

Modellierung der regionalen Phosphorverlagerung im Boden und Grundwasser

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Stefan Pudenz

Vom Fachbereich 6 - Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Werkstoffwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. W. Hegemann

Berichter: Prof. Dr.-Ing. M. Jekel

Berichter: Prof. Dr. G. Wessolek

Berichter: Dr. G. Nützmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 8. Juli 1998

Berlin 1998

D 83

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Symbolverzeichnis	VII
1. EINLEITUNG	1
1.1 Beschreibung des Problems	1
1.2 Zielstellung	3
2. GRUNDLEGENDE PHÄNOMENE UND GLEICHUNGEN	5
2.1 Hydrologische Komponenten der Abflußbildung	5
2.1.1 Allgemeines	5
2.1.2 Gebietsniederschlag und Generierung meteorologischer Zeitreihen	7
2.1.3 Oberflächenabfluß	11
2.1.4 Verdunstung und Interzeption	16
2.1.5 Sickerwasserströmung	20
2.1.6 Grundwasserströmung	24
2.2 Transport konservativer Stoffe im Sicker- und Grundwasser	27
2.3 Reaktionen im Sicker- und Grundwasser	30
2.3.1 Allgemeines	30
2.3.2 Gleichgewichtsreaktionen	33
2.3.3 Kinetische Reaktionen	36
3. KONZEPT EINES REGIONALEN KOMPARTIMENTMODELLS	41
3.1 Vorbemerkungen	41
3.2 Räumliche und zeitliche Auflösung	42
3.3 Anforderungen an die Modelle und an die Daten	44
3.4 Modellstruktur	52
4. METHODEN	54
4.1 Vorbemerkungen	54
4.2 Numerische Lösung des Transports und der Sorptionsgleichungen	55
4.2.1 Transport im Sickerwasser	55
4.2.2 Grundwassertransport	59
4.2.3 Randbedingungen	61
4.2.4 Lösung der Sorptionsgleichungen	65
4.2.5 Lösung des gekoppelten Systems	68

4.3	Parametrisierung der Modellgleichungen	73
4.3.1	Charakterisierung von Modellgebieten	73
4.3.2	Zeitreihenanalyse und Generierung meteorologischer Daten	76
4.3.3	Bestimmung von Sorptionsparametern	81
4.3.3.1	Sorptionsparameter aus Batch-Versuchen	81
4.3.3.2	Inverse Bestimmung von Sorptionsparametern.	86
4.3.3.3	Geochemische Modellrechnungen	92
5.	ERGEBNISDARSTELLUNG	97
5.1	Verifikation der numerischen Lösungen	97
5.1.1	Konservativer Stofftransport und Randbedingungen	97
5.1.2	Reaktiver Stofftransport	98
5.2	Validierung der Sorptionsgleichungen	103
5.3	Szenariorechnungen	110
6.	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	114
6.1	Vorbemerkung	114
6.2	Numerische Lösung	114
6.3	Anpassung der Sorptionsgleichungen und Validierung	116
6.4	Szenariorechnungen	119
7.	ZUSAMMENFASSUNG	122
8.	ANHANG	125
8.1	Methoden, Tabellen und Abbildungen zur Zeitreihenanalyse	125
8.1.1	Methodik der Zeitreihenanalyse	125
8.1.2	Tabellen und Abbildungen	129
8.2	Tabellen und Abbildungen zur Sorption und zur P-Belastung	135
9.	LITERATURVERZEICHNIS	141

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Wasserhaushaltes eines Einzugsgebietes.
 RO =Landoberflächenabfluß, I =Infiltration, q =Versickerung, RB =Zwischenabfluß, RG =Grundwasserabfluß. S.5
- Abb. 2.2: Simuliertes und gemessenes Bodenfeuchteprofil, vor und nach der Bewässerung (PUDENZ et al. 1995). S.22
- Abb. 2.3: Mehrzellen-Grundwassermodell und die Komponenten der Wasserbilanz für eine Zelle i,j . (BEAR 1979). S.27
- Abb. 2.4: Schematische Darstellung der beiden Teilprozesse bzw. Teilisothermen der 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme. Bei $c=1/kL,1$ bzw. $1/kL,2$ sind die Oberflächen s_1 und s_2 je zur Hälfte belegt. S.34
- Abb. 2.5: Typische Kurvenverläufe von LANGMUIR- und FREUNDLICH-Isothermen. S.35
- Abb. 3.1: Räumliche Diskretisierung einzelner Kompartimente. S.42
- Abb. 3.2: Auswirkung von Art und Größe der Eintragsquelle auf den Transport im Grundwasser. S.47
- Abb. 3.3: Fließdiagramm des Rechenmodells. S.53
- Abb. 4.1: Örtliche Diskretisierung eines Bodenkompartmentes und dessen Notation. S.57
- Abb. 4.2: Diskretisiertes Grundwasserkompartment mit den Randzellen cR,i und cR,j . S.61
- Abb. 4.3: Struktogramm der Transportberechnung. S.70
- Abb. 4.4: Monatsmittel der täglichen Niederschlagshöhe für die ersten 10 Jahre des Zeitraums 1951-1990. S.78
- Abb. 4.5: Partielle Autokorrelationsfunktion (PACF) der standardisierten Niederschlagsreihe. S.79
- Abb. 4.6: Autokorrelationsfunktion der standardisierten Niederschlagsreihe. S.79
- Abb. 4.7: Mathematische Anpassung einer FREUNDLICH- und einer LANGMUIR-Isotherme an den Sorptionsverlauf eines Heinersdorfer Bodens. Probenahmetiefe 60-90 cm. S.82
- Abb. 4.8: Anpassung der LANGMUIR-Isotherme für den Heinersdorfer Boden unter Berücksichtigung des P-Gehaltes des Bodens (218 mg/kg). Probenahmetiefe 60-90 cm. S.83
- Abb. 4.9: Mathematische Anpassung einer 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme an den Sorptionsverlauf eines Heinersdorfer Bodens. Probenahmetiefe 60-90 cm. S.84
- Abb. 4.10: Anpassung einer LANGMUIR-Isotherme an die Desorption eines Rieselfeldbodens. Probenahmetiefe 0-85 cm. S.85
- Abb. 4.11: Anpassung von P-Tiefenprofilen an das Modell EXSOL und Simulation der vertikalen P-Verlagerung auf einer Rieselfeldfläche. Die obere Abbildung zeigt die Anpassung verschiedener Variationen von Kd -Wert und Abbauraten für $T=275$ [d]. Mit den angepaßten Parameterwerten wurde dann erneut über 62 [d] simuliert (untere Abbildung). S.89
- Abb. 4.12: Versuchsaufbau zur Auswaschung von P aus einer ungestörten Bodensäule. S.90
- Abb. 4.13: Konzentrationen von P und Sickerwassermengen am Auslauf der Bodensäule bei einem Auswaschungsversuch. S.92
- Abb. 4.14: Konzentrationen des gelösten PO_4 , ges. für Lösungsprozesse verschiedener Calcium- und Magnesiumphosphate sowie von Eisenphosphat bei atmosphärischem CO_2 -Gehalt in der Bodenluft. S.95
- Abb. 4.15: Konzentrationen des gelösten PO_4 , ges. für Lösungsprozesse verschiedener Calcium- und Magnesiumphosphate sowie von Eisenphosphat bei erhöhtem CO_2 -Gehalt in der Bodenluft S.95

- Abb. 5.1: Auswirkungen unterschiedlicher Randbedingungen am Einstromrand auf die numerische Lösung. AN: Analytische Lösung, NCN: Numerische Lösung mit impliziter Zeitwichtung ($\beta=0.5$) (implizit), C: CAUCHY-Randbedingung, EC: Erweiterte CAUCHY-Randbedingung nach SIEGER (1993). S.98
- Abb. 5.2: Unterschiedliche Randbedingungen am Ausstromrand. AN: Analytische Lösung, NCN: Numerische Lösung mit $\beta=0.5$, U: Undurchlässiger Rand, C: CAUCHY-Randbedingung, T: Transmissionsrandbedingung. S.99
- Abb. 5.3: Vergleich zwischen analytischer (AN) und numerischer Lösung (NCN-) für einen reaktiven Stofftransport. LI: Lineare Isotherme, L=LANGMUIR-Isotherme, F: FREUNDLICH-Isotherme, TL: 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme. S.100
- Abb. 5.4: Verifikation der Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW sowie der Vergleich zwischen der iterativen Lösung (NEWTON-RAPHSON-Verfahren) eines impliziten Differenzschemas und der Lösung eines expliziten Differenzschemas. AN: Analytische Lösung, NCN-A: Numerisch implizite Lösung ($\beta=0.5$) mit einer analytischen Vorbelegung der Konzentrationen bei $T=0.1$ d, NCN-B: Numerisch implizite Lösung ohne Vorbelegung, NE: Numerisch explizit Lösung. S.101
- Abb. 5.5: Einfluß der Parameter n , m und k des kinetischen Sorptionsmodells von BARROW & SHAW auf die P-Verlagerung. S.102
- Abb. 5.6: Vergleich der mathematischen Anpassungen verschiedener Sorptionsisothermen an den Sorptionsverlauf eines Heinersdorfer Bodens. Probenahmetiefe 60-90 cm. S.104
- Abb. 5.7: Anpassung von verschiedenen Isothermen an den Sorptionsverlauf eines Rieselfeldbodens. S.105
- Abb. 5.8: LANGMUIR-Sorptions- und Desorptionsisotherme für einen Rieselfeldboden (Mischprobe 0-85cm). Aufgrund der geringen desorbierten Mengen (0.36 - 1.23 mg P/l) wurde eine Achsenskalierung gewählt, die es nicht erlaubt den überwiegenden Teil der Gleichgewichtskonzentrationen aus dem Sorptionsexperiment darzustellen (vgl. daher Abb. 5.7 und Tab. 8.17 im Anhang). S.106
- Abb. 5.9: Anpassung der kinetischen Sorptionsgleichung unter Verwendung von Werten für n und m aus Untersuchungen von BARROW (1980) bzw. BARROW & SHAW (1989). S.108
- Abb. 5.10: Anpassung der Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW an den Auslauf einer Bodensäule sowie die Simulation des Säulenversuchs mit den LANGMUIR-Isothermen I., II. und III. aus Tab 5.7. S.108
- Abb. 5.11: Szenariorechnungen zur P-Verlagerung im Einzugsgebiet des Heinersdorfer Mühlenfließes für einen Zeitraum von 40 Jahren. Die Szenarien I., II. und III. sind jeweils durch unterschiedliche Sorptionsparameter charakterisiert und wurden einmal ohne die Zugabe von Dünger und das andere Mal unter der Annahme einer jährlichen Düngung von 75 kg/ha berechnet. S.113
- Abb. 8.12: Theoretische Autokorrelation für ein ARMA(1,1)-Modell, wobei mit $\phi=0$ und $\theta=0$ auch das Verhalten eines MA(1)- bzw. AR(1)-Modells zu ersehen ist. S.126
- Abb. 8.13: Vergleich unterschiedlicher Linearisierungen zur Anpassung der LANGMUIR-Isotherme und deren Auswirkung auf die Isothermen bzw. deren Kapazitäten und Affinitäten. S.135

Tabellenverzeichnis

- Tab. 2.1: Meteorologische bzw. hydrologische Daten auf dem Versuchstandort. S.23
- Tab. 2.2: Massenbilanz der Strömungssimulation. Alle Angaben in [cm/d]. ΔQ : Massenänderung im Bodenprofil; $I-ETA$: Netto-Infiltration; GWr : Grundwasserneubildung S.23
- Tab. 3.1: Daten für Oberflächenabfluß/Infiltration. CN =Bodenkennwert, N =Niederschlag, T =Temperatur, k_x, k_y =Rauhigkeitskoeffizienten in x- bzw. y-Richtung, I_x, I_y =Gradienten der Wasseroberfläche bzw. Geländegefälle in x- bzw. y-Richtung, G =mittleres Gebietsgefälle. S.45
- Tab. 3.2: Meßwerte bzw. Klimadaten für die in Kapitel 2.1.4 behandelten Verdunstungsmodelle. T =Temperatur (T_{14} um 14 Uhr gemessen), N =Niederschlag, e =Dampfdruck (gegen relative Luftfeuchte U austauschbar), u =Windgeschwindigkeit, RN =Nettostrahlung, RG =Globalstrahlung. S.46
- Tab. 3.3: Mögliche Daten zur Simulation des Transports von Wasser und Stoffen im Grundwasser. S.48
- Tab. 3.4: Mögliche Daten für den Transport von Wasser und Stoffen im Sickerwasserbereich. S.50
- Tab. 3.5: Parameterbedarf der Reaktionsmodelle. S.51
- Tab. 4.1: Bodenparameter eines Sedimentkerns von der Untersuchungsfläche des Rieselfeldes Berlin-Hobrechtsfelde (Pges. -Bestimmung mittels Königswasseraufschluß; GV =Glühverlust; $P_{\text{wasserl.}}$ = wasserlöslicher Anteil von P; ρ =Trockenrohdichte; θ_s =volumetrischer Wassergehalt). S.73
- Tab. 4.2: Ergebnisse der Modellanpassungen und der Q-Statistik (v =Freiheitsgrade). S.78
- Tab. 4.3: Ergebnisse der Zeitreihenanalyse zur Temperatur und Sonnenscheindauer. S.80
- Tab. 4.4: Bedeutung der verschiedenen Speziesklassen in MINEQL/EIR. S.93
- Tab. 4.5: Löslichkeiten verschiedener Calcium- und Magnesiumphosphate sowie von Eisenphosphat. S.94
- Tab. 4.6: Randbedingungen zu der Aufgabenstellung. Mit Ausnahme von $p(\text{CO}_2)$ alle Angaben in mmol/l. S.94
- Tab. 5.7: LANGMUIR-Parameter (Kapazitäten q_{max} u. Affinitäten k_L) für die Simulation des Säulenversuchs. S.109
- Tab. 5.8: P-Überschüsse am Beispiel des Gebietes westlich des Heinersdorfer Sees. Alle Angaben in . S.112
- Tab. 8.9: 40-jährige Zeitreihe des Niederschlags (Monatsmittel in mm/d). S.129
- Tab. 8.10: Generierte 40-jährige Niederschlagszeitreihe (Monatsmittel in mm/d). S.130
- Tab. 8.11: 40-jährige Zeitreihe der Temperatur (Monatsmittel in °C). S.131
- Tab. 8.12: Generierte 40-jährige Temperaturreihe. Temperatur als Monatsmittel in °C. S.132
- Tab. 8.13: Monatsmittel einer 26-jährigen Zeitreihe zur Sonnenscheindauer. S.132
- Tab. 8.14: Generierte 40-jährige Zeitreihe der Monatsmittel der Sonnenscheindauer in h/d. S.133
- Tab. 8.15: Aktuelle Evapotranspiration als Monatsmittel in mm/d nach dem BAGROV-Verfahren (DVWK 1996). ETP wurde nach MAKINK berechnet. S.134
- Tab. 8.16: Ermittelte Konstanten aus der Anpassung von FREUNDLICH-, LANGMUIR- und 'two-site'-LANGMUIR-Isothermen an den Sorptionsverlauf unterschiedlich belasteter Böden im Einzugsgebiet der Unteren Spree. Die Zahl hinter dem Unterstrich gibt dabei die Probenahmetiefe an, wobei $_3$ = 0-30 cm und $_9$ = 60-90 cm. Char1 und he61 liegen im Einzugsgebiet Heinersdorfer Mühlenfließ. Alle anderen Orte in unterschiedlichen Teileinzugsgebieten der Unteren Spree. S.135
- Tab. 8.17: Anpassung der Isothermen an einen Rieselfeldboden. S.137

- Tab. 8.18: Sorptionsdaten für den Rieselfeldboden (Zur P-Hintergrundkonzentration vgl. Tab. 4.1). S.137
- Tab. 8.19: Konzentrationsprofile von Phosphor auf der Rieselfeldfläche, aufgenommen zu unterschiedlichen Zeiten. Alle Angaben in mg/kg. S.138
- Tab. 8.20: Daten aus dem Säulenversuch. S.138

Symbolverzeichnis

Dimensionslose Einheiten mit L=Länge, M=Masse, T=Zeit , H (oder $M \cdot L^2 \cdot T^{-2}$)=Wärmeenergie und ϑ =Temperatur.

Lateinische Symbole

A	horizontale Fläche eines Grundwasserleiters	L^2
a_t	Zufallsvariable (eines white-noise-Prozesses)	–
B	Lag-Operator (oder backward shift operator)	–
CN	Kennwert des CN-Verfahrens	–
CN_{bf}	Bodenfeuchteabhängiger CN-Wert	–
c	Konzentration eines gelösten Stoffes	$M \cdot L^{-3}$
c_p	spezifische Wärme der Luft bei konstantem Druck	$H \cdot M^{-1} \cdot \vartheta^{-1}$
D	Dränabfluß	$L \cdot T^{-1}$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$L^2 \cdot T^{-1}$
D_{hij}	hydrodynamischer Dispersionskoeffizient	$L^2 \cdot T^{-1}$
D_m	molekulare Diffusionskonstante	$L^2 \cdot T^{-1}$
D_T	transversaler Dispersionskoeffizient	$L^2 \cdot T^{-1}$
D_L	longitudinaler Dispersionskoeffizient	$L^2 \cdot T^{-1}$
e	Dampfdruck	$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$
e_s	Sättigungsdampfdruck	$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$
E	Verdunstung bzw. Evaporation	$L \cdot T^{-1}$
ET	Evapotranspiration	$L \cdot T^{-1}$
ETA	aktuelle Evapotranspiration	$L \cdot T^{-1}$
ETP	potentielle Evapotranspiration	$L \cdot T^{-1}$
F	totale Sorption als Summe aus Adsorption und Diffusion/Fällung	$M \cdot M^{-1}$
F_m	Sorptionsmaximum	$M \cdot M^{-1}$
$f(t)$	Infiltration im Berechnungsintervall t	$L \cdot T^{-1}$
G	mittleres Gebietsgefälle	–
h	Grundwasserspiegel- oder Piezometerhöhe	L
h	relative Luftfeuchte	–
h_o	lokale Wassertiefe an der Oberfläche	L
I	Infiltrationshöhe	$L \cdot T^{-1}$
I	Exposition	$M \cdot T \cdot L^{-3}$
I_a	Anfangsverlust bei der Infiltration v. Niederschlag	L
I_x	Gradienten der Wasseroberfläche bzw. Gefälle in x-Richtung	–
I_y	Gradienten der Wasseroberfläche bzw. Gefälle in y-Richtung	–
K	hydraulische Leitfähigkeit bzw. Durchlässigkeitsbeiwert	$L \cdot T^{-1}$
K	Bindungsaffinität	$L^3 \cdot M^{-1}$
K	Faktor für exponentielle Abnahme des Anfangsverlustes bei der Infiltration v. Niederschlag ($K=1-6$, i.a. $K=4$)	–
k	empirischer Sorptionsparameter	–
k	Rückgangsfaktor ($k=0.95$) des akt. Vorregenindex VN_{akt}	–
k_a, k_1	Reaktionsrate einer Adsorption	T^{-1}
k_c	Reaktionsrate einer irreversiblen Fällung	T^{-1}
k_d	Verteilungskoeffizient	$L^3 \cdot M^{-1}$
k_d, k_2	Reaktionsrate der Desorption eines physisorbierten Stoffes	T^{-1}
k_f	Freundlich-Konstante	$L^3 \cdot M^{-1}$

