

Berichte
aus dem Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Bremen
Nr. 37

Sieger, Rainer

***CoTAM* - ein Modell zur Modellierung des
Schwermetalltransports in Grundwasserleitern**

1993

Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, Nr. 37
57 S., 5 Tab., Bremen 1993

ISSN 0931-0800

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

Copyright-Notiz

Copyright © 1993 Rainer Sieger, Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften.

Das vorliegende Handbuch und die *CoTAM* -Programmdisketten unterliegen dem Urheberschutzgesetz. Handbuch und Programmdiskette dürfen ausdrücklich kopiert und weitergegeben werden.

Warenzeichen

Saywhat?! und VIDPOP sind Warenzeichen von Software Science Incorporated. MS-DOS und MS-WORD sind eingetragene Warenzeichen der MircoSoft Corporation. AT ist eingetragenes Warenzeichen, PC ist ein Warenzeichen der International Business Maschine Corporation (IBM). LOTUS 1-2-3 ist ein eingetragenes Warenzeichen der Lotus Development Corporation. DR-DOS ist ein eingetragenes Warenzeichen der Digital Research Incorporated. 386SX und 486 sind Kennzeichnungen der Intel Corportion. Andere Marken- und Produktnamen sind Warenzeichen bzw. eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber.

Änderungen vorbehalten

Das vorliegenden Handbuch und die auf der Programmdiskette enthaltenen Programme und Dateien begründen kein vertragliches Rechtsverhältnis. Der Entwickler des Programms behält sich das Recht vor, sowohl das Handbuch als auch die Programmdiskette von Zeit zu Zeit zu revidieren, ohne der Verpflichtung zu unterliegen, bestimmte Personen oder Organisationen davon in Kenntnis setzen zu müssen.

Danksagung

Ich danke folgenden Personen für ihre Hilfe und Unterstützung bei der Entwicklung des Modells *CoTAM* : Kay Hamer, Dr. Margot Isenbeck-Schröter, Dr. Klaus Wallmann und Prof. Dr. Rüdiger Schäfer. Herrn Prof. Dr. H.D. Schulz danke ich für die Vergabe und Betreuung des Gesamtprojektes „Computer-Simulation des Schwermetalltransports im Grundwasser“. Meiner Frau Frauke danke ich für die Unterstützung bei der Korrektur des vorliegenden Handbuchs.

Vorwort zur PDF-Version

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

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

Mit dem Programm DVIPS wurde die DVI-Datei ins PS-Format umgewandelt. Die PS-Datei des Dokuments konnte dann mit Ghostscript in das PDF-Format überführt werden. Das Ergebnis ist die vorliegende Datei. Da die ec-Schriften noch nicht in einer Postscript-Version verfügbar sind, ist die Darstellung nicht so super toll, reicht aber meiner Meinung nach zum Lesen des Handbuchs aus.

Rainer Sieger im Mai 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
1.1	Vorwort	8
1.2	Aufbau des Handbuchs zum Modell <i>CoTAM</i>	9
1.3	Vorausgesetzte Hardware	9
1.3.1	Computer	9
1.3.2	Festplatte	9
1.3.3	Bildschirm	10
1.3.4	Betriebssystem	10
1.4	Lieferumfang	10
1.5	Programm-Installation	10
1.5.1	Installation und Deinstallation von <i>VIDPOP.COM</i>	11
1.5.2	Installation und Deinstallation von <i>DBOS.COM</i>	12
1.6	Anpassen der Zugriffspfade	12
1.6.1	Aufruf des Programms mit <i>COTAM.BAT</i>	14
2	Grundlagen	15
2.1	Transportgleichung	15
2.2	Retardation	15
2.3	Analytische Lösung der Transportgleichung	16
2.4	Verfahren der finiten Differenzen	16
2.4.1	Numerischer Lösungsansatz	17
2.4.2	Randbedingungen	19
2.5	Das Modell <i>REDOX</i>	21
2.6	Das Modell <i>PHREEQE</i>	23

3	Allgemeine Bedienungshinweise	24
3.1	Aufruf eines Menüpunktes	24
3.2	Eingabe von Parametern und Texten	24
3.3	Verlassen der Untermenüs	25
3.4	Dateiauswahl	25
3.5	Aufruf und Beenden von <i>CoTAM</i>	26
4	Arbeiten mit <i>CoTAM</i>	28
4.1	Einheiten	28
4.2	CoTAM	28
4.2.1	Copyright	28
4.2.2	Zugriffspfade editieren	28
4.2.3	Laden...	28
4.2.4	Speichern...	29
4.3	Datei	29
4.3.1	Simulationsdaten laden...	29
4.3.2	Simulationsdaten speichern...	29
4.3.3	variablen Parametersatz laden...	29
4.3.4	variablen Parametersatz erstellen...	30
4.3.5	Umsatzraten-Datensatz laden...	30
4.3.6	Umsatzraten-Datensatz erstellen...	30
4.3.7	PHREEQE-Datensatz laden...	30
4.3.8	Messwerte laden...	31
4.3.9	Messwerte speichern...	31
4.3.10	Messwerte editieren	31
4.3.11	Export des PRX-Files nach Lotus 123	32

4.3.12	CoTAM verlassen	32
4.4	Säule	32
4.4.1	Dichte $[M/L^3]$	32
4.4.2	Porosität	32
4.4.3	Säulenlänge $[L]$	32
4.4.4	1. Titel / 2. Titel	33
4.5	Hydrodynamik	33
4.5.1	Abstandsgeschwindigkeit $[L/T]$	33
4.5.2	Dispersivität $[L]$	33
4.5.3	Diffusionskoeffizient $[L^2/T]$	33
4.5.4	$D [L^2/T]$	33
4.6	Zeit	33
4.6.1	$t_max [T]$	33
4.6.2	$dt [T]$	34
4.6.3	C_0_laden	34
4.7	Numerik	34
4.7.1	$dt_num [T]$	34
4.7.2	$dx_num [T]$	35
4.7.3	Iterationen	35
4.7.4	Epsilon	35
4.8	Tracer	35
4.8.1	Tracer aktiv	36
4.8.2	Isotherme	36
4.8.3	Name	36
4.8.4	$C_input [M/L^3]$	36
4.8.5	Isothermen-Parameter	36

Henry	36
Freundlich	36
Langmuir	37
4.8.6 Normierungsfaktor	37
4.8.7 PHREEQE-Element-Nr.	37
4.9 Modellierung	37
4.9.1 Graphik	38
Grundwasser	38
Sediment	38
4.9.2 Text	38
4.9.3 Analytisch	39
5 Datenformate	40
5.1 DAT	40
5.2 PAR	41
5.3 UMS	42
5.4 PHR	44
5.5 EXP	44
5.6 PRN	45
5.7 PRX	46
5.8 AUR	47
5.9 LPR	47
6 Beispielanwendungen	48
6.1 Tracerversuch	48
6.2 Transport von Arsen in gesättigten Grundwasserleitern	51
6.3 Transport und Redox-Reaktionen in marinen Sedimenten	53
7 Hinweise für Programmierer	55
8 Literatur	57

1 Einleitung

1.1 Vorwort

Bedingt durch die hohe Umweltrelevanz ist eine Hauptfragestellung der angewandten Hydrogeologie die Untersuchung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. Im Rahmen des Forschungsvorhabens FV 028 „Computer-Simulation des Transports von Schwermetallen im Sickerwasser und Grundwasser“ des Programms „Arbeit und Umwelt“ (Senator für Umwelt und Stadtentwicklung des Landes Bremen) wurde die Gruppe der Schwermetalle stellvertretend für die Gesamtmenge aller Schadstoffe betrachtet.

Im Rahmen des Projektes wurde ein Computerprogramm entwickelt, das in der Lage ist, den durch Sorptionsprozesse bestimmten Transport von Schwermetallen in Grundwasserleitern zu simulieren.

Für die Umsetzung dieser Aufgabenstellung wurde ein numerisches Modell implementiert, da nur so die nichtlinearen Sorptionsprozesse mit dem rein hydrodynamischen Transport von in Wasser gelösten Stoffen in einem Grundwasserleiter zu verbinden sind. Vorläufige Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Hamer et al. (1992) publiziert. Im vorliegenden Handbuch zum Computer-Modell *CoTAM* (*CoTAM* : Column transport and adsorption model) wird im Abschnitt *Grundlagen* kurz auf die Theorie und die eingesetzten Algorithmen eingegangen. Tiefergehende Details sind der Dissertation des Programmautors (SIEGER, 1993) zu entnehmen.

Weiter wurde, einem Ansatz von Schulz & Reardon (1983) folgend, das hydrodynamische Transport-Modell mit einem Modell zur Berechnung von Redox-Halbreaktionen (*REDOX*) und dem thermodynamischen Gleichgewichts-Modell *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) gekoppelt. Durch diese Kopplung sollten all die geochemischen Reaktionen berechenbar werden, die nicht im hydrodynamischen Teil des Modells integriert sind.

Bei der Implementation des Programms wurde neben der Entwicklung der Algorithmen auch auf die Entwicklung einer benutzerfreundlichen Programmoberfläche Wert gelegt. *CoTAM* ist daher mit einer Menüführung und Dateiverwaltung ausgestattet, die am SAA/CUA Standard (SAA: System Application Architecture, CUA: Common User Access) der Firma IBM orientiert ist (IBM, 1991).

1.2 Aufbau des Handbuchs zum Modell *CoTAM*

Das vorliegende *CoTAM*-Handbuch wurde aus der Dissertation des Autors ausgekoppelt, da zum einen eine reine Programmanleitung dort deplaziert wirken würde und zum anderen der Umfang des Handbuchs – mit dem der Anwender ja arbeiten soll – erheblich reduziert wird.

Damit das Handbuch in sich abgeschlossen ist, werden nach dem Kapitel *Einleitung* (Installation etc.) zunächst die Grundlagen des Modells und die hier verwendeten Algorithmen kurz vorgestellt. Es folgt dann die Erklärung der Handhabung des Programms im Kapitel *Arbeiten mit CoTAM*. Nach der Besprechung der von *CoTAM* erzeugten und verwendeten Datenformate und deren externer Nutzung im Kapitel *Datenformate* werden drei Beispiele vorgestellt. Diese Beispiele sollen Möglichkeiten und Grenzen der Arbeit mit *CoTAM* aufzeigen und den Anwender mit dem Programm vertraut machen. Das letzte Kapitel wendet sich an Programmierer, die das Programm erweitern oder auf anderen Rechnern implementieren wollen.

1.3 Vorausgesetzte Hardware

In diesem Absatz wird die benötigte Hardware besprochen. Da das Programm an einer Universität im Rahmen eines Forschungsprojektes entstand, war das vorrangige Ziel ein funktionierendes Programm zu erstellen. Im folgenden wird daher das vom Autor verwendete Equipment vorgestellt. Ob das Programm auch auf anderen Rechnern ausführbar ist, konnte nur in sehr begrenztem Umfang getestet werden.

1.3.1 Computer

Der verwendete FORTRAN77-Compiler (FTN77/486, University of Salford, 1990) erzeugt auf PC-AT 486 Rechnern ausführbare Programme. Entwickelt und getestet wurde *CoTAM* auf einem PC-AT 386SX mit 2 MB RAM und Co-Prozessor. Letztlich kann jedoch auf Grund der langen Rechenzeiten nur der Einsatz auf schnellen PC-AT 486 Rechnern empfohlen werden. So wurden Rechenläufe, die auf einem PC-AT 386SX bis zu zwei Stunden benötigten, auf einem PC-AT 486 in weniger als 10 Minuten ausgeführt.

1.3.2 Festplatte

Für die Installation von *CoTAM* werden ca. 1.3 MB freier Speicherplatz benötigt. Die bei der Modellierung entstehenden Dateien können sehr schnell 500 KByte und mehr belegen. Da beim Schreiben und Lesen dieser großen Dateien die Geschwindigkeit der Festplatte wesentlichen Einfluß auf den Programmablauf hat, sollte diese so schnell wie möglich sein. Besonders Augenmerk ist hier auf die Datenübertragungsrate zu richten.

1.3.3 Bildschirm

CoTAM unterscheidet drei Betriebsmodi. So kann *CoTAM* interaktiv im Graphik- oder Text-Modus betrieben oder im Batch-Betrieb mit Kommandozeilen-Parameter aufgerufen werden. Im letztgenannten Modus ist die Ausgabe von Zeichen auf ein absolutes Minimum beschränkt. In diesem Fall kann also auch ein Hercules- oder EGA-Bildschirm betrieben werden. Im interaktiven Betrieb kann die Ausgabe während der Modellierung als Text oder als Graphik erfolgen. Für die Ausgabe *als Graphik* ist ein VGA-Bildschirm zwingend erforderlich. Die Ausgabe *als Text* kann auch in anderen Bildschirm-Standards erfolgen. Empfohlen wird ein VGA-Farbmonitor mit einer Auflösung von 640x480 Pixeln.

1.3.4 Betriebssystem


Eingesetzt wurden die Betriebssysteme MS-DOS 5.0 und DR-DOS 5.0.


1.4 Lieferumfang

Durch die Verwendung des Komprimierungsprogramms *LHA* von Haruyasu Yoshizaki (1991) ist es gelungen, alle für die Installation von *CoTAM* erforderlichen Dateien sowie den gesamten Quellcode auf einer Diskette (Format: MS-DOS, 720 KB) unterzubringen. Darüberhinaus befindet sich auch das verwendete Komprimierungsprogramm als public domain Software auf der Diskette.

1.5 Programm-Installation

CoTAM ist nicht kopiergeschützt und kann und soll jederzeit weitergereicht werden.

Das Programmpaket muß zunächst dekomprimiert werden. Dies geschieht durch einfachen Aufruf des sich auf der mitgelieferten Diskette befindenden Programms *COTAM.EXE*. Beim Aufruf von *COTAM.EXE* kann durch Angabe eines Laufwerksbuchstabens das Laufwerk spezifiziert werden, auf dem das Programmpaket installiert werden soll. Soll das Programmpaket z.B. auf dem Laufwerk D: eingerichtet werden, so ist der folgende Befehl einzugeben ( heißt: RETURN-Taste betätigen):

A: COTAM D: 

Das Programm *COTAM.EXE* dekomprimiert sich nun selbst und legt dabei gleichzeitig alle erforderlichen Unterverzeichnisse an.

Nach erfolgter Dekomprimierung befindet sich das Programmpaket nun auf der Festplatte. Durch Eingabe der Befehlsfolge:

```
D: (←)
CD\ (←)
CD COTAM (←)
```

wechselt man in das Verzeichnis COTAM auf der Festplattenpartition D:.

