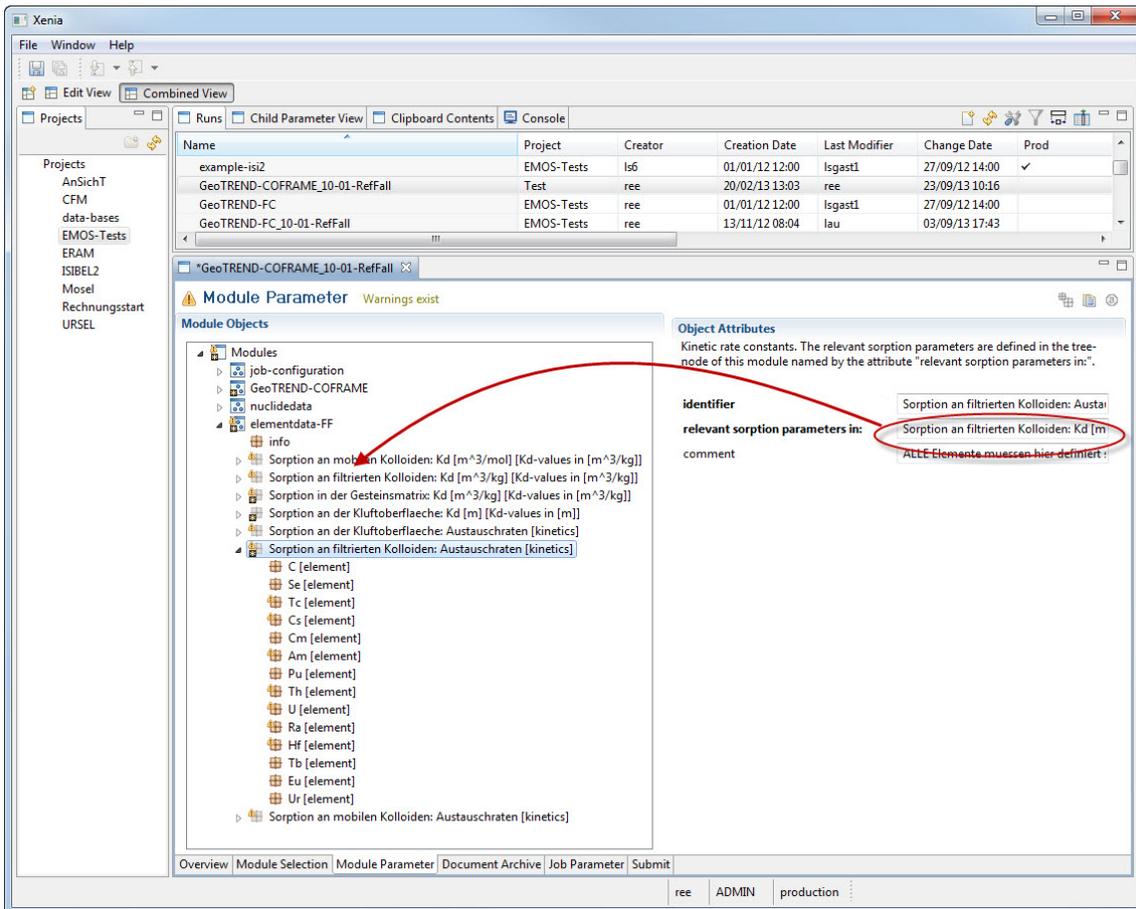


Abb. B.22 Definition von Austauschraten k_{fri} für Sorption von Schadstoffen an den filterierten Kolloiden

B.6 Einstellungen in der Ansicht *Job Parameters*

In folgenden Unterabschnitten werden Einstellungen kurz erläutern, die in der Ansicht *Job Parameters* (Abb. B.23) vorgenommen werden müssen.

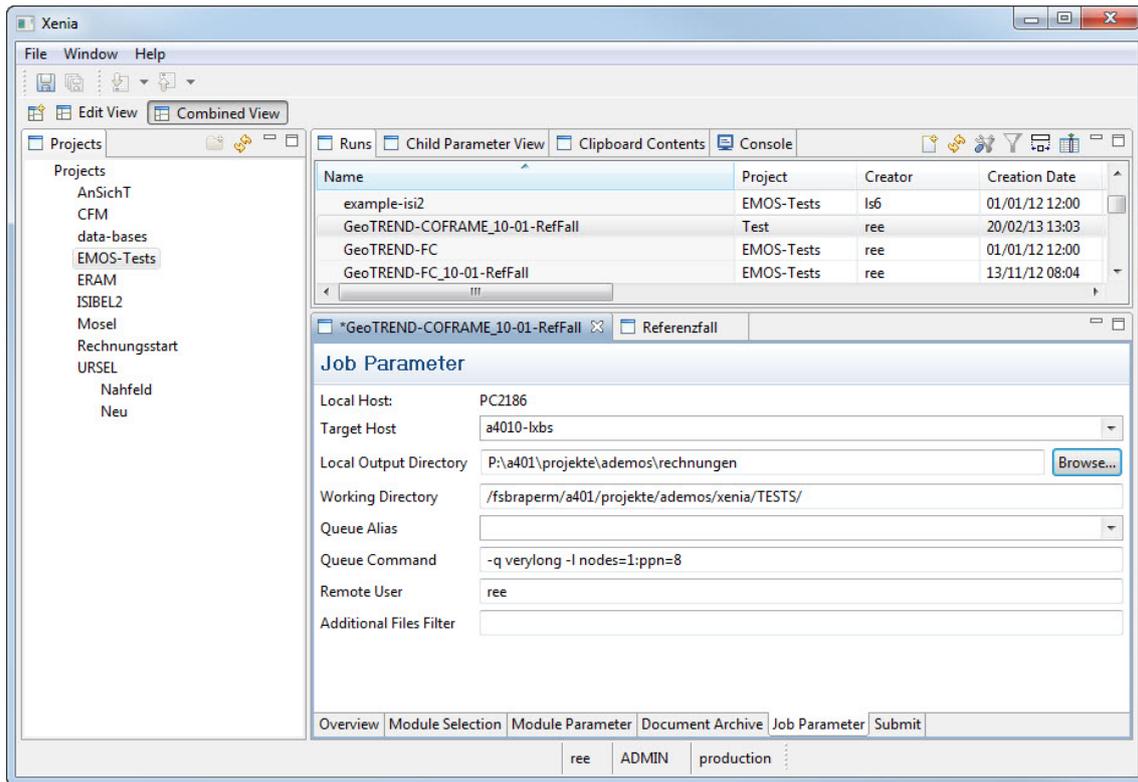


Abb. B.23 Einstellungen in der Ansicht *Job Parameters*

Target Host

Unter *Target Host* muss der Name des gewünschten Zielrechners in der Auswahlliste selektiert werden.