k_L	Bindungsaffinität der Langmuir-Isotherme	$L^3 \cdot M^{-1}$
k_s	Reaktionsrate einer irreversiblen chemische Immobilisierung oder Chemiesorption	T^{-1}
k_x	Strickler-Rauhigkeitskoeffizient	$L^{1/3} \cdot T^{-1}$
k_y	Strickler-Rauhigkeitskoeffizient	$L^{1/3} \cdot T^{-1}$
k_3	Reaktionsrate einer reversiblen Chemiesorption	T^{-1}
k_4	Reaktionsrate der Desorption eines chemisorbierten Stoffes	T^{-1}
MVN	langjähriger mittlerer Vorregenindex	L
N	Niederschlag	$L \cdot T^{-1}$
m	empirischer Sorptionsparameter	–
n	empirischer Sorptionsparameter	–
n	Porosität	–
n_e	effektive Porosität	–
Q_P	Grundwasserentnahmestrom durch Pumpen	$L^3 \cdot T^{-1}$
Q	Abfluß	$L^3 \cdot T^{-1}$
Q	adsorbierte Menge	$M \cdot M^{-1}$
q	sorbierte Konzentration	$M \cdot M^{-1}$
q	spezifischer Abfluß	$L \cdot T^{-1}$
q_{max}	Bindungskapazität eines Feststoffes bzw. Sorbenten	$M \cdot M^{-1}$
q_z	vertikaler spezifischer Afluß	$L \cdot T^{-1}$
q_x	horizontaler Oberflächenabfluß in x-Richtung	$L \cdot T^{-1}$
q_y	horizontaler Oberflächenabfluß in y-Richtung	$L \cdot T^{-1}$
R	künstliche Wasseranreicherung	$L^3 \cdot T^{-1}$
R	Abfluß	$L^3 \cdot T^{-1}$
R_d	Retardationsfaktor	–
R_N	Nettostrahlung	$H \cdot T^{-1} \cdot L^{-2}$
R_G	Globalstrahlung	$H \cdot T^{-1} \cdot L^{-2}$
RD	Direktabfluß	$L \cdot T^{-1}$
RO	Landoberflächenabfluß	$L \cdot T^{-1}$
r_a	aerodynamischer Widerstand	$T \cdot L^{-1}$
r_s	Stomatawiderstand	$T \cdot L^{-1}$
S	ausgefällte Stoffmenge	$M \cdot M^{-1}$
S_{bf}	bodenfeuchteabhängige potentielle Infiltration	L
S_B	Wasserspeicherung in der Bodenschicht	$L \cdot T^{-1}$
S_O	Wasserspeicherung auf der Landoberfläche	$L \cdot T^{-1}$
S_{fx}	Reibungsgefälle in x-Richtung	$L \cdot L^{-1}$
S_{fy}	Reibungsgefälle in y-Richtung	$L \cdot L^{-1}$
S_{ox}	Geländegefälle in x-Richtung	$L \cdot L^{-1}$
S_{oy}	Geländegefälle in y-Richtung	$L \cdot L^{-1}$
s	Senkterm	$M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$
s	Steigung der Sättigungsdampfdruckkurve	$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2} \cdot \vartheta^{-1}$
T	Transmissivität	$L^2 \cdot T^{-1}$
T	Transpiration	$L \cdot T^{-1}$
T_0	Temperatur am Gefrierpunkt (=273°K)	ϑ
$T(i)$	mittlere Tagestemperatur am i-ten Tag	ϑ
tg	Anzahl der Tage im Jahr	–
tk	Anzahl der Jahre mit Niederschlagswerten	–
U	Wasservolumen einer Zelle	L^3
u	Windgeschwindigkeit	$L \cdot T^{-1}$
u_x	Fließgeschwindigkeit in x-Richtung	$L \cdot T^{-1}$

u_y	Fließgeschwindigkeit in y-Richtung	$L \cdot T^{-1}$
$VN(ta)$	Vorregenindex am ta-ten Tag des Monats	L
VN_{akt}	aktueller Vorregenindex	L
v	Abstandsgeschwindigkeit	$L \cdot T^{-1}$
W	Länge eines Grundwasserleitersegments	L
z_t	Outputvariable eines linearen Filters	–
z_t	mittelwertbereinigte Outputvariable eines linearen Filters	–

Griechische Symbole

α_L	longitudinale Dispersivität	L
α_T	transversale Dispersivität	L
γ	Psychrometerkonstante	$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2} \cdot \vartheta^{-1}$
λ	Spezielle Verdunstungswärme	$H \cdot L^{-2}$
θ	volumetrischer Wassergehalt	$L^3 \cdot L^{-3}$
θ_q	Wichtungparameter des autoregressiven (Zeitreihen-)Modells	–
ρ_G	Gesteinsdichte bzw. Trockenrohddichte	$M \cdot L^{-3}$
ρ_L	Dichte der Luft	$M \cdot L^{-3}$
τ	Tortuosität	$L \cdot L^{-1}$
ϕ	hydraulisches Potential	$M \cdot T^{-2} \cdot L^{-1}$
ϕ_m	Matrix- bzw. Tensiometerpotential	$M \cdot T^{-2} \cdot L^{-1}$
ϕ	Wichtungparameter des moving-average (Zeitreihen-)Modells	–
ω	empirischer Sorptionsparameter	–

1. EINLEITUNG

1.1 Beschreibung des Problems

Die Eutrophierung ist ein grundsätzliches Problem für die Qualität der Oberflächengewässer. Ihr Ursache liegt bekanntlich in den erhöhten Einträgen von Nährstoffen. Nachdem die punktuellen Nährstoffeinträge aus den Abläufen kommunaler Kläranlagen infolge einer weitergehenden Abwasserreinigung (advanced treatment) für die Gewässereutrophierung mehr und mehr an Bedeutung verlieren, richtet sich das Interesse zunehmend auf die Untersuchung der diffusen Nährstoffeinträge. So konnten BEHRENDT (1991) und WERNER et al. (1991) anhand von regionalen Bilanzen zeigen, daß allein mit der Reduzierung der punktförmigen Quellen aus Kläranlagen das gegenwärtige Eutrophierungsproblem nicht gelöst werden kann. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen KRONVANG et al. (1994), wonach die Ursache der Eutrophierung dänischer Gewässer überwiegend in den diffusen Nährstoffeinträgen aus landwirtschaftlichen Flächen liegt.

Zu den komplizierten Verlagerungs- und Transportmechanismen der aus diffusen Quellen stammenden Einträge und deren Modellierung liegen hinsichtlich des Stickstoffs (N) mittlerweile zahlreiche Arbeiten vor (z.B. MERCADO 1976, VAN DER BRINK & ZAADNOORDIJK 1995, GENG et al. 1996). Einer möglichen Verlagerung von Phosphor (P) aus Böden landwirtschaftlich genutzter Flächen in das Grundwasser und dessen Weitertransport bis zum Eintritt in das angrenzende Oberflächengewässer wurde in der Vergangenheit jedoch kaum oder nur geringe Bedeutung beigemessen. Das Interesse galt vielmehr dem oberirdischen Abtrag von P durch Erosion als Hauptquelle des diffusen Eintrags in das Oberflächengewässer. Dies trifft insbesondere auf Regionen zu, deren Topographie einen starken Oberflächenabfluß erlaubt und somit einer erhöhten Erosionsgefahr ausgesetzt sind. Modelle, die den oberirdischen Eintrag von P aus landwirtschaftlichen Flächen behandeln existieren in einer Vielzahl unterschiedlicher Annahmen und Vereinfachungen. Beispielhaft hierzu seien die Modelle AGNPS (YOUNG et al. 1987, 1994), HSPF (JOHANSEN et al. 1984, TSIHRINTZIS et al. 1996) und WEPP (ZHANG et al. 1996) erwähnt. Die überwiegende Betrachtung des oberirdischen Abtrags von P scheint aber auch auf der relativ geringen Löslichkeit von Phosphormineralien und der hohen Sorptionsfähigkeit von Böden gegenüber P zu basieren (STUMM & MORGAN 1970, SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Dabei kann die Fähigkeit, P zu akkumulieren, in Abhängigkeit vom Bodentyp stark variieren und die Sorptionskapazität je nach spezifischer Belastung erschöpft

werden (z.B. BEHRENDT et al. 1996). Es kommt dann zu einem Durchbruch von P in tiefere Bodenschichten bis in das Grundwasser, wo es dann mit der Strömung in das angrenzende Oberflächengewässer transportiert wird. Ein solches Verhalten zeigen insbesondere alle sandigen, humusarmen Böden im Nordostdeutschen Tiefland, so z.B. auch im Einzugsgebiet der „Unteren Spree“, dessen landwirtschaftliche Flächen durch eine geringe Sorptionsfähigkeit, hohe P-Belastung und geringen Grundwasserflurabstand bzw. umfangreiche Dränierung charakterisiert sind (LADEMANN & PÖTHIG 1994, GELBRECHT et al. 1996a, b, BEHRENDT et al. 1996).

Im Rahmen eines vom BMBF geförderten Projektes („Stoffeinträge in Oberflächengewässer und Stoffumsetzungsprozesse in Fließgewässern im Einzugsgebiet der Unteren Spree als Grundlage für Sanierungskonzepte“, Förderkennzeichen 0339400B), sollten die von diffusen Quellen ausgehenden Risiken für die Oberflächengewässer in Abhängigkeit von der Landnutzung und den verschiedenen Eintragspfaden untersucht werden, um so eine Grundlage für Sanierungskonzepte zu liefern. Ein mögliches Instrumentarium zur Abschätzung derartiger Risiken besteht in der Modellierung der P-Verlagerung über den Eintragspfad Boden bzw. ungesättigte Zone - Grundwasser - Oberflächengewässer. Ausgehend von unterschiedlichen Belastungszuständen, hydrologischen und hydrogeologischen Verhältnissen sowie geographischen Gegebenheiten, können dann Simulationen verschiedener Modellszenarien einen Beitrag zur Entwicklung möglicher Vermeidungsstrategien liefern.

Die Modellierung von großräumigen Stofftransportvorgängen ist mit der Einbeziehung regionaler Wasserhaushaltsgrößen wie Niederschlag und Verdunstung sowie der Behandlung des Transports sowohl im ungesättigten als auch im gesättigten Bereich des Grundwasserleiters ein mehrdimensionales und damit sehr komplexes Problem. Die Tatsache, daß nach intensiver Düngung landwirtschaftlicher Flächen über mehrere Dekaden erst jetzt eine partielle Sättigung mit Phosphor eintritt und es zu einer Auswaschung kommt, zeigt die zu betrachtenden zeitlichen Dimensionen an. Simulationen der Phosphorverlagerung mit einem gekoppelten geochemischen Transportmodell liefern zwar befriedigende Ergebnisse im Labormaßstab (ISENBECK-SCHRÖTER et al. 1994), die Anwendung eines solchen deterministischen Modells auf regionale Feldsituationen muß jedoch aufgrund wechselnder hydrologischer und geochemischer Verhältnisse und des meßtechnischen Aufwands für die Parametererfassung als zu kompliziert angesehen werden. Rein deterministische Modelle, d.h. in diesem Fall eine zeitlich und räumlich hochauflösende und somit parameterintensive (im Sinne des Datenbedarfs)

Nachbildung physikalischer und chemischer Prozesse, scheinen daher für Prognosen zur regionalen Phosphorverlagerung nicht besonders zweckmäßig zu sein. Anstelle der detaillierten Beschreibung einer Schadstofffahne an einem Punkt mittels deterministischer Modelle ist hier vielmehr die regionale Bilanzierung und die Konzentrationsentwicklung im Ausfluß zum Vorfluter des Einzugsgebietes von Bedeutung. Geeigneter für die Behandlung dieses großräumigen und mehrdimensionalen Problems ist deshalb das geometrisch vereinfachende Kompartimentmodell. Der geometrischen Vereinfachung entspricht ein räumlich gröberes Auflösungsvermögen, wobei nur die groben zeitlichen Veränderungen von bilanzierbaren Mittelwerten der wichtigsten Zustandsgrößen verfolgt werden. Bestimmte Teil- oder Subkompartimente können dabei durchaus geometrisch ähnlich bzw. deterministisch modelliert werden, insbesondere bei Reaktionen zwischen Festkörper und gelöster Substanz sowie grundlegenden Transportphänomenen wie der Advektion. Beispielsweise basiert das für den Transport und die Verteilung von organischen Stoffen im Boden entwickelte Kompartimentmodell EXSOL (BRÜGGEMANN et al. 1996) auf der eindimensionalen Advektions-Dispersions-Gleichung. Kompartimentierungen werden dabei zwischen Bodenluft, Bodenwasser und Bodenmatrix vorgenommen. Verteilungskoeffizienten bestimmen die Verteilung einer Chemikalie zwischen diesen Kompartimenten. Gemeinsam ist vielen Kompartimentmodellen (z.B. PATTEN 1971, WOOD 1981, MACKAY et al. 1983, BRÜGGEMANN et al. 1996), daß kritische Mengen in den Bilanzierungseinheiten eine wichtige Rolle spielen. Mit der Bilanzierung über quasi homogene Bereiche (Kompartimente) lassen sich so Flußgleichungen und Bilanzen vereinfachen.

1.2 Zielstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit kann wie folgt untergliedert werden:

- Entwicklung eines Kompartimentmodells, welches die Abschätzung der P-Verlagerung und des Transports in unterirdischen Einzugsgebieten im regionalen Maßstab erlaubt. Mit möglichst einfachen mathematisch/physikalischen Ansätzen soll versucht werden, den in der Regel nur in geringen Umfang vorliegenden Informationen zur Parametrisierung von regionalen Modellen gerecht zu werden. Das Ziel besteht demnach auch in einer gewissen „Anwenderfreundlichkeit“ des Modells. Dies ist der umfangreichste Teil

der Arbeit und umfaßt neben der Auswahl bzw. Zusammenstellung von Modellkomponenten insbesondere die Untersuchung und Bereitstellung hierzu geeigneter Lösungsalgorithmen.

Im Hinblick auf die Modellierung der Phosphorverlagerung werden, wie unter 1.1 bereits erwähnt, zum Teil relativ komplizierte und parameterintensive Modellansätze angewendet. Um die Bestimmung der erforderlichen Sorptionsparameter möglichst einfach zu halten, besteht ein weiterer Teil dieser Arbeit in der

- Untersuchung der P-relevanten Verlagerungs- bzw. Transportprozesse und deren Modellierung. Sorptions-/Desorptionsuntersuchungen bilden hierbei die Grundlage für die Auswahl eines geeigneten Modells zur Beschreibung der Wechselwirkungen des P's mit dem Sediment.

Außerdem soll

- anhand von Szenariorechnungen in einem Teileinzugsgebiet die Anwendbarkeit des Modells demonstriert werden.

In den folgenden Kapiteln werden nun die Entwicklung, Verifizierung und Validierung des Kompartimentmodells MORPHO (Modelling of Regional Phosphorus Transport) beschrieben. Die darin enthaltenen grundlegenden Mechanismen des Wasser- und Stofftransports in porösen Medien und deren mathematische Beschreibungsmethoden wurden der Literatur entnommen. Eine Aufstellung und ein Überblick zur Anwendung dieser Mechanismen in der Transportmodellierung erfolgt daher in einem eigenen Kapitel. Die spezifischen Anforderungen und Besonderheiten der regionalen Modellierung werden anschließend den Mechanismen gegenübergestellt, um schließlich eine entsprechende Auswahl von Modellgleichungen zu treffen. Anschließend werden verschiedene Lösungsverfahren der Transportgleichungen hergeleitet und zur Verifikation, soweit möglich, mit analytischen Lösungen verglichen. Meßwerte aus Säulen- und Feldversuchen sowie Literaturdaten bilden die Grundlage für die Kalibrierung und Validierung des Modells. Anhand von Szenariorechnungen soll dann versucht werden, eine Abschätzung der P-Verlagerung in einem ausgewählten Teileinzugsgebiet der „Unteren Spree“ zu liefern.

2. GRUNDLEGENDE PHÄNOMENE UND GLEICHUNGEN

2.1 Hydrologische Komponenten der Abflußbildung

2.1.1 Allgemeines

Der unterirdische Transport von Wasser und gelösten Stoffen im Einzugsgebiet eines Oberflächengewässers kann nur in Zusammenhang mit dem Wasserhaushalt des Gebietes und den dabei bestimmenden Prozessen betrachtet werden. Zwar ist eine vertikale Untergliederung des Einzugsgebietes in die Kompartimente Landoberfläche, Boden bzw. ungesättigte Zone und Grundwasser für die Untersuchung der dort vorherrschenden Prozesse zweckmäßig, doch stehen alle drei in enger Wechselbeziehung und bedingen sich gegenseitig. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Wasserhaushalt und die bestimmenden Prozesse. Vereinfachend lassen sich

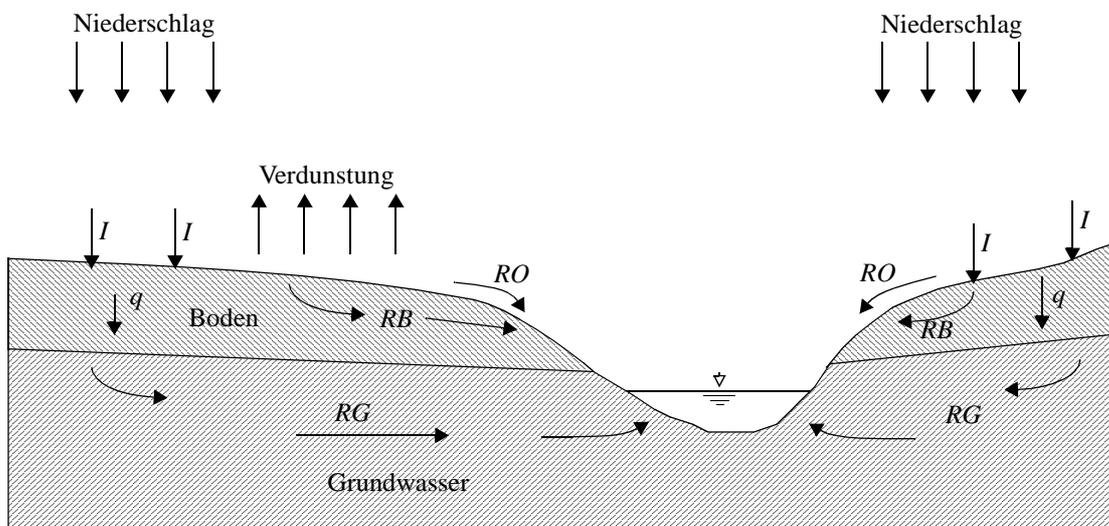


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Wasserhaushaltes eines Einzugsgebietes. RO =Landoberflächenabfluß, I =Infiltration, q =Versickerung, RB =Zwischenabfluß, RG =Grundwasserabfluß.

die Vorgänge folgendermaßen darstellen: Der auf den Boden fallende Niederschlag versickert entweder oder wird auf der Oberfläche gespeichert und infiltriert verzögert oder verdunstet. Übersteigt die Niederschlagsintensität die Infiltrationsintensität, gelangt das Wasser über den Oberflächenabfluß RO in das angrenzende Oberflächengewässer. Das infiltrierte Wasser versickert, wird im Boden gespeichert (wobei es auch wieder verdunsten kann) und fließt entweder lateral über den Zwischenabfluß RB dem Oberflächengewässer zu oder gelangt in tiefere Bodenschichten. Von den tieferen Bodenschichten kann das Wasser insbesondere in Trocken-

zeiten durch den kapillaren Aufstieg wieder in die obere durchwurzelte Bodenzone befördert werden. Das durchsickerte Wasser speist das Grundwasser und ist der Grundwasserneubildung gleichzusetzen. Von dort fließt es dann entsprechend verzögernd als Grundwasserabfluß RG in das Oberflächengewässer oder gelangt durch kapillaren Wassernachschub wieder in die luftgefüllte Bodenzone. Wie stark die einzelnen Prozesse an der Abflußbildung beteiligt sind, ist von den topographischen, geologischen, hydrogeologischen und klimatischen Verhältnissen des Einzugsgebietes abhängig.

Die Wasserbilanzgleichung für ein Einzugsgebiet beschreibt die Zusammenhänge zwischen diesen Prozessen zunächst sehr allgemein:

$$N - E = R + \Delta S, \quad 2.1$$

wobei N den Niederschlag, R den summierten Abfluß aus Oberflächen-, Zwischen- und Grundwasserabfluß, E die Verdunstung und ΔS die Wasservorratsänderung in dem Gebiet darstellen. Dennoch läßt sich anhand der Gleichung leicht erkennen, daß Niederschlag und Verdunstung die für den oberirdischen und unterirdischen Abfluß und somit auch für den Transport gelöster Stoffe verfügbare Wassermenge steuern. Die Lösung der Aufgabe, die unterirdisch in das Oberflächengewässer eintretende Stoffmenge mit Hilfe eines regionalen Kompartimentmodells abzuschätzen, erfordert daher auch die Analyse und Quantifizierung der am Wasserkreislauf bzw. an der Abflußbildung beteiligten Prozesse, und zwar ausgehend von der Wasserbilanzgleichung.