In diesem Verzeichnis befinden sich die folgenden Programme und Dateien:

COTAM486.EXE	: Das eigentliche Programm
MASKEN.SWL	: Die Maskendatei für das Modell <i>CoTAM</i>
VIDPOP.COM	: Stellt die Masken der Datei MASKEN.SWL zur Verfügung
DBOS.EXE	: DOS-Extender
DBOS.LIB	: Wird vom DOS-Extender geladen
KILL_DBO.COM	: Entfernt den DOS-Extender aus dem Speicher
KILL_VID.BAT	: Entfernt VIDPOP aus dem Speicher
COTAM.BAT	: Startet das Modell <i>CoTAM</i>
PHREEQE.DAT	: Der Basisdatensatz des Programms <i>PHREEQE</i>

Sämtliche Programme und Bibliotheken, die zum Betrieb des Programms COTAM486 benötigt werden, sind ausdrücklich gemäß den Lizenzbestimmungen der Firma Com-Food und der University of Salford frei kopierbar.

Die Installation des Programms ist aufgrund der verwendeten Software leider noch nicht abgeschlossen. Vielmehr muß vor jedem Start von *CoTAM* eine Arbeitsumgebung eingerichtet werden. Im folgenden werden die dafür nötigen Schritte im einzelnen erklärt.

1.5.1 Installation und Deinstallation von VIDPOP.COM

Die Benutzerführung mit Hilfe von Lichtbalkenmenüs, wie sie z.B. in Programmen wie MS-WORD oder LOTUS 1-2-3 angewendet wird, ist mit der Programmiersprache FORTRAN77 nur unter großen Schwierigkeiten zu erreichen. Für die Erstellung der Masken und der Menüs wurde daher das Programm *Saywhat?!* der Firma Com-Food benutzt. Die mit diesem Programm erstellten Masken sind in komprimierter Form in der Datei MASKEN.SWL abgelegt. Das Programm COTAM486.EXE lädt während des Programmlaufs die jeweils benötigte Maske mit Hilfe des residenten Programms VIDPOP.COM aus dieser Datei nach. Durch dieses Vorgehen war es möglich, ein Programm zu entwickeln, das einerseits einen relativ geringen Umfang hat (Sourcecode ca. 350 KByte) und andererseits eine einfache Bedienung zuläßt.

Damit `COTAM486.EXE` die in `MASKEN.SWL` gespeicherten Bildschirmmasken aufrufen kann, muß vorher das Programm `VIDPOP.COM` installiert werden. Es muß resident gemacht werden.

Hierzu genügt es, im Unterverzeichnis `COTAM` das Programm `VIDPOP.COM` mit

```
VIDPOP (←)
```

aufzurufen. Das Programm teilt durch einen kurzen Bildschirmhinweis mit, daß es jetzt installiert ist. Das Programm verbleibt nach dem Start resident im Speicher und wartet im Hintergrund auf seinen Aufruf.

Wird das Programm `VIDPOP` nicht mehr benötigt, so kann es durch Aufruf der Batch-Datei `KILL_VID.BAT` wieder aus dem Speicher des Computers entfernt werden.

1.5.2 Installation und Deinstallation von `DBOS.COM`

Der FORTRAN77-Compiler der University of Salford erwies sich als ein sehr leistungsfähiges Programmierwerkzeug. So ist der Compiler bei der Übersetzung des Sourcecodes sehr schnell und liefert sehr kompakte Programme. Leider sind diese Programme nicht für sich allein ausführbar. Sie benötigen eine sogenannte Laufzeitbibliothek. Diese Bibliothek (`DBOS.LIB`) wird durch das residente Programm `DBOS.COM` nutzbar gemacht. Daher muß vor dem Aufruf von *CoTAM* das Programm `DBOS.COM` aufgerufen und damit resident gemacht werden. Aufgerufen wird `DBOS.COM` mit

```
DBOS (←)
```

Wird die Bibliothek nicht mehr benötigt, so kann das Programm `DBOS` durch Aufruf von `KILL_DBO` wieder aus dem Speicher des Computers entfernt werden.

1.6 Anpassen der Zugriffspfade

Sind die Programm `VIDPOP.COM` und `DBOS.COM` resident, so kann *CoTAM* mit dem Befehl:

```
COTAM486 (←) gestartet werden.
```

Nach dem Start sollten zunächst alle Zugriffspfade für die einzelnen Dateigruppen angepaßt werden. *CoTAM* kann mit Hilfe eines kleinen Editors diese Zugriffspfade selbständig anlegen und in projektbezogenen Initialisierungsdateien abspeichern.

Das Setzen der Pfade kann durch Aufruf des Menüpunktes *CoTAM, Zugriffspfade editieren*¹. Es erscheint ein Dialogfeld. Mit Hilfe eines Untermenüs können nun die einzelnen Pfade angewählt und verändert werden. Die Pfade dürfen dabei theoretisch unendlich tief geschachtelt sein. Praktisch ist die Länge der Pfade jedoch auf 30 Zeichen incl. Laufwerksangabe beschränkt.

Für ein Projekt „Blei“ könnte z.B. die folgende Verzeichnisstruktur angelegt werden:

```

C:\
├── BLEI           : Projektname
│   ├── DATEN      : Eingabedatensätze
│   ├── ERGEBNIS   : Ergebnisse, aufgeteilt in
│   │   ├── DGK    : Durchgangskurven
│   │   └── ORT    : Konzentrationsverteilungen in der Säule
│   ├── MESS       : Messwerte
│   └── LOTUS123   : Externe Auswertung mit LOTUS 1-2-3

```

Die angelegten Zugriffspfade können anschließend unter einem beliebigen Namen abgespeichert werden. Darüberhinaus schreibt *CoTAM* bei seiner Beendigung die zuletzt gesetzten Pfade und Dateinamen automatisch in die Datei *COTAM.INI*. Im oben angeführten Beispielprojekt müßte die Datei *COTAM.INI* das folgende Aussehen haben:

```

CoTAM-Initialisierung
C:\BLEI\DATEN\NONAME.DAT
C:\BLEI\DATEN\NONAME.PAR
C:\BLEI\DATEN\NONAME.UMS
C:\BLEI\DATEN\NONAME.PHR
C:\BLEI\MESS\NONAME.EXP
C:\BLEI\ERGEBNIS\DGK\NONAME.PRN
C:\BLEI\ERGEBNIS\ORT\NONAME.PRX
C:\BLEI\LOTUS123\NONAME.LPR

```

Für unterschiedliche Projekte könnten auf diese Weise unterschiedliche Initialisierungsdateien erstellt werden. Diese können dann vor dem Aufruf von *CoTAM* in *COTAM.INI* umbenannt oder durch Aufruf des Menüpunktes *CoTAM, Laden...* geladen werden. Beim Programmablauf wird dann in den entsprechenden Pfaden nach

¹Der Aufruf von Menüpunkten ist im Kapitel *Allgemeine Bedienungshinweise* beschrieben.

den Eingabedateien gesucht bzw. die Ergebnisse werden kontrolliert abgelegt. Sind die in der Datei COTAM.INI angegebenen Pfade nicht vorhanden, so werden sie von *CoTAM* selbständig erzeugt!

Im installierten Verzeichnis befindet sich das Unterverzeichnis *Beispiel*. Zur Übung sollte dieses Verzeichnis (und seine Unterverzeichnisse) zunächst wie oben beschrieben eingestellt werden. Die noch fehlenden Verzeichnisse (ERGENNIS, DGK und ERGENNIS, ORT) werden dabei von *CoTAM* selbst erzeugt. Die Zugriffspfade können dann in der Datei BEISPIEL.INI gespeichert werden.

1.6.1 Aufruf des Programms mit COTAM.BAT

Nach der Erstinstallation kann *CoTAM* in Zukunft mit der mitgelieferten Batch-Datei COTAM.BAT gestartet werden. Diese Datei sollte sinnvollerweise in einen dem Betriebssystem zugänglichen Pfad² kopiert werden.

Die Batch-Datei enthält die folgenden Befehle:

```
@echo off
C:
CD\
CD COTAM
CLS
COPY BEISPIEL.INI COTAM.INI
VIDPOP /S
DBOS
COTAM486
ECHO.
KILL_DBO
KILL_VID
```

Die Laufwerksbezeichnung ist bei Bedarf anzupassen. Der Befehl

```
COPY BEISPIEL.INI COTAM.INI
```

ist ein Beispiel und verdeutlicht noch einmal die Möglichkeit, *CoTAM* in einer projektbezogenen Umgebung zu starten. Darüberhinaus kann *CoTAM* mit unterschiedlichen Parametern aufgerufen werden (s. Kapitel *Arbeiten mit CoTAM*³). Dadurch wird ein komfortabler Batch-Betrieb möglich.

²Die Verzeichnisse DOS oder besser BAT eignen sich hierfür hervorragend.

³Für Eilige: COTAM486 /h.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der im Modell *CoTAM* verwendeten Gleichungen und Algorithmen vorgestellt werden. Dies ist zwar für Programmanleitungen nicht üblich, der Autor ist jedoch der Meinung, daß ein kurzer Überblick für das weitere Verständnis des Programms hilfreich sein kann. Detailliertere Hinweise finden sich in der Dissertation des Autors (SIEGER, 1993).

2.1 Transportgleichung

Der hydrodynamische Transport in einer Säule kann durch die folgende partielle Differentialgleichung beschrieben werden (z.B. FLÜHLER & JURY, 1983; KINZELBACH, 1987; MATTHESS, 1990).

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C_l}{\partial t} = D_l \cdot \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2} - v_a \cdot \frac{\partial C_l}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \quad (1)$$

mit

- S = $\rho_b/n_e \cdot C_s$, mol·cm⁻³
- C_s sorbierte Konzentration, mol·g⁻¹
- C_l Konzentration in Lösung, mol·cm⁻³
- n_e effektive Porosität, cm³·cm⁻³
- ρ_b Feuchtraumdichte, g·cm⁻³
- D_l Dispersionskoeffizient, cm²·s⁻¹
- v_a Abstandsgeschwindigkeit, cm·s⁻¹
- t Zeit, s

2.2 Retardation

Durch die Einführung eines Retardationsfaktors R läßt sich die Gleichung (1) in die Gleichung (2) überführen.

$$R \cdot \frac{\partial C_l}{\partial t} = D_l \cdot \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2} - v_a \cdot \frac{\partial C_l}{\partial x} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \quad (2)$$

$$\text{mit } R = 1 + \frac{\rho_b}{n_e} \cdot \frac{\partial F(C_l)}{\partial C_l}$$

Die Funktion $F(C_l)$ wird dabei als Isotherme oder Isothermenfunktion bezeichnet.

Häufig wird das Sorptionsverhalten von Schadstoffen im Grundwasser durch die lineare Henry-Isotherme ($F(C_l) = K_d \cdot \varrho_b/n_e \cdot C_l$) beschrieben. In diesem Fall folgt für R :

$$R = 1 + \frac{\varrho_b}{n_e} \cdot K_d \quad (3)$$

2.3 Analytische Lösung der Transportgleichung

Für diese Isotherme und unter der Annahme, daß die betrachtete Säule unendlich lang ist, kann eine analytische Lösung der Transportgleichung (2) angegeben werden (KINZELBACH, 1987).

$$C_l(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v_a \cdot t}{R}}{2\sqrt{\frac{D_l \cdot t}{R}}} \right) + \exp \left(\frac{x \cdot v_a}{D_l} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v_a \cdot t}{R}}{2\sqrt{\frac{D_l \cdot t}{R}}} \right) \right] \quad (4)$$

Die komplementäre Errorfunktion $\operatorname{erfc}(arg)$ ist dabei nicht geschlossen lösbar. Sie muß numerisch approximiert werden.

Wird der Retardationsfaktor R zu 1 gesetzt, kann die analytische Lösung der Transportgleichung zur schnellen Abschätzung des sogenannte „worst case“ herangezogen werden bzw. zur Auswertung von Tracerversuchen mit idealen Tracern dienen.

2.4 Verfahren der finiten Differenzen

Die Arbeiten von diversen Autoren (z.B. LANGMUIR, 1918; SPOSITO, 1982; FLÜHLER & JURY, 1983) zeigen, daß das Sorptionsverhalten von Schadstoffen durch die kinetikfreie vollständig reversible Henry-Isotherme nur unzureichend beschrieben werden kann.

Flühler und Jury entwickelten daher das Modell *DISPER* (FLÜHLER & JURY, 1983). In diesem Modell wird der Sorptionsterm $\partial S/\partial t$ in der Gleichung (1) durch die folgende gewöhnliche Differentialgleichung beschrieben (5)

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \sum_{k=1}^{k_{max}} r_k \cdot (f_k(C_l(t)) - S_k(t)) \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \quad (5)$$

mit

- r_k Sorptionsratenkonstante, s^{-1}
- f_k frei wählbare Isothermen

Das Modell *DISPER* bildet im weiteren die Grundlage für die Entwicklung des Modells *CoTAM*. Die Modellumsetzung des hydrodynamischen Transports von im Wasser gelösten Stoffen in gesättigten Grundwasserleitern ist heute weitgehend verstanden und kann durch die Verwendung numerischer Verfahren hinreichend genau abgebildet werden (z.B. KINZELBACH, 1987).

2.4.1 Numerischer Lösungsansatz

Für die numerische Lösung der gekoppelten Differentialgleichung (1) und (5) wurde das Verfahren der finiten Differenzen gewählt. Bei Verfahren aus dieser Klasse wird das betrachtete Modellgebiet (hier die Säule) zunächst örtlich diskretisiert. Im hier betrachteten eindimensionalen Fall entsteht dabei eine Art Perlenschnur, die aus kleinen Kästchen besteht. Diese Kästchen haben die Länge Δx , die Breite Δy und die Höhe Δz . Da der Transport von Schwermetallen im instationären Fall betrachtet wird, muß auch das Kontinuum der Zeit in Zeitschritte der Länge Δt zerlegt werden.

Für die Konstruktion eines Differenzenverfahrens zur Lösung einer partiellen Differentialgleichung kann der Satz von Taylor über die Reihenentwicklung einer Funktion herangezogen werden.

Mit Hilfe der Reihenentwicklung einer Funktion lassen sich die einzelnen Differentiale der Transportgleichung (1) wie folgt durch Differenzen approximieren:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{S_i(t + \Delta t) - S_i(t)}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{i+1}(t') - C_{i-1}(t')}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{i-1}(t') - 2C_i(t') + C_{i+1}(t')}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2 \quad (9)$$

Die Fehlerordnung des jeweiligen Verfahrens wird durch den Exponenten am Fehlerterm O beschrieben. So trägt die Differenzenapproximation der Differentiale nach der Zeit die Fehlerordnung 1. Die Ableitungen im Ort erhalten dagegen die Fehlerordnung 2.