Hier ist zu berücksichtigen, dass der Rechenlauf auf einem lokalen Rechner nur von *Linux* aus gestartet werden kann (XENIA unter *Linux* öffnen und den Rechenlauf starten). Auf den anderen Rechnern ist ein *Queuing-System* installiert /REI 11/. Die Rechenläufe, die auf diesen entfernten Rechner laufen sollen, können sowohl unter *Windows* als auch unter *Linux* gestartet werden.

Local Output Directory, Working Directory

Unter *Local Output Directory* muss ein Pfad zu dem Verzeichnis eingegeben werden (eintippen oder über den *Browser*-Button navigieren), in das alle Ausgabedateien nach dem Finalisieren des Rechenlaufs gespeichert werden sollten. Der Pfad muss vom Zielrechner aus erreichbar sein. Der Benutzer muss alle Zugriffsrechte für dieses Ver-

verzeichnis besitzen. Es wird sowohl die Windows- als auch die Linux-Schreibweise für den Pfad akzeptiert.

Unter *Working Directory* muss ein Pfad eingegeben werden, in dem ein Verzeichnis angelegt wird, in das alle für den Programmstart und für die Transportrechnung erforderlichen Dateien kopiert werden und in dem alle Ausgabedateien des relevanten Rechenlaufs gespeichert werden. Im Verzeichnisnamen ist die von XENIA automatisch vergebene ID des Rechenlaufs integriert. Somit ist der Verzeichnisname eindeutig. Beim Finalisieren des Rechenlaufs werden alle Ausgabedateien nach *Local Output Directory* transferiert, das unter *Working Directory* generierte Verzeichnis wird gelöscht. In diesem Eingabefeld wird nur die Linux-Schreibweise (mit Schrägstrich '/' als Pfad-Trennzeichen) für den Pfad akzeptiert.

Queue Command, Queue Alias

Auf jedem entfernten Rechner aus der Liste in *Target Host* ist ein *Queueing-System* installiert. Es handelt sich dabei um ein Software-System, das die Rechenressourcen, die von vielen Benutzern genutzt werden, reguliert, um vor allem Konflikte bei der Ressourcenbeanspruchung zu vermeiden.

Für die allgemeine Verteilung der Rechenjobs steht die Hauptqueue zur Verfügung, die Jobs entgegennimmt und an Knoten mit freien Rechenressourcen verteilt. Sie entscheidet auch, in welcher Reihenfolge wartende Jobs an die Knoten übergeben und gestartet werden. Je nach dem Queueing-System bezieht die Prioritätsberechnung folgende Gesichtspunkte mit ein:

- die bisher vom jeweiligen Nutzer verbrauchte Rechenzeit,
- die bisher von der jeweiligen Gruppe des Nutzers verbrauchte Rechenzeit,
- vom Job beantragte Laufzeit,
- vom Job beantragter Arbeitsspeicher,
- das festgelegte Rechenkontingent der jeweiligen Gruppe des Nutzers,
- vom Job beantragte Anzahl der Knoten und Prozessorkerne.

Beim Starten eines Rechenlaufs auf einem entfernten Rechner übergibt XENIA den relevanten Job durch den Befehl *qsub* an das Queueing-System. Jeder Benutzer muss sich vor dem Abschicken seines Jobs über dessen voraussichtliche Laufzeit und dessen maximal benötigten Arbeitsspeicher bewusst sein. Diese Parameter werden durch eine Reihe von optionalen Flags spezifiziert (falls nicht definiert, werden Standardwerte verwendet) und sind notwendig um die Priorität des Jobs zu berechnen.

Diese Parameter werden im Eingabefeld *Queue Command* definiert. Der Benutzer kann im Feld *Queue Alias* ein Alias (Deckname) in der Auswahlliste markieren. Jedem Alias ist ein Parametersatz zugeordnet, der bei Auswahl des Alias in das Eingabefeld *Queue Command* eingetragen wird. Der relevante Parametersatz kann entweder unverändert übernommen oder manuell angepasst werden. Falls die Parameter manuell geändert werden, wird die Selektion der Auswahlliste in *Queue Alias* zurückgesetzt. Diese Auswahlliste ist als Hilfestellung gedacht, damit der Benutzer auch ohne genaue Kenntnisse der Parameter-Syntax sinnvolle Werte angeben kann. Alternativ können die Angaben direkt in *Queue Command* erfolgen.

An dieser Stelle werden nur die wichtigsten *qsub*-Optionen kurz erklärt:

- **-q queue:** spezifiziert eine Jobklasse und somit die Queue, in der der Job laufen soll. Im in Abb. B.23 dargestellten Beispiel wird der relevante Job mit *-q verylong* in eine *verylong*-Queue für lange laufende Jobs eingestellt. Typischerweise stehen auch *long*- und *short*-Queues zur Verfügung.
- **-l resource_list:** definiert Ressourcen, die für den relevanten Job erforderlich sind. Die Ressourcenanforderungen werden durch Komma getrennt hinter *-l* angegeben werden. Mit der Option *nodes=n:ppn=p* werden *n* Knoten mit jeweils *p* Prozessorkernen angefordert. Weiterhin können beispielweise der maximal benötigter Arbeitsspeicher und/oder die Wallclock-Zeit (Laufzeit) angefordert werden.

Damit die in RepoTREND umgesetzten Ansätze von paralleler Programmierung bei der Programmausführung maximal zum Einsatz kommen, ist es zu empfehlen, nicht die maximale Kapazität eines Knotens anzufordern. Wenn ein Knoten auf dem Zielrechner beispielweise vier Prozessorkerne hat, dann wären z. B. folgende Anforderungen sinnvoll: *nodes=1:ppn=3* bei einem deterministischen Rechenlauf bzw. *nodes=4:ppn=3* bei einem statistischen Rechenlauf.

Überschreitet ein Job bei seiner Ausführung die angegebenen Parameter (z. B. Laufzeit oder Speicherkapazität), so wird dieser unwiderruflich abgebrochen. Jobs werden nur gestartet, wenn Knoten zur Verfügung stehen, die angegebene Ressourcen bereitstellen.