Aufgrund der räumlichen und zeitlichen Variabilität der an der Abflußbildung beteiligten Prozesse ergibt sich für die Wasserbilanzgleichung 2.1, daß deren Komponenten nicht mehr als statische Größen eingehen, sondern einer dynamischen Betrachtung unterliegen. Folgt hieraus für die Niederschlags-, Verdunstungs- und Abflußhöhe sowie die Wasservorratsänderung nur der zwingende Bezug auf eine beliebige Raum- und Zeiteinheit, so können bei der Modellierung der daran beteiligten Prozesse wie z.B. der Sickerwasserströmung sowohl stationäre als auch dynamische Modelle Verwendung finden. Beide repräsentieren nur einen Ausschnitt quantitativer Methoden zur Beschreibung der hydrologischen Prozesse. Modelle, die ganze Einzugsgebiete umfassen, bedienen sich sogar oftmals mehrerer methodischer Herangehensweisen. Beispielhaft seien hier das regionale Wasserhaushaltsmodell SWRRB (ARNOLD et al. 1990) und die regionalen gekoppelten Wasser- und Stoffhaushaltsmodelle AGNPS (YOUNG et al. 1987) und HSPF (JOHANSEN et al. 1984), die jedoch nur den erosionsbedingten Abtrag/

Transport von Stoffen betrachten, erwähnt. In diesen Modellen werden statistische Methoden für die Vorhersage künftiger Niederschlagsereignisse ebenso wie mechanistische Betrachtungen zur Vorhersage der Grundwasserströmung (in SWRRB) eingesetzt. Diese unterschiedlichen Herangehensweisen lassen sich auf die mit wachsender räumlicher Ausdehnung einhergehende Zunahme der Komplexität des Gebietes und den dort für Wasser- und Stoffverlagerung verantwortlichen Prozessen zurückführen. Die Auswahl einer dem Problem adäquaten Modellcharakteristik ist daher besonders wichtig. BLUME (1987) zeigt hierzu eine Gegenüberstellung der gebräuchlichsten Modelle:

Mechanistische Modelle	—	Black-Box Modelle
Dynamische Modelle	—	Stationäre Modelle
Simulationsmodelle	—	Optimierungsmodelle

Wie und unter welchen Annahmen diese Ansätze bei der Modellierung der hydrologischen Abflußkomponenten bzw. den Prozessen Niederschlag, Verdunstung, Oberflächenabfluß sowie Sicker- und Grundwasserströmung Verwendung finden, soll im weiteren beschrieben werden.

2.1.2 Gebietsniederschlag und Generierung meteorologischer Zeitreihen

Die Gebietsniederschlagshöhe eines bestimmten Gebietes und eines bestimmten Bezugszeitraumes ist das Flächenmittel des Niederschlags, der während dieses Zeitraumes auf das Gebiet gefallen ist (BAUMGARTNER & LIEBSCHER 1990). Dieser Wert wird für die Berechnung von Wasserbilanzen als Einnahmeseite benötigt. Da die räumliche Struktur des Niederschlagfeldes nicht exakt bekannt ist, werden die Punktwerte des Niederschlags über Näherungsverfahren auf die Fläche übertragen. Hierfür gibt es zahlreiche Methoden: z.B. Thiessen-Verfahren, Isohyeten-Verfahren, Rasterpunkt-Methode, lineare Interpolation, räumliches Polynom und Sammelgebietsverfahren. Nähere Hinweise über Methodik und Fehler sind u.a. den Arbeiten von KELLER et al. (1979), LUDWIG (1980) sowie JOHANNSEN (1980) zu entnehmen. Welche Methodik für einen vorgegebenen Anwendungszweck am geeignetsten ist, wird u.a. durch folgende Kriterien bestimmt: Gebietsgröße, Bezugszeitraum, Anforderungen an die Genauigkeit der Ergebnisse, Arbeitsaufwand und Organisation (DYCK & PESCHKE 1983, BAUMGARTNER & LIEBSCHER 1990).

Neben der räumlichen Auflösung des Niederschlags erfordert die Prognose des regionalen Transports von Wasser und gelösten Stoffen auch die stochastische Analyse und Simulation der Eingangsgröße Niederschlag. Dies geschieht häufig durch sogenannte „Wetter-Generatoren“, mit denen neben Niederschlag beispielsweise auch Lufttemperatur und Sonnenstrahlung generiert werden können.

In dem Modell SWRRB (ARNOLD et al. 1993) wird die Niederschlagsmenge mittels einem Autoregressions-Modell erster Ordnung (AR(1) bzw. Markov-Ketten-Modell) generiert. Andere regionale Modelle wie z.B. HSPF (JOHANSEN et al. 1984), SHE (ABBOTT et al. 1986) oder AGNPS (YOUNG et al. 1987) besitzen keine derartigen Generatoren sondern verlangen die Eingabe von Zeitreihen für den Niederschlag. Diese Zeitreihen können dann entweder gemessene Zeitreihen sein, in dem z.B. Monatsmittelwerte vergangener Perioden als künftige Niederschlagswerte verwendet werden, oder man benutzt andere Modelle zur Generierung künftiger Niederschlagsreihen.

Modelle, die den unterirdischen Transport bzw. die Verlagerung von Stoffen behandeln, und gleichzeitig die Möglichkeit bieten, Niederschlags- und andere meteorologische Reihen wie etwa Temperaturreihen (zur Berechnung der Verdunstung) als Eingangsgröße für die hydrologische Bilanz (Gl. 2.1) zu generieren, gibt es in der Form bisher nicht. In dem Modell MORPHO soll daher, wie im Fall des Wasserhaushaltsmodells SWRRB, die Generierung von Zeitreihen berücksichtigt werden. Damit ist es möglich, Prognoserechnungen zur Stoffverlagerung unter Berücksichtigung künftiger hydrologischer bzw. klimatologischer Ereignisse auf der Basis einer stochastischen Modellierung durchzuführen.

Da zu den bewährten Standardmethoden in der Generierung synthetischer Reihen (als potentielle, zukünftige Eingangsgröße eines hydrologischen Systemmodells) neben dem erwähnten autoregressiven Modell auch die sogenannten autoregressive-moving-average-Modelle p -ter bzw. q -ter Ordnung (ARMA(p,q)) zählen (DELLEUR et al. 1976, SALAS et al. 1985, SALAS 1993), sollen diese im folgenden kurz erläutert werden.

Beide Modelle sind Darstellungsformen eines linearen zeitinvarianten Filters, der eine Inputreihe aus Zufallsvariablen $a_p, a_{t-1}, a_{t-2}, \dots$ bzw. einen white-noise-Prozeß $\{a_t\} \in T_B$, mit T_B als Beobachtungsperiode, in einen Outputprozeß $\{z_t\} \in T_B$ mit der mittelwertbereinigten Outputvariablen \tilde{z}_t überführt (z.B. BOX et al. 1994). Gilt dabei

$$\tilde{z}_t = z_t - \mu_z, \quad 2.2$$

mit z_t als Zufallsvariable und μ_z als Erwartungswert des Outputprozesses, dann wird dieser Filter als autoregressiver (AR) Prozeß mit der Ordnung p bezeichnet und wie folgt formuliert:

$$\tilde{z}_z = \phi_1 \cdot \tilde{z}_{t-1} + \phi_2 \cdot \tilde{z}_{t-2} + \dots + \phi_p \cdot \tilde{z}_{t-p} + a_t. \quad 2.3$$

Die mittelwertbereinigte Outputvariable \tilde{z}_t ist somit eine lineare Funktion früherer mittelwertbereinigter Outputwerte mit den Gewichten $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p$, die durch den gegenwärtigen Inputwert a_t (als Störterm) additiv überlagert wird. Definiert man ferner einen autoregressiven-Operator (auch als Lag-Operator bezeichnet) der Ordnung p

$$\phi(B) = 1 - \phi_1 \cdot B - \phi_2 \cdot B^2 - \dots - \phi_p \cdot B^p, \quad 2.4$$

läßt sich das autoregressive Modell auch in verkürzter Form darstellen als

$$\phi(B) \cdot \tilde{z}_t = a_t. \quad 2.5$$

Das Modell besteht somit aus $p+2$ unbekanntem Parametern $\mu, \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p, \sigma_a^2$, die aus den Daten zu bestimmen sind, wobei der Parameter σ_a^2 die Varianz des white-noise-Prozesses a_t ist.

Autoregressive Prozesse können also als Prozesse mit Gedächtnis bezeichnet werden. Beispielsweise erinnert sich der AR(1)-Prozeß nur noch an den Wert der Vorperiode, während alle früheren Outputwerte sozusagen vergessen werden und ein AR(2)-Prozeß an zwei Vorperioden usw. Impulsartige Veränderungen des Inputs werden demnach in einem AR(p)-Prozeß um so länger im Output nachwirken, je länger das Gedächtnis, d.h. je größer die Ordnung p des autoregressiven Prozesses ist. Generell liegt das Bestreben jedoch darin, mit der Anzahl der Parameter möglichst „geizig“ umzugehen (parsimony-Prinzip), aber dennoch ein adäquates Modell zu finden. So sind in der Modellierung hydrologischer Zeitreihen überwiegend Prozesse erster und zweiter Ordnung anzutreffen (SALAS 1993).

In der moving-average-Darstellung (MA, mit der Ordnung q) des linearen zeitinvarianten Filters

$$\tilde{z}_t = a_t - \theta_1 \cdot a_{t-1} - \theta_2 \cdot a_{t-2} - \dots - \theta_q \cdot a_{t-q} \quad 2.6$$

ist zu sehen, daß sich die mittelwertbereinigte Outputvariable der gegenwärtigen Periode ergibt, wenn man die Inputvariablen der gegenwärtigen Periode t und der vergangenen Periode $t-1, t-2, \dots, t-q$ mit geeigneten Gewichten $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_q$ versieht. Definiert man auch hier einen moving-average-Operator der Ordnung q

$$\theta(B) = 1 - \theta_1 \cdot B - \theta_2 \cdot B^2 - \dots - \theta_q \cdot B^q, \quad 2.7$$

vereinfacht sich das moving-average-Modell zu

$$\tilde{z}_t = \theta(B) \cdot a_t. \quad 2.8$$

Demnach ist im moving-average-Prozeß der Output eine lineare Funktion der verzögerten Störeinflüsse a_t , wobei die Parameter $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_q$ ein Gewichtungsschema bilden, dessen Gewichtswerte aus den Beobachtungen zu bestimmen sind.

Größere Flexibilität hinsichtlich der Anpassung von Zeitreihen an ein (stochastisches) Modell läßt sich erreichen, indem die Terme aus Gl. 2.3 und Gl. 2.6 in der Form

$$\begin{aligned} \tilde{z}_t &= \phi_1 \cdot \tilde{z}_{t-1} + \dots + \phi_p \cdot \tilde{z}_{t-p} + a_t - \theta_1 \cdot a_{t-1} - \dots - \theta_q \cdot a_{t-q} \\ \text{oder} & \\ \phi(B) \cdot \tilde{z}_t &= \theta(B) \cdot a_t \end{aligned} \quad 2.9$$

zusammengefügt werden. D.h., dieser Prozeß ist eine Mischung aus einer Autoregression p -ter Ordnung des mittelwertbereinigten Outputs mit einem moving-average-Prozeß q -ter Ordnung des white-noise-Inputs. p gibt also an, bis zu welchem Lag mittelwertbereinigte Outputs berücksichtigt werden, während q anzeigt, aus wieviel verzögerten Inputwerten ein gleitender Durchschnitt berechnet wird. Im Gegensatz zu den sonst in der Zeitreihenanalyse verwendeten gleitenden Durchschnitten werden die Gewichte $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_q$ nicht vorgegeben. Sie werden vielmehr aufgrund der Beobachtungen der Zeitreihe geschätzt wie die Autoregressionsparameter $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p$, und zwar mit Hilfe der Autokorrelation.

Zentrales Problem bei der Anwendung dieser Modelle ist die mit steigender Ordnung p bzw. q komplexer werdende Parameterbestimmung (SALAS 1993, CHIN 1994). So werden z.B. für ein

ARMA(1,1)-Modell

$$\tilde{z}_t - \phi_1 \cdot \tilde{z}_{t-1} = a_t - \theta_1 \cdot a_{t-1} \quad 2.10$$

für eine monatliche Reihe 27 Parameter benötigt: 12 monatliche Mittel, 12 monatliche Standardabweichungen, ϕ_1 , θ_1 und die Varianz des Outputprozesses σ_z^2 . Der Auswahl eines geeigneten Modelltyps und dessen Ordnung kommt daher besondere Bedeutung zu.

SALAS et al. (1985) BZW. BOX et al. (1994) empfehlen daher, die Modellierung von Zeitreihen nach folgendem Schema durchzuführen:

- I. Auswahl des Modelltyps (AR- oder ARMA-Modell)
- II. Identifikation der Form/Ordnung des Modells (Wahl von p bzw. q)
- III. Bestimmung der Modellparameter
- IV. Test bzw. Verifizierung des Modells
- V. Generierung der Zeitreihe

Da der zentrale Punkt in diesem Schema die Auswahl des richtigen Modelltyps ist, sind die Schritte I. bis IV. als eine Art iterative Prozedur zu sehen. Für weitere Details zur Zeitreihenanalyse sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen (z.B. SALAS et al. 1985 insbesondere für die Modellierung hydrologischer Zeitreihen sowie BOX et al. 1994).

2.1.3 Oberflächenabfluß

Das auf der Erdoberfläche bei einer entsprechenden Niederschlagsintensität nicht mehr infiltrierende Wasser wird, wenn es die örtlichen Gefälleverhältnisse erlauben, als Landoberflächenabfluß (*RO*) dem Vorfluter zugeführt. Dabei erreicht dieses oberflächlich abfließende Wasser, den Weg des größten Gefälles suchend, den Vorfluter nur nach einer kurzen Fließzeit. Der *RO* setzt mit dem Niederschlag ein und klingt ebenso schnell nach dem Niederschlagsereignis ab. Landoberflächenabfluß und der schnell abfließende Teil des Zwischenabflusses können vereinfacht zum Direktabfluß *RD* zusammengefaßt werden. Er entspricht dem Niederschlag, der bei einem Niederschlagsereignis direkt abfließt, d.h. effektiv wird (abflußwirksamer oder Effektivniederschlag). Der *RO* wird in regionalen Wasserhaushaltsmodellen daher oft als *RD* bestimmt. Eine der häufig verwendeten Methoden zur Bestimmung des *RD* ist

das SCS-Verfahren, auch als *CN*-Methode bekannt (z.B. in den Modellen CREAMS (KNISEL 1980, WILLIAMSON & NICKS 1982), SWRRB (ARNOLD et al. 1990) und AGNPS (YOUNG et al. 1987)), welches die Bestimmung des abflußwirksamen Niederschlags N_D in Abhängigkeit vom Niederschlag und einer Gebietskenngröße *CN* auch dann ermöglicht, wenn für das untersuchte Gebiet keine Messungen vorliegen (USDA SOIL CONSERVATION SERVICE 1983). Die *CN*-Methode beruht auf der Annahme, daß das Verhältnis zwischen abflußwirksamen Niederschlag und Niederschlag abzüglich Anfangsverlusten gleich dem Verhältnis zwischen aktueller Infiltration (ohne Anfangsverluste) und potentieller Infiltration während eines unendlich langen Niederschlagsereignisses ist. Die *CN*-Methode ist in ihrer Originalversion nur dazu geeignet, das Gesamtvolumen der Infiltration eines Niederschlagsereignisses zu berechnen. Für Niederschlag-Abfluß-Simulationen ist es aber erforderlich, den zeitlichen Verlauf der Infiltration zu bestimmen. KLEEBERG & OVERLAND (1989) bzw. OVERLAND (1990) schlagen daher eine modifizierte *CN*-Methode vor. Die Infiltration wird danach wie folgt berechnet:

$$f(t) = \frac{S_{bf}^2}{\left(\sum_t Nt - I_a + I_{bf}\right)^2} \cdot N(t) ; \left(\sum_t Nt > I_a\right), \quad 2.11$$

mit $f(t)$ als Infiltration im Berechnungsintervall, $N(t)$ als Niederschlag, S_{bf} als bodenfeuchteabhängige potentielle Infiltration und I_a als Anfangsverlust. Die bodenfeuchteabhängige potentielle Infiltration ergibt sich dabei aus

$$S_{bf} = 25.4 \cdot \left(\frac{1000}{CN_{bf}} - 10\right), \quad 2.12$$

mit

$$CN_{bf} = \begin{cases} \frac{1000}{CN_{II}} + \frac{MVN - VN}{25.4} \leq 100 & CN_{II} < 100 \\ 100 & CN_{II} = 100 \end{cases} . \quad 2.13$$

In Gleichung 2.13 ist CN_{bf} der bodenfeuchteabhängige *CN*-Wert und CN_{II} die Gebietskenngröße, die eine Funktion von Bodenart und Bodennutzung ist. Ferner werden die beiden Vorzeichenindizes

$$MVN = \frac{1}{tk} \cdot \sum_{tj=1}^{tk} \frac{1}{tg} \cdot \sum_{ta=1}^{tg} VN(ta) \quad 2.14$$

(langjähriger mittlerer Vorregenindex) und

$$VN_{akt} = \sum_{i=1}^{30} Ni \cdot \left(\frac{T_0}{T(i)} \cdot k \right)^i \quad 2.15$$

als aktueller Vorregenindex sowie der Anfangsverlust

$$I_a = I_{bf} \cdot e^{-G \cdot K} \quad 2.16$$

mit

$$I_{bf} = 0.1 \cdot S_{bf} \quad 2.17$$

bzw. für Flächen mit überwiegend Laubwald, Acker oder Brache

$$I_{bf} = 0.1 \cdot S_{bf} \cdot \frac{MVN}{VN_{akt}} \quad 2.18$$

benötigt. In den Gleichungen 2.14 bis 2.18 sind:

tk	Anzahl der Jahre mit Niederschlagswerten
tg	die Anzahl der Tage im Jahr
$VN(ta)$	Vorregenindex am ta -ten Tag des Monats
k	Rückgangsfaktor (=0.95)
T_0	Temperatur am Gefrierpunkt (273 °K)
T	mittlere Tagestemperatur
G	mittleres Gebietsgefälle (%)
K	Faktor für die exponentielle Abnahme des Anfangsverlustes (zu schätzen zwischen 1 und 6, wobei i.a. $K=4$)

Um den Einfluß der Bodenarten auf die Größe des abflußwirksamen Niederschlags zu erfassen, werden im SCS-Verfahren 4 Bodenklassen hinsichtlich ihres Versickerungsvermögens bzw. der Abflußbereitschaft unterschieden. Die vier Bodenklassen werden dabei wie folgt definiert:

- A Böden mit großem Versickerungsvermögen, auch nach starker Vorbefeuchtung, z.B. tiefe Sand- und Kiesböden.
- B Böden mit mittlerem Versickerungsvermögen, tiefe bis mäßig tiefe Böden mit mäßig feiner bis mäßig grober Textur, z.B. mitteltiefe Sandböden, Löß, (schwach) lehmiger Sand.
- C Böden mit geringem Versickerungsvermögen, Böden mit feiner bis mäßig feiner Textur oder mit wasserstauender Schicht, z.B. flache Sandböden, sandiger Lehm.
- D Böden mit sehr geringem Versickerungsvermögen, Tonböden, sehr flache Böden über nahezu undurchlässigem Material, Böden mit dauernd sehr hohem Grundwasserspiegel.