Werden in die Differenzgleichungen (8) und (9) einmal t und einmal $t + \Delta t$ für t' eingesetzt und diese Gleichungen mit der Gleichung (7) verbunden, so ergibt sich das Differenzenverfahren für die Berechnung des rein hydrodynamischen Transports unter Vernachlässigung der Fehlerterme in einer allgemeinen Darstellung:

$$\begin{aligned} \frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} &= (1 - \Theta) \cdot \left[D_l \cdot \frac{C_{i-1}(t) - 2C_i(t) + C_{i+1}(t)}{(\Delta x)^2} \right] \\ &\quad \Theta \cdot \left[D_l \cdot \frac{C_{i-1}(t + \Delta t) - 2C_i(t + \Delta t) + C_{i+1}(t + \Delta t)}{(\Delta x)^2} \right] \\ &\quad - (1 - \Theta) \cdot \left[v_a \cdot \frac{C_{i+1}(t) - C_{i-1}(t)}{2\Delta x} \right] \\ &\quad - \Theta \cdot \left[v_a \cdot \frac{C_{i+1}(t + \Delta t) - C_{i-1}(t + \Delta t)}{2\Delta x} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

für $i = 1, \dots, n$

Die Differenzgleichung (10) beschreibt damit die Berechnung der Konzentration in jeder Zelle i für den Zeitpunkt $t + \Delta t$. Für die Berechnung werden Kenntnisse über die Konzentrationen zum Zeitpunkt t bzw. zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ in den Zellen $i - 1$, i und $i + 1$ benötigt. Der Zeitsteuerparameter Θ bestimmt das Schema des gewählten Verfahrens. Für das Modell *CoTAM* wurde $\Theta = 0.5$ gesetzt. Das dadurch entstehende Schema wird als Crank-Nicolson Schema bezeichnet.

$$\begin{aligned} \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} &= \frac{1}{2} \cdot D_l \cdot \left(\frac{C_{i-1}^j - 2C_i^j + C_{i+1}^j}{(\Delta x)^2} + \frac{C_{i-1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i+1}^{j+1}}{(\Delta x)^2} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot v_a \cdot \left(\frac{C_{i+1}^j - C_{i-1}^j}{2\Delta x} + \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{2\Delta x} \right) \quad \text{für } i = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei beschreibt der Index i die jeweilige Zelle, in der sich die betrachtete Konzentration eingestellt hat, und der Index j die Zeitstufe. Die Differentialoperatoren $\partial C / \partial x$ und $\partial^2 C / \partial x^2$ werden also durch Differenzen von Konzentrationen sowohl auf der Zeitstufe j als auch auf der Zeitstufe $j + 1$ approximiert.

Der Sorptionsterm $\partial S / \partial t$ läßt sich durch Linearisierung der Gleichung (5) ebenfalls durch eine Differenzenapproximation ausdrücken (FLÜHLER & JURY, 1983). Im Falle einer „Two-Site Isotherme“, d.h. $k_{max} = 2$, folgt mit $f_{i,k}^j := f_k(C_i^j)$ und $\alpha_k = \frac{r_k \cdot \Delta t}{2 + r_k \cdot \Delta t}$:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \sum_{k=1}^2 \alpha_k \cdot \left[f_{i,k}^{j+1} \left(f_{i,k}^j - 2S_{i,k}^j \right) \right] + O(\Delta t) \quad \text{für } i = 1, \dots, n \quad (12)$$

Fügt man die Gleichungen (11) und (12) zusammen, so ergibt sich bei Vernachlässigung der Fehlerterme für das Modell *CoTAM* eine Differenzenapproximation der Gleichung (1) im Crank-Nicolson Schema:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^2 \alpha_k \cdot \left[f_{i,k}^{j+1} + \left(f_{i,k}^j - 2S_{i,k}^j \right) \right] + C_i^{j+1} - C_i^j = \\ D \cdot \left(C_{i-1}^j - 2C_i^j + C_{i+1}^j + C_{i-1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i+1}^{j+1} \right) \\ - V \cdot \left(C_{i+1}^j - C_{i-1}^j + C_{i+1}^{j+1} - C_{i-1}^{j+1} \right) \quad \text{für } i = 2, \dots, n-1 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\text{mit} \quad D = \frac{D_l \cdot \Delta t}{2(\Delta x)^2} \quad \text{und} \quad V = \frac{v_a \cdot \Delta t}{2 \cdot 2 \cdot \Delta x}$$

Die Gleichung (13) wird nach dem Zeitindex sortiert und für alle $i = 2, \dots, n-1$ aufgestellt (die Darstellung der Randbedingungen für die Zellen $i = 1$ und $i = n$ folgt im nächsten Abschnitt). Es ergibt sich damit ein Gleichungssystem $F_i(C^{j+1}) = 0$. Da die Isothermen-Funktionen f_k in der Regel nichtlinear sind (Langmuir-Isotherme), wird auch das Gleichungssystem in der Regel nichtlinear sein. Zur Lösung des Gleichungssystems wird daher das Newton-Raphson-Verfahren eingesetzt.

Ist die Konzentration im Zeitschritt $j+1$ durch Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems ermittelt, so kann die für den nächsten Zeitschritt benötigte aktuelle sorbierte Konzentration mit Hilfe der Gleichung (14) berechnet werden:

$$S_i^{j+1} = S_i^j + \sum_{k=1}^2 \alpha_k \cdot \left(f_{i,k}^{j+1} + f_{i,k}^j - 2S_{i,k}^j \right) \quad (14)$$

2.4.2 Randbedingungen

Die Gleichung (13) gilt zunächst nur für die Zellen, die innerhalb der Säule liegen ($i = 2, \dots, n-1$). An den Rändern ($i = 1$ und $i = n$) gelten besondere Randbedingungen.

Für die Randbedingung am Säuleneinlauf muß berücksichtigt werden, daß die Säule aus einem vor der Säule angeordneten Behälter kontinuierlich mit einem kontaminierten Wasser beschickt wird. Die im Wasser gelösten Schwermetalle haben dabei stets die Konzentration C_{in} . Damit für die erste Zelle die Massenbilanz erfüllt ist ($\Delta m = 0$), muß der Zufluß in die erste Zelle gleich dem Abfluß in die zweite Zelle sein.

$$0 = \underbrace{\left(A \cdot n_e \cdot \Delta t \cdot v_a \cdot C_{in} \right)}_{\text{Zufluß durch Advektion}} + \underbrace{\left(A \cdot n_e \cdot \Delta t \cdot D_{diff} \cdot \frac{C_{in} - C_1}{\Delta x} \right)}_{\text{Zufluß durch Diffusion}}$$

$$\begin{aligned}
& - \underbrace{\left(A \cdot n_e \cdot \Delta t \cdot v_a \cdot C_1 \right)}_{\text{Abflu\ss durch Advektion}} - \underbrace{\left(A \cdot n_e \cdot \Delta t \cdot D_{diff} \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} \right)}_{\text{Abflu\ss durch Diffusion}} \\
& - \underbrace{\left(A \cdot n_e \cdot \Delta t \cdot D_l \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} \right)}_{\text{Abflu\ss durch Dispersion}} \tag{15}
\end{aligned}$$

Da das kontaminierte Wasser durch einen Schlauch aus dem Vorratsbehälter in die Säule gepumpt wird und sich im Schlauch keine Festphase befindet, können dispersive Effekte nicht auftreten. Der durch den diffusiven Transport bestimmte Anteil kommt bei der Simulation von Säulenexperimenten ($v_a \gg 0$) nicht zum Tragen. Bei der Modellierung von Transportvorgängen in marinen Sedimenten ($v_a = 0$) wird der hydrodynamische Transport jedoch ausschließlich durch die Diffusion beschrieben. Im Programm *CoTAM* ist daher diese Möglichkeit der Modellierung mit enthalten.

Für die Funktion $F_1(C^{j+1})$ ergibt sich daraus im Fall $v_a \gg 0$ bei Vernachlässigung des diffusiven Anteils:

$$F_1(C^{j+1}) = (v_a + D_l/\Delta x) \cdot C_1^{j+1} - D_l/\Delta x \cdot C_2^{j+1} - v_a \cdot C_{in} \tag{16}$$

Für den Fall daß die Abstandsgeschwindigkeit Null ist ($v_a = 0$; marine Sedimente), folgt aus (15):

$$0 = \underbrace{\left(A \cdot n_e \cdot \Delta t \cdot D_{diff} \cdot \frac{C_{in} - C_1}{\Delta x} \right)}_{\text{Zuflu\ss durch Diffusion}} - \underbrace{\left(A \cdot n_e \cdot \Delta t \cdot D_{diff} \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} \right)}_{\text{Abflu\ss durch Diffusion}} \tag{17}$$

\implies

$$F_1(C^{j+1}) = \frac{2 \cdot D_{diff}}{\Delta x} \cdot C_1^{j+1} - \frac{D_{diff}}{\Delta x} \cdot C_2^{j+1} - \frac{D_{diff}}{\Delta x} \cdot C_{in} \tag{18}$$

Für den Abfluß des kontaminierten Wassers am Ende der Säule kann eine Neumann-Randbedingung angenommen werden. Mit Hilfe der Neumann-Randbedingung kann der Fluß über den Rand durch eine Funktion $g(t)$ beschrieben werden. Ein leicht zu programmierender Spezialfall ist die Modellierung eines undurchlässigen Randes. Hier gilt:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \vec{n}} \right|_{\Gamma} = 0 \tag{19}$$

Durch Einführung einer Hilfszelle ($n + 1$) außerhalb des Modellgebietes läßt sich diese Randbedingung wie folgt in eine Funktion $F_n(C^{j+1})$ überführen:

$$\left. \frac{\partial C_n}{\partial x} \right|_n = \frac{C_{n+1} - C_{n-1}}{2\Delta x} = 0 \quad \implies \quad F_n(C^{j+1}) = C_{n-1}^{j+1} - C_{n+1}^{j+1} \quad (20)$$

Vergleiche mit analytisch berechneten Durchgangskurven vermöge der Gleichung (4) zeigten, daß dieses Konzept zu unbefriedigenden Ergebnissen führt. Im Programm *CoTAM* wurde daher für den Fall, daß $v_a \gg 0$ ist, die sogenannte Transmissionsrandbedingung implementiert (KINZELBACH, 1987). Hier wird angenommen, daß sich am Ende der Säule der Konzentrationsgradient zwischen den Zellen ($n - 1$) und (n) nach „außen“ fortsetzt. D.h.:

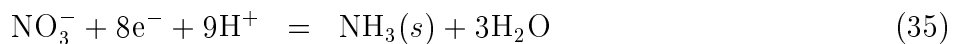
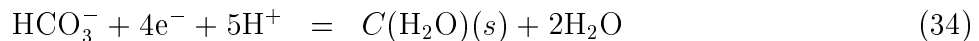
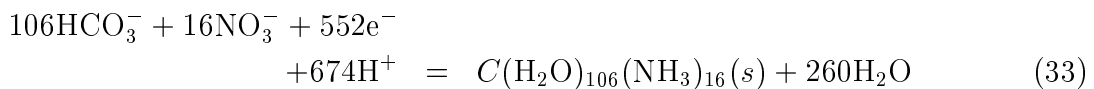
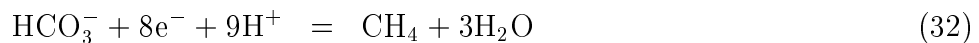
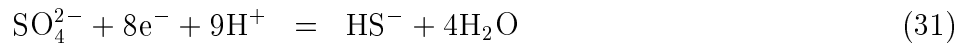
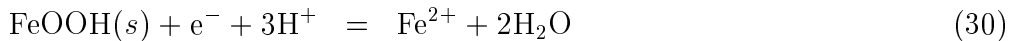
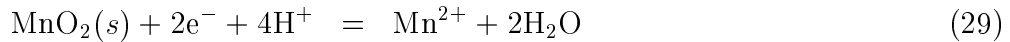
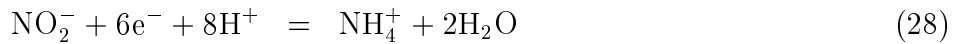
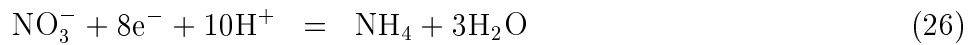
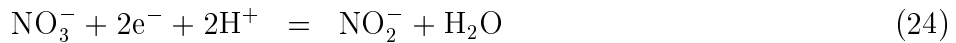
$$\frac{C_n - C_{n-1}}{\Delta x} = \frac{C_{n+1} - C_n}{\Delta x} \quad (21)$$

Daraus folgt für $F_n(C^{j+1})$:

$$F_n(C^{j+1}) = C_{n-1}^{j+1} - 2C_n^{j+1} + C_{n+1}^{j+1} \quad (22)$$

2.5 Das Modell *REDOX*

Die Redoxreaktionen in geochemischen Systemen lassen sich als Reduktions-Halbreaktionen unter Beteiligung von Elektronen formulieren. Für das Modell *REDOX* wurden die folgenden wichtigsten Halbreaktionen aufgestellt (23) - (35) (frdl. mündliche Mitteilung von Dr. K. Wallmann, Universität Bremen).



In geochemischen Systemen folgen die Redoxreaktionen i. allg. einer Kinetik 0. Ordnung. D.h., die zeitliche Änderung der Konzentration erfolgt linear. Allgemein läßt sich die gewöhnliche Differentialgleichung (36) für alle Reaktionen aufstellen.

$$\frac{dC_l}{dt} = \sum_{n=1}^{MS} a_{n,x} \cdot u_{i,n} \quad (36)$$

Mit Hilfe des Euler-Verfahrens zur Lösung von Systemen gewöhnlicher Differentialgleichungen ergibt sich daraus für die Berechnung der Konzentrationen im nächsten Zeitschritt die Gleichung (37).

$$C_l^{j+1}(X_n) = C_l^j(X_n) + \Delta t \cdot \sum_{n=1}^{MS} a_{n,x} \cdot u_{i,n} \quad (37)$$

Dabei ist X_n die an der Reaktion n beteiligte Spezies X . Der stöchiometrische Faktor, mit dem die Spezies X an der Reaktion n beteiligt ist, wird mit $a_{n,x}$ beschrieben. Die Geschwindigkeit der n -ten Reaktion im i -ten Tiefenintervall wird mit $u_{i,n}$ bezeichnet. Die Variable MS steht für die Anzahl der am System beteiligten Spezies.