Für einen Rechenlauf, der auf dem lokalen Rechner ausgeführt werden soll (Abb. B.24), sind diese Angaben nicht erforderlich und können deshalb auch nicht gemacht werden (die entsprechenden Felder sind deaktiviert).

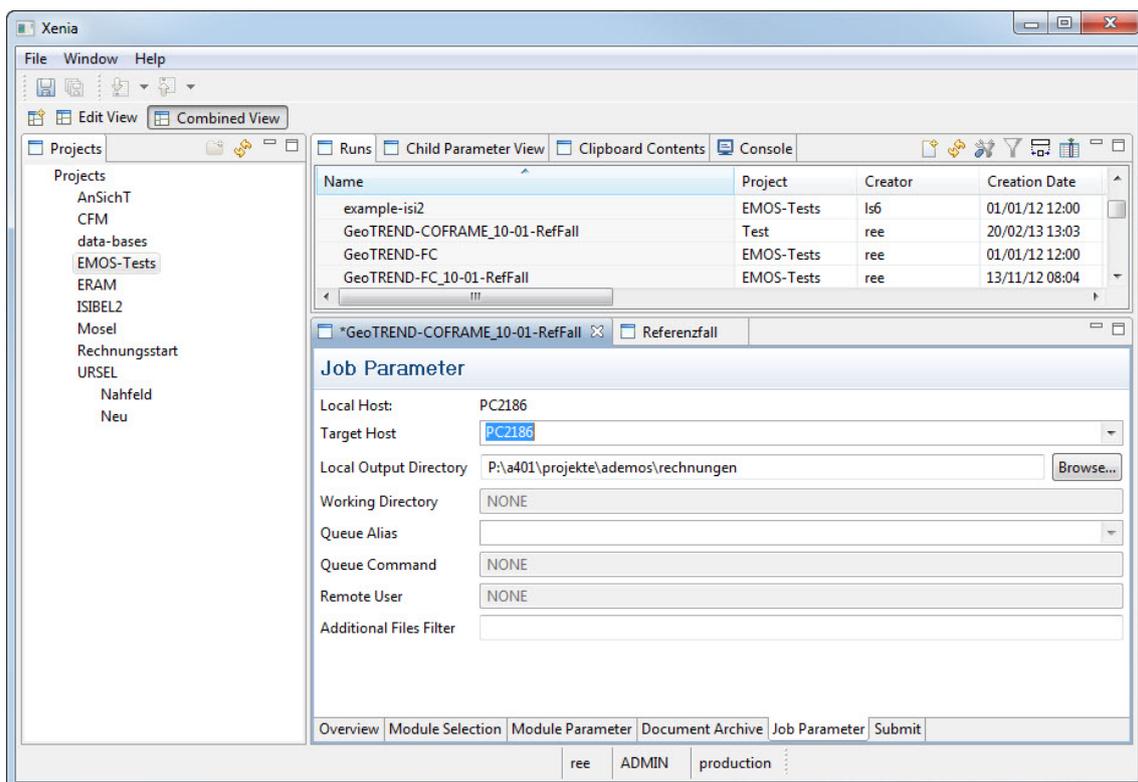


Abb. B.24 Ansicht *Job Parameter* bei einem lokal auszuführenden Rechenlauf

Remote User

Im Eingabefeld *Remote User* muss der *Benutzername* des Benutzers eingetragen werden (in GRS ist dies standardmäßig das GRS-Kürzel des jeweiligen Mitarbeiters), der den relevanten Rechenlauf auf dem festgelegten Rechner starten möchte. Mit diesem Benutzernamen erfolgt die Anmeldung des Benutzers auf dem Zielrechner. Wenn der Benutzername von diesem Rechner erkannt wird, wird der Benutzer per Dialogfenster nach dem Passwort gefragt.

Beim Anlegen eines neuen Rechenlaufs wird automatisch der Standard-Benutzername des jeweiligen Benutzers in das Feld eingetragen. Wenn eine Kopie eines Rechenlaufs erstellt wird, werden alle Daten, auch der Logname in *Remote User*, übernommen. Wenn diese Kopie von einem anderen Benutzer verwendet werden soll, dann muss der Benutzername entsprechend geändert werden, sonst wird die Anmeldung am Zielrechner an der Angabe des "falschen" Passwortes scheitern.

B.7 Ansicht *Submit*

In der Ansicht *Submit* (Abb. B.25) müssen Executables (ausführbare Dateien) für die im Rahmen des Rechenlaufs verwendeten XENIA-Rechenmodule festgelegt werden. In dem hier erläuternden Beispiel muss ein Executable für das Modul GeoTREND-COFRAME bzw. GeoTREND-FRAME gewählt werden. Bei der standardisierten Vorgehensweise muss der Benutzer in der Spalte *Standard* ein Haken an der entsprechenden Stelle setzen. In der Spalte *Path* erscheint der Pfad zu dem gültigen sogenannten *Standard-Executable*.