Aus der Bodenklasse werden anschließend in Abhängigkeit von der Bodennutzung die CN-Werte bestimmt (USDA SOIL CONSERVATION SERVICE 1983; CN-Werte können z.B. auch in OVERLAND 1990 oder YOUNG et al. 1994 nachgeschlagen werden). Der Einfluß von Pflanzenbewuchs bzw. Bodenbedeckung auf den Abfluß geht dabei nur indirekt über die Bodennutzung mit ein, d.h. durch die Unterscheidung in beispielsweise Ackerland, Weideland und Wald. ROTH (1992) zeigt jedoch, daß mit abnehmender Bedeckung einer landwirtschaftlichen Fläche (durch Pflanzen oder Mulch) die Verschlammung des Bodens zunimmt und diese Verschlammung maßgeblich an der Verringerung der Infiltration bzw. an der Erhöhung des Oberflächenabfluß beteiligt sein kann.

CN-Werte für z.B. ein landwirtschaftlich genutztes Ackerland ohne Erosionserscheinungen liegen zwischen 62 (Klasse A) und 81 (Klasse B). Besteht ein Einzugsgebiet aus Teilen mit unterschiedlichen Bodentypen und Nutzungsarten -was die Regel ist-, sind die CN-Werte für Teilflächen mit gleichem Bodentyp und gleicher Bodennutzung zu ermitteln, um daraus einen gewogenen CN-Wert für das Gebiet zu bestimmen.

Interessiert nur das Gesamtvolumen der Infiltration bzw. des abflußwirksamen Niederschlags (N_D) eines Niederschlagsereignisses, d.h. ohne zeitliche Auflösung, wird N_D nach der folgenden Gleichung bestimmt:

$$N_D = \frac{\frac{N}{25.4} - \left(\frac{200}{CN} + 2\right)^2}{\frac{N}{25.4} + \frac{800}{CN} - 8} \cdot 25.4. \quad 2.19$$

Ein Nachteil von Gleichung 2.19 ist, daß der Einfluß des Geländegefälles nicht berücksichtigt werden kann. Dies trifft auch für andere empirische Verfahren zur Bestimmung des RD wie z.B. das Verfahren nach GREEN & AMPT oder von HOLTAN zu (vgl. hierzu GOLDMAN 1989).

Während das SCS-Verfahren aufgrund seines empirischen Charakters den Black-Box Modellen und zumindest im Fall von Gl. 2.19 den stationären Modellen zuzuordnen ist, ist der in dem Modell SHE (ABBOTT et al. 1986) verwendete Ansatz zur Beschreibung des Oberflächenabflusses als Repräsentant mechanistischer und dynamischer Modelle anzusehen. Im Gegensatz zum SCS-Verfahren wird hier der Oberflächenabfluß nicht als abflußwirksamer Niederschlag bestimmt, sondern als räumlich und zeitlich differenzierte Abflußhöhe. Dabei geht der abflußwirksame Niederschlag, der beispielsweise über das SCS-Verfahren (Gl. 2.19) bestimmt wird, als Inputgröße in das Modell ein. Das Modell basiert auf der zweidimensionalen Lösung der Diffusions-Wellen-Approximation der St.-Venant-Gleichung und läßt sich wie folgt schreiben:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u_x h) + \frac{\partial}{\partial y}(u_y h) = RO, \quad 2.20$$

$$\frac{\partial h}{\partial x} = S_{ox} - S_{fx}, \quad 2.21$$

$$\frac{\partial h}{\partial y} = S_{oy} - S_{fy}, \quad 2.22$$

wobei $h(x,y)$ die lokale Wassertiefe, t die Zeit, x und y die horizontalen Koordinaten, $u_x(x,y)$ und $u_y(x,y)$ die Fließgeschwindigkeiten in x - bzw. y -Richtung, $RO(x,y,t)$ der Landoberflächenabfluß, $S_{ox}(x,y)$ und $S_{oy}(x,y)$ das Geländegefälle in x - bzw. y -Richtung und $S_{fx}(x,y)$ bzw. $S_{fy}(x,y)$ das Reibungsgefälle in x - und y -Richtung sind. Unter Anwendung des Manning-Strickler-Widerstandsgesetzes für jedes Reibungsgefälle auf die Gleichungen 2.21 und 2.22 folgt die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Wassertiefe

$$u_x h = k_x I_x^{1/2} h^{5/3} \quad 2.23$$

bzw.

$$u_y h = k_y I_y^{1/2} h^{5/3}, \quad 2.24$$

mit $k_x(x,y)$ als Strickler-Rauhigkeitskoeffizient für die x und y Richtung und $I_x(x,x)$, $I_y(x,y)$ als Gradienten der Wasseroberfläche bzw. Gefälle (unter der Annahme, daß Wasseroberfläche und Gefälle der Bodenoberfläche gleich sind) in x- und y-Richtung. Die Gleichungen 2.20, 2.23 und 2.24 werden kombiniert und können mit Hilfe eines Finiten-Differenzen-Schemas gelöst werden, dessen Lösung jedoch die Kenntnis einer großen Anzahl von gebietspezifischen Daten voraussetzt.

2.1.4 Verdunstung und Interzeption

Die Gebietsverdunstung eines Einzugsgebietes wird als Evapotranspiration ET bezeichnet; sie setzt sich aus zwei Vorgängen zusammen: Evaporation E und Transpiration T . Evaporation umfaßt die Verdunstung von freien Wasserflächen (Gewässerverdunstung), von unbewachsenem Erdboden (Bodenverdunstung) und die Verdunstung des von Pflanzen aufgefangenen, nicht zu Boden gelangenden Wassers (Interzeptionsverdunstung). Der Prozeß des Auffangens von Niederschlag durch die Pflanzenoberflächen und dessen vorübergehende Speicherung bzw. teilweise Verdunstung wird dabei als Interzeption bezeichnet. Transpiration bezeichnet die Abgabe von Wasserdampf durch die oberirdischen Pflanzenorgane.

Angaben zur Verdunstungshöhe können als aktuelle bzw. reale Verdunstung (ETA), d.h. die an einem Standort bei gegebenem Wasser- und Energieangebot tatsächlich in die Atmosphäre transferierte Wassermenge, oder als potentielle Verdunstung (ETP) erfolgen. Die potentielle Verdunstung bezieht sich auf ein optimales Wasserangebot (vergleichbar der Verdunstung von Wasseroberflächen) unter gegebenem Energieangebot. Da zu ihrer Bestimmung im Gegensatz zur aktuellen Verdunstung zeitweiliger Wassermangel oder Verdunstungswiderstände unberücksichtigt bleiben, ist sie praktikabler und wird auch in den meisten indirekten Verfahren zur Bestimmung der Verdunstung verwendet.

Zur indirekten Bestimmung der Verdunstung steht eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren bzw. Formeln zur Verfügung. Ein Grund dafür ist sicherlich darin zu sehen, daß der Verdunstung gleich in mehreren Fachdisziplinen (Hydrologie, Meteorologie sowie Wasser- und Landwirtschaft) eine große Rolle beigemessen wird und jede Disziplin versucht, die für ihre

Zwecke geeignete Methode zu entwickeln. Dabei werden die Einflußfaktoren

- Atmosphäre als Energie- und Wasserlieferant und als Wasserdampftransporteur,
- Vegetationsdecke als Energieumwandler, Speicher und Transporteur des Wassers und
- Boden als Wasserspeicher und -transporteur sowie als Energiespeicher und -umwandler

und die damit verbundenen Prozesse unterschiedlich bzw. zum Teil gar nicht berücksichtigt. Im Vergleich zu den Verfahren, die den physikalischen Prozeß der Verdunstung aus dem Energiehaushalt und dem Massentransport ableiten, und den auf der Wasserbilanz basierenden Verfahren stellen die auf empirischen und halbempirischen Wege bestimmten Formeln vermutlich die größte Gruppe dar. Sie beruhen entweder auf experimentellen Befunden oder auf Korrelationen zwischen direkten Messungen der Verdunstung und klimatologischen Kenngrößen oder im Fall der halbempirischen Formeln auf den physikalischen Gleichungen des Energiehaushalts und des Massentransports, wobei im Gegensatz zu den rein physikalischen Formeln schwer meßbare Einflußgrößen durch statistische Beziehungen ersetzt und einzelne Größen von geringerem Gewicht vernachlässigt werden (SCHROEDTER 1985). Die empirischen und halbempirischen Formeln bieten den Vorteil, aus dem Datenmaterial meteorologischer Stationsnetze relativ leicht zu einer Abschätzung zu kommen, ohne neue und spezielle Messungen erforderlich zu machen, und können daher in starkem Maße als praxisorientiert angesehen werden. Dabei gilt es, wie bei der Niederschlagsprognose, auch hier die erforderlichen Parameter mit Hilfe statistischer Verfahren aus vorhandenen Zeitreihen zu ermitteln.

Einen guten Überblick zu den Verfahren bzw. Formeln zur Bestimmung der potentiellen Verdunstung liefern z.B. die umfangreiche Untersuchung von SCHROEDTER (1985) und mit praktischen Anwendungen das DVWK-Merkblatt „Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen“ (DVWK 1996).

Hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit gibt z.B. SCHROEDTER (1985) den physikalisch-halbempirischen Verfahren, insbesondere der PENMAN-Kombinationsformel gefolgt von der MAKKINK -Strahlungsformel, den Vorzug. Von den rein empirischen Verfahren wird die auf das Gebiet der Bundesrepublik beschränkte HAUDE-Formel, insbesondere bei einem Minimum an verfügbaren Daten, empfohlen.

In wieweit die beispielsweise mit den obigen Verfahren bestimmte potentielle Verdunstung als Bilanzgröße zur Abschätzung der infiltrierenden Wassermenge genügen kann, hängt natürlich

von der Aufgabenstellung ab. Dabei kann bei sehr kleinräumigen und kurzzeitigen Betrachtungen von einem prinzipiell höheren Anspruch ausgegangen werden als bei etwa regionalen und längerfristigen Betrachtungen. BAUMGARTNER & LIEBSCHER (1990) schließen aus einer geringen Differenz mittlerer jährlicher Werte für ETP und ETA , der ca. 15 jährige Beobachtungen zugrunde liegen, daß die Rechenverfahren für ETP auch zur Abschätzung von ETA in weiten Landschaftszonen ausreichen.

So leitete z.B. LIEBSCHER (BAUMGARTNER & LIEBSCHER 1990) für die Bundesrepublik ohne Donau die folgende Regression ab:

$$ETA = \bar{N} + 152,4 - 1,61 \cdot N_{Wi} + 35,2 \cdot T - 124,1 \cdot \frac{N_{So}}{N_{Wi}}, \quad 2.25$$

mit N_{So} als mittlerer Sommer- und N_{Wi} als mittlerer Winterniederschlag. Gleichung 2.25 basiert demnach auf langfristige Beobachtungen des Niederschlags und der Verdunstung und stellt somit eine Gebietsbilanz für eine bestimmte Region dar. Als eine Alternative zur Bestimmung von ETA , wenn nur wenig Meßwerte zur Verfügung stehen, ist diese Methode daher nur sehr eingeschränkt anwendbar.

Für Gebietsbilanzen zur aktuellen Evapotranspiration eignet sich auch das BAGROV-Verfahren, wobei hier die Berechnung langjähriger Mittelwerte das Ziel ist (DVWK 1996). Der Einsatz dieses Verfahrens ist für nicht oder nur wenig geneigtes Gelände gedacht, wo das Wasserdargebot durch den mittleren Jahresniederschlag repräsentiert wird und der Oberflächenabfluß vernachlässigt werden kann. Die Gleichung lautet:

$$\frac{d\overline{ETA}}{dP_0} = 1 - \left(\frac{\overline{ETA}}{\overline{ETP}} \right)^n. \quad 2.26$$

Der gesuchte Wert der realen Evapotranspiration ETA ist analytisch zu ermitteln, und zwar anhand numerischer Lösungsverfahren oder mit Hilfe einer im DVWK-Blatt enthaltenen Graphik (DVWK 1996).

Aus wenigen Parametern setzt sich die bereits erwähnte Formel von HAUDE zur Abschätzung der potentiellen Verdunstung zusammen:

$$ETP = f \cdot (e_{s14} - e_{14}), \quad 2.27$$

mit f als jahreszeitlich bzw. monatlich variablem Proportionalitätsfaktor, e_{s14} als Sättigungsdampfdruck bei der um 14 Uhr MEZ gemessenen Temperatur und e_{14} als Dampfdruck zur gleichen Zeit.

In den regionalen Wasserhaushaltsmodellen HSPF (JOHANSEN et al. 1984) und SWRRB (ARNOLD et al. 1993) wird die aktuelle Verdunstung aus der potentiellen Verdunstung anhand eines empirischen Umrechnungsfaktors bestimmt, der in Relation zur Bodenfeuchte steht. Die aktuelle Verdunstung ergibt sich dabei unter Verwendung der Formel von PRIESTLEY & TAYLOR (1972) und dem Umrechnungsfaktor α aus

$$ETP = \frac{\alpha \cdot s \cdot R_N}{\lambda \cdot (s + \gamma)}, \quad 2.28$$

worin s die Steigung der Sättigungsdampfdruckkurve, λ die spezielle Verdunstungswärme, die der Verdunstung von 1 mm äquivalent ist, R_N die Nettostrahlung (Strahlungsbilanz), und γ die Psychrometerkonstante ist. Mit $\alpha = 1,26$ wird die Verdunstung bei ausreichendem Wasserangebot bestimmt. Da dieser Faktor jedoch für nordamerikanische Verhältnisse ermittelt wurde und für Mitteleuropa keine Untersuchungen bekannt sind, scheint eine Anwendung in unseren Breiten nicht empfehlenswert (DVWK 1996).

Im Bereich der EU-Länder lieferte das von SCHRÖDTER (1985) empfohlene Verfahren von MAKKINK (1957), mit

$$ETP = \frac{s}{s + \gamma} \cdot \left(c_1 \cdot \frac{R_G}{\lambda} + c_2 \right), \quad 2.29$$

im Vergleich mit anderen Verfahren die beste Anpassung an Lysimeteruntersuchungen, wenn die Koeffizienten c_1 und c_2 gegenüber dem Original entsprechend abgeändert werden (CHOISNEL et al. 1990). Die Koeffizienten lauten dabei für die Niederlande (küstennahe Regionen) $c_1=0.65$ bzw. $c_2=0$ und $c_1=0.75$ bzw. $c_2=0$ für das übrige Europa gegenüber dem Original mit $c_1=0.61$ und $c_2=-0.12$ (DVWK 1996).

Die Formel von PRIESTLEY & TAYLOR und MAKKINK stellen jeweils Vereinfachungen der aus Energiebilanzverfahren und aerodynamischem Verfahren abgeleiteten PENMAN-Kombinationsformel dar. In dem Modell SHE (ABBOTT et al. 1986) hingegen wird eine um den Stomata- und einen aerodynamischen Widerstand erweiterte Form der PENMAN- Kombinationsformel

eingesetzt. Nach der PENMAN-MONTEITH-Formel (MONTEITH & UNSWORTH 1990) ist die aktuelle Verdunstung gegeben durch

$$ETA = \frac{s \cdot R_N + \rho \cdot c_p \cdot \frac{(e - e_s)}{r_a}}{\lambda \cdot s + c_p \cdot \left(1 + \frac{r_s}{r_a}\right)}. \quad 2.30$$

Darin ist ρ die Dichte der Luft, c_p die spezifische Wärme, r_a der aerodynamische und r_s der Stomatawiderstand. Sinkt die Wasserverfügbarkeit, steigt r_s und die Verdunstung nimmt ab. Bei optimalem Wasserangebot strebt dagegen r_s gegen Null und die PENMAN-MONTEITH-Formel nähert sich der PENMAN-Formel. In ihrer Anwendung ist diese Formel durch die Bestimmung der Widerstandsparameter stark eingeschränkt (SCHRÖDTER 1985, STANNARD 1993).

2.1.5 Sickerwasserströmung

Die lokale Wasserbilanz für eine beliebige Bodenschicht läßt sich anhand der Kontinuitätsgleichung formulieren:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z}, \quad 2.31$$

wobei q_z den vertikalen spezifischen Abfluß darstellt und θ den volumetrischen Bodenwasser-gehalt. Unter Berücksichtigung des Darcy-Gesetzes in der Form

$$q_z = -\left(K \cdot \frac{\partial \phi_h}{\partial z}\right), \quad 2.32$$

mit K als hydraulischer Leitfähigkeit und ϕ_h als hydraulischem Wasserpotential (als Summe aus Gravitations- und Matrixpotential) des Bodens und der Beziehung

$$\frac{\partial \phi_h}{\partial z} = \frac{\partial \phi_m}{\partial z} - 1, \quad 2.33$$

läßt sich die allgemeine Form der Gleichung für eine instationäre Sickerwasserströmung und für einen inhomogenen Boden wie folgt formulieren:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta, z) \cdot \left(\frac{\partial \phi_m}{\partial z} - 1 \right) \right]. \quad 2.34$$

Gleichung 2.34 wird allgemein auch als RICHARDS-Gleichung bezeichnet. Ihre Lösung ist schwierig, da sie die Kenntnis von $K(\theta, z)$ bzw. $K(\phi_m, z)$ für das Bodenprofil voraussetzt.

Eine wesentliche Vereinfachung folgt aus der Annahme eines stationären Fließzustands, d.h. $q_w(z, t) = \text{const.}$, für Teilbereiche des Bodens oder des gesamten Bodenprofils. Dabei gilt:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z} = 0. \quad 2.35$$

Die Gleichung besagt, daß die Bodenfeuchteprofile $\theta(z, t)$ sich mit der Zeit nicht ändern. Wird so über einen gewissen Zeitraum bilanziert, z.B. Wintermonate, und der Boden in quasi-homogene Bereiche (Kompartimente) mit jeweils konstanten Wassergehalten unterteilt, kann unter Berücksichtigung der Bodenwasserbilanz

$$q_z = N - RO - E, \quad 2.36$$

und der Beziehung

$$v_z = \frac{q_z}{\theta}, \quad 2.37$$

wobei v_z die mittlere vertikale Fließ- bzw. Abstandsgeschwindigkeit ist, die Strömung des Sickerwassers in einem solchen Bodenkompartment durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$v_z = \frac{1}{\theta} \cdot (N - RO - E). \quad 2.38$$

In Gleichung 2.38 wird demnach vorausgesetzt, daß die Wasserbewegung stets nach unten gerichtet ist und keine Verdunstung des Bodenwassers erfolgt. Im folgenden wird hierzu ein Feldversuch beschrieben.

Untersuchung zur Annahme einer stationären Sickerwasserströmung

Ein Beispiel für stationäre Sickerwasserströmungen ist in Abbildung 2.2 dargestellt. In dem dabei zugrundeliegenden Versuch sollte festgestellt werden, in wieweit die Annahme eines zeitkonstanten Bodenwasserprofils sowie eines stationären Wasserflusses als Basis für eine regionale Modellierung zur Stoffverlagerung Anwendung finden kann (PUDENZ et al. 1995).

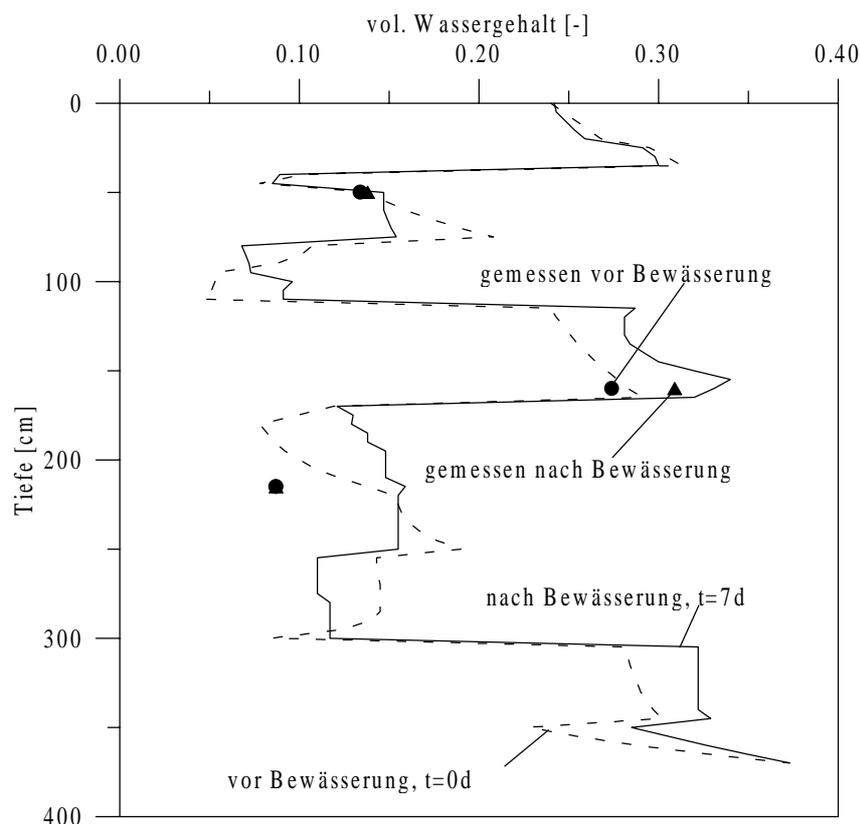


Abb. 2.2: Simuliertes und gemessenes Bodenfeuchteprofil, vor und nach der Bewässerung (PUDENZ et al. 1995).