Wird nun angenommen, daß die Festphasen in einem ausreichenden Maße zur Verfügung stehen, läßt sich das Redox-Halbreaktionen-System (23) - (35) mit Hilfe der Gleichung (37) in ein algebraisches System gekoppelter Gleichungen (38) - (48) überführen.

$$(\text{O}_2) = (\text{O}_2) + \Delta t \cdot u_1 \quad (38)$$

$$(\text{NO}_2^-) = (\text{NO}_2^-) + \Delta t \cdot (-u_2 + u_5 + u_6) \quad (39)$$

$$(\text{NH}_4^+) = (\text{NH}_4^+) + \Delta t \cdot (-u_4 - u_6) \quad (40)$$

$$(\text{Mn}^{2+}) = (\text{Mn}^{2+}) + \Delta t \cdot (-u_7) \quad (41)$$

$$(\text{Fe}^{2+}) = (\text{Fe}^{2+}) + \Delta t \cdot (-u_8) \quad (42)$$

$$(\text{SO}_4^{2-}) = (\text{SO}_4^{2-}) + \Delta t \cdot u_9 \quad (43)$$

$$(\text{HS}^-) = (\text{HS}^-) + \Delta t \cdot (-u_9) \quad (44)$$

$$(\text{CH}_4) = (\text{CH}_4) + \Delta t \cdot (-u_{10}) \quad (45)$$

$$(\text{NO}_3^-) = (\text{NO}_3^-) + \Delta t \cdot (u_2 + u_3 + u_4 + u_{CN}) \quad (46)$$

$$(\text{HCO}_3^-) = (\text{HCO}_3^-) + \Delta t \cdot (u_{10} + u_{CN} \cdot \text{CN}) \quad (47)$$

$$\begin{aligned} (\text{H}^+) = (\text{H}^+) + \Delta t \cdot (4u_1 + 2u_2 + 6u_3 + 10u_4 + 4u_5 + 8u_6 + 4u_7 \\ + 3u_8 + 9u_9 + 9u_{10} + u_{CN}(5\text{C}/\text{N} + 9)) \end{aligned} \quad (48)$$

Um zu gewährleisten, daß die Elektronenbilanz immer erfüllt ist, muß die Umsatzrate u_{CN} wie folgt berechnet werden (49)

$$u_{CN} = - \frac{4u_1 + 2u_2 + 5u_3 + 8u_4 + 3u_5 + 6u_6 + 2u_7 + u_8 + 8u_9 + 8u_{10}}{4\text{C}/\text{N} + 8} \quad (49)$$

Das oben beschriebene System gekoppelter Gleichungen ist nun in der Lage, verschiedene Redoxreaktionen zu berechnen. Dabei bestimmen die Umsatzraten u_1 bis u_{10} sowie die Konstante u_{CN} , wieviel von dem jeweiligen Stoff in einem Zeitschritt abgebaut bzw. gebildet wird. Dabei ist zu beachten, daß maximal nur soviel abgebaut werden darf, wie von dem zugehörigen Stoff vorhanden ist. D.h. die Umsatzraten müssen in jedem Zeitschritt den zur Verfügung stehenden Konzentrationen der Stoffe angepaßt werden.

Auf eine weitere Beschreibung des Algorithmusses wird an dieser Stelle verzichtet und auf SIEGER (1993) verwiesen.

2.6 Das Modell *PHREEQE*

Für die Berechnung geochemischer Prozesse wie z.B Fällung oder Lösung von Lösungsinhaltsstoffen wurde das Modell *CoTAM* mit *REDOX* und dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) gekoppelt. Nach der Modifizierung der Konzentrationen der transportierten Stoffe im Modell *REDOX* werden diese dem Modell *PHREEQE* als Eingabekonzentrationen übergeben. Auf der Grundlage eines mit *FREAKIN* (KÖLLING, im Druck) erstellten Datensatzes berechnet *PHREEQE* eine Speziesverteilung und Sättigungszustände diverser Minerale. Aufgrund dieser lassen sich Mineralgleichgewichte berücksichtigen, die dann durch Lösungs- oder Fällungsreaktionen zur Veränderung der Lösungsinhalte führen können. Die übergebenen Konzentrationen werden dabei verändert und an das Modell *CoTAM* zurückgegeben.

3 Allgemeine Bedienungshinweise

Bevor im Kapitel *Arbeiten mit CoTAM* auf die einzelnen Menüpunkte eingegangen wird, soll zunächst die allgemeine Bedienung von *CoTAM* dargestellt werden.

Wie bereits in der Einleitung geschildert, ist eine Benutzerführung mit Hilfe von Menüs und Dialogfeldern in FORTRAN77 nur sehr schwer und nicht ohne Tricks (z.B. Einbinden von Assembler-Routinen) zu realisieren. Aus diesem Grund wurde das Programm *Saywhat?!* der Firma ComFood benutzt. Mit *Saywhat?!* lassen sich auf einfache Art und Weise Bildschirmmasken und Menüs entwickeln. Diese lassen sich aus einem FORTRAN77-Programm durch einfache Befehle aufrufen und auswerten. Erkauft wird die einfache Handhabung von *CoTAM* durch die zwangsweise erforderliche Installation des Programms VIDPOP.COM (s. Kapitel *Einleitung*).

3.1 Aufruf eines Menüpunktes

Das Hauptmenü und alle Untermenüs lassen sich bei *CoTAM* überall in gleicher Weise bedienen. Zum Aufruf eines Menüpunktes wird der Leuchtbalken mit Hilfe der Cursortasten \leftarrow und \rightarrow bzw. \uparrow und \downarrow auf den entsprechenden Menüpunkt gesetzt und anschließend mit der \leftarrow -Taste ausgewählt. Alternativ genügt die Eingabe des ersten Buchstabens des jeweiligen Menüpunktes. Fangen unterschiedliche Menüpunkte im selben Menü mit den gleichen Buchstaben an, so kann nur der jeweils erste Menüpunkt auf diese Weise ausgewählt werden. Dieses Verhalten ist leider nicht SAA-Konform und liegt in der Verwendung des Maskengenerators *Saywhat?!* begründet.

3.2 Eingabe von Parametern und Texten

In vielen Untermenüs können Modellierungs-Parameter eingegeben oder verändert werden. Durch Anwahl der Untermenüpunkte gelangt man jeweils in einen Eingabemodus. Erst in diesem kann mit der Eingabe der Werte begonnen werden. Erlaubt ist die Eingabe der Zeichen 0,1,...,9,+,- und E. Werden andere Zeichen eingegeben, muß nach Drücken der \leftarrow -Taste die Eingabe wiederholt werden. Wird nur die \leftarrow -Taste gedrückt, so springt der Cursor leider aus der Maske heraus. Nach Eingabe einer Zahl ist jedoch alles wieder in Ordnung.

Werden Menüpunkte aufgerufen, die zur Eingabe von Texten auffordern (Dateinamen, Titel, Stoffnamen), erscheint im jeweiligen Eingabefeld zunächst der zuletzt eingegebene Text. Dieser kann anschließend editiert werden. Wird dabei als erstes eine Taste für ein gültiges Zeichen gedrückt, so wird der bisherige Text vollständig gelöscht. Wird dagegen der Cursor um mindestens ein Zeichen nach links bewegt, kann der bisherige Text korrigiert werden. Der Editiermodus wird durch \leftarrow beendet bzw. mit Esc abgebrochen.

3.3 Verlassen der Untermenüs

Alle Menüs werden durch Druck auf die **(Esc)**-Taste verlassen. Auch das Hauptmenü und damit das Programm kann so beendet werden.

3.4 Dateiauswahl

Die Dateiverwaltung von *CoTAM* ist sehr komfortabel ausgefallen und verdeutlicht, wie sich der Autor diese für andere Programme (auch kommerzielle) wünscht.

Erlaubt ist die Eingabe eines Dateinamens, der den MS-DOS Konventionen genügt. D.h., der Dateiname darf maximal 8 Zeichen lang sein und nach einem Punkt eine Erweiterung tragen. Die eingegebene Erweiterung des Dateinamens wird jedoch vom Programm ignoriert und durch eigene Erweiterungen ersetzt. Die Eingabe von Erweiterungen kann daher auch unterbleiben. Darüberhinaus kann dem Dateinamen ein Pfad vorangestellt werden. Die Eingabe wird mit einem Druck auf die **(↵)**-Taste abgeschlossen. Durch Drücken der **(Esc)**-Taste läßt sich die Eingabe vorzeitig abbrechen. Der vorherige Dateiname wird dann beibehalten.

Beispiele für Dateinamen im Menü *Simulationsdaten laden ...*⁴:

Die Eingabe von

d:\blei\daten\versuch_1.xyz **(↵)**

ist äquivalent zu

D:\Blei\Daten\Versuch_1 **(↵)**

Beides wird intern umgewandelt in D:\BLEI\DATEN\VERSUCH_1.DAT.

Ein einmal eingegebener Pfad wird für die jeweilige Dateigruppe für den gesamten Programmablauf beibehalten. Wurde also in den Pfad D:\BLEI\DATEN gewechselt, so wird dieser Pfad bei allen weiteren Dateioperationen, welche die Dateigruppe *.DAT betreffen, dem eingegebenen Dateinamen vorangestellt. Im oben angeführten Beispiel genügt dann also die Eingabe von

versuch_1 **(↵)**

Erst wenn wiederum ein Dateiname mit Pfadangabe eingegeben wird, wird der Dateipfad gewechselt. Ist der eingegebene Pfad nicht vorhanden, so wird er von *CoTAM* selbständig angelegt!

⁴Die drei Punkte weisen auf das Erscheinen eines Dialogfeldes hin.

Die Dateipfade und die zuletzt eingegebenen Dateinamen werden beim Verlassen von *CoTAM* in der Datei `COTAM.INI` abgelegt (s. Kapitel *Einleitung*). Beim nächsten Start von *CoTAM* wird diese Datei wieder eingelesen und die internen Dateipfade entsprechend gesetzt. Auf diese Weise braucht beim Aufruf der Dateieingabe-Dialogfelder nur noch der Dateiname ohne Erweiterung eingegeben zu werden. *CoTAM* sorgt dann intern für die Zuweisung auf die entsprechenden Dateipfade. Durch das Anlegen unterschiedlicher Initialisierungsdateien (*.INI) können also Arbeitsumgebungen für unterschiedliche Projekte geschaffen werden (s. auch Kapitel *Einleitung*).

Die Verwendung des Salford FTN77/486 Compilers läßt noch eine weitere komfortable Möglichkeit der Dateinameneingabe zu. Durch Eingabe von **(S)** **(←)** gelangt man in das von diesem Compiler bereitgestellte Dateiauswahlmenü. Dieses Dateiauswahlmenü ist mit Hilfe der Cursortasten **(↑)**, **(↓)** und der **(←)**-Taste zu bedienen. Mit den Cursortasten wird ein Dateiname angewählt und durch Druck der **(←)**-Taste übernommen. Das Dateiauswahlmenü erlaubt darüberhinaus das Wechseln von Pfaden und Laufwerken. Findet man den gesuchten Dateinamen nicht (wenn die Datei z.B. nicht existiert), so kann auch dieses Menü durch Druck auf die **(Esc)**-Taste verlassen werden. Eine Eingabe des Dateinamens und damit die Neuanlage einer Datei ist mit Hilfe des Dateiauswahlmenüs leider nicht möglich.

Wurde mit einem der oben beschriebenen Vorgehensweisen ein Dateiname ausgewählt, so wird zunächst intern überprüft, ob die Datei existiert. Für den weiteren Programmablauf gibt es nun unterschiedliche Möglichkeiten. Sollte z.B. eine Datei geladen werden und die Datei mit dem eingegebenen Dateinamen existiert in dem entsprechenden Dateipfad nicht, so kann aus einem in diesem Fall erscheinenden Untermenü ausgewählt werden, ob der Dateiname neu eingegeben oder ob die Eingabemaske verlassen werden soll.

Sollte eine Datei abgespeichert werden und eine Datei mit diesem Namen bereits existieren, so kann mit Hilfe eines Untermenüs entschieden werden, ob der Dateiname neu eingegeben, die Datei überschrieben oder die Eingabemaske verlassen werden soll.

In beiden Untermenüs ist das Drücken der **(Esc)**-Taste gleichbedeutend mit der Anwahl des Menüpunktes *Abbruch*.

3.5 Aufruf und Beenden von *CoTAM*

Nach erfolgter Installation der Programme `VIDPOP.COM` und `DBOS.COM` kann *CoTAM* durch Eingabe von

```
cotam486 (←)
```

aufgerufen werden.

Darüberhinaus kann *CoTAM* mit den folgenden optionalen Kommandozeilen-Parametern aufgerufen werden:

```
cotam486 [/<d> <Dateiname>]
          [/bw] [/b] [/s] [/g] [/gg] [/gs] [/h] [/?]
```

Dabei steht <d> für die folgenden Dateioperationen:

- i** : Die Datei <Dateiname>.DAT (Simulationsdatendatei) wird geladen.
- o** : Die Durchgangskurve wird in der Datei <Dateiname>.PRN und die Konzentrationen im Grundwasserleiter in der Datei <Dateiname>.PRX gespeichert.
- c** : Die Datei <Dateiname>.PRX (Hintergrundkonzentrationen) wird geladen.
- m** : Die Datei <Dateiname>.EXP (Meßdaten) wird geladen.
- p** : Die Datei <Dateiname>.PAR (variable Parameter) wird geladen.
- u** : Die Datei <Dateiname>.UMS (Umsatzraten) wird geladen.
- phr** : Die Datei <Dateiname>.PHR (PHREEQE-Datensatz) wird geladen.

Die übrigen Parameter haben die folgende Bedeutung:

- bw** : *CoTAM* wird im Monochrommodus gestartet.
- b** : Die Modellierung wird sofort gestartet.
- s** : Nach der Modellierung kehrt *CoTAM* sofort zum Betriebssystem zurück.
- g** : Die mit **b** gestartete Modellierung wird im Graphikmodus dargestellt
- gg** : Die mit **b** gestartete Modellierung wird im Graphikmodus dargestellt (Grundwasser).
- gs** : Die mit **b** gestartete Modellierung wird im Graphikmodus dargestellt (marine Sedimente).
- h** : Ein Hilfsbildschirm, der über die unterschiedlichen Kommandozeilen-Parameter informieren soll.
- ?** : Wie **h**

Durch Aufruf mit den oben erklärten Parametern kann *CoTAM* im Batch-Betrieb betrieben werden. Ein Beispiel für eine solche Batch-Datei könnte wie folgt aussehen:

```
cotam486 /i blei_1 /b /s
cotam486 /i blei_2 /c blei_1 /m bleimess /b /gg
```

Der erste Aufruf lädt *CoTAM* mit der Simulationsdatendatei **blei_1.DAT**. Die Modellierung wird mit **b** direkt gestartet, es unterbleibt jegliche Ausgabe von Ergebnissen auf dem Bildschirm. Nach Beendigung der Modellierung wird *CoTAM* beendet und der nächste Aufruf gestartet. Hier lädt *CoTAM* die Simulationsdatendatei **blei_2.DAT** und die Konzentrationsdatei **blei_1.PRX** (das Ergebnis der Modellierung aus dem ersten Aufruf). Zusätzlich wird die Datei **bleimess.EXP** geladen. Diese Datei enthält die gemessenen Daten des Versuchs. Der Parameter **b** startet wiederum die Modellierung. Die Ergebnisse der Modellierung werden diesmal graphisch dargestellt (**gg**). Da der Parameter **s** nicht gesetzt wurde, kehrt *CoTAM* nach der Modellierung in das Hauptmenü zurück.