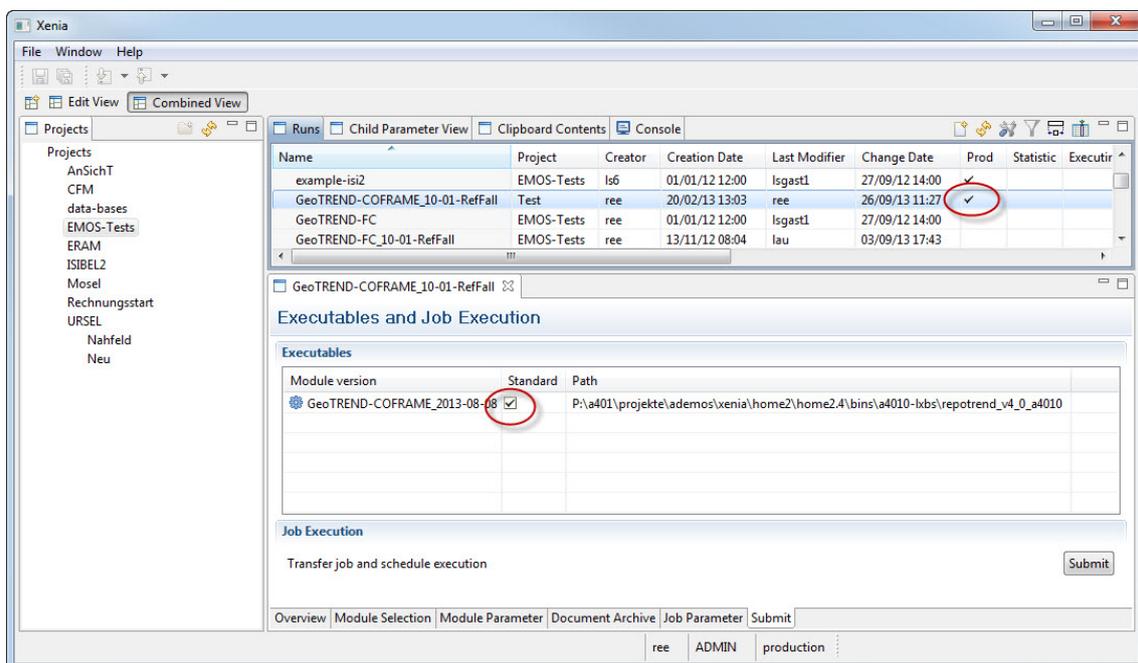


Abb. B.25 Ansicht *Submit*

Bei einem *Standard Executable* handelt es sich um eine qualitätsgesicherte, freigegebene, ausführbare Datei. Die ausschließlich mit *Standard Executables* ausgeführten

Rechenläufe bekommen automatisch den Status *Production Run* (Haken in der Spalte *Prod* in der Ansicht *Runs*).

In der Entwicklungsphase oder für andere Zwecke können noch nicht freigegebene, sogenannte *User Executables* benutzt werden. Dafür muss der Haken in der Spalte *Standard* abgewählt und der Pfad zu dem *User Executable* in der Spalte *Path* eingegeben werden.

Wenn die Angaben vollständig, aus XENIA-Sicht korrekt und auch gespeichert sind, dann kann der Rechenlauf durch das Betätigen des *Submit*-Buttons gestartet werden. In der Ansicht *Console* können einige darauf folgende Aktionen verfolgt werden.

Ein Rechenlauf kann nicht gestartet werden (*Submit*-Button ist deaktiviert), wenn irgendwelche Probleme vorhanden sind. Welche Probleme noch zu beheben sind, wird in der Ansicht unten angezeigt.

C Die Datei mit Kolloidströmen (.ksk)

In einer *ksk-Datei* (Abb. C.1) sind Kolloidströme gespeichert. Eine Transportrechnung mit COFRAME benötigt eine *ksk-Eingabedatei* mit Kolloidzustromraten (s. Abschnitt 7.1). Die Ergebnisse eines COFRAME-Rechenlaufs für Kolloide werden u. a. in eine *ksk-Datei* gespeichert (s. Abschnitt 7.12.7).

```

Far field module: GeoTREND-COFRAME      V.2013-08-08
Thu Jun 20 16:04:59 2013
0.00000000E+00
0.000E+00
1.05000000E-03
6.601E-06
2.40000000E-03
3.421E-03
3.19935217E-03
9.148E-03
3.94546517E-03
1.210E-02
5.88100451E-03
1.013E-02
1.03820591E-02
5.033E-03
1.09267094E-02
4.664E-03
1.41781265E-02
3.035E-03
1.48078254E-02
2.813E-03
1.54432901E-02
2.583E-03
1.59361785E-02
2.421E-03
1.64993913E-02
2.241E-03
1.71168512E-02

```

Abb. C.1 Beispiel einer *ksk-Datei* mit Kolloidzustromraten

Das genaue Format einer *ksk-Datei* ist durch Tab. C.1 festgelegt.

Tab. C.1 Format einer *ksk-Datei*

Zeile	Inhalt	Zeichenanzahl	Formatbeschreibung	Format in Fortran
1.	Kommentar	max. 80	Zeichenkette	A80
2.	Datum und Zeit	max. 80	Zeichenkette	A80

Zeile	Inhalt	Zeichenanzahl	Formatbeschreibung	Format in Fortran
3.	Zeitpunkt, [a]	exakt 15	eine Gleitkommazahl ≥ 0 in der wissenschaftlicher Notation: positives Vorzeichen (Leerzeichen oder '+') + Vorkommastelle + '.' + acht Nachkommastellen + 'E' oder 'e' + Exponentenvorzeichen + zwei Stellen für den Exponent Beispiele: ' 7.08208130E-01', '+2.34461008e+05'	1PE15.3
4.	Kolloidstrom, [kg/a]	exakt 10	eine Gleitkommazahl in der wissenschaftlicher Notation: Vorzeichen + Vorkommastelle + '.' + drei Nachkommastellen + 'E' oder 'e' + Exponentenvorzeichen + zwei Stellen für den Exponent Beispiele: ' 3.468E-03', '+3.468e-03'	1PE10.3
Die Zeilen 3 und 4 wiederholen sich bis zum Ende der Datei. Die Zeitpunkte sind in aufsteigender Reihenfolge angeordnet.				

An dieser Stelle noch einige Anmerkungen:

- Wie bei allen *sk-Dateien muss der erste Zeitpunkt auch in einer ksk-Datei null sein (per Definition ist der Anfang der Betriebsphase bei $t = 0$).
- Negative Kolloidzustromraten in der ksk-Eingabedatei führen zu einem Programmabbruch mit entsprechender Fehlermeldung.
- In die ksk-Ausgabedatei werden die berechneten Ergebnisse unverändert herausgeschrieben. In dieser Datei können negative Kolloidströme vorkommen.

D Vorspanndateien (.cvs) für Kolloide und Massenbilanzen

Das genaue Format einer Vorspanndatei für Schadstoffe ist in /STR 96/ beschrieben.

Das Format einer Vorspanndatei für eine Kolloidkomponente basiert auf dieser Definition mit folgenden Änderungen:

- Anstelle der Nuklidanzahl steht stets ' 1 (Kolloid)'.
- Statt eines Elementnamens steht die Bezeichnung entsprechender Kolloidkomponente: MC für mobile Kolloide und FC für filtrierte Kolloide.
- An den Stellen, die für die Massenzahl und relative Adresse des Tochternuklids vorgesehen sind, wird null geschrieben.