Auf diese Weise ließe sich dann der Wasserhaushalt des Bodens bzw. Strömung in der ungesättigten Zone im Vergleich zu Gleichung 2.34 mit relativ wenigen Parametern modellieren. Die Berechnungen zur Wasserbilanz erfolgten dabei mit dem Modell SUNSOL (NÜTZMANN 1992). Das Modell basiert auf der RICHARDS-Gleichung und benötigt neben der Eingabe der Randbedingungen Angaben über die hydraulischen Parameter (Matrixpotential, Bodenfeuchte und hydraulische Leitfähigkeit). Matrixpotential und Bodenfeuchte wurden hierfür in Tiefen von 50, 160 und 215 cm kontinuierlich bestimmt. Ferner erfolgten Messungen der Grundwasserstandsänderung, der Bewässerungsmenge, des Niederschlags und einiger meteorologischer Daten zur Bestimmung der Verdunstung. Tabelle 2.1 zeigt für die Monate

Juni, Juli und August 1993 die monatlichen Niederschlags-, Bewässerungs- und Verdunstungshöhen. Die Gegenüberstellung der drei Größen zeigt, daß der Einfluß des Niederschlags und

Tab. 2.1: Meteorologische bzw. hydrologische Daten auf dem Versuchstandort.

Zeit	Juni 93	Juli 93	August 93
Q [cm/d]	45	45	45
N [mm/d]	9.28	7.23	2.96
ETA [mm/d]	3.05	3.21	3.01

der Verdunstung auf die infiltrierende Wassermenge im Vergleich zur Bewässerungsmenge sehr gering ist. Zur Bestimmung der aktuellen Evapotranspiration wurde dabei die PENMAN-MONTEITH-Formel (Gl. 2.10) mit $r_s=0$ verwendet.

Tabelle 2.2 zeigt die kumulativen Ergebnisse der berechneten Wasserbilanz für eine Strömungssimulation über einen Zeitraum von 7 Tagen bei einer intermittierenden Bewässerung (2 h/d) von 5 Tagen. Der Nulltrend in der Massenbilanzänderung im Bodenprofil nach 5 Tagen Bewässerung zeigt, daß die Infiltration direkt zu einer Grundwasserneubildung führt. Die tägliche Neubildungsrate liegt nach 5 Tagen in der gleichen Größenordnung wie zu Beginn der Simulation. Weiterhin geben die simulierten Bodenfeuchteprofile in Abbildung 2.2 vor und nach der Bewässerung einen annähernd gleichen Zustand wieder.

Tab. 2.2: Massenbilanz der Strömungssimulation. Alle Angaben in [cm/d]. ΔQ : Massenänderung im Bodenprofil; $I-ETA$: Netto-Infiltration; GW_r : Grundwasserneubildung

ΔQ	1.05	1.19	1.76	0.54	0.02	-4.49	-3.64
Tag	1	2	3	4	5	6	7
$I-ETA$	4.37	4.37	4.37	4.37	4.37	-0.32	-0.32
GW_r	3.32	3.18	2.61	3.83	4.17	4.17	3.32

Im Hinblick auf die Modellierung regionaler Transportvorgänge über lange Zeiträume und der Annahme eines zeitkonstanten Wassergehaltes bzw. Bodenwasserprofils lassen sich hieraus nun folgende Schlußfolgerungen ziehen: Die Änderung des hydrologischen Regimes führt im Vergleich zu den langen Betrachtungszeiträumen, wie z.B. den oben angenommenen Wintermonaten, in sehr kurzer Zeit (5 Tage) wieder zu einem neuen stationären Fließzustand. Dieser Zustand hält dann eine Weile an, bis sich wieder ein neuer stationärer Fließzustand einstellt.

Die Vereinfachung besteht demnach darin, daß diese kurzen Übergangszeiten mit ihrer Dynamik ausgeblendet und nur die stationären bzw. quasi-stationären Zustände der Strömung betrachtet werden. Unter der Annahme, daß im Mittel über bestimmte Jahresabschnitte ein annähernd gleiches hydrologisches Regime herrscht, welches zu stationären bzw. quasi-stationären Fließzuständen führt, lassen sich dann die z.T. sehr kurzen „Einschwingzustände“ vernachlässigen. Ähnliche Beispiele finden sich z.B. in BENECKE & VAN DER PLOEG (1979) oder RICHTER (1985). Dabei können nach RICHTER (1985) auch nach der Einstellung instationärer Verhältnisse im Oberboden infolge eines Niederschlags die darunterliegenden Bereiche noch durchaus als stationär beschrieben werden.

Behandlung der Sickerwasserströmung in anderen Modellen

Die mechanistische oder prozeßorientierte Modellierung des Bodenwasserhaushalts anhand der RICHARDS-Gleichung wird z.B. in den regionalen Wasserhaushaltsmodellen SHE (ABBOTT et al. 1986), IHDM (BEVEN et al. 1987) und dem Modell von PANICONI & WOOD (1993) verwendet. BEVEN (1989) selbst stellt deren Anwendung jedoch in Frage. Demnach ist ihr Einsatz durch die eingeschränkte Datenverfügbarkeit und dem Problem der Übertragbarkeit prozeßorientierter Modelle, die im kleinskaligen Maßstab geeicht wurden (Säulenversuche), auf die räumlich heterogenen und zeitvariierenden Systeme in einem Einzugsgebiet nicht gerechtfertigt. So verwenden beispielsweise ARNOLD et al. (1990, 1992, 1993) in dem Modell SWRRB(WQ) ein sogenanntes 'storage routing' Verfahren: die Sickerwasserströmung in einer Bodenschicht erfolgt nach Überschreiten der Feldkapazität unter der Voraussetzung, daß die darunter liegende Schicht nicht gesättigt ist. Eine ähnlich vereinfachende Methode stellen die linearen und nichtlinearen Speicherkaskaden dar (z.B. HENNIG & ZEPP 1992). Dabei wird die Bodenwasserdynamik in einzelnen Bodenschichten als eine Kaskade von Einzelspeichern definiert, deren Auslauf einer Zeitfunktion folgt.

2.1.6 Grundwasserströmung

Im Vergleich zur Sickerwasserströmung entfallen bei gesättigten Strömungsverhältnissen die funktionalen Zusammenhänge zwischen hydraulischer Leitfähigkeit und Wassergehalt bzw. Matrixpotential. Die Modellierung der Grundwasserströmung wird dadurch erheblich vereinfacht.

Die zweidimensionale (horizontal-ebene) Strömungsgleichung für einen ungespannten, inhomogenen isotropen Grundwasserleiter lautet

$$S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \cdot h \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K \cdot h \cdot \frac{\partial}{\partial y} \right) + N, \quad (S \equiv S_y), \quad 2.39$$

mit $K = K(x, y)$ als hydraulischer Leitfähigkeit, S als Speicherkoeffizient, h als Standrohrspiegelhöhe und N als Sickerwasserzufluß, wird z.B. in SHE (ABBOTT et al. 1986) und im Modell von PANICONI & WOOD (1993) als auch zur Modellierung des regionalen Stickstofftransports (z.B. FLUNIT (VAN den BRINK & ZAADNOORDIJK 1995) und MORELN/NEWSAM (GENG et al. 1996)) verwendet.

Es werden aber heute durchaus auch einfachere Ansätze zur regionalen Modellierung herangezogen. Beispielsweise nutzen ARNOLD et al. (1993) in dem erweiterten SWRRB-Modell die Wasserbilanzgleichung

$$SAQ = SAQ_{i-1} + Rc - revap - q_{rf} - perc_{gw}. \quad 2.40$$

Darin ist SAQ der Speicherkoeffizient, Rc die Anreicherung, $revap$ der Wasserfluß vom Grundwasser zurück in das ungesättigte Bodenprofil, q_{rf} der Rückfluß, $perc_{gw}$ die Versickerung in den tieferen Grundwasserleiter und i die Zeit. In diesem Modell wird der gesamte Grundwasserleiter als eine einzelne Zelle bzw. ein einzelnes Kompartiment abgebildet. Es erfolgen also keine räumlichen Diskretisierungen. Gleichung 2.40 stellt somit ein nulldimensionales Modell dar. Das Grundwasser wird vom Sickerwasser gespeist (Rc). Verluste können sowohl infolge eines nach unten gerichteten Wasserflusses (Leakage) als auch über einen Rückfluß in den Sickerwasserbereich ($perc_{gw}$) eintreten.

Einen ähnlichen Ansatz verwendeten auch schon THIERY (vgl. hierzu KINZELBACH 1992) und MERCADO (1976) als Grundlage regionaler Abschätzungen flächenhaft eingetragener Schadstoffe wie Nitrat und Pestizide. Ist das zu bilanzierende Kompartiment nur Teil eines Grundwasserleiters müssen die Grundwasserzu- und abflüsse über die Kompartiments- bzw. Zellgrenzen in die Wasserbilanz aufgenommen werden. Die Bilanz für ein solches Kompartiment mit der Fläche A kann dann wie folgt formuliert werden:

$$\Delta t \left[A \cdot -N + R - P - Q + \sum_{i=1}^n W_i \cdot \bar{T}_i \cdot \bar{J}_i \right] = A \cdot S \cdot (\bar{h}|_{t+\Delta t} - \bar{h}|_t), \quad 2.41$$

mit dem Speicherkoeffizienten S , dem Niederschlag N , der künstlichen Wasserzugabe R , der Entnahme durch Pumpen, P , dem Abfluß Q und $\bar{h}|_t$ als mittlere Grundwasserspiegelhöhe zur Zeit t . Der Term $\sum_{i=1}^n W_i \cdot \bar{T}_i \cdot \bar{J}_i$ repräsentiert die Summe von Einstrom und Ausstrom über n Randsegmente, mit W_i als Länge, \bar{T}_i als mittlere Transmissivität und \bar{J}_i als mittlerer Normalengradient des i -ten Segments. Die Kalibrierung eines solchen Modells basiert auf bekannte Werte von \bar{h} , R und P früherer Beobachtungen (Grundwasserisohypsenpläne, GW-Pegel). Einzig N und S sind während der Kalibrierung festzulegen.

Eine solche Bilanz läßt sich auch für mehrere Zellen formulieren:

$$\begin{aligned} & K_{i-\frac{1}{2},j} \cdot h_{i-\frac{1}{2},j}^t \cdot \Delta y_j \cdot \frac{h_{i-1,j}^t - h_{i,j}^t}{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})/2} + K_{i+\frac{1}{2},j} \cdot h_{i+\frac{1}{2},j}^t \cdot \Delta y_j \cdot \frac{h_{i+1,j}^t - h_{i,j}^t}{(\Delta x_i + \Delta x_{i+1})/2} \\ & + K_{i,j-\frac{1}{2}} \cdot h_{i,j-\frac{1}{2}}^t \cdot \Delta x_i \cdot \frac{h_{i,j-1}^t - h_{i,j}^t}{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})/2} + K_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot h_{i,j+\frac{1}{2}}^t \cdot \Delta x_i \cdot \frac{h_{i,j+1}^t - h_{i,j}^t}{(\Delta y_j + \Delta y_{j+1})/2} \\ & + N_{i,j} + R_{i,j} - P_{i,j} = S_{i,j} \cdot \Delta x_i \cdot \Delta y_j \cdot \frac{h_{i,j}^{t+\Delta t} - h_{i,j}^t}{\Delta t} . \end{aligned} \quad 2.42$$

Der Übergang von einer Zelle zu mehreren (vgl. Abb. 2.3) kann dabei als diskrete Differenzen-Approximation der partiellen Differentialgleichung 2.39 bezeichnet werden. Beide Methoden nehmen zwar die Form ähnlicher algebraischer Gleichungen an, unterliegen jedoch unterschiedlichen Ideen und Denkweisen (BEAR 1979):

- Die Anzahl der Zellen beim Mehrzellen-Modell soll klein gegenüber der Methode der finiten Differenzen oder Elemente sein. Letztere stellt eine Näherungslösung der entsprechenden partiellen Differentialgleichung dar (Gl. 2.39).
- Strömung findet nur zwischen angrenzenden Zellen statt und nicht innerhalb einer Zelle.
- Für jede Zelle werden mittlere Grundwasserstände angenommen.

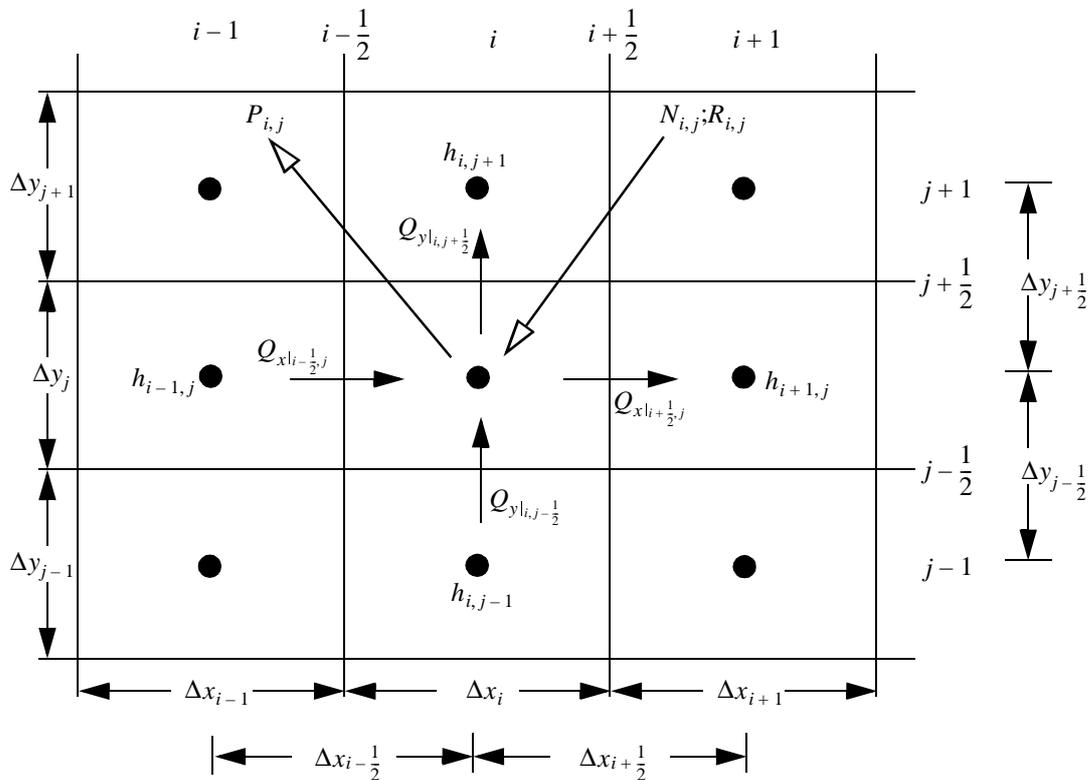


Abb. 2.3: Mehrzellen-Grundwassermodell und die Komponenten der Wasserbilanz für eine Zelle i,j . (BEAR 1979).

2.2 Transport konservativer Stoffe im Sicker- und Grundwasser

Der Transport von konservativen Stoffen, d.h. Stoffen die weder chemischen und biologischen Reaktionen ausgesetzt sind, noch durch Absetzen oder Ausfällen dem Wasser entzogen werden können, wird sowohl im Grundwasser als auch im Bereich des Sickerwassers durch Advektion, Dispersion und Diffusion beeinflusst.

Advektion ist die Geschwindigkeitskomponente bzw. Transportrate eines Stoffes, die sich aus der Strömung des Wassers ergibt. Sie wird auch als Abstandsgeschwindigkeit v bezeichnet, wobei unter gesättigten Verhältnissen der Zusammenhang zum spezifischen Durchfluß q über die abflußwirksame oder auch effektive Porosität n_e durch

$$v = \frac{q}{n_e} \quad 2.43$$

gegeben ist. Eine Konzentrationsfront wird durch Advektion ohne Veränderung ihrer Kontur mit der Abstandsgeschwindigkeit fortbewegt.

Die molekulare Diffusion bewirkt einen Transport von in Wasser gelösten Stoffen (im Porenmaßstab) von Orten niedriger Konzentration zu Orten höherer Konzentration infolge der Brownschen Molekularbewegung. Sie führt somit zu einem Konzentrationsausgleich bzw. zu einer Vermischung. Die molekulare Diffusion in Wasser wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben. Der Einfluß des Porenraumes bzw. des Wassergehaltes auf die molekulare Diffusion wird durch die sogenannte Tortuosität τ berücksichtigt (für detaillierte Angaben siehe z.B. DAGAN 1989). Aus der Tortuosität und dem molekularen Diffusionskoeffizienten D_m ergibt sich dann ein vom Korngerüst und Wassergehalt abhängiger effektiver Diffusionskoeffizient:

$$D_{eff} = \tau \cdot D_m. \quad 2.44$$

Die korngerüstbedingte Dispersion beruht auf der ungleichmäßigen Geschwindigkeitsverteilung im Porenraum längs und quer zur Fließrichtung und verursacht ebenfalls einen Transporteffekt. Dabei ändern sich je nach Skalengröße bzw. Betrachtungsmaßstab die Ursachen für die ungleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung. Werden Konzentrationen und Strömung über die ganze Mächtigkeit des Grundwasserleiters gemittelt, was z.B. bei zweidimensionalen regionalen Betrachtungen die Regel ist, sind die Inhomogenitäten des Grundwasserleiters die Hauptursache für die räumliche Variabilität der Geschwindigkeit (Makrodispersion) (KINZELBACH 1992). Ein größer werdender Betrachtungsmaßstab führt daher zu einem Wachstum der Makrodispersion.

Dispersionskoeffizienten werden bei Annahme Fickscher Dispersion als Produkt der Abstandsgeschwindigkeit und der vom Gestein abhängigen Dispersivität α geschrieben:

$$D_L = \alpha_L \cdot |v|^\mu. \quad 2.45$$

D_L ist der longitudinale Dispersionskoeffizient für den Fall einer eindimensionalen Strömung, wie z.B. beim Sickerwasser oder beim Säulenversuch, α_L die longitudinale Dispersivität und v die Abstandsgeschwindigkeit. Im Sickerwasserbereich ist die longitudinale Dispersivität auch noch vom Wassergehalt abhängig. Der Exponent μ kann bei korngerüstbedingter Dispersion in Lockergesteinen in guter Näherung mit 1 beschrieben werden (FRIED 1975). Dies gilt auch für den auf gleiche Weise zu formulierenden transversalen Dispersionskoeffizienten bei der Betrachtung zweidimensionaler Strömungen. Die Querdispersivitäten zeigen jedoch kein ausgeprägtes Skalenverhalten (KINZELBACH 1992) und sind etwa um einen Faktor 10 bis 20 kleiner als die Längsdispersivitäten (KLOTZ & SEILER 1980).

Korngerüstbedingte bzw. Makrodispersion und molekulare Diffusion lassen sich durch den hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten ausdrücken (BEAR 1979):

$$D_{hij} = (D_{L,T})_{ij} + (D_{eff})_{ij} . \quad 2.46$$

Einen Anhaltspunkt für den diffusiven Anteil an der hydrodynamischen Dispersion liefert KINZELBACH (1992). Demnach kann bei Dispersivitäten $\geq 0,001$ m und Abstandsgeschwindigkeiten $\geq 0,1$ m/d die reine Diffusion, die durch den effektiven Diffusionskoeffizienten quantifiziert wird, gegenüber der hydrodynamischen Dispersion vernachlässigt werden.