4 Arbeiten mit *CoTAM*

In diesem Kapitel werden die einzelnen Menüs und Menüpunkte beschrieben, mit denen das Modell *CoTAM* gesteuert wird. Die Reihenfolge und Inhalte dieser Menüs wurden so angeordnet, daß bei einer vollständigen Bearbeitung der beschriebenen Menüpunkte eine Modellierung korrekt durchgeführt werden kann.

4.1 Einheiten

Die in *CoTAM* verwendeten Einheiten sind nicht fest gewählt. So wird in den Menüs nur die SI-Einheit des jeweiligen Wertes vorgegeben. Längen werden dabei durch das Symbol L , Zeiten durch das Symbol T und Massen durch das Symbol M dargestellt. Der Modellierer muß selbst auf die Einhaltung der von ihm gewählten Dimensionen achten. Wird z.B. die Abstandsgeschwindigkeit in cm/Tag eingegeben, so muß die Länge der Säule ebenfalls in Zentimetern eingegeben werden. Entsprechend werden alle Zeiten in der Einheit *Tag* erwartet.

4.2 CoTAM

4.2.1 Copyright



Bei Aufruf des Menüpunktes *CoTAM* erscheint eine Copyright-Meldung und die Versionsnummer des Programms. Durch Drücken einer beliebigen Taste gelangt man zurück ins Hauptmenü.

4.2.2 Zugriffspfade editieren

In einem Dialogfeld werden die aktuellen Pfade der einzelnen Dateigruppen angezeigt. Mit Hilfe eines Menüs können die Pfade angewählt und dann editiert werden. Wird beim Editieren die $\overline{\text{Esc}}$ -Taste gedrückt, so wird ein Standardpfad gesetzt. Der Editiermodus wird mit $\overleftarrow{\text{↵}}$ abgeschlossen. Das Dialogfeld kann mit $\overline{\text{Esc}}$ verlassen werden.

4.2.3 Laden...

Die eingegebenen Pfade können gespeichert und später wieder geladen werden. Nach Anwahl des Untermenüpunktes *Laden...* erscheint ein Dialogfeld. In dieses kann der Pfad und der Dateiname entsprechend den MS-DOS Konventionen eingegeben

oder durch   ein Dateiauswahlmenü aufgerufen werden. Ist die Datei nicht existent, so besteht die Möglichkeit die Eingabe zu wiederholen oder den Vorgang abubrechen (s. auch Kapitel *Allgemeine Bedienungshinweise*). Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung `.INI` zugewiesen.

4.2.4 Speichern...

Wie beim Menüpunkt *Laden...* erscheint ein Dialogfeld. Besteht die Datei mit dem angegebenen Namen schon, so wird der Anwender darauf hingewiesen. Mit Hilfe eines weiteren Untermenüs kann die Eingabe wiederholt, die Datei überschrieben oder der Vorgang abgebrochen werden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung `.INI` zugewiesen.

4.3 Datei

4.3.1 Simulationsdaten laden...

Die eingegebenen Daten können gespeichert und später wieder geladen werden. Das erscheinende Dialogfeld fordert zur Eingabe eines Dateinamens auf. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung `.DAT` zugewiesen.

Der Aufruf dieses Menüpunktes führt darüberhinaus zum Rücksetzen aller sonstigen Dateinamen. Die eingegebenen Meßwerte werden nicht gelöscht.

4.3.2 Simulationsdaten speichern...

Die eingegebenen Daten können gespeichert werden. Dem Dateinamen wird automatisch die Erweiterung `.DAT` zugewiesen.

4.3.3 variablen Parametersatz laden...

Für Fragestellungen der marinen Geochemie ist die Eingabe von für jeden Stoff unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten erforderlich. Diese können zudem über die Sedimenttiefe variieren. Aus diesem Grund kann ein mit einem Editor bearbeiteter Datensatz geladen werden, der diese variablen Parameter enthält. Auf das Format und das Verändern dieser Parameterdatensätze mit Hilfe einer Tabellenkalkulation wird im Kapitel *Datenformate* eingegangen.

Bei Anwahl dieses Menüpunktes erscheint wiederum das bereits bekannte Dialogfeld. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung `.PAR` zugewiesen.

4.3.4 variablen Parametersatz erstellen...

Da das Format des variablen Parametersatzes von der Anzahl der Zellen und der Anzahl der transportierten Stoffe abhängig ist, kann mit diesem Menüpunkt ein Default-Datensatz erstellt werden. Dieser kann dann später mit einem Editor bearbeitet werden. Als Defaultwerte werden die Werte der Menüs *Säule*, *Hydrodynamik* und *Numerik* eingesetzt. Vor Erstellung des Datensatzes wird getestet, ob diese Werte sinnvoll gesetzt sind. Ist dies nicht der Fall, erscheint eine entsprechende Warnung, die mit einem Tastendruck quittiert werden muß. Sind die Werte sinnvoll (im wesentlichen größer als Null), wird zur Eingabe eines Dateinamens aufgefordert. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung *.PAR* zugewiesen.

4.3.5 Umsatzraten–Datensatz laden...

In geochemischen Systemen sind viele Stoffe von Redox-Reaktionen abhängig. In den Umsatzratendatensätzen (**.UMS*) sind die Umsatzraten und die stöchiometrischen Faktoren der beteiligten Reaktionen gespeichert (s. Kapitel *Grundlagen, Das Modell Redox*). Auf das Format und das Verändern dieser Parameterdatensätze wird im Kapitel *Datenformate* eingegangen.

Durch ein Dialogfeld wird zur Eingabe eines Dateinamens aufgefordert. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung *.UMS* zugewiesen.

4.3.6 Umsatzraten–Datensatz erstellen...

Wie im Menüpunkt *variablen Parametersatz erstellen...* kann ein Default-Datensatz erstellt werden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung *.UMS* zugewiesen.

4.3.7 PHREEQE-Datensatz laden...

Neben dem Modell *REDOX* ist das hydrodynamische Transportmodell mit dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* (PARKHURST et al., 1980) gekoppelt. Es ist daher sinnvoll, den dafür benötigten PHREEQE-Datensatz mit dem von Kölling entwickelten Eingabeprogramm *FREAKIN* (KÖLLING, 1993) zu erstellen und an dieser Stelle zu laden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung *.PHR* zugewiesen.

4.3.8 Messwerte laden...








Zur schnellen Abschätzung, ob die Modellierung mit den „richtigen“ Parametern gestartet wurde, können im Graphikmodus die real beobachteten Durchgangskurven oder Konzentrationsverteilungen in der Säule als Meßwerte dargestellt werden. Die Meßwerte können mit *CoTAM* selbst eingegeben (Menüpunkt *Messwerte editieren* in Verbindung mit *Messwerte speichern...*) oder als LOTUS 1-2-3 PRN-File eingelesen werden. Der PRN-Datensatz darf dabei maximal 499 Meßwertpaare für die Durchgangskurve und 499 Meßwertpaare für die Verteilung der Konzentration in der Säule enthalten. Das Format des Datensatzes wird im Kapitel *Datenformate* definiert. Nach dem Aufruf dieses Menüpunktes muß zunächst das gewünschte Format (*.EXP oder *.PRN) mit Hilfe eines Untermenüs bestimmt werden. Je nach gewähltem Format wird dem nun einzugebenden Dateinamen die Erweiterung .EXP bzw. .PRN zugewiesen.

4.3.9 Messwerte speichern...

Wurden die Meßwerte mit dem *CoTAM* eigenen Mini-Editor eingegeben (s. Menüpunkt *Messwerte editieren*) oder als LOTUS 1-2-3 PRN-File eingelesen, so kann mit diesem Menüpunkt der Meßwertdatensatz als EXP-File abgespeichert werden. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .EXP zugewiesen.

4.3.10 Messwerte editieren

Zur schnellen Abschätzung, ob die Modellierung mit den „richtigen“ Parametern gestartet wurde, können im Graphikmodus die real beobachteten Durchgangskurven oder Konzentrationsverteilungen in der Säule als Meßwerte dargestellt werden. Die Meßwerte können mit *CoTAM* mit Hilfe eines Mini-Editors selbst eingegeben bzw. verändert werden.

Bei Aufruf dieses Menüpunktes muß zunächst mit einem Untermenü bestimmt werden, welche Meßwerte ($t / C(t, X)$ oder $x / C(t, x)$) eingegeben werden sollen. Die Bedienung des Editors gestaltet sich anschließend sehr einfach. Nacheinander sind bis zu 49 Meßwertpaare eingebbar. Die Meßwerteingabe kann durch  abgebrochen werden. Der Normierungsfaktor wird automatisch mit der größten Konzentration besetzt. In der unter dem Editorfenster befindlichen Statuszeile kann nun bestimmt werden, ob die Eingabe korrekt oder falsch war (j/n). Soll ein Eintrag geändert werden, so ist die Taste  zu drücken. Die Statuszeile fordert zur Eingabe einer Datenpaarnummer auf. Sollen alle Meßwerte gelöscht werden, muß   eingegeben werden. Durch Eingabe von    kann die Normierung korrigiert werden. Dies ist meist dann erforderlich, wenn ein PRN-Datensatz geladen wurde.

4.3.11 Export des PRX-Files nach Lotus 123

CoTAM schreibt bei der Modellierung die Ergebnisdatensätze *.PRN und *.PRX. Während der PRN-File (Durchgangskurve) praktisch direkt mit LOTUS 1-2-3 weiterverarbeitet werden kann, ist das Format des PRX-Files etwas unhandlich. Dieser Datensatz kann in ein anderes Format umgewandelt werden. Hierzu ist zunächst die Eingabe des Dateinamens des PRX-Files erforderlich. Dem eingegebenen Dateinamen wird automatisch die Erweiterung .PRX zugewiesen. Anschließend muß der Dateiname des konvertierten Datensatzes eingegeben werden. Dem eingegebenen Dateiname wird automatisch die Erweiterung .LPR zugewiesen. Die anschließende Konvertierung kann je nach Größe der Dateien einige Sekunden dauern.

4.3.12 CoTAM verlassen

Das Modell *CoTAM* kann über diesen Menüpunkt verlassen werden. Wurden während des Programmablaufs Parameter verändert und noch nicht abgespeichert, so verzweigt das Programm automatisch zum Untermenü *Simulationsdaten speichern...* Wünscht der Anwender keine Speicherung seiner Daten, so kann mit (Esc) die Eingabe des Dateinamens abgebrochen werden. Das Programm wird dann sofort verlassen.

Diesem Menüpunkt gleichwertig ist das Drücken der (Esc)-Taste im Hauptmenü.

4.4 Säule

4.4.1 Dichte [M/L³]

Eingabe der Feuchtraumdichte, die für die Säule bestimmt wurde. Die Dichte trägt die Einheit Masse/Volumen. Die Einheiten sind frei wählbar, müssen jedoch für den gesamten Datensatz konsistent gewählt werden (s. Absatz *Einheiten*).

4.4.2 Porosität

Eingabe der im Tracerversuch bestimmten Porosität der Säule.

4.4.3 Säulenlänge [L]

Eingabe der Länge der Säule. Aus der Säulenlänge und der Zellenweite Δx_{num} (Menü *Numerik*, dx_num [L]) berechnet sich die für die Simulation benötigte Zellenanzahl n ($n = \text{Säulenlänge} / \Delta x_{num}$). Die Säulenlänge kann daher nicht beliebig gewählt werden.

4.4.4 1. Titel / 2. Titel

Der Datensatz kann mit Titeln versehen werden. Die Titel sollen eine sinnvolle Datensatz-Verwaltung erleichtern. Die Eingabe ist nicht zwingend. Die Titel können editiert werden. Durch Drücken der **(Esc)**-Taste wird der gesamte Eintrag gelöscht.

4.5 Hydrodynamik

4.5.1 Abstandsgeschwindigkeit [L/T]

Eingabe der Abstandsgeschwindigkeit (v_a). Für den Fall, daß die Abstandsgeschwindigkeit sehr klein gegen den Diffusionskoeffizienten gewählt wird, ist die Modellierung von Transportprozessen in marinen Sedimenten möglich.

4.5.2 Dispersivität [L]

Eingabe der Dispersivität (α_l). Ist die Abstandsgeschwindigkeit gleich Null, so hat die Dispersivität keinen Einfluß auf die Simulation.

4.5.3 Diffusionskoeffizient [L²/T]

Eingabe des Diffusionskoeffizienten (D_{diff}). Für die Simulation von Transportprozessen im Grundwasser (Abstandsgeschwindigkeit größer Null) ist der diffusive Effekt vernachlässigbar. Die Eingabe eines Diffusionskoeffizienten kann dann unterbleiben.

4.5.4 D [L²/T]

Dieser Menüpunkt ist nicht anwählbar. D errechnet sich aus der Abstandsgeschwindigkeit multipliziert mit der Dispersivität plus dem Diffusionskoeffizienten.

$$D = \alpha_l \cdot v_a + D_{diff} \quad (50)$$

4.6 Zeit

4.6.1 t_max [T]

Eingabe der maximalen Simulationsdauer (t_{max}). Berechnet das Programm den Säulendurchgang vor Erreichen der eingegebenen maximalen Simulationsdauer, so wird die Simulation vorzeitig abgebrochen. Auf diese Weise kann erheblich Rechenzeit eingespart werden, wenn der Zeitpunkt des vollständigen Säulendurchganges a priori nicht bekannt ist.

4.6.2 dt [T]

Der Parameter dt bestimmt die Zeitpunkte, zu denen das Berechnungsergebnis (Konzentration in Lösung am Ende Säule) auf dem Bildschirm ausgegeben bzw. in eine Datei geschrieben werden soll. Der Parameter dt ist frei wählbar. Trotzdem sollte die „Speicherzeitschrittlänge“ ein ganzzahliges Vielfaches der numerischen Zeitschrittlänge Δt_{num} sein. Insbesondere darf dt nicht kleiner als Δt_{num} sein. Wurde dt kleiner als Δt_{num} gewählt, so wird nach einer entsprechenden Warnung die Eingabe korrigiert.

4.6.3 C_0_laden

Am Ende einer Simulation wird der Endzustand der berechneten Konzentrationsverteilungen in einer Datei abgespeichert. Diese Datei trägt normalerweise den Namen des Datensatzes mit der Erweiterung .PRX (durch Starten von *CoTAM* mit den Parametern /i und /o kann dieser mit einem anderen Namen versehen werden). Soll später eine Berechnung auf diesen Endzustand aufbauen, so kann der „Schalter“ *C_0_laden* gesetzt werden. Bei Aufruf des Menüpunktes *Modellierung* wird nach dem entsprechenden Datensatznamen gefragt und dieser geladen. Der eingegebene Dateiname wird im Menü angezeigt.