In Abb. D.1 ist ein Beispiel für eine Vorspanndatei für mobile Kolloide dargestellt. Ein Beispiel einer Vorspanndatei für filtrierte Kolloide ist in Abb. D.2 zu sehen.

```
Far field module: GeoTREND-COFRAME      V.2013-08-08
Thu Jun 20 16:04:59 2013
%%UNITS
      1
      KG
%%NUKLID
      1      (Kolloid)
      MC  0 0
%%ORT
      3
      6.000E+00 3.000E+00 6.000E+00
%%ZEIT
      4
      2.000E-03 4.000E-03 6.000E-03 1.000E-02
```

Abb. D.1 Beispiel einer Vorspanndatei für mobile Kolloide

```

Far field module: GeoTREND-COFRAME      V.2013-08-08
Thu Jun 20 16:04:59 2013
%%UNITS
      1
      KG
%%NUKLID
      1      (Kolloid)
      FC  0 0
%%ORT
      3
      6.000E+00 3.000E+00 6.000E+00
%%ZEIT
      4
      2.000E-03 4.000E-03 6.000E-03 1.000E-02

```

Abb. D.2 Beispiel einer Vorspanndatei für mobile Kolloide

Von COFRAME werden zusätzlich eine *CollCtrlParam*- (Abb. D.3) und eine *NuclCtrlParam*-Vorspanndatei (Abb. D.4) zur Interpretation entsprechender czk-Dateien mit Massenbilanzen für Kolloid- und entsprechend für Nuklid-Komponenten generiert. Die Bedeutung der in den czk-Dateien gespeicherten Daten (Variablen) ist in den Kommentaren erklärt.

```

Far field module: GeoTREND-COFRAME      V.2013-08-08
Thu Feb 27 09:43:14 2014
%%UNITS
      1
      MOL
%%NUKLID
      7      (Kolloide)
      Sc amt 0 Cc amt 0 Cc out 0 Cc inT 0 Cc inN 0 Cc inS 0 SS sum 0
%%ORT
      1      (irrelevante Angabe, hier nur, damit das Format stimmt)
      6.200E+00

%%COMMENT
Bedeutung von Variablennamen:
Sc amt - Gesamtmenge der filtrierte Kolloide in der Kluft zum relevanten Zeitpunkt
Cc amt - Gesamtmenge der mobilen Kolloide in der Kluft zum relevanten Zeitpunkt
Cc out - Gesamtmenge der mobilen Kolloide, die bis zum relevanten Zeitpunkt die Kluft verlassen haben
Cc inT - Gesamtmenge der mobilen Kolloide, die bis zum relevanten Zeitpunkt in die Kluft eingeflossen sind
Cc inN - Gesamtmenge der natuerlichen Kolloide, die bis zum relevanten Zeitpunkt in die Kluft eingeflossen sind
Cc inS - Gesamtmenge der aus einer Quelle stammenden mobilen Kolloide, die bis zum relevanten Zeitpunkt in die Kluft eingeflossen sind
SS sum - Summe (Sc amt)+(Cc amt)+(Cc out). Wenn Massenbilanzen stimmen, dann (SS sum) == (Cc inT)

```

Abb. D.3 Beispiel einer Vorspanndatei für Massenbilanzen bei Kolloiden

```

Far field module: GeoTREND-COFRAME   V.2013-08-08
Thu Feb 27 09:43:14 2014
%%UNITS
    1
    MOL
%%NUKLID
    5
    Eu 152 0  Hf 178 0  Tb 159 0  Th 232 0  Ur   0 0
%%ORT
    16      (Position der Variablen)
    1        2        3        4        5        6        7        8
    9        10       11       12       13       14       15       16

%%COMMENT
Bedeutung von Variablen an der Positionen:
 1. Cfr amt - Gesamtmenge der im Kluftwasser geloesten Nuklide Cfr zum relevanten
Zeitpunkt
 2. Ccr amt - Gesamtmenge der an den mobilen Kolloiden sorbierten Nuklide Ccr zum
relevanten Zeitpunkt
 3. Cpr amt - Gesamtmenge der im Porenwasser der Gesteinsmatrix geloesten Nuklide Cpr
zum relevanten Zeitpunkt
 4. Sfr amt - Gesamtmenge der an der Kluftoberflaeche sorbierten Nuklide Sfr zum
relevanten Zeitpunkt
 5. Scr amt - Gesamtmenge der an den filtrierten Kolloiden sorbierten Nuklide Scr zum
relevanten Zeitpunkt
 6. Ct out - Gesamtmenge mobiler Nuklide (Cfr + Ccr), die zum relevanten Zeitpunkt
die Kluft verlassen hat
 7. Cfr out - Gesamtmenge der im Kluftwasser geloesten Nuklide Cfr, die zum relevan-
ten Zeitpunkt die Kluft verlassen hat
 8. Ccr out - Gesamtmenge der an mobilten Kolloiden sorbierten Nuklide Ccr, die zum
relevanten Zeitpunkt die Kluft verlassen hat
 9. Cfr inT - Gesamtmenge von im Kluftwasser geloesten Nuklide Cfr (natuerliche + aus
einer Quelle stammende), die bis zum relevanten Zeitpunkt in die Kluft eingeflossen
sind
10. Cfr inN - Gesamtmenge natuerlicher im Kluftwasser geloesten Nuklide, die bis zum
relevanten Zeitpunkt in die Kluft eingeflossen sind
11. Cfr inS - Gesamtmenge aus einer Quelle stammendenr im Kluftwasser geloesten Nuk-
lide, die bis zum relevanten Zeitpunkt in die Kluft eingeflossen sind
12. Ccr inT - Gesamtmenge von an mobilen Kolloide sorbierten Nuklide Ccr (natuerliche
+ aus einer Quelle stammende), die bis zum relevanten Zeitpunkt in die Kluft einge-
flossen sind
13. Ccr inN - Gesamtmenge von natuerlichen an mobilen Kolloide sorbierten Nuklide,
die bis zum relevanten Zeitpunkt in die Kluft eingeflossen sind
14. Ccr inS - Gesamtmenge von aus einer Quelle stammenden an mobilen Kolloide sor-
bierten Nuklide, die bis zum relevanten Zeitpunkt in die Kluft eingeflossen sind
15. SS in - Summe: (Cfr inT)+(Ccr inT)
16. SS sum - Summe: (Cfr amt)+(Ccr amt)+(Cpr amt)+(Sfr amt)+(Scr amt)+(Ct out).
Wenn Massenbilanzen stimmen, dann (SS in) == (SS sum). Wobei:
- wenn Dp>0, dann wird die Menge der in der Gesteinsmatrix sorbierten Nuklide nicht
beruecksichtigt
- wenn Dp==0, dann wird Cpr_amt ueberschaetzt, weil Cpr(i,0)>0.