Die Spannbreite longitudinaler Dispersivitäten ist aufgrund der Skalenabhängigkeit erwartungsgemäß groß. Dies trifft insbesondere für eine zweidimensionale Betrachtung des regionalen Stofftransports zu KINZELBACH (1992). In der Literatur werden longitudinale Dispersivitäten von 1-100 m angegeben (ANDERSON 1979).

Advektion und hydrodynamische Dispersion bilden die Komponenten der Transportgleichung für einen Tracer, die unter dem Namen Advektions-Dispersions-Gleichung bekannt ist (z.B. KINZELBACH 1992):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{hij} \cdot \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) - v_i \cdot \frac{\partial c}{\partial x_i} . \quad 2.47$$

Gl. 2.47 wird sowohl für den Bereich des Sickerwassers als auch für das Grundwasser verwendet. Darüber hinaus können je nach Grad der Vereinfachung der natürlichen Verhältnisse, wie bei der Modellierung der Sickerwasserströmung gezeigt wurde, Komponenten vernachlässigt oder in einer vereinfachten Form berücksichtigt werden.

GENG et al. (1996) modellieren den Grundwassertransport von Nitrat in einem regionalen hydrogeologischen System ausschließlich mit der Advektion. Die dabei verwendete zweidimensionale Transportgleichung läßt sich bei Vernachlässigung der hydrodynamischen Dispersion aus Gl. 2.47 ableiten. Die Autoren argumentieren, daß im Fall von nichtpunktuellen Verschmutzungsquellen, d.h. diffusen Quellen in der Landwirtschaft, keine starken Gradienten in der Konzentrationsfront existieren und die Stoffausbreitung im wesentlichen durch die räumliche Verteilung der Quellen erfolgt. Weiterhin stehen i.a. nicht ausreichend Daten zur Verfügung, die aufgrund des Skaleneffekts regional ansteigenden Dispersivitäten zu bestimmen.

Ein ähnliches Modell für die Modellierung regionaler Stoffverlagerungen läßt sich mit dem bereits vorgestellten Mehrzellenansatz zur Modellierung regionaler Grundwasserströmungen formulieren, wenn anstelle der Wasserbilanz (Gl. 2.42) eine Stoffbilanz angenommen wird (zur Herleitung vgl. BEAR 1979). Dabei gilt die Gleichung:

$$\begin{aligned}
& Q_x|_{i-\frac{1}{2},j} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{Q_x|_{i-\frac{1}{2},j}}{Q_x|_{i-\frac{1}{2},j}} \right) \cdot c_{i-1,j}^t + \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{Q_x|_{i-\frac{1}{2},j}}{Q_x|_{i-\frac{1}{2},j}} \right) \cdot c_{i,j}^t \right] \\
& - Q_x|_{i+\frac{1}{2},j} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{Q_x|_{i+\frac{1}{2},j}}{Q_x|_{i+\frac{1}{2},j}} \right) \cdot c_{i,j}^t + \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{Q_x|_{i+\frac{1}{2},j}}{Q_x|_{i+\frac{1}{2},j}} \right) \cdot c_{i+1,j}^t \right] \\
& + Q_y|_{i,j-\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{Q_y|_{i,j-\frac{1}{2}}}{Q_y|_{i,j-\frac{1}{2}}} \right) \cdot c_{i,j-1}^t + \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{Q_y|_{i,j-\frac{1}{2}}}{Q_y|_{i,j-\frac{1}{2}}} \right) \cdot c_{i,j}^t \right] \\
& - Q_y|_{i,j+\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{Q_y|_{i,j+\frac{1}{2}}}{Q_y|_{i,j+\frac{1}{2}}} \right) \cdot c_{i,j}^t + \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{Q_y|_{i,j+\frac{1}{2}}}{Q_y|_{i,j+\frac{1}{2}}} \right) \cdot c_{i,j+1}^t \right] \\
& + R_{i,j} \cdot c_R + N_{i,j} \cdot c_N - P_{i,j} \cdot c_{i,j}^t = \frac{1}{\Delta t} \cdot (U_{i,j}^{t+\Delta t} \cdot c_{i,j}^{t+\Delta t} - U_{i,j}^t \cdot c_{i,j}^t),
\end{aligned} \tag{2.48}$$

worin U das Wasservolumen einer Zelle und Q der Durchfluß zur Zeit t sind, welche durch Lösen des Wasserbilanz-Modells Gl. 2.42 bestimmt werden können (vgl. Abb. 2.3). Es wird außerdem die Dispersion vernachlässigt und die vollständige Durchmischung der Zellen in jedem Zeitintervall Δt angenommen.

2.3 Reaktionen im Sicker- und Grundwasser

2.3.1 Allgemeines

Im Hinblick auf die Formulierung von Reaktionen im Sicker- und Grundwasser klassifizierte RUBIN (1983) die Reaktionen in:

- schnell oder langsam sowie
- heterogen oder homogen.

Demnach sind Reaktionen schnell gegenüber dem Zeitmaßstab des advektiven und dispersiven Transports, wenn sich ein lokales Gleichgewicht an jeder Stelle des Grundwasserleiters bzw. des Bodens einstellen kann. Sind zwei unterschiedliche Phasen an dieser Reaktion beteiligt, wie beispielsweise bei der Sorption eines gelösten Stoffes an der Oberfläche der porösen Matrix, handelt es sich um eine heterogene Gleichgewichtsreaktion. Im Gegensatz dazu ist eine homogene Gleichgewichtsreaktion diejenige, bei der die Reaktionspartner in derselben Phase vorliegen, und zwar unabhängig von Transportvorgängen zum Reaktionsort, wie beispielsweise die Fällung.

Gleichgewichtsreaktionen werden anhand algebraischer Gleichungen gelöst und im Fall einer homogenen Reaktion über einen Senkterm in der Transportgleichung 2.47 oder 2.48 berücksichtigt. Bei der Sorption im Gleichgewicht ist die sorbierte Menge q eine algebraische Funktion der gelösten Konzentration:

$$q = f(c) \quad 2.49$$

Die Gleichgewichtssorption wird gewöhnlich über den Retardationsfaktor R_d , der eine Verzögerung des advektiven und dispersiven Transports bewirkt, in die Transportgleichung implementiert (KINZELBACH 1992):

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{n} \cdot \frac{\partial f(c)}{\partial c} \quad 2.50$$

und

$$R_d \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{hij} \cdot \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) - v_i \cdot \frac{\partial c}{\partial x_i} + s, \quad 2.51$$

mit der Lagerungs- oder Schüttdichte ρ , der Porosität n , der Isotherme $f(c)$ und dem Senkterm s .

Bei langsamen homogenen oder heterogenen Reaktionen müssen die Gesetze der Kinetik berücksichtigt werden. Dies führt zu Differentialgleichungen bezüglich der Zeit, die insbesondere bei komplexen Reaktionen mit der Transportgleichung 2.47 oder 2.48 ein System von mehreren Differentialgleichungen bilden, zu deren Lösung neben der Kenntnis der strömungs- und transportrelevanten Parameter die Bestimmung einer Vielzahl von Reaktionsparametern

bzw. -raten erforderlich ist. So wurden beispielsweise komplexe kinetische Reaktionen des Phosphors bisher nur in Säulenversuchen angewendet (z.B. MANSELL et al. 1989, 1992 oder VAN DER ZEE et al. 1992b). Ihre Anwendung in einer regionalen Modellierung scheitert oft an der Identifizierbarkeit der Parameter (vgl. Kap. 2.3.3), da die im Labor ermittelte Reaktionsraten nicht ohne weiteres auf das Feld übertragbar sind.

RUBINS Klassifizierung in schnelle und langsame Reaktionen bezieht sich auf den Zeitmaßstab der Reaktionen gegenüber dem Zeitmaßstab des advektiven und dispersiven Transports und weist auf die grundlegenden mathematischen Formalismen hin, die für eine Implementierung in die Transportgleichung zu berücksichtigen sind. Die anschließende Betrachtung der verschiedenen Reaktionsmodelle des Phosphors folgt einer ähnlichen Klassifizierung, wobei anstelle der Begriffe schnell und langsam jetzt zwischen Gleichgewichts- und kinetischen Reaktionen unterschieden wird.

Zuvor sei jedoch der Sammelbegriff Sorption näher erläutert. Und zwar wird unter Sorption die physikalische (Physisorption) oder chemische (Chemisorption) Bindung eines im Wasser gelösten Stoffes an der Oberfläche (Adsorption) oder im Inneren (Absorption) eines festen Stoffes (Sorbens) verstanden. Ad- und Absorptionserscheinungen werden oft nicht scharf voneinander getrennt. Der gegenläufige Prozeß wird als Desorption bezeichnet.

Chemisorption erfolgt an definierten Kontaktstellen des Sorbens, kann also beispielsweise durch kovalente Bindung oder Ionenbindung reaktiver Gruppen zustande kommen. Bei der Physisorption ist die Bindung nicht an spezifische Kontaktstellen gebunden. Sie erfolgt aufgrund eines Potentialgefälles zwischen fester Phase und flüssiger Phase.

Während die Physisorption einen im allgemeinen schnell ablaufenden Prozeß darstellt, mit einer lokalen Gleichgewichtseinstellung innerhalb von Millisekunden bis Sekunden, ist bei der Chemisorption aufgrund höherer Aktivierungsenergien von wesentlich langsameren Reaktionsraten auszugehen (WEBER et al. 1991). So lassen sich nur die physikalischen Wechselwirkungen an den Oberflächen fester Phasen annähernd als gleichgewichtsnahe Zustände beschreiben (RICHTER 1985).

Die Fällung ist eine homogene Reaktion und daher unabhängig von Transportvorgängen zum Reaktionsort. Im Vergleich zur Sorption handelt es sich bei der Fällung stets um eine chemische Bindungsform, wobei das Reaktionsprodukt aus zwei in Lösung befindlichen Komponenten besteht. Der gegenläufige Prozeß zur Fällung ist die Lösung bzw. Rücklösung.

2.3.2 Gleichgewichtsreaktionen

Befinden sich die gelöste und sorbierte Phase in einem Gleichgewicht kann dieser Zusammenhang durch sogenannte Sorptionsisothermen dargestellt werden. Für die Sorption von Phosphor (P) werden hauptsächlich drei Ansätze verfolgt: die LANGMUIR-, FREUNDLICH- und 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme.

Die LANGMUIR-Isotherme (LANGMUIR 1918) wurde ursprünglich zur Beschreibung der Adsorption von Gasen an Feststoffen entwickelt. Dabei gelten folgende Annahmen:

- alle Sorptionsplätze sind gleichwertig.
- es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den sorbierten Atomen, Molekülen oder Ionen.
- die Anzahl der Sorptionsplätze ist begrenzt.

Es gilt:

$$q = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot c}{1 + k_L \cdot c}, \quad 2.52$$

wobei q_{max} die Bindungskapazität des Feststoffes, k_L die Bindungsaffinität und q die sorbierte Konzentration ist. Die Anpassung der LANGMUIR-Isotherme kann entweder durch nichtlineare Regression oder durch eine einfache Regression der linearisierten Form des Modells erfolgen (KINNIBURGH 1986). Im allgemeinen wird jedoch die Regression der linearisierten Form verwendet (WEBER et al. 1991).

HOLFORD et al. (1974) gehen von zwei Sorptionsplatzvarianten an der Oberfläche eines Feststoffes mit unterschiedlichen Bindungsenergien aus und konnten zeigen, daß sich der Sorptionsverlauf von P an 41 unterschiedlichen Böden sehr gut durch die Kombination zweier LANGMUIR-Isothermen nachbilden läßt:

$$q = \frac{q_{max,1} \cdot k_{L,1} \cdot c}{1 + k_{L,1} \cdot c} + \frac{q_{max,2} \cdot k_{L,2} \cdot c}{1 + k_{L,2} \cdot c}, \quad 2.53$$

mit den Bindungskapazitäten $q_{max,1}$ bzw. $q_{max,2}$ und den Bindungsaffinitäten $k_{L,1}$ bzw. $k_{L,2}$.

SPOSITO (1982) entwickelte eine Methode, nach der sich überprüfen läßt, ob eine Sorptions-Isotherme mathematisch durch die 'two-site'-Langmuir-Gleichung formuliert werden kann. Demnach lassen sich aus der graphischen Darstellung des Verteilungskoeffizienten über die sorbierte P-Menge anhand linearer Abschnitte im Sorptionsverlauf zwei Prozesse (oder zwei Sorptionsoberflächen) unterscheiden:

- s_1 mit hoher Affinität und geringer Kapazität
- s_2 mit geringer Affinität und hoher Kapazität (Abb. 2.4).

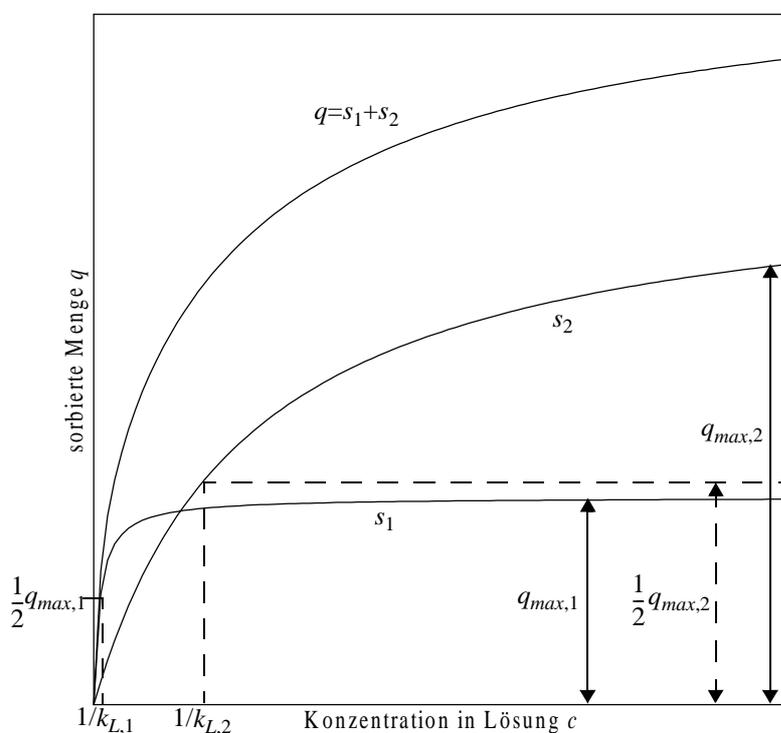


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der beiden Teilprozesse bzw. Teilisothermen der 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme. Bei $c=1/k_{L,1}$ bzw. $1/k_{L,2}$ sind die Oberflächen s_1 und s_2 je zur Hälfte belegt.

Aus den Schnittpunkten und den Steigungen dieser Geraden lassen sich dann über die STIELTJES-Transformation die Kapazitäten und Affinitäten der beiden Teilprozesse bestimmen.

MEAD (1981) vergleicht anhand von Sorptionsdaten für 38 Böden verschiedene Isothermen und kommt zu dem Ergebnis, daß die 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme den Sorptionsverlauf von P am genauesten wiedergibt.

Die FREUNDLICH-Isotherme (FREUNDLICH 1932) ist eine empirische Beziehung zwischen der sorbierten und der in Lösung befindlichen Stoffmenge:

$$q = k_f \cdot c^{\frac{1}{n}} . \quad 2.54$$

Die stoffspezifischen Konstanten k_f und n sind aufgrund ihres empirischen Charakters jedoch nicht als Kapazität und Bindungsaffinität zu definieren. Für die Bestimmung der Parameter werden die Sorptionsdaten gewöhnlich in logarithmierter Form aufgetragen (WEBER et al. 1991).

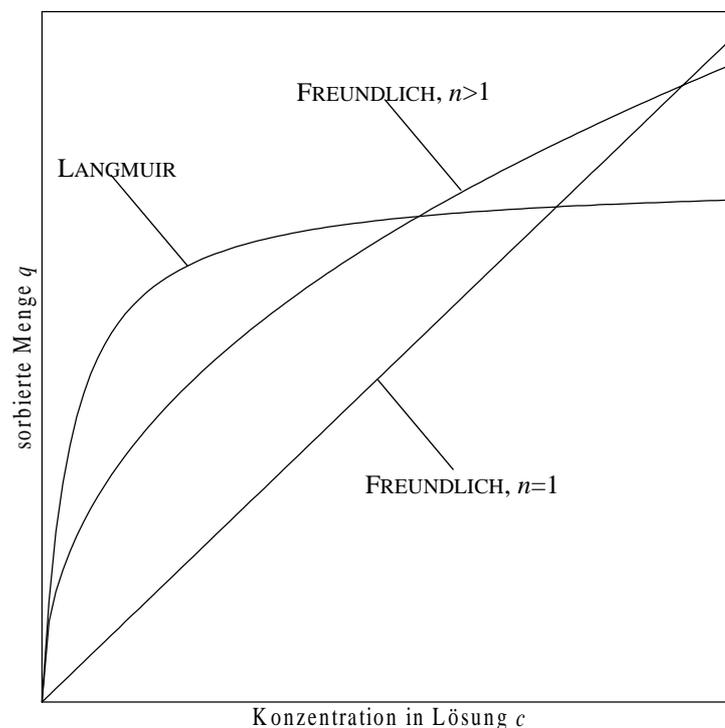


Abb. 2.5: Typische Kurvenverläufe von LANGMUIR- und FREUNDLICH-Isothermen.

Abbildung 2.5 zeigt typische Kurvenverläufe der FREUNDLICH- und LANGMUIR-Isothermen. Dabei wird deutlich, daß die FREUNDLICH-Isotherme bei ansteigender Konzentration immer weiter anwächst, während die LANGMUIR-Isotherme sich einem maximalen Wert nähert. Die Bindungskapazität des Feststoffes wird daher mit der FREUNDLICH-Isotherme überschätzt (FITTER & SUTTON 1975). In der Abbildung ist weiterhin zu sehen, daß die FREUNDLICH-Isotherme für $n=1$ in eine lineare Isotherme übergeht. Diese lineare Beziehung zwischen sorbierter Menge und der Konzentration in Lösung über einen Verteilungskoeffizienten wird auch weitläufig als k_d -Konzept ($q = k_d \cdot c$) bezeichnet (KOß 1993).

2.3.3 Kinetische Reaktionen

Zahlreiche kinetische Modelle zur Beschreibung von Reaktionen des Phosphors sind bisher in der Literatur veröffentlicht worden. Eine nicht mehr ganz aktuelle Übersicht liefern z.B. MANSELL & SELIM (1981). Darin werden die Modelle in zwei Klassen unterteilt:

- I. mathematische Modelle, die ausschließlich von chemischen Nicht-Gleichgewichten ausgehen, dabei sowohl reversible als auch irreversible Reaktionen berücksichtigen und
- II. mathematische Modelle, die eine reversible Abnahme des Phosphors aus der Lösung infolge simultaner Gleichgewichts- und kinetischer Reaktionen zugrunde legen.

Sollen die in der neueren Literatur erschienen Modelle in dieser Gruppierung berücksichtigt werden, wäre die Gruppe II. um diejenigen Modelle zu erweitern, die neben der reversiblen auch eine irreversible Abnahme des P zugrunde legen (z.B. VAN DER ZEE et al. 1989, VAN DER ZEE et al. 1992, FREESE et al. 1995).