4.7 Numerik

Bei der Modellierung von Transportvorgängen in Grundwasserleitern mit Hilfe numerischer Verfahren sind bestimmte Parameter von großer Bedeutung. Unter diesem Menüpunkt können vier Parameter verändert werden. Der Menüpunkt *Numerik* ist nur aufrufbar, wenn Parameter wie Säulenlänge, Dichte, t_{max} , etc. mit sinnvollen Werten belegt sind. Ist dies nicht der Fall, erscheint eine entsprechende Fehlermeldung.

4.7.1 dt_num [T]

Dt_{num} bestimmt die Länge des Zeitschrittes Δt_{num} im numerischen Algorithmus. Dieser Wert hat großen Einfluß auf die Courant-Zahl ($C_o = |v_a \cdot \Delta t_{num} / \Delta x_{num}|$). Er wird in der Regel deutlich kleiner zu wählen sein als Δt aus dem Menü *Zeit, dt [T]*. Insbesondere muß C_o kleiner gleich 1 sein.

4.7.2 dx_num [T]

Die Zellengröße dx_num geht neben der Courant-Zahl auch in die Berechnung der Peclet-Zahl ein ($P_e = |v_a \cdot \Delta x_{num}/D|$). Soll das Pecletkriterium ($P_e \leq 2$) erfüllt werden, muß dx_num kleiner als zweimal die Dispersivität gewählt werden.

Die Kriterien Courant und Peclet sowie die Anzahl der Zeitschritte und die Anzahl der benötigten Zellen werden nach jeder Eingabe von dt_num bzw. dx_num neu berechnet und angezeigt. Übersteigt die Anzahl der Zellen die vom Programm bereitgehaltenen, so erscheint eine entsprechende Warnung. Der Benutzer kann das Courant- bzw. das Peclet-Kriterium verletzen, numerische Fehler bei der Simulation sind dann jedoch möglich. Der zusätzlich angezeigte Parameter r ($r = \Delta t_{num}/\Delta x_{num}^2$) sollte nach Möglichkeit nicht zu groß werden. Sinnvoll ist oft die Wahl von dt_num gleich dx_num (SCHWARZ, 1986).

4.7.3 Iterationen

Hier wird die mögliche Anzahl der Iterationen festgelegt, die das Newton-Raphson-Verfahren in einem Zeitschritt maximal machen darf.

4.7.4 Epsilon

Wie bei allen iterativen Verfahren ist auch für das Newton-Raphson-Verfahren eine Abbruchbedingung anzugeben. Das Verfahren bricht seine Berechnung ab, wenn die Summe der Abweichungsquadrate zweier aufeinander folgender Lösungen nicht mehr als ein ϵ von einander abweichen. Die minimale Grenze ist dabei durch den Compiler bestimmt. Bei dem hier benutzten FTN77/486-Compiler liegt diese Grenze, die oft auch als Maschinengenauigkeit bezeichnet wird, bei $2.22 \cdot 10^{-16}$. Diese Grenze kann nicht unterschritten werden.

4.8 Tracer

Der Benutzer kann stoffspezifische Sorptionseigenschaften und die zugehörigen Einstromkonzentrationen für 20 verschiedene Stoffe (hier „Tracer“ genannt) eingeben. In das entsprechende Untermenü gelangt man durch Auswahl eines Tracers.

4.8.1 Tracer aktiv

Soll ein Tracer einen Einfluß auf die Simulation haben, so ist sein Attribut auf *Sorption* oder *Desorption* zu setzen. In der Schalterstellung *Desorption* wird nach jeder Berechnung eine Kontrolle der erfolgten Desorption durchgeführt und evtl. der Berechnungsschritt wiederholt.

Eingeschaltete Tracer dürfen zwischen ausgeschalteten liegen. Berechnet wird der hydrodynamische Transport nur für die Tracer, die eingeschaltet sind.

Das jeweils aktive Attribut wird im Tracermenü neben dem Tracernamen angezeigt.

4.8.2 Isotherme

Die Sorptionsisotherme kann aus drei verfügbaren (Henry, Freundlich und Langmuir) ausgewählt werden. Durch Aufruf von *Isotherme* wird jeweils die nächste Isotherme ausgewählt. Die Parametersätze ändern sich entsprechend.

4.8.3 Name

Jeder Tracer kann einen 10 Zeichen langen Namen tragen. Die Eingabe ist nicht zwingend. Die Namen können editiert werden. Durch Drücken der **(Esc)**-Taste wird der gesamte Eintrag gelöscht.

4.8.4 C_{input} [M/L³]

C_{input} bezeichnet die Einstromkonzentration für den zugehörigen Tracer.

4.8.5 Isothermen-Parameter

Henry Bei der Henry-Isotherme kann nur der Verteilungsfaktor K_d eingegeben werden.

Freundlich Die Freundlich-Isotherme kann durch drei Parameter bestimmt werden. Mit der Ratenkonstanten (hier kurz Rate) wird die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung bestimmt. Die beiden anderen Parameter sind, wie bei der Henry-Isotherme, empirisch zu bestimmen.

Langmuir Für die Bestimmung der Parameter der Langmuir-Isotherme sei an dieser Stelle auf SPOSITO (1982) verwiesen.

4.8.6 Normierungsfaktor

Für die graphische Darstellung ist eine Normierung der Konzentrationen bei der Ausgabe auf 1 erforderlich. Der Normierungsfaktor entspricht daher meistens der Einstromkonzentration. Durch Veränderung des Normierungsfaktors können bei der graphischen Ausgabe entsprechende Effekte erzielt werden.

4.8.7 PHREEQE-Element-Nr.

CoTAM ist mit dem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell *PHREEQE* gekoppelt. Damit dem Modell *PHREEQE* nur Konzentrationen von Stoffen übergeben werden, die zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte erforderlich sind, müssen diese die in *PHREEQE* verwendeten Masterspezies-Nummern tragen. Die im folgenden aufgeführten Nummern sind dem Programm *FREAKIN* (KÖLLING, 1993) entnommen:

Tab. 1: PHREEQE-Element-Nummern							
Element	Nr.	Element	Nr.	Element	Nr.	Element	Nr.
H ⁺	1	Fe ²⁺	8	SiO ₂	13	B	18
Ca ²⁺	4	Mn ²⁺	9	Cl ⁻	14	PO ₄ ³⁻	19
Mg ²⁺	5	Al ³⁺	10	C _{ges.}	15	F ⁻	20
Na ⁺	6	Ba ²⁺	11	SO ₄ ²⁻	16	Li ⁺	21
K ⁺	7	Sr ²⁺	12	NO ₃ ⁻	17	Br ⁻	22

4.9 Modellierung

Bei Aufruf dieses Menüpunktes wird zunächst intern geprüft, ob alle Parameter innerhalb sinnvoller Grenzen liegen. Ist dies der Fall, so kann mit der Simulation begonnen werden. Während der Simulation wird das Ergebnis in eine Datei mit dem Dateinamen des Datenfiles geschrieben. Die Erweiterung des Namens lautet automatisch .PRN. Auf diese Weise kann der entstandene Ergebnisdatensatz später mit dem Programm LOTUS 1-2-3 bearbeitet werden. Die Simulation ist jederzeit durch Drücken der (Esc)-Taste abzubrechen. Der Endzustand der Berechnung wird in der Datei <Dateiname>.PRX abgelegt und kann später als Grundlage einer neuen Simulation geladen werden.

Das Programm kehrt am Ende der Modellierung nicht sofort zum Hauptmenü zurück, sondern wartet auf eine Bestätigung des Benutzers.

Die Ausgabe der Berechnungsergebnisse kann auf unterschiedliche Arten und Weisen erfolgen.

4.9.1 Graphik

Die Ausgabe der Berechnungsergebnisse als Graphik ist für eine schnelle Überprüfung der verwendeten Parameter überaus sinnvoll. Neben den Berechnungsergebnissen werden auch die eingegebenen oder eingelesenen Meßwerte dargestellt. So sind Abweichungen zwischen Modell und Experiment schnell zu erfassen.

Grundwasser Dargestellt wird zunächst eine Durchgangskurve. D.h., die Konzentrationen der transportierten Stoffe am Säulenende werden geplottet. Am rechten Rand befindet sich eine Legende. Jeder Stoff trägt eine eigene Farbe (VGA-Karten stellen meist nur 16 verschiedene Farben dar). Nach Beendigung der Modellierung (Ablauf der Zeit, Abbruch durch **Esc**) wird die aktuelle Verteilung der Konzentrationen in der Säule in drei nacheinander abrufbaren Graphiken dargestellt. Die erste Graphik zeigt die Verteilung der Konzentrationen in Lösungen, die beiden anderen die Verteilungen der sorbierten Konzentrationen für je einen Teil einer Two-Site Isotherme. Bei Wahl einer One-Site Isotherme (Henry, Freundlich, Langmuir) ist die Verteilung der sorbierten Konzentration S2 identisch Null.

Sediment Auch hier wird zunächst eine Durchgangskurve dargestellt. Am Ende der Modellierung erfolgt jedoch nur die Darstellung der Verteilung der Konzentrationen in Lösung. Die Graphik ist darüberhinaus um 90 Grad gedreht.

4.9.2 Text

Die Darstellung als Text ermöglicht den Einsatz von *CoTAM* auch auf Rechnern ohne VGA-Graphik. Dargestellt werden die abgelaufene Zeit, das durchflossene Porenvolumen, die Konzentration des ersten Stoffes (absolut und relativ), die Anzahl der Gesamtiterationen, die Anzahl der *PHREEQE*-Aufrufe sowie die verstrichene Rechenzeit und die noch erforderliche Rechenzeit. Darüberhinaus werden die benutzten Dateinamen angezeigt.

4.9.3 Analytisch

Der Menüpunkt *analytisch* wurde in *CoTAM* aufgenommen, um eine schnelle Auswertung von Tracerversuchen zur Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit sowie der Dispersivität zu ermöglichen. Berechnet wird die Durchgangskurve mit Hilfe der Gleichung (4) aus dem Kapitel *Grundlagen*. Der Retardationsfaktor R wird nur berechnet, wenn die Henry-Isotherme gewählt wurde. Die Darstellung erfolgt graphisch. Die Durchgangskurve und die Verteilung der Konzentration in Lösung in der Säule wird nicht gespeichert!

5 Datenformate

Das Modell *CoTAM* benötigt zur Modellierung einer Durchgangskurve die Eingabe einer großen Anzahl von Parametern. Die eingegebenen Parameter werden in unterschiedlichen Datensätzen (*.DAT, *.PAR, *.UMS, *.PHR, *.EXP) abgespeichert. Bei der Modellierung entstehen dann weitere Datensätze (*.PRN, *.PRX, *.AUR). Diese Datensätze enthalten die Ergebnisse der Modellierung. Der Datensatz *.LPR entsteht durch Konvertierung des Datensatzes *.PRX.

In diesem Kapitel werden alle benötigten und entstehenden Datensätze beschrieben. Bearbeitet werden können diese Datensätze mit einem ASCII-Editor (z.B. MSWORD etc.). Mit Hilfe einer Tabellenkalkulation (z.B. LOTUS 1-2-3) ist darüberhinaus eine graphische Darstellung der Daten möglich.

5.1 DAT

Die für eine Modellierung unbedingt erforderlichen Parameter sind in einer Datei mit der Erweiterung .DAT gespeichert. Das Format des DAT-Datensatzes:

CoTAM, allgemeine Parameter

```

Titel 1           : Transport von Arsen
Titel 2           : 28.9.92
Dichte           : 1.9600E+00
Porositaet       : 3.1000E-01
Saeulenlaenge    : 2.4000E+01
Abstandsgeschwindigkeit : 6.4500E+01
Dispersivitaet   : 1.4000E+00
Diffusionskoeffizient : 0.0000E+00
t_max            : 7.0000E+00
dt               : 1.0000E-01
C_0_laden        : 0.0000E+00
dt_num           : 4.0000E-03
dx_num           : 2.0000E-01
Iter_max         : 1.2000E+01
Epsilon          : 1.0000E-10
Tracer           : As
Tracer aktiv (1) : 1.0000E+00
Isotherme (1=H,2=F,3=L) : 3.0000E+00
C_input          : 1.5000E+01
Rate 1           : 4.0000E-01
P1               : 2.9580E+00
P2               : 9.1000E-02
Rate 2           : 1.0000E+02
P3               : 9.9900E+00
P4               : 6.1160E+00
Normierungsfaktor : 1.5000E+01
PHREEQE Element-Nr. : 0.0000E+00

```


Die ersten beiden Zeilen werden überlesen. Vor jedem Eintrag steht ein Kommentar. Diese Kommentare müssen genau 27 beliebige Zeichen lang sein. Eine Ausnahme bilden die Kommentare *Titel 1*, *Titel 2* und *Tracer*. Diese müssen 28 Zeichen lang sein. Die *Titel*-Einträge dürfen maximal 37 Zeichen umfassen. Die Anzahl der Zeichen in den *Tracer*-Einträgen ist auf maximal 10 begrenzt. Das Zahlenformat ist in diesem Datensatz überall einheitlich ein Exponentialformat mit 11 Zeichen (1PE11.4)⁵. Der Parametersatz für die Beschreibung der Tracer (*Tracer ... PHREEQE Element-Nr.*) folgt je nach Anzahl der eingegebenen Tracer bis zu 20 mal.

5.2 PAR

Die Modellierung speziell in marinen Sedimenten verlangt die Eingabe variabler Diffusionskoeffizienten für jeden transportierten Stoff und für jeden Tiefenhorizont. Das Format des PAR-Datensatzes ist abhängig von der Anzahl der Zellen ($n = \text{Säulenlänge}/\Delta x_{num} + 2$) und der Anzahl der eingegebenen Stoffe.

Das Format des PAR-Datensatzes:

CoTAM, variable Parameter

Tiefe	dx	Dichte	Porositaet	v_a	a_1	Diffkoeff
0.2	1.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00
0.4	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00
0.6	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00
0.8	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00
0.1	2.0E-01	1.96E+00	3.100E-01	6.45E+01	1.4	0.00E+00

Die ersten drei Zeilen sind mit einem beliebigen Kommentar belegt. Diese Kommentare werden beim Einlesen des Datensatzes überlesen. Die Formate der Zahlen-Einträge sind frei, d.h. der Wert 3.5 kann in beliebiger Form eingegeben werden⁶:

$$3.5 \iff 3.500 \iff 0.35E + 01$$

Die erste Spalte enthält die „Tiefe“, in der sich alle weiteren Einträge der Zeile befinden. Die Tiefen-Einträge haben im Programm selbst keine Bedeutung, sie werden überlesen.

Der Parameter *dx* beschreibt die Zellenweite zwischen den Einträgen zweier benachbarter Zellen. Diese Intervalle werden in der Regel gleich groß zu wählen sein. Eine Ausnahme macht das Δx zwischen der Zelle 1 und der Zelle 2. Hier wird die Zellenweite halbiert. Auf diese Weise wird dem Umstand Rechnung getragen, daß die

⁵Das Leerzeichen vor jeder Zahl ist durch das Vorzeichen besetzt!