```

Abb. D.4 Beispiel einer Vorspanndatei für Massenbilanzen bei Nukliden

E Rundungsfehler

Bei der Anwendung numerischer Integrationsverfahren sind zwei Hauptfehlerquellen zu beachten, nämlich *Abbruchfehler* (auch *Diskretisierungsfehler* genannt) und *Rundungsfehler*. Abbruchfehler sind auf die Vernachlässigung der letzten Glieder bei den für die Integration verwendeten Reihenentwicklungen zurückzuführen. Rundungsfehler treten bei der numerischen Rundung durch die begrenzte Darstellungsmöglichkeit der verwendeten Rechner auf. Während Abbruchfehler mit abnehmender Integrations-schrittweite ebenfalls abnehmen, kann der Gesamtfehler durch das Aufsummieren von Rundungsfehlern auf Grund vieler Einzelschritte bei zu kleinen Schrittweiten wieder anwachsen. Eine weitere Minimierung der Integrations-schrittweite wird dann eine Verschlechterung der Ergebnisse bewirken. Für eine bestimmte Schrittweite (häufig als *optimale Schrittweite* bezeichnet) ist der der Gesamtfehler minimal. An dieser Stelle wird gezeigt, wie die optimale Schrittweite abgeschätzt werden kann.

Es sei eine Funktion $f(x)$ durch ein numerisches Verfahren zu bestimmen. Es wird angenommen, dass sich im untersuchten Wertebereich von Δx sowohl Δx selbst als auch $x \pm \Delta x$ im binären Gleitkommazahlensystem exakt darstellen lassen. Der Rundungsfehler betrifft also nur die Auswertung der Funktion f , anstelle des Funktionswertes $f(x)$ erhalten wir einen Wert $\tilde{f}(x)$. Die relative Genauigkeit ε , mit der $f(x)$ auf einem Rechner berechnet werden kann, ist definiert durch:

$$\frac{|f(x) - \tilde{f}(x)|}{|f(x)|} \approx \varepsilon, \quad (\text{E.1})$$

und wird als *Zahlendarstellungsgenauigkeit* oder *Maschinengenauigkeit* bezeichnet.

Es wird angenommen, dass der Fehler in der Differenz $\tilde{f}(x + \Delta x) - \tilde{f}(x)$ maximal in der Größenordnung der Maschinengenauigkeit ε des verwendeten Digitalrechners liegt:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(x + \Delta x) - \tilde{f}(x) &\approx f(x + \Delta x) - f(x) + \varepsilon(f(x + \Delta x) - f(x)) \\ &\approx f(x + \Delta x) - f(x) + O(\varepsilon). \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Bei der Verwendung der Vorwärtsdifferenzenformel für die erste Ableitung

$$\begin{aligned} f'(x) &= \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} - \frac{1}{2} \Delta x f''(x) - \dots \\ &\approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} + O(\Delta x) \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{f}(x + \Delta x) - \tilde{f}(x)}{\Delta x} &\approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x) + O(\varepsilon)}{\Delta x} \\ &\approx f'(x) + O(\Delta x) + O\left(\frac{\varepsilon}{\Delta x}\right) . \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

Somit ist der Diskretisierungsfehler des Verfahrens von der Größenordnung Δx und der Rundungsfehler von der Größenordnung $\frac{\varepsilon}{\Delta x}$. Eine weitere Verkleinerung der Schrittweite Δx macht nur solange Sinn, solange der Rundungsfehler höchstens in derselben Größenordnung liegt wie der Diskretisierungsfehler:

$$\frac{\varepsilon}{\Delta x} \leq \Delta x . \quad (\text{E.5})$$

Damit die Rechnung sinnvoll bleibt, soll also eingehalten werden:

$$\Delta x \geq \sqrt{\varepsilon} . \quad (\text{E.6})$$

Auf einem 32-Bit-Computer liegt die Maschinengenauigkeit bei Verwendung der doppelt genauen Gleitkommazahlen bei $\varepsilon \approx 10^{-16}$. Somit sind also nur Schrittweiten $\Delta x \geq \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8}$ sinnvoll.

Analog zu dieser Betrachtung muss für die zweite Ableitung:

$$f''(x) = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x))}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (\text{E.7})$$

gelten:

$$\frac{\varepsilon}{\Delta x^2} \leq \Delta x^2, \quad (\text{E.8})$$

also $\Delta x \geq \varepsilon^{1/4} = (10^{-16})^{1/4} = 10^{-4}$.

Die zweite Ableitung ist in der Gleichung ausschlaggebend, die den diffusiven Transport von Schadstoffen in der Gesteinsmatrix beschreibt. Bei der Festlegung der maximalen Eindringtiefe der Schadstoffe und der Blocklänge ist also darauf zu achten, dass die Blocklänge einen sinnvollen Wert $\geq 10^{-4}$ m beträgt (in Maßeinheiten, die für die Berechnung relevant sind, hier also in m).

Stichwortverzeichnis

A

Abbruchfehler.....	231
Abstandsgeschwindigkeit.....	20, 25
add unconsidered nuclide inventories, Attribut in XENIA	203
additional files, Attribut in XENIA	192
Adsorption.....	28
Advektion	25
Anfangsbedingungen.....	46, 199
Anfangszeitperiode	104
Anteile gelöster Schadstoffe am Einstromrand	49, 200
Ausgabesegment.....	108, 201
Austauschrate.....	31, 33, 35, 196, 212, 215

B

backward-Differenzen.....	64
Benutzername.....	221
Beobachtungsstelle.....	114, 118, 120, 121
Beobachtungszeitpunkt.....	114, 118, 121
Bindungsaffinität	29
Born-Abstoßung.....	5

C

CHETMAD.....	8
COFRAME.....	7
cok-Ausgabedatei	121
colloid diameter, Attribut in XENIA.....	196
Colloid Formation and Migration	164
colloid molar mass, Attribut in XENIA	216
colloid remobilization coefficient, Attribut in XENIA	196
consider all nuclides from previous module, Attribut in XENIA	194
considered nuclides, Attribut in XENIA	194
Console, Ansicht in XENIA	223
control parameters, Objekt in XENIA	203
Crank-Nicolson-Verfahren	51
csk-Ausgabedatei	99, 119
cubic law	22
cvs-Ausgabedatei	118, 227
czk-Ausgabedatei	120, 228