Ein Modell der ersten Gruppe verwenden beispielsweise MANSELL et al. (1977) in ihren Untersuchungen. Darin werden drei verschiedene Typen reversibler Adsorptionsprozesse sowie eine irreversible Fällung oder Chemisorption und eine irreversible Immobilisierung physisorbierten Phosphors betrachtet und anhand von experimentellen und simulierten Durchbruchkurven einer Bodensäule miteinander verglichen. Im einzelnen sind dies eine reversible Adsorption, beschrieben durch I) eine nichtlineare und II) mit $n=1$ lineare Gleichgewichtsisotherme nach FREUNDLICH (vgl. Gl. 2.54) und III) eine reversible kinetische Reaktion zwischen sorbierter und gelöster Konzentration q bzw. c nach der Gleichung

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho} \cdot k_a \cdot c^n - k_d \cdot q = k_d \cdot (K \cdot c^n - q), \quad 2.55$$

wobei

$$K = \frac{\theta}{\rho} \cdot \frac{k_a}{k_d}. \quad 2.56$$

Die Parameter k_a und k_d sind die Raten für die Hin- bzw. Rückreaktion, θ der volumetrische Wassergehalt und ρ die Lagerungsdichte des Bodens. Als irreversible Fällung oder chemische

Immobilisierung, repräsentiert durch einen Senkterm s , werden die Gleichungen

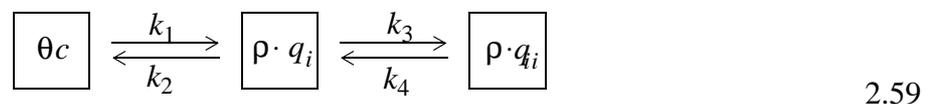
$$s = k_c \cdot (\theta \cdot c), \quad 2.57$$

mit k_c als Rate für die Fällung und/oder Chemisorption sowie

$$s = k_s \cdot (\rho \cdot q), \quad 2.58$$

mit k_s als Rate für chemische Immobilisierung physisorbierten Phosphors, betrachtet. MANSELL et al. (1977) kommen zunächst zu dem Ergebnis, daß infolge großer Porenwassergeschwindigkeiten und kleiner Raten (k_a und k_d) die Adsorption weit von einer Gleichgewichtseinstellung entfernt ist, somit kaum P aus der Lösung adsorbiert wird und deshalb das reversible kinetische Modell (Gl. 2.55) ausreichende -und im Vergleich zum Gleichgewichtsmodell bessere- Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert. An einem anderen Boden, der offensichtlich stärker sorbiert, konnten mit dem gleichen Modell insbesondere nach Erreichen der maximalen Konzentration (d.h. wenn die Auslaufkonzentration der Konzentration im Zulauf entspricht) jedoch keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden. Durch Hinzunahme des irreversiblen Senkterms s mit Fällung (Gl. 2.57) oder Immobilisierung (Gl. 2.58) ließ sich das Ergebnis zwar verbessern, aber nur unter Verwendung von Raten k_s und k_c , die (invers) anhand der experimentellen Durchbruchkurve bestimmt wurden und außerdem um eine Größenordnung über den in Batch-Versuchen bestimmten Raten lagen. MANSELL et al. (1977) folgern daraus, daß die dynamischen Senkterme s die im System Boden-Wasser stattfindenden Prozesse nicht adäquat beschreiben können.

In einer anderen Untersuchung nehmen MANSELL et al. (1985) die Chemisorption nun als reversibel an und vernachlässigen die irreversiblen Senkterme Gl. 2.57 und Gl. 2.58. Schematisch läßt sich das Modell, das im Prinzip dem Drei-Kompartiment-Modell von BARROW & SHAW (1975) entspricht, als zwei aufeinanderfolgende Reaktionen darstellen:



k_1, k_2 sind die Raten für die Hin- bzw. Rückreaktion des physisorbierten P, q_i und k_3, k_4 die Raten für die im Vergleich zur Physisorption langsamer ablaufende Chemisorption, -desorption mit q_{ii} als chemisorbiertem P. Während k_1 und k_3 sich in Batch-Versuchen ermitteln lassen,

müssen k_2 und k_4 mit Hilfe experimenteller Durchbruchkurven angepaßt werden. In den Ergebnissen zeigen die simulierten Durchbruchkurven nur teilweise Übereinstimmung mit den beobachteten Daten. Erst nach einer Anpassung von k_1 und k_3 an die beobachteten Daten, wobei die Werte um das 10-fache über den experimentellen Raten liegen, ergibt sich eine Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Durchbruchkurve.

MANSELL et al. (1992) stellen in ihren Versuchen fest, daß die Reaktionsraten der schnellen Physisorption k_1 und k_2 (vgl. Gl. 2.59) von der P-Konzentration im Säulenzulauf c_0 abhängig sind. Raten, die für geringe Ausgangskonzentrationen ($c_0 < 5$ mg P/l) ermittelt wurden, führen bei der Simulation von Durchbruchversuchen mit hohen Ausgangskonzentrationen zu einer Unterschätzung der Retardierung. Dagegen ist bei Raten, die unter hohen Ausgangskonzentrationen ($c_0 > 10$ mg P/l) bestimmt wurden, in Simulationen von Durchbruchversuchen mit geringen Ausgangskonzentrationen eine Überschätzung der Retardierung zu beobachten. Insgesamt liefern jedoch insbesondere die unter hohen Ausgangskonzentrationen bestimmten Raten für zahlreiche Simulationen eine ausreichende Übereinstimmung mit den gemessenen Kurvenverläufen.

Van der Zee et al. (1989) simulieren den P-Transport in Säulen mit einem kinetischen Sorptionsmodell, bestehend aus einer LANGMUIR-Gleichgewichtsisotherme und einem irreversiblen kinetischen Diffusions/Fällungs-Prozeß. Die Gesamtreaktion lautet:

$$F(c, t) = Q + S, \quad 2.60$$

mit

$$S(c, t) = f(I) \quad 2.61$$

und

$$I = \gamma \cdot \int_0^t (c - c_e) dt, \quad 2.62$$

wobei Q die adsorbierte Menge nach der LANGMUIR-Isotherme, S die Fällung/Diffusion als Funktion der sogenannten Exposition I und c_e die Löslichkeit eines Metallphosphats ist. γ ist eine Konstante, die I dimensionslos macht und die Einheit $\text{m}^3/(\text{min} \cdot \text{mol})$ hat. Die Autoren nehmen an, daß P in ein Metalloxid diffundiert und dieses Oxid dann in ein Metallphosphat

umgewandelt wird, und zwar über einen Fällungsprozess. $f(I)$ beschreibt dabei die Konzentrations- und Zeitabhängigkeit des langsamen Diffusionsprozesses und wird über ein Polynom zweiten Grades

$$f(I) = a_0 + a_1 \cdot \ln(I) + a_2 \cdot [\ln(I)]^2 \quad 2.63$$

an den Verlauf von $S(c, t)$, wobei

$$S(c, t) = F(c, t) - Q(c, t), \quad 2.64$$

angepaßt. Obwohl aus den Gleichungen 2.63 und 2.64 ein konvexer Verlauf der Sorption gegenüber der Zeit bzw. $\ln(I)$ folgt und die Sorption somit auch keinem Maximum (einer endlichen Sorptionskapazität) entgegenstrebt, konnten VAN DER ZEE et al. (1989) den experimentell beobachteten Verlauf von Durchbruchkurven mit diesem Modell wiedergeben.

In einer Weiterentwicklung dieses Modells wird I nicht über Gl. 2.63 und 2.64 bestimmt, sondern über den zeitlichen Verlauf der P-Sättigungangepaßt (FREESE et al. 1995). Das Modell lautet wie folgt:

$$F(c, t) = F_m \cdot \frac{(k \cdot I)^\omega}{1 + (k \cdot I)^\omega} \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}. \quad 2.65$$

F_m repräsentiert das Sorptionsmaximum und korreliert mit dem Oxalat-extrahierbaren Eisen- und Aluminiumgehalt. Der zweite Term auf der rechten Seite ist der kinetische Anteil und variiert zwischen 0 und 1, je nach Ausmaß der Exposition I . Die Autoren geben an, daß der LANGMUIR-Term in ihren zeitabhängigen Sorptionsexperimenten bei relativ hohen Konzentrationen (50 mg/l) vernachlässigbar ist. Sie konnten ferner zeigen, daß sich mit der nunmehr reduzierten Gleichung

$$F(c, t) = F_m \cdot \frac{(k \cdot I)^\omega}{1 + (k \cdot I)^\omega} \quad 2.66$$

der zeitliche Sorptionsverlauf von zahlreichen sandigen und nicht-sandigen sowie gedüngten und nicht-gedüngten Böden in Batch-Experimenten wiedergeben läßt.

ISENBECK-SCHRÖTER et al. (1993) simulieren P-Durchbruchskurven mit einer kinetischen Version der 'two-site' LANGMUIR-Gleichung (2.53) (reversible Reaktion erster Ordnung), gekoppelt mit dem geochemischen Programm PHREEQE (Parkhurst et al. 1980). Demnach wird im Gegensatz zu VAN DER ZEE et al. (1989) bzw. FREESE et al. (1995) die Fällung nicht über den Umweg der Diffusion beschrieben, sondern direkt aus der Lösung anhand von Lösungsgleichgewichten. Über die 'two-site' Langmuir-Gleichung sollen dabei mit Hilfe unterschiedlicher Reaktionskonstanten für die beiden Teil-Prozesse schnelle (Anionenaustausch bzw. Physisorption) und langsame (Chemisorption) Sorption unterschieden werden.

GERRITSE (1993, 1994) beschreibt die P-Verlagerung in Bodensäulen mit dem Drei-Kompartiment-Modell von BARROW & SHAW (1975) (vgl. auch Gl. 2.59):

$$q = k \cdot c^n \cdot t^m, \quad 2.67$$

wobei n und m zwei Koeffizienten sind, die die Abhängigkeit der Sorption von der Konzentration in Lösung und der Zeit t zum Ausdruck bringen, und k ein Maß für die Sorptionskapazität ist. Gleichung 2.67 ist besonders attraktiv, da sie den experimentellen Sorptionsverlauf für zahlreiche unterschiedliche Böden wiedergibt (BARROW 1980, BARROW & SHAW 1989) und die Parameter n und m sich außerdem unabhängig von Säulenversuchen bestimmen lassen. n nimmt dabei Werte um 0.4 (Spannweite 0.34-0.42) und m um 0.2 (Spannweite 0.15-0.3) an.

3. KONZEPT EINES REGIONALEN KOMPARTIMENTMODELLS

3.1 Vorbemerkungen

Die zur regionalen Modellierung von Stofftransportprozessen erforderlichen Daten können nicht in beliebigem Umfang erhoben werden. Der entsprechende Zeit- und Kostenaufwand ist meistens nicht vertretbar. Hinsichtlich der in dem Kompartimentmodell zusammengefaßten (Teil-) Modelle bzw. deren Lösungsalgorithmen läßt sich hieraus zunächst die Forderung ableiten, daß sie möglichst mit allgemein verfügbaren Daten (z.B. Monitoring, Meßprogramme der Länder, Kartenwerke, GIS) auskommen sollten. Liegen dennoch zusätzliche Daten vor, wäre es sinnvoll, wenn dies in der Modellstruktur berücksichtigt werden kann, und zwar durch die Auswahlmöglichkeit verschiedener Modelle. Durch die Auswahl eines entsprechenden Teilmodells kann somit auf die gegebene Datensituation (Datenmenge) reagiert werden. Dies trifft insbesondere für die Berücksichtigung von Reaktionsmodellen zu, deren Parametrisierung in erster Linie anhand aufwendig zu bestimmender Daten erfolgt. Zwar kann eine Parameteridentifikation mittels inverser Methoden fehlende Flächendaten ersetzen, doch müssen auch hierfür Eichreihen, wie beispielsweise Stoffkonzentrationen im Grundwasser oder im angrenzenden Vorfluter, vorhanden sein.

Beide Forderungen,

- Verwendung allgemein verfügbarer Daten und
- Auswahlmöglichkeit von Modellen,

sind deshalb in der Struktur des Kompartimentmodells zu berücksichtigen.

Im folgenden wird näher auf die gestellten Forderungen eingegangen, wobei unterschieden wird zwischen:

- Räumlicher und zeitlicher Auflösung (Variabilität und Diskretisierung) des Kompartimentmodells, sowie
- Anforderungen an die Modelle und an die Daten (Verfügbarkeit),

aus denen dann die Modellstruktur abgeleitet wird.

3.2 Räumliche und zeitliche Auflösung

Maßgebend für die räumliche und zeitliche Auflösung eines für regionale Stoffausbreitungen konzipierten Modells sollten sicherlich der einzelne Prozeß und der unmittelbar sich daraus ableitende Anspruch an die räumliche und zeitliche Auflösung der zu seiner Modellierung erforderlichen Parameter sein. Dies gestaltet sich jedoch umso schwieriger, je mehr Prozesse berücksichtigt werden und je komplexer die Modelle sind, insbesondere wenn deren Parametrisierung auf der Grundlage allgemein verfügbarer Flächeninformationen aufsetzt. Ein Modell, das unterschiedliche Transportprozesse über mehrere Kompartimente wie Bodenoberfläche, ungesättigte Zone und Grundwasser behandelt (vgl. auch Abb. 2.1), sollte daher eine möglichst flexible Diskretisierung der Kompartimente erlauben. So wird das hier vorgestellte Modell auf einer Rasterung in Rechtecke (Gitternetz) aufsetzen. Wie Abbildung 3.1 zeigt, können auf diese Weise die Kompartimente in Abhängigkeit von der Landnutzung und der Datenverfügbarkeit unterschiedlich räumlich diskretisiert werden. Dabei kann ein regelmäßiges

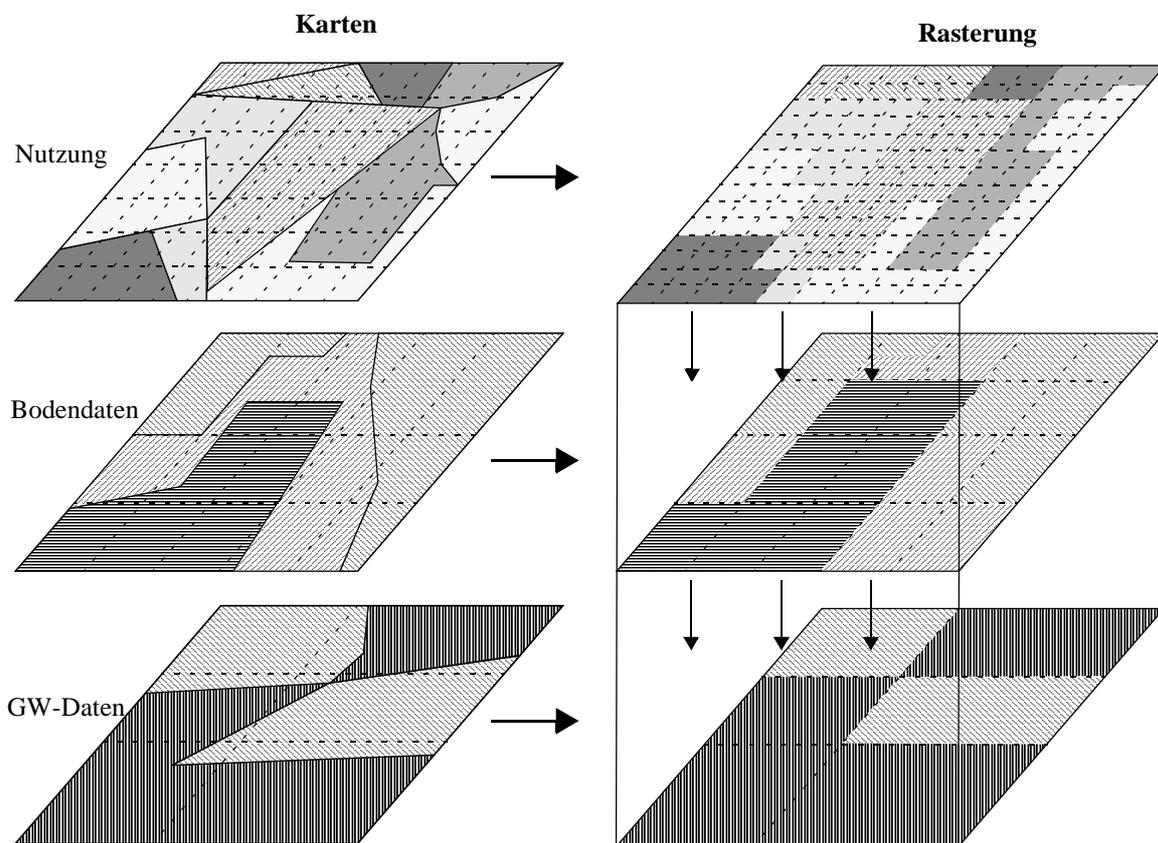


Abb. 3.1: Räumliche Diskretisierung einzelner Kompartimente.

Rechteckraster durch Zusammenfassung von quadratischen Vielfachen der Einheiten in ein Raster (Gitter) geringerer Auflösung überführt werden, ohne daß unregelmäßige Überlagerungen auftreten. Beispielsweise bietet es sich an, die Grundwasserströmung in größerer räumlicher Auflösung als den vertikalen Transport durch den Boden bzw. die ungesättigte Zone zu modellieren. Auf der anderen Seite können bei Vorhandensein hochauflösender Flächeninformationen auf diese Weise bestimmte Gebietsabschnitte detaillierter modelliert werden.

Prinzipiell wird beim Rechteckraster so verfahren, daß die Daten bzw. Merkmale eines jeden Kompartiments derart abstrahiert werden, daß sie innerhalb der Rechtecke als homogen aufgefaßt werden. Die Rechteckrasterung bietet außerdem den Vorteil, bei einer eventuellen Verknüpfung mit einem geographischen Informationssystem (GIS), wie z.B. ARC/INFO bzw. ARC/GRID, dessen Rasterdaten leichter verarbeiten zu können.

Hinsichtlich der maximal zu erfassenden bzw. zu modellierenden Gebietsgrößen werden eher kleinräumige Gebiete, d.h. Einzugsgebiete bis ca. einigen 100 km^2 , angestrebt. GANOULIS (1989) ordnet im Kontext der Modellierung von Grundwasserströmungen dieser Gebietsgröße den Begriff „regionale Skala“ zu. Demnach ist die regionale Skala insbesondere dadurch charakterisiert, daß lokale Heterogenitäten vernachlässigt und tiefengemittelte Größen bzw. Strömungsvariable eingeführt werden können.

Die untere Skalenebene soll bis zu Flächen von unter einem ha reichen. So können auch detailliert vorliegende Flächeninformationen (Daten) bei feiner Diskretisierung verarbeitet werden.

Der Spielraum bei der zeitlichen Diskretisierung bzw. der zeitlichen Auflösung der Prozesse ist im Vergleich zur räumlichen Diskretisierung stark eingeschränkt. So sind bei der numerischen Lösung von Transport- und Reaktionsgleichungen bestimmte Stabilitätskriterien einzuhalten, die zu maximalen Zeitschrittweiten führen. Dabei können beispielsweise Zeitschritte von unter einer Stunde erreicht werden; insbesondere sind bei der Berücksichtigung kinetischer Reaktionen z.T. Schrittweiten in der Größenordnung von Minuten erforderlich.

Hingegen stehen zur Generierung von Niederschlagszeitreihen meistens tägliche Werte zur Verfügung. Somit macht es beispielsweise auch wenig Sinn, die Verdunstungsraten in kleineren Zeitschritten als den Niederschlag zu berechnen, zumal die erforderlichen Daten wie z.B. Strahlung, Temperatur, Windgeschwindigkeit oder Luftfeuchte oft nicht in der räumlichen Auflösung erfaßt werden wie Niederschlagswerte. D.h. also, daß der limitierende Faktor bei der Zeitschrittwahl der reaktive Transport sein wird.

3.3 Anforderungen an die Modelle und an die Daten

In Kapitel 2 wurden Modelle mit unterschiedlichen Anforderungen an die Daten vorgestellt. Die Auswahl erfolgte dabei einerseits auf Grundlage der in der Transportmodellierung und in regionalen Wasserhaushaltsmodellen häufig verwendeten und zum Teil validierten Algorithmen, und andererseits derart, daß sich ein minimaler und ein maximaler Datenbedarf ableiten läßt. Die Algorithmen und ihr Datenbedarf sollen nun gegenübergestellt werden, um u.a. im Kontext der Datenverfügbarkeit diejenigen auszuwählen, die den Erfordernissen eines Kompartimentmodells zur Modellierung der regionalen P-Verlagerung mit möglichst allgemein verfügbaren Daten genügen.

Oberflächenabfluß/Infiltration

Der Oberflächenabfluß hat insofern eine Bedeutung für die P-Verlagerung in landwirtschaftlichen Einzugsgebieten, als daß er

- negativ in die Wasserbilanz für die infiltrierende Wassermenge eingeht (vgl. Gl. 2.36) und
- die Erosion und den Weitertransport von an der Oberfläche partikulär gebundenem P maßgeblich beeinflusst.