⁶Das Dezimalzeichen ist verbindlich als Punkt einzugeben!

Lösung des Bodenwassers (C_{input}) bis zur Mitte der ersten Zelle nur die Hälfte des Weges zwischen zwei Zellen zurücklegen muß.

Die nächsten Spalten sind durch Default-Werte belegt. Diese wurden zuvor im Datensatz *.DAT bestimmt. Die Spalte Diffkoeff wird für jeden eingegebenen Tracer wiederholt.

Da die Anzahl der Zellen die Anzahl der Zeilen des Datensatzes bestimmt, ist ein Bearbeiten nur mit einem Tabellenkalkulations-Programm sinnvoll. In ein solches Programm muß der Datensatz als ASCII-File importiert werden. Im Programm LOTUS 1-2-3 geschieht dies durch die Befehlsfolge:

< t f z (Menü, Transfer, Fremd, Zahlen)

Da in den ersten drei Zeilen nur Text steht, erscheinen im Arbeitsblatt an dieser Stelle zwei Leerzeilen. Diese dürfen nicht gelöscht werden und müssen später auch mit abgespeichert werden. Nach dem Laden des PAR-Datensatzes kann nun die Bearbeitung erfolgen. Das Arbeitsblatt muß anschließend wiederum als ASCII-File abgespeichert werden. In LOTUS 1-2-3 erfolgt dies durch die Befehlsfolge:

< o a (Menü, Output, ASCII)

Wichtig ist hierbei, daß als Seitenformat die Option *Unformatiert* gewählt wird. Darüberhinaus müssen die Ränder auf 0 bzw. auf 240 gesetzt werden. Nach dem Abspeichern empfiehlt sich die Kontrolle des Datensatzes mit einem ASCII-Editor.

5.3 UMS

CoTAM enthält ein Modell zur Berechnung von Redox-Reaktionen (s. Kapitel *Grundlagen, Das Modell Redox*). Dieses Modell verlangt die Eingabe des C/N-Verhältnisses und der Umsatzraten jeder Reaktion in jedem Tiefenhorizont. Zusätzlich werden die stöchiometrischen Faktoren der einzelnen Reaktionen im UMS-Datensatz gespeichert. Für die Erstellung des UMS-Datensatzes empfiehlt sich der Aufruf des Menüpunktes *Umsatzraten-Datensatz erstellen...* Genau wie der PAR-Datensatz ist auch der UMS-Datensatz abhängig von der Anzahl der Zellen und der Anzahl der transportierten Stoffe.

Das Format des UMS-Datensatzes:

CoTAM, Umsatzraten

Die ersten 11 Stoffe sind wie folgt belegt

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

X	C/N	Umsatzraten
0.2	6.6	0.0
0.4	6.6	0.0
0.6	6.6	0.0
0.8	6.6	0.0
1.0	6.6	0.0
.	.	.
.	.	.
.	.	.
24.0	6.6	0.0
24.2	6.6	0.0
24.4	6.6	0.0

Stoichiometrische Faktoren

Tracer	Stoichiometrische Faktoren													
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...	0	0
2	0	-1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	...	0	0
3	0	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	...	0	0
4	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	...	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	...	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	...	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	...	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	...	0	0
9	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	...	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	...	0	0
11	4	2	6	10	4	8	4	3	9	9	0	...	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...	0	0
.
.
.
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...	0	0

In diesem Datensatz sind die ersten 16 Zeilen reine Kommentarzeilen. Diese können mit beliebigem Text gefüllt werden. Der erste Werteblock enthält in der ersten Spalte

die Angabe der Tiefe (X). Wurde vor dem Aufruf des Menüpunktes *Umsatzraten-Datensatz erstellen...* ein PAR-Datensatz spezifiziert, so werden diese Tiefenangaben aus den dort eingegebenen Variablen *dx* berechnet. Die zweite Spalte enthält das C/N-Verhältnis. Es folgen bis zu 20 Spalten. In diesen ist die im jeweiligen Tiefenhorizont wirkende Umsatzrate u_i ($i = 1, \dots$, Anzahl der transportierten Stoffe) enthalten.

Nach dem Werteblock *Umsatzraten* folgen drei Kommentarzeilen. Es schließen sich genau 20 Zeilen mit je 21 Einträgen an. Der erste Eintrag einer jeden Zeile bezeichnet den Stoff, auf den sich die folgenden 20 stöchiometrischen Faktoren beziehen.

Um die Möglichkeiten falscher Eingaben zu minimieren, sind die ersten 11 Stoffe nebst ihren stöchiometrischen Faktoren beim Aufruf von *Umsatzraten-Datensatz erstellen...* fest vorgegeben.

Bearbeitet wird der UMS-Datensatz am besten wiederum mit einer Tabellenkalkulation. Die im Abschnitt *PAR* beschriebene Vorgehensweise ist hier entsprechend anzuwenden.

5.4 PHR

Der PHR-Datensatz enthält die Daten für die Modellierung geochemischer Prozesse mit Hilfe des Modells PHREEQE (PARKHURST et al., 1980). Dieser Datensatz sollte unbedingt mit dem Programm *FREAKIN* (KÖLLING, 1993) erstellt werden. Aus diesem Grund unterbleibt an dieser Stelle eine weitere Erklärung des PHR-Datensatzes.

5.5 EXP

Der EXP-Datensatz enthält die gemessenen Daten des zu modellierenden Versuchs. Diese Daten können mit *CoTAM* direkt eingegeben oder als LOTUS 1-2-3 ASCII-File (*.PRN) geladen werden. Das Format des EXP-Files hat die folgende Form:

CoTAM, Messdaten

Zeit	C_mess	Ort	C_mess
7.0000E+00	1.0000E+00	0.0000E+00	-1.0000E+05
1.9000E+00	7.6060E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.0000E+00	8.1520E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.1000E+00	8.4560E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.2000E+00	8.6350E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.3000E+00	8.7500E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.4000E+00	8.8310E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05
2.5000E+00	8.8930E-01	0.0000E+00	-1.0000E+05

Die ersten drei Zeilen sind mit einem beliebigen Kommentar belegt. Diese Kommentare werden beim Einlesen des Datensatzes überlesen. Die Formate der Zahlen-Einträge sind frei (s. PAR-Datensatz). Wie dem EXP-Format zu entnehmen ist, werden in diesem Datensatz sowohl die Durchgangskurve als auch die Verteilung der Konzentration in Lösung gespeichert. Ist einer der beiden Blöcke nicht gemessen (bzw. eingegeben), werden die Einträge für die Zeit bzw. für den Ort auf Null gesetzt. Der Meßwert erhält einen sehr großen negativen Wert ($-1 \cdot 10^5$). In der ersten Zahlenzeile steht für jeden Block die Anzahl der Meßwerte sowie der Normierungsfaktor.

CoTAM erlaubt die Darstellung von bis zu 499 Meßwertpaaren. Es empfiehlt sich, diese große Anzahl an Meßwerten mit einer Tabellenkalkulation (LOTUS 1-2-3) zu erfassen und diese dann in *CoTAM* zu importieren. Das Datenformat des von LOTUS 1-2-3 erzeugten ASCII-Files (*.PRN) entspricht dem des EXP-Files. Im Gegensatz zu diesem fehlen im PRN-File die ersten vier Zeilen. *CoTAM* ermittelt selbstständig die Anzahl der Meßwertpaare je Block und schlägt als Normierungsfaktor den jeweils größten Meßwert vor. Dieser sollte einmalig mit Hilfe des Menüpunktes *Messwerte editieren* korrigiert werden. Anschließend muß dann der Datensatz durch Aufruf des Menüpunktes *Messwerte speichern...* im EXP-Format abgespeichert werden.

Häufigster Fehler bei der Anlage eines Datensatzes mit LOTUS 1-2-3 wird das Vergessen eines Werteblocks sein. Der Meßwerteditor von *CoTAM* zeigt dann in jedem Fenster jeweils die Hälfte der eingegebenen Daten an.

5.6 PRN

Der PRN-File entsteht bei der Modellierung und enthält die Daten der Durchgangskurve. Das Format des PRN-Datensatzes:

CoTAM, Durchgangskurve

Transport von Arsen
28.9.92

Zeit	PV	C(X,t)	C_rel.
0.00	0.00	0.000	0.0000
0.10	0.27	0.000	0.0000
0.20	0.54	0.000	0.0000
.	.	.	.
.	.	.	.
2.60	6.99	13.418	0.8945
2.70	7.26	13.487	0.8992
2.80	7.53	13.551	0.9034
2.90	7.79	13.610	0.9073
2.97	7.99	13.650	0.9100

Der Datensatz enthält neben den beiden Titeln, die im Menü *Säule* eingegeben werden können, die Angaben *Zeit*, *PV* (Porenvolumen), $C(X, t)$ und C_{rel} . Die relative Konzentration C_{rel} ist dabei abhängig vom gewählten Normierungsfaktor (im Menü *Tracer*).

Der PRN-Datensatz ist der wichtigste Datensatz zur Auswertung der durchgeführten Modellierungen. Da die Auswertung vorzugsweise mit einer Tabellenkalkulation erfolgt, trägt der Datensatz die von LOTUS 1-2-3 standardmäßig verwendete Erweiterung *.PRN.

5.7 PRX

Für die Eingabe einer Hintergrundkonzentration dient der PRX-Datensatz. Er enthält für jeden Stoff die Verteilung der Konzentration in Lösung sowie die Verteilung der sorbierten Konzentrationen für eine „Two-Site“ Isotherme. Wurde eine „One-Site“ Isotherme benutzt, enthalten die Werte der letzte Spalte nur den Wert Null. Das Format des PRX-Datensatzes:

CoTAM, Saeulenverteilung

Zeit : 2.97200E+00

As

1.00000E-01	1.49486E+01	1.29193E+01	4.48170E+01
3.00000E-01	1.49412E+01	1.29193E+01	4.48170E+01
5.00000E-01	1.49338E+01	1.29179E+01	4.48106E+01
7.00000E-01	1.49264E+01	1.29159E+01	4.48041E+01
9.00000E-01	1.49190E+01	1.29128E+01	4.47976E+01
.			.
.			.
.			.
2.37000E+01	1.36808E+01	9.18414E+00	4.36439E+01
2.39000E+01	1.36656E+01	9.10764E+00	4.36288E+01
2.41000E+01	1.36503E+01	9.00219E+00	4.36136E+01
2.43000E+01	1.36350E+01	9.00219E+00	4.36136E+01

Naechster Stoff

Die dritte Zeile enthält den Zeitpunkt zu dem die Berechnung beendet wurde. Es folgt eine Leerzeile. Jeder Zahlenblock wird durch den zugehörigen Stoffnamen eingeleitet. Die erste Spalte bestimmt den Ort (die Tiefe), die zweite die Konzentration in Lösung und die beiden letzten die sorbierten Konzentrationen. Da diese Werte für jeden Stoff und für jede Zelle eingegeben werden müssen, kann die PRX-Datei sehr groß werden.

5.8 AUR

Die mit dem UMS-Datensatz eingegebenen Umsatzraten müssen während der Modellierung vom Modell *REDOX* immer wieder nach unten korrigiert werden. Um einen Überblick über die tatsächlich verwendeten Umsatzraten zu erhalten, wird bei Beendigung der Modellierung ein Datensatz (*.AUR) mit den aktuell wirkenden Umsatzraten erstellt.

CoTAM, aktuelle Umsatzraten

Zeit : 1.000E+00

X	Umsatzraten
2.5	0.000E+00
7.5	0.000E+00
12.5	0.000E+00
17.5	0.000E+00
22.5	1.000E-06
27.5	1.100E-06
.	.
.	.
.	.

5.9 LPR

Für die Fragestellung der marinen Geochemie spielt die Durchgangskurve nur eine untergeordnete Rolle. Hier ist man mehr an der Verteilung der Konzentration in Lösung über die Tiefe im quasistationären Zustand interessiert. Aus diesem Grund läßt sich mit *CoTAM* der erzeugte *.PRX-File in ein handlicheres Format umwandeln (s. Menü *Datei, Export des PRX-Files nach Lotus 123*). Der LPR-Datensatz enthält neben der Tiefenangabe nur die Verteilungen der Konzentration in Lösung der einzelnen Stoffe. Der Eintrag in der ersten Zeile ist die abgelaufene Zeit.

CoTAM, Saeulenverteilung

Zeit : 4.8400E-01

Tiefe	C(x,t)
1.000E-01	1.458E+01
3.000E-01	1.452E+01
5.000E-01	1.446E+01
7.000E-01	1.439E+01
9.000E-01	1.431E+01
1.100E+00	1.423E+01
.	.
.	.
.	.

6 Beispielanwendungen

In diesem Kapitel sollen drei Beispiele einer Modellierung mit *CoTAM* entwickelt werden. Die Beispiele zeigen das erforderliche Vorgehen bei der Eingabe der Parameter und liefern einige Tricks und Tips. Die für die einzelnen Beispiele benötigten Parameter sind den Arbeiten von ISENBECK-SCHRÖTER (eingereicht, 1992) und HAMER (1993) entnommen.

6.1 Tracerversuch

Zunächst werden am Beispiel einer Tracerversuchsauswertung einige allgemeine Hinweise zum Aufbau einer Modellierung gegeben. Zur Erklärung der Eingabe von Parametern sei auf die Kapitel *Allgemeine Bedienungshinweise* und *Arbeiten mit CoTAM* verwiesen. Die einzugebenden Parameter sind in den Tabellen 2a und 2b zusammengefaßt:

Tab. 2a: Parameter für Tracerversuch	
Parameter	Wert
Dichte	2.0
Porosität	0.3
Säulenlänge	80.0
1. Titel	Tracerversuch 1
2. Titel	Datum : 12.11.92
Abstandsgeschwindigkeit	50.0
Dispersivität	1.0
Diffusionskoeffizient	0.0
t_max	4.0
dt	0.1
C_0_laden	nein
dt_num	0.01
dx_num	1.0
Iter_max	12
Epsilon	1E-10

Bevor mit diesen Werten eine Modellierung gestartet wird, sollten die eingegebenen Parameter abgespeichert werden. Dies kann durch Aufruf des Menüpunktes *Simulationsdaten speichern...* im Menü *Datei* erfolgen oder durch Starten der Modellierung im Text- oder Graphik-Modus.

Tab. 2b: Parameter für Tracerversuch	
Parameter	Wert
a. Tracer aktiv	Sorption
Isotherme	Henry
Name	Kd = 0
C_input	123.0
Kd	0.0
Normierungsfaktor	123.0
PHREEQE-Element-Nr.	0
b. Tracer aktiv	Sorption
Isotherme	Henry
Name	Kd = 0.1
C_input	123.0
Kd	0.1
Normierungsfaktor	123.0
PHREEQE-Element-Nr.	0

Mit den eingegebenen Parametern können nun alle Darstellungsmöglichkeiten der Modelliererergebnisse ausprobiert werden. Am schnellsten in der Berechnung ist dabei das analytische Modell.