D

Darcy-Geschwindigkeit.....	20
data-bases, Projekt in XENIA	208
decay product (index offset), Attribut in XENIA	208
decay product, Attribut in XENIA	208
decay, Attribut in XENIA	209
Deep Bed Filtration.....	13
Diffusion	13, 25
Diffusionskoeffizient.....	25, 40, 41, 42
Dirichlet-Randbedingungen	48
Diskretisierungsfehler.....	231
Dispersion	25, 26
Dispersionskoeffizient.....	26, 37, 38, 39, 40, 42, 44, 65, 66, 67
Dispersionslänge.....	26, 40, 42, 101
DLVO-Kräfte.....	5
doppelte Porosität	169
double-porosity model	11
dünnbesetzte Matrix	96

E

Eindringtiefe	12, 20, 63, 100
Elektrostatische Wechselwirkung	5
elementdata-FF, Modul in XENIA ..	194, 196, 210
EMOS.....	8
Ergebnisdateien	114
Executable.....	124, 222
Exponent der Freundlich-Isotherme	29

F

FDM.....	51
FEBEX-Bentonit	164
FEM.....	51
Filtergeschwindigkeit	20
Filtration.....	13, 16, 36
Filtrationskoeffizient.....	36
Finite Differenzen Methoden (FDM)	51
Finite Elementen Methode.....	51
Finite Volumen Methode (FVM).....	51
flow-wetted surface.....	22

fraction of inflow to consider, Attribut in XENIA	203
fracture aperture, Attribut in XENIA.....	195
fracture, Objekt in XENIA.....	195
FRAME	7
FVM	51

G

generate .cok, Attribut in XENIA	205
generate .czk, Attribut in XENIA.....	205
GeoTREND-COFRAME.....	3, 169
GeoTREND-COFRAME, Modul in XENIA	194
GeoTREND-FRAME	3
GeoTREND-FRAME, Modul in XENIA.....	194
Gesamtausdehnung der Kluft pro Flächeneinheit	20, 21
Gesteinsmatrix	3, 11
Gitter-Peclet-Zahl.....	101
Gitter-Peclet-Zahl-Kriterium	101
gitterzentriertes Schema	63
Gleichgewichtsreaktion.....	28, 30, 32, 33, 40
GNU Scientific Library.....	96
gsl 96	

H

Halbwertszeit	27, 47
heat conversion factor, Attribut in XENIA.....	209
hydraulische Dispersion.....	25
hydraulischer Dispersionskoeffizient.....	26
hydrodynamische Dispersion.....	26

I

identifizier für parameters: Kd in [m] for all elements for nuclides sorption on the fracture surface, Attribut in XENIA.....	196, 212
identifizier für parameters: kinetic rate constants for relevant elements for nuclide sorption on the fracture surface, Attribut in XENIA.....	196
identifizier für parameters: nuclide sorption on the filtered colloids, Attribut in XENIA.....	197
identifizier für parameters: nuclide sorption on the mobile colloids, Attribut in XENIA.....	196
identifizier für sorption parameter, Attribut in XENIA	197, 211
identifizier, Attribut in XENIA	196, 211

implizites Euler-Verfahren	64
indicators, Objekt in XENIA	207
Indikatoren.....	207
initial and boundary conditions, Objekt in XENIA	199
initial time interval, Attribut in XENIA	106
input, Objekt in XENIA.....	201
Interpolation.....	112, 114
Isotherme	
Freundlich-Isotherme	29
Henry-Isotherme	28
Langmuir-Isotherme	28

J

job 115, 193	
Job Parameters, Ansicht in XENIA.....	217
job-configuration, Modul in XENIA.....	115, 192
JSON.....	97, 98, 124

K

kinetische Reaktion	36
kinetische Sorptionsreaktion.....	30, 33, 35, 43, 44, 47, 155, 196, 212
Kluft	3
Kluftausdehnung	20
Kluftöffnungsweite	12, 20
Kolloide.....	3
Eigenkolloide.....	4
natürliche Kolloide.....	4
Pseudokolloide.....	4
reale Kolloide	4
Kolloidgeschwindigkeit	5, 36, 39, 196
Komponentenkennung	115
Kontrollgrößen.....	110
konzeptionelles Modell	11
ksk, Objekt in XENIA	201
ksk-Ausgabedatei.....	121
ksk-Datei	99, 121, 201, 225

L

-l resource_list, qsub-Option.....	220
Lanz-Methode	65, 67
lineare Gleichgewichtsreaktion.....	33
lineare kinetische Reaktion.....	33, 36
lineare kinetische Sorptionsreaktion	35, 196, 212

Local Output Directory, Eingabefeld in XENIA	218
<i>log4cxx.properties</i>	124, 192, 193
log-Datei	114, 123, 193
Logdatei	123
lower control limit in %, Attribut in XENIA	105
M	
Maschinengenauigkeit	231
Massenbilanzen	118, 227, 228
Massenstrom	110
Massenstrom durch eine Oberfläche in der Kluft	109
Massenströme	119
mathematisches Modell	37
Matrixdiffusion.....	12, 27, 101, 139
maximale Eindringtiefe.....	12, 20, 63, 100
maximale Konzentrationswerte	111
maximale relative Differenz.....	103
minimal concentration for output control, Attribut in XENIA.....	112
minimal concentration for time control, Attribut in XENIA	106
minimale Konzentration bei Zeitschrittsteuerung	104, 106
module ID, Attribut in XENIA.....	115, 203
molekulare Diffusion	13, 25
molekularer Diffusionskoeffizient	25
Molmasse	99, 100, 216
monodisperses System.....	15
multiplication factor for lower limit of time step size, Attribut in XENIA	106, 128
multiplication factor for upper limit of time step size, Attribut in XENIA	106, 128
Multiplikationsfaktor p zur Bestimmung von Anteilen gelöster Schadstoffe am Einstromrand.....	49, 200
N	
NAGRA	164
negative Kolloidzustromrate.....	226
negative Ströme.....	113
nuclide settings, Objekt in XENIA	199
nuclide settings, Attribut in XENIA	203
nuclide settings, Objekt in XENIA	194

nuclidedata, Hilfsmodul in XENIA.....	208
nuclidedata, Modul in XENIA.....	194
nuclidedata, Rechenlauf in XENIA	208
Nuklidstrom	109
number of blocks, Attribut in XENIA	195
number of time steps in the initial time interval, Attribut in XENIA.....	107
numerische Probleme.....	127
numerisches Modell.....	51