Zur Verifikation des numerischen Modells und des analytischen Modells kann aus den abgespeicherten Durchgangskurven mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms ein „Meßwertdatensatz“ erstellt werden. Am Beispiel des vom Autor benutzten Programms LOTUS 1-2-3 soll hier in Kurzform das erforderliche Vorgehen beschrieben werden. Die auszuführenden Befehle lassen sich in LOTUS 1-2-3 wie bei *CoTAM* über den ersten Buchstaben des jeweiligen Befehls aufrufen.

1) Nach dem Start von LOTUS 1-2-3 ist zunächst die mit *CoTAM* erstellte Durchgangskurve als ASCII-Datei zu laden. Dies geschieht mit der Befehlsfolge:

< t f z <Dateiname> (↵)

2) Die Spalten F, D und B sind nacheinander in dieser Reihenfolge zu löschen. Dazu wird mit den Cursortasten der Cursor auf die entsprechende Spalte gestellt. Anschließend ist für jede zu löschende Spalte die Befehlsfolge

a l s (↵)

auszuführen.

3) Die Spalte C muß komplett unter die Werte der Spalte B verschoben werden. Dafür wird der Cursor auf die Zelle C7⁷ gestellt. Es folgt die Befehlsfolge:

< v (Ende) (↓) (←) (Ende) (↓) (↓) (←) (←)

4) Die Werte der Spalte A müssen unter die Werte der Spalte A kopiert werden. Der Cursor ist dazu auf A7 zu stellen. Die Befehlsfolge zum Kopieren der Spalte lautet:

< k (Ende) (↓) (←) (Ende) (↓) (↓) (←)

5) Die nicht darzustellenden Konzentrationsverteilungen in der Säule müssen trotzdem eingegeben werden. Hierzu schreibt man in C7 den Wert 0 und in D7 den Wert -1E5 ($1 \cdot 10^{-5}$). Dieses Wertepaar wird nun als Kolonne neben die Wertepaare in Spalte A und B kopiert. Dazu ist der Cursor auf C7 zu stellen und die Befehlsfolge:

< k (→) (←) (↓) (⊙) (82x(↓)) (←)

einzugeben.

6) Abschließend ist der entstandene Datensatz als ASCII-File abzuspeichern. Der Cursor muß dafür auf A7 gestellt werden. Der Aufruf lautet:

< o a <Dateiname> (←) b (⊙) (3x(→)) (Ende) (↓) (←) o r k w u z d z

Der Datensatz ist nun abgespeichert und LOTUS 1-2-3 kann verlassen werden.

Beim nun folgenden Aufruf des Modells *CoTAM* kann bereits beim Laden des Programms durch Angabe von Parametern erreicht werden, daß der vorher erstellte Datensatz mitgeladen wird (s. Kapitel *Allgemeine Bedingungshinweise*).

Im Menü *Datei* wird nun der Menüunterpunkt *Messwerte laden...* aufgerufen. Der Meßdatensatz muß zunächst *als PRN-File* geladen werden. Durch Aufruf des Menüpunktes *Messwerte editieren* kann ein Teil der Meßdaten betrachtet bzw. verändert werden. Insbesondere muß in der Regel der Normierungsfaktor angepaßt werden. Ist dies geschehen, sollte der Meßdatensatz abgespeichert werden. *CoTAM* wählt dafür automatisch das EXP-Format (s. Kapitel *Datenformate, EXP*).

Wird die Modellierung jetzt erneut im Graphikmodus gestartet, so werden die „Meßdaten“ mitangezeigt. Auf diese Weise läßt sich leicht der Unterschied zwischen dem analytischen und dem numerischen Modell überprüfen.

⁷Spalte C, Zeile 7

6.2 Transport von Arsen in gesättigten Grundwasserleitern

Die Modellierung des Transports von Schwermetallen und Arsenaten in gesättigten Grundwasserleitern mit dem Modell *CoTAM* ist bei HAMER (1993) ausführlich beschrieben. Aus dieser Arbeit wurde der folgende Datensatz entnommen (Tab. 3).

Tab. 3: Parameter für Arsen-Transport	
Parameter	Wert
Dichte	1.96
Porosität	0.31
Säulenlänge	24.0
1. Titel	Arsen(V) Transport
2. Titel	Datum : 12.11.92
Abstandsgeschwindigkeit	63.2
Dispersivität	1.4
Diffusionskoeffizient	0.0
t_max	8.0
dt	0.1
C_0_laden	nein
dt_num	0.002
dx_num	0.2
Iter_max	12
Epsilon	1E-10
Tracer aktiv	Sorption
Isotherme	Langmuir
Name	As(V)
C_input	15.0
Rate 1	0.40
P1	2.958
P2	0.091
Rate 2	10.0
P3	4.24
P4	0.04
Normierungsfaktor	15.0
PHREEQE-Element-Nr.	0

Nach der Modellierung mit den in Tab. 3 angegebenen Parametern kann die Desorption von Arsen(V) modelliert werden. Dazu wird der Parameter C_{input} auf den Wert

0 und die Ratenkonstanten auf den Wert 10.0 gesetzt. Der Parameter *Tracer aktiv* muß auf *Desorption* gesetzt werden. Dieser geänderte Datensatz sollte unbedingt unter einem anderen Namen abgespeichert werden. Vor dem Start der Modellierung muß nun noch das Ergebnis der vorhergehenden Modellierung als Hintergrundkonzentration geladen werden. Dies läßt sich durch Aufruf des Menüpunktes *C_0_laden* im Menü *Zeit* erreichen.

6.3 Transport und Redox-Reaktionen in marinen Sedimenten

Der Transport in marinen Sedimenten ist im wesentlichen durch geochemische Reaktionen und den diffusiven Stofftransport bestimmt. Zum Aufbau einer Modellierung sind daher erheblich mehr Schritte als bisher vorgestellt wurden erforderlich. Zunächst ist ein allgemeiner Parametersatz mit *CoTAM* zu erstellen. Die Parameter sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4: Parameter für Sauerstoff-Abbau	
Parameter	Wert
Dichte	1.7
Porosität	0.8
Säulenlänge	20.0
1. Titel	Sauerstoff-Abbau
2. Titel	Datum : 23.11.92
Abstandsgeschwindigkeit	0.0
Dispersivität	0.0
Diffusionskoeffizient	227.0
t_max	10.0
dt	0.1
C_0_laden	nein
dt_num	0.01
dx_num	0.2
Iter_max	12
Epsilon	1E-10

Nach der Eingabe der allgemeinen Parameter folgt die Eingabe der stoffspezifischen Parameter (Tab. 5). Die einzugebenden Stoffe sind dabei in ihrer Reihenfolge nicht beliebig (s. Kapitel *Datenformate, UMS*). Es ist an dieser Stelle zu beachten, daß hier nur die „Tracer“ a, i, j und k gesetzt werden.

Diese Parameter werden in einer Datei gespeichert. Anschließend werden nacheinander die Menüpunkte *Datei, variablen Parametersatz erstellen...* und *Datei, Umsatzraten-Datensatz erstellen* aufgerufen. Danach muß *CoTAM* zunächst verlassen werden. Mit einer Tabellenkalkulation ist nun analog zum ersten Beispiel, der PAR-Datensatz zu laden und zu bearbeiten. Angepaßt werden müssen die Diffusionskonstanten für Nitrat (170), für HCO_3^- (98) und für H^+ (500). Diese Diffusionskoeffizienten gelten über die gesamte betrachtete Sedimenttiefe.

Tab. 5: Tracer			
Parameter	Wert	Parameter	Wert
a. Tracer aktiv Isotherme	Sorption Henry	i. Tracer aktiv Isotherme	Sorption Henry
Name	O_2	Name	Nitrat
C_input	5.E-7	C_input	0.0
Normierungsfaktor	5.E-7	Normierungsfaktor	1.E-7
j. Tracer aktiv Isotherme	Sorption Henry	k. Tracer aktiv Isotherme	Sorption Henry
Name	HCO_3-	Name	H+
C_input	0.0	C_input	1.E-10
Normierungsfaktor	1.E-6	Normierungsfaktor	1.E-6

Abschließend ist der UMS-Datensatz zu laden. Hier muß die Umsatzrate u_1 über die gesamte Tiefe auf den Wert $-1 \cdot 10^{-5}$ gesetzt werden.

Nachdem beide Datensätze als ASCII-File abgespeichert sind, kann die Modellierung mit den veränderten Datensätzen gestartet werden. Dies kann durch den Befehl:

```
COTAM486 /i <Dateiname> /p <Dateiname> /u <Dateiname> /b /gs
```

erfolgen.

Die gezeigten Beispiele sollten das Prinzip der Arbeit mit *CoTAM* erläutern. Es konnte an dieser Stelle nicht auf das Ermitteln und Anpassen der benötigten Parameter eingegangen werden. Hier sei auf die Arbeiten von HAMER, et al. (1992) und HAMER (1993) verwiesen.

7 Hinweise für Programmierer

Das Modell *CoTAM* wurde auf einem PC-AT486 unter dem Betriebssystem MS-DOS 5.0 in der Programmierhochsprache FORTRAN77 entwickelt. Diese Programmiersprache ist bei der Entwicklung wissenschaftlicher Software heute – und wohl auch in Zukunft – immer noch weit verbreitet.

Benutzt wurde zunächst der FORTRAN77-Compiler PDS 5.5 der Firma MicroSoft. Als Speicherprobleme auftraten wurde der Compiler FTN77/486 der Salford Universität eingesetzt. Dieser Compiler ist in der Lage, Programme im *Protected Mode* ablaufen zu lassen. In diesem Modus können bis zu 2 GB Speicher angesprochen werden. Darüberhinaus bietet der Salford-Compiler einige weitere sehr nützliche Routinen. So ist zum Beispiel das Löschen des Bildschirms (`clear_screen`) und das Setzen der Cursorposition (`set_cur_pos(*,*)`) implementiert. Von diesen beiden Routinen wurde ausführlich Gebrauch gemacht.

Das Gesamtprojekt ist in drei große Teile untergliedert:

1. Eingabe der Parameter mit Hilfe von Pull-Down-Menüs.
2. Modellierung.
3. Ausgabe der Ergebnisse als Graphik.

Der Hauptalgorithmus zur Modellierung ist ohne Tricks in Standard-Fortran77 (jedoch ohne GOTO und unter Verwendung von DO...END DO Konstrukten) implementiert. Dieser Algorithmus kann leicht um eine Benutzerschnittstelle erweitert werden, die das Einlesen einer bestimmten Datei (z.B. `SIMDATA.DAT`) vorsieht. Berechnungsergebnisse werden standardmäßig immer auch in eine Datei geschrieben. Auf diese Weise könnte ein Programm entstehen, das nur über eine sehr eingeschränkte Benutzerfreundlichkeit verfügt, dafür aber leicht auf andere Rechnerwelten (z.B. UNIX) zu portieren wäre.

Die menügesteuerte Eingabe der Parameter ist sehr aufwendig geraten. Hier wird jeder Programmierer seine eigenen Ideen haben. Mit Hilfe des Bildschirmtreibers `ANSI.SYS` ist ein Nachbilden der Prozeduren `clear_screen` und `set_cur_pos` auch für den MS-Compiler möglich. Für die Tastaturabfrage (Abbruch mit `(Esc)`) mußten jedoch Assembler-Routinen (frdl. Hilfe durch Dr. V. Spieß, Universität Bremen) eingebunden werden. Eine der Dateiauswahl-Routine des Salford-Compilers ähnliche Routine ist in FORTRAN77 wohl nicht zu programmieren. Es empfiehlt sich daher das Programmieren in zwei Sprachen. Die Programmoberfläche könnte dabei in BASIC oder C implementiert werden, der Modellier-Algorithmus als Unterprogrammaufrufe weiterhin in FORTRAN77.

Die graphische Ausgabe der Ergebnisse trug erheblich zum Verständnis der Sensitivität der verschiedenen Parameter bei. Natürlich können die berechneten Datensätze mit einem Graphikprogramm bearbeitet werden; bei der konkreten Parameteranpassung erwies sich die in *CoTAM* implementierte Graphik als überaus hilfreich. Auch hier stellt der Salford-Compiler erheblich komfortablere Routinen als der MS-Compiler zur Verfügung.

8 Literatur

- Flühler, H. & Jury, W.A. (1983): Estimating solute transport using nonlinear, rate dependent, two-site-adsorption models. -Ber. Eidg. Anst. forstl Versuchswesen, 245: 1-48. Zürich.
- IBM Corporation (1991): Common User Access – Guide to User User Interface Design.- 163 S., Eigenverlag, SC34-4289-00, New York.
- IBM Corporation (1991): Common User Access – Advanced Interface Design Reference.- 401 S., Eigenverlag, SC34-4290-00, New York.
- Isenbeck-Schröter, M., Döring, U., Möller, A., Schröter, J. & Mattheß, G. (eingereicht): Experimental approach and simulation of retention processes limiting orthophosphate mobility.- eingereicht bei J. Contaminant Hydrol.
- Kinzelbach, W. (1987): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser.- 317 S., Oldenbourg Verlag, München Wien.
- Kölling, M. (im Druck): FREAKIN, ein Programm zur Erzeugung von Eingabedateien für PHREEQE.- in: DVWK (ed.): Anwendung hydrodynamischer Modelle.- DVWK-Schriften 100: 323-344, Parey, Berlin
- Hamer, K., Sieger R., Isenbeck-Schröter, M. & Schulz, H.D. (1992): Transport of heavy metals in saturated columns – Experiments and modeling.- in: Hötzel, H. & Werner, A. (ed): Tracer Hydrology.- 423-431; Balema, Rotterdam Brookfield.
- Hamer, K. (1993): Standardisierte Laborversuche zum Transportverhalten von Schwermetallen in porösen Grundwasserleitern.- ...
- Langmuir, I. (1918): The adsorption of gases on plan surface of glass, mica and platinum.-J. Am. Chem. Soc. 40: 1361-1403
- Mattheß, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers.- 498 S.; Gebrüder Borntraeger, Berlin Stuttgart
- Parkhurst, D.L. et al. (1980): PHREEQE - a computer program for geochemical calculations. - U.S. Geol. Survey Water Res. Invest. Rept. 80-96: 210 S.; Washington, D.C.
- Sposito, G. (1982): On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena: II. The Two-SurfaceLangmuir Equation.- Soil Sci. Soc. Am. J., 46: 1147-1152.
- Sieger, R. (1993): Computer-Simulation des Schwermetalltransports in Grundwasserleitern.-
- Schulz, H.D. & Reardon, E.J. (1983): A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow.- Water res. Res., 19: 493-502
- Schwarz, H.R. (1986): Numerische Mathematik. 495 S.; Teubner Verlag, Stuttgart.
- Yoshizaki, H.: Manual for LHA Version 2.13.- 16 S., Computer Solutions, Grafing.