O

obere Toleranzgrenze	103, 105
Oberflächenverteilungskoeffizient	33
observation positions, Attribut in XENIA	205
observation times, Attribut in XENIA.....	205
Operator-Splitting	71, 89
Oszillationen.....	127
out-Ausgabedatei	121
output file name, Attribut in XENIA	115, 192
output, Objekt in XENIA.....	203, 205

P

p , Multiplikationsfaktor zur Bestimmung von Anteilen gelöster Schadstoffe am Einstromrand	49, 200
parallele Programmierung	220
Passwort.....	221
pbd-Ausgabedatei	122
pcl-Protokolldatei.....	124
Peclet-Zahl	101
physikalisches System	11
Production Run.....	223

Q

-q destination, qsub-Option	220
qsub.....	220
qsub-Optionen	
<i>-l resource_list</i>	220
<i>-q destination</i>	220
Querschnitt der Kluft.....	110
Queue Alias, Eingabefeld in XENIA	219, 220
Queue Command, Eingabefeld in XENIA.....	219, 220
Queueing-System.....	218, 219

R

r^3t , Programm.....	168
radioaktiver Zerfall	27, 108
Randbedingungen.....	48, 199
Randbedingungen der ersten Art.....	48
recalculate on accuracy fault, Attribut in XENIA	107
relative significant difference in % XE "XENIA-Attribut:relative significant difference in %" , Attribut in XENIA	113
relative significant difference in %, Attribut in XENIA	112
relative significant difference in %, Attribut in XENIA	130
relevant sorption parameters in:, Attribut in XENIA	212
Remobilisierung	16, 36, 46, 151
Remobilisierungskoeffizient	36, 46, 189
Remote User, Eingabefeld in XENIA	221
RepoSTAR.....	191
RepoTREND	1
RepoTREND.log	123, 193
repräsentatives Elementarvolumen.....	11
Retardationsfaktor für die Kluftoberfläche.....	43
Retardationsfaktor in der Gesteinsmatrix.....	41
REV	11
rock, Objekt in XENIA	195
Rückwärtsdifferenzen	64
run settings, Objekt in XENIA.....	192
Rundungsfehler.....	102, 231

S

Schadstoffstrom	109
Schnittstelle mit dem Grubengebäude	108
Sorption	28
Sorption der Kolloide.....	13
sparse matrix	96
specific surface area	22
spezifische Kluftoberfläche	22, 34
spezifischen Oberfläche.....	22
Splitting	71, 89
stabile Isotope.....	113, 117, 209
stabile Nuklide.....	113, 117
Standard Executable.....	222

Steuerung der Zeitschrittlänge	102
Stoffkonstante der Freundlich-Isotherme.....	29
Strahlungsart	209
Strömungsmodell	19
Submit	223
Submit, Ansicht in XENIA	222

T

Target Host, Eingabefeld in XENIA	218
Thomas-Algorithmus	96
Tiefenfiltration.....	13
time integration, Objekt in XENIA	203, 204
time-Protokolldatei.....	122, 127
Tracer.....	113
Transmissionsradbedingung	48
transport path, Objekt in XENIA	195
transportrelevante Prozesse.....	25

U

Übergabestelle	118, 120
UMFPACK.....	96
unit, Attribut in XENIA.....	117
Unstetigkeit.....	102
unsymmetrische MultiFrontal-Methode.....	96
untere Toleranzgrenze	103, 105
upper control limit in %, Attribut in XENIA	105, 128, 130
up-wind-Verfahren.....	64
use NO lower limit for time step size, Attribut in XENIA.....	107, 128
User Executables	223

V

Van-der-Waals Kräfte.....	5
Verteilungskoeffizient für an filtrierte Kolloiden sorbierte Schadstoffe.....	35
Verteilungskoeffizient für an mobilen Kolloiden sorbierte Schadstoffe.....	35
Verteilungskoeffizient für die Kluftoberfläche...	33
Verteilungskoeffizient in der porösen Gesteinsmatrix.....	32
Volumenstrom	20, 108
Vorspanndatei	118, 227

W

Working Directory, Eingabefeld in XENIA 218

X

XENIA grafische Oberfläche 97

XENIA-Attribut

add unconsidered nuclide inventories 203

additional files..... 192

colloid diameter 196

colloid molar mass..... 216

colloid remobilization coefficient..... 196

consider all nuclides from previous module
..... 194

considered nuclides..... 194

decay 209

decay product..... 208

decay product (index offset) 208

fraction of inflow to consider 203

fracture aperture 195

generate .cok..... 205

generate .czk..... 205

heat conversion factor 209

identifier..... 196, 211

identifier for parameters: Kd in [m] for all
elements for nuclides sorption on the
fracture surface 196, 212

identifier for parameters: kinetic rate
constants for relevant elements for nuclide
sorption on the fracture surface..... 196

identifier for parameters: nuclide sorption on
the filtered colloids 197

identifier for parameters: nuclide sorption on
the mobile colloids..... 196

identifier for sorption parameter..... 197, 211

initial time interval 106

lower control limit in %..... 105

minimal concentration for output control... 112

minimal concentration for time control 106

module ID 115, 203

multiplication factor for lower limit of time step
size..... 106, 128

multiplication factor for upper limit of time step
size..... 106, 128

nuclide settings..... 203

number of blocks..... 195

number of time steps in the initial time interval
..... 107

observation positions 205

observation times 205

output file name 115, 192

recalculate on accuracy fault..... 107

relative significant difference in %.... 112, 113,
130

relevant sorption parameters in:..... 212
unit 117

upper control limit in %..... 105, 128, 130

use NO lower limit for time step size. 107, 128

XENIA-Modul

elementdata-FF..... 194, 196

elementdata-FF..... 210

GeoTREND-COFRAME 194

GeoTREND-FRAME 194

job-configuration 115, 192

nuclidedata..... 194

nuclidedata..... 208

XENIA-Objekt

control parameters 203

fracture..... 195

indicators..... 207

initial and boundary conditions..... 199

input 201

ksk..... 201

nuclide settings 199

nuclide settings 194

output..... 203, 205

rock 195

run settings 192

time integration 203, 204

transport path 195

Z

Zahlendarstellungsgenauigkeit..... 231

Zeitdiskretisierung 51, 102

Zeitintegration..... 51

Zeitschrittlängensteuerung 102

zentrales Differenzenverfahren 64

Zerfall 27, 108

Zerfallskonstante 27, 41, 42, 44

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de

ISBN 978-3-944161-13-6