Handelt es sich bei den betreffenden Gebieten um Flächen mit geringer Erosionsneigung, kann die Erosion vernachlässigt werden, da im Vergleich zur unterirdischen P-Verlagerung ihr Anteil am diffusen P-Eintrag in Oberflächengewässer gering ist.

In Kapitel 2.1.3 wurden drei Verfahren zur Bestimmung des Oberflächenabfluß/Infiltrationsmenge vorgestellt. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht zu den Daten, die bei Anwendung des SCS-Verfahrens (in beiden Versionen) und der St.-Venant-Gleichung (Gl. 2.20 - 2.24) für jedes (Rechteck-) Flächenelement benötigt werden. Für die Bestimmung des *CN*-Wertes im SCS-Verfahren wird zwischen verschiedenen Landnutzungsarten und vier Bodenklassen unterschieden. Die Klassifizierung der Böden erfolgt nach Landnutzungsarten.

Der maximale Datenbedarf ergibt sich bei Anwendung der St.-Venant-Gleichung. Im Vergleich zum SCS-Verfahren sind detaillierte Informationen über das Geländegefälle und zur Rauigkeit der Geländeoberfläche, und zwar in zwei Dimensionen für jedes (Rechteck-)Flächenelement, erforderlich. Der Algorithmus bietet somit die Möglichkeit, den zeitlichen und räumlichen Verlauf des Oberflächenabflusses nach einem Niederschlagsereignis sehr detail-

Tab. 3.1: Daten für Oberflächenabfluß/Infiltration. CN =Bodenkennwert, N =Niederschlag, T =Temperatur, k_x, k_y =Rauigkeitskoeffizienten in x- bzw. y-Richtung, I_x, I_y =Gradienten der Wasseroberfläche bzw. Geländegefälle in x- bzw. y-Richtung, G =mittleres Gebietsgefälle.

Methode	Daten					
	CN	N	T	k_x, k_y	I_x, I_y	G
SCS (Gl. 2.19)	+	+				
SCS-modifiziert (Gl. 2.11 - 2.18)	+	+	+			+
St. Venant-Gleichung ¹⁾ (Gl. 2.20- 2.24)	+	+	+	+	+	
Datentyp ²⁾	r	r,z	r,z	r	r	r
Mögliche Daten- quelle ³⁾	L,T	M	M	O	T	T

1) Bei Verwendung des SCS-Verfahrens zur Bestimmung des abflußwirksamen Niederschlags.

2) r=räumliche Verteilung; z=zeitliche Verteilung

3) L=Landnutzungskarten, T=Topographische Karten, M=Meßstation (DWD), O=örtliche Messung

liert zu beschreiben (wie beispielsweise für eine physikalisch basierte Simulation von Hochwasserwellen). Die zur Berechnung der Sickerwasserströmung erforderliche Wassermenge könnte dann an jedem Ort bestimmt werden. Dies ergibt jedoch nur dann Sinn, wenn in gleicher Weise detaillierte Informationen zu den Verlagerungsmechanismen des P, d.h. Stoffdaten und Reaktionsparameter für relativ kleine Flächeneinheiten (und Bodentypen) vorliegen würden. Da dies im allgemeinen nicht voraussetzbar ist und auch in dem vorliegenden Projekt so nicht realisiert wurde, genügt ein räumlich grob gemitteltes Verfahren wie das SCS-Verfahren.

Verdunstung

Tabelle 3.2 zeigt die erforderlichen Daten zur Berechnung der Verdunstung anhand der in Kapitel 2.1.4 vorgestellten Verdunstungsmodelle. Für die PENMAN-MONTEITH-Gleichung werden ferner noch die vegetationsabhängigen (und schwer festlegbaren) Parameter r_s (Stomatawiderstand) und r_a (aerodynamischer Widerstand) benötigt (vgl. Gl. 2.30). Einige Autoren bieten zwar Methoden zu deren Bestimmung an (z.B. SZEICZ et al. 1969, MONTEITH 1990 oder STANNARD 1993), aufgrund ihrer im Vergleich zu den klimatologischen Parametern (T , e , u etc.) höheren Sensitivität (BEVEN 1979) kann die Verwendung derartiger Methoden jedoch zu starken Fehleinschätzungen der tatsächlichen Verdunstung führen. Anstelle der PENMAN-MONTEITH Gleichung scheint daher die Verwendung z.B. der PENMAN-Kombinationsformel, d.h. ohne die Widerstände r_s und r_a , oder eine der anderen in Kapitel 2.1.4 behandelten Methoden geeigneter zu sein.

Tab. 3.2: Meßwerte bzw. Klimadaten für die in Kapitel 2.1.4 behandelten Verdunstungsmodelle. T =Temperatur (T_{14} um 14 Uhr gemessen), N =Niederschlag, e =Dampfdruck (gegen relative Luftfeuchte U austauschbar), u =Windgeschwindigkeit, R_N =Nettostrahlung, R_G =Globalstrahlung.

Meteorologische Meßwerte bzw. Klimadaten							
Formel nach	T	T_{14}	N	e	e_{14}	u	R_N, R_G
LIEBSCHER (Gl. 2.25) ¹⁾			+				
HAUDE (Gl. 2.27)		+			+		
MAKKINK (Gl. 2.29)	+						+
PENMAN-MONTEITH (Gl. 2.30)	+			+		+	+
Datentyp	r,z	r,z	r,z	r,z	r,z	r,z	r,z
Mögliche Datenquelle	M	M	M	M	M	M	M ²⁾

1) Nur eingeschränkt verwendbar (vgl. Kapitel 2.1.4).

2) Wird nur in wenigen Meßstationen des DWD gemessen, kann jedoch u.a. über die Sonnenscheindauer abgeleitet werden.

Zum Zwecke der Generierung von Verdunstungsdaten, d.h. für den Einsatz von Prognoserechnungen, sind jedoch folgende Einschränkungen zu treffen: Geht man davon aus, daß die Luftfeuchte u.a. eine Funktion des Niederschlags ist, so wäre dies auch bei der Generierung von Luftfeuchtedaten zu berücksichtigen. Ein solche Korrelation von Niederschlag und Verdunstung wurde aber bei den in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Modellen zur Zeitreihenanalyse bzw. zur Generierung von Zeitreihen nicht berücksichtigt. Dies würde auch sicherlich zu wesentlich komplexeren Modellen führen und umfangreiche Untersuchungen voraussetzen, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sein können. Die Auswahl der Verdunstungsmodelle sei daher auf diejenigen beschränkt, die ohne Luftfeuchtedaten auskommen. Das sind im einzelnen die Gleichungen von LIEBSCHER (Gl. 2.25) und von MAKKINK (Gl. 2.29). Da jedoch die Gleichung von LIEBSCHER nur eine Gebietsbilanz für die Bundesrepublik ohne Donau darstellt und somit nur eingeschränkt verwendbar ist, wird die Gleichung von MAKKINK gewählt.

Strömung und (konservativer) Transport im Sicker- und Grundwasser

Von Bedeutung für die Auswahl der Algorithmen zur Simulation von Strömung und Transport im Grundwasser ist neben der Datenverfügbarkeit die Eintragsart eines Stoffes, d.h. punktuell oder flächenhaft. Bei punktuellen Quellen ist der Einfluß lokaler Heterogenitäten auf die räumliche und zeitliche Verteilung eines Stoffes höher einzuschätzen als bei flächenhaft eingetragenen Stoffen, wie es beispielsweise die Aufbringung von Nährstoffen auf landwirtschaftliche Flächen darstellt. Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Folgen, die sich aufgrund der räumli-

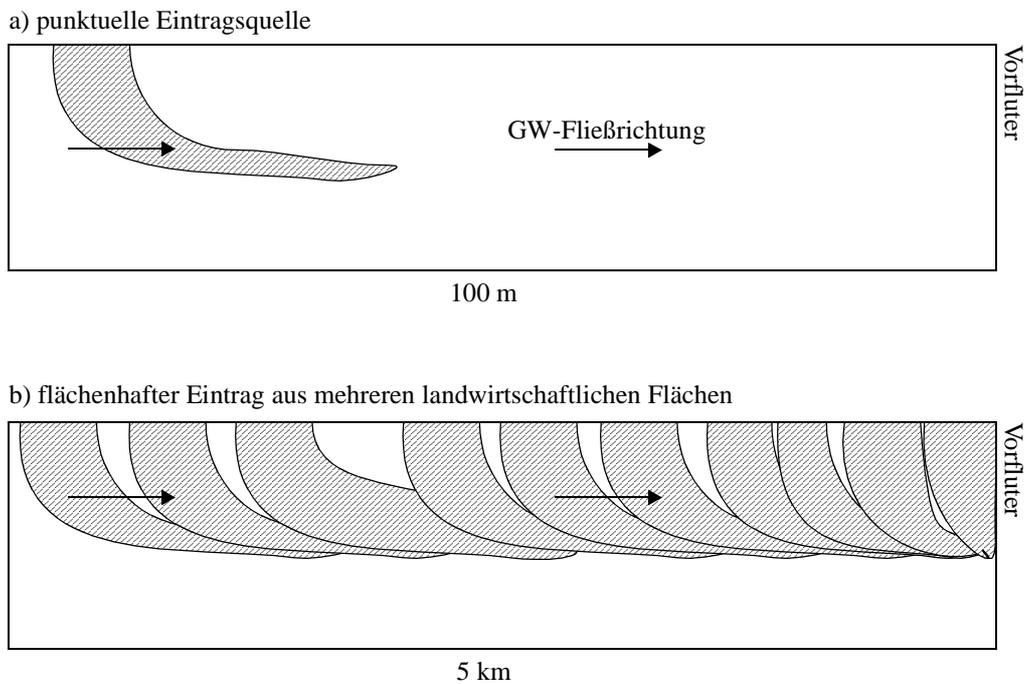


Abb. 3.2: Auswirkung von Art und Größe der Eintragsquelle auf den Transport im Grundwasser.

chen Ausdehnung flächenhafter Einträge auf den Transport von Stoffen ergeben können. Während bei einer einzelnen punktuellen Eintragsquelle die Dispersion zu einem Gradienten in der Konzentrationsfront führt, kann es im Fall des Eintrags aus mehreren landwirtschaftlichen Flächen zu einer Überlagerung bzw. einer Vermischung der Konzentrationsfronten kommen. Bei einem großen Betrachtungsmaßstab ließen sich somit einzelne Grundwasserkompartimente auch als durchmischte Reaktoren betrachten (skalenbedingte Vermischungseffekte). Für die Stoffausbreitung wäre dann mehr die räumliche Verteilung der Eintragsquellen und das regionale Geschwindigkeitsfeld von Bedeutung als die Kenntnis der mit dem Betrachtungsmaßstab ansteigenden Dispersivitäten (vgl. auch SCHULZ & REARDON 1983, GENG et al. 1996); Zumindest für deren Bestimmung entweder kaum Daten zur Verfügung stehen oder aufwendige Pumpversuche erforderlich sind. Die Dispersion im Grundwasser bleibt daher in dem Kompartimentmodell unberücksichtigt.

Der Datenbedarf eines Modells zur Simulation von Strömung und (Tracer-) Transport in regionalen Grundwassersystemen ergibt sich wie folgt:

- Aus dem Anspruch an die Dimensionalität,
- aus der Vernachlässigung oder Berücksichtigung der Dispersion

- sowie aus Besonderheiten infolge der Berücksichtigung von Quellen/Senken, Randbedingungen und dem Austausch mit Oberflächengewässern.

Tab. 3.3: Mögliche Daten zur Simulation des Transports von Wasser und Stoffen im Grundwasser.

Parameter	Datentyp	Grundwasserleiter ¹⁾	Mögliche Datenquelle
Mächtigkeit m	r	f	Hydrogeologische Karten
Hydraul. Leitfähigkeit K	r	f	Pumpversuche
Porosität n_e	r	f	Pumpversuche
Transmissivität T	r	g	Pumpversuche
Speicherkoeffizient S	r	g	Pumpversuche
Entnahmen P	r	f,g	Wasserwerke
Dispersionskoeffizient D	r	f,g	Pumpversuche
Zur Kalibrierung erforderlich:			
Pegelhöhe h	r,z	f	GW-Meßstellendaten
Piezometerhöhe ϕ	r,z	g	GW-Meßstellendaten
Stoffkonzentration c	r,z	f,g	GW-Meßstellendaten
Austausch mit Oberflächengewässer:			
Wasserspiegel h	r,z	f,g	Pegeldaten
Flußsohlenhöhe h	r	f,g	topographische Karten
Leakage-Faktor α	r	f,g	-
Randbedingungen:			
Festpotentiale ϕ	r,z	f,g	GW-Meßstellendaten
Randzuflüsse q	r,z	f,g	-

1) f=freier Grundwasserleiter; g=gespannter Grundwasserleiter, r=räumlich, z=zeitlich

Tabelle 3.3 zeigt ungeachtet der Dimensionalität die Abhängigkeiten zwischen möglichen Daten und dem Wasser- und Stofftransport im Grundwasser (und zwar für alle in den Kapiteln 2.1.5, 2.1.6 und 2.2 vorgestellten Modelle). Bei mehrdimensionalen Betrachtungen (zwei- oder dreidimensional) ist eine entsprechend höhere räumliche Auflösung der Daten erforderlich. Eine dreidimensionale Simulation von Strömung und Transport im Grundwasser erscheint -wie die Dispersion- aufgrund der oben genannten skalenbedingten Vermischungseffekte nicht notwendig. In wieweit eine ein- oder zweidimensionale Simulation in Betracht kommt, sollte sich nach der Datenverfügbarkeit bzw. den spezifischen Anforderungen richten. So wäre beispielsweise im Fall der Berücksichtigung des Austausches mit Oberflächengewässern bei gro-

ber Diskretisierung der Zellen näherungsweise eine eindimensionale Lösung ausreichend. Stehen jedoch ausreichend Daten zur Verfügung, können mit einer zweidimensionalen Betrachtung sicherlich genauere Ergebnisse erzielt werden. Beide Möglichkeiten sollen daher mit dem Kompartimentmodell realisierbar sein.

Aufgrund der abgeleiteten Anforderungen, und zwar regionale Modellierung mit einer geringen Anzahl von Zellen, mittlere Grundwasserstände in jeder Zelle und Vernachlässigung der Dispersion, wird für das Grundwasser-Kompartiment der Mehrzellenansatz (Gl. 2.42 bzw. 2.48) gewählt.

In Tabelle 3.4 sind nun die für den Transport im Sickerwasserbereich möglichen Daten den Modellgleichungen gegenübergestellt. Die Berücksichtigung einer instationären Sickerwasserströmung mit Hilfe der Richards-Gleichung (Gl. 2.34) stellt aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Wassergehalt, Matrixpotential und Sickergeschwindigkeit zu hohe Anforderungen an Qualität und Quantität der Daten. Diese Forderung scheint insbesondere für Gebiete von mehreren 100 km^2 kaum zu erfüllen sein. Es wird daher die vereinfachte Annahme eines stationären Bodenwasserprofils bzw. einer stationären Sickerwasserströmung verwendet (Gl. 2.38). Über welchen Zeitraum diese stationären bzw. quasi-stationären Zustände angenommen werden, ist von der Kenntnis des mittleren Wassergehaltes der betreffenden Bodentypen unter bestimmten hydrologischen Bedingungen abhängig. Bei Vorliegen von beispielsweise jahreszeitlichen Untersuchungen, könnte ein mittlerer Wassergehalt für einen Bodentyp (bzw. auch einzelne Bodenschichten) so die Simulation stationären bzw. quasi-stationären Strömens im Sickerwasserbereich für eben diesen Untersuchungszeitraum ermöglichen. Das Beispiel bzw. die Erläuterungen in Kapitel 2.1.5 haben gezeigt, daß im Vergleich zu langen Zeiträumen, wie etwa Jahreszeiten, die relativ kurzen Übergänge von einem stationären Zustand bis zum nächsten dann vernachlässigt werden können.

Liegen für einen mittleren Wassergehalt keine Daten bzw. Messungen vor, kann ersatzweise die Feldkapazität θ_{FK} aus der effektiven Lagerungsdichte bzw. Trockenrochdichte des Bodens abgeschätzt werden. Schätzwerte der mittleren Feldkapazität in Abhängigkeit von Bodenart und Lagerungsdichte können z.B. der BODENKUNDLICHEN KARTIERANLEITUNG (1995) entnommen werden.

Die Simulation des Transports von Stoffen im Sickerwasserbereich erfolgt anhand der eindimensionalen Advektions-Dispersions-Gleichung (Gl. 2.47). Zu ihrer Lösung werden die Grö-

ßen Fließgeschwindigkeit (aus Gl. 2.38), Dispersion und Stoffkonzentration benötigt. Das hier im Gegensatz zum Transport im Grundwasser die Dispersion berücksichtigt wird erfolgt allein aus dem Grund, daß das Bodenmodell auch für (räumlich u. zeitlich) kleinskaligen Untersuchungen bzw. Simulationen bei entsprechender Datenbestimmung verwendbar sein soll.

Tab. 3.4: Mögliche Daten für den Transport von Wasser und Stoffen im Sickerwasserbereich.

Parameter	Datentyp	Transportmodelle (Gl.) für			Mögliche Datenquelle
		Wasser		Stoffe	
		2.34	2.38	2.47	
Leitfähigkeit K	r ¹⁾	+			Messung
Infiltrationsmenge I	r,z	+			Berechnung aus Abfluß u. Verdunstung (vgl. Tab. 3.1 u. 3.2)
Wassergehalt θ bzw. Feldkapazität θ_{FK}	r,z	+	+		Messung
Matrixpot. ϕ_m	r,z	+			Messung
Dispersion D	r			+	Messung
Stoffkonzentration c	r			+	Messung

1) r=räumlich, z=zeitlich

Reaktionen

Grundsätzlich macht es wenig Sinn, parameterintensive (kinetische) Reaktionsmodelle in der Modellstruktur zu berücksichtigen: Reaktionsparameter müssen z.T. in aufwendigen Laborversuchen (Säulenversuche, u.U. für jeden Bodentyp) bestimmt werden, wobei deren Übertragbarkeit auf die Fläche noch ein zusätzliches Problem darstellt. Auf der anderen Seite soll die Stoffdynamik in dem Kompartimentmodell im Kontext einer regionalen Anwendung sich eindeutig von den rein empirischen (Black-Box-) Verfahren, wie beispielsweise der Methode der Exportkoeffizienten (JOHNES 1996) oder der erweiterten Bodenabtragungsgleichung für Phosphor (BEHRENDT 1996), abgrenzen.

Für die Auswahl geeigneter Modelle soll daher gelten,

- unter Verwendung möglichst allgemein verfügbarer Daten,
- einem geringen zusätzlichen Versuchsaufwand (was einer gewissen Praktikabilität entspricht) und

- einem nicht rein-empirischen Verfahren,

die Wechselwirkung des Phosphors mit dem Sediment zu berücksichtigen.

Tabelle 3.5 zeigt den Parameterbedarf der in Kapitel 2.3 vorgestellten Reaktionsmodelle. Danach zählen die Sorptionsisothermen nach LANGMUIR (Gl. 2.52 bzw. 2.53) und nach Freundlich (Gl. 2.54) zu den weniger parameterintensiven Reaktionsmodellen. Batchversuche reichen im allgemeinen aus, um die Konstanten zu bestimmen. Dies trifft auch für die Gleichung von BARROW & SHAW (Gl. 2.67) zu, und zwar als einzigem der kinetischen Modelle. Alle anderen benötigen neben Batchversuchen noch den Einsatz von Säulenversuchen zur

Tab. 3.5: Parameterbedarf der Reaktionsmodelle.

Reaktionstyp	Gleichung	Parameter	erforderliche Versuche	
			Batch	Säule
Gleichgewicht	2.52	k_L, c_{\max}	+	
	2.53	$k_{L,1}, k_{L,2}, c_{\max,1}, c_{\max,2}$	+	
	2.54	k_f, n	+	
Kinetisch	2.55	k_a, k_d, n	+	+
	2.55+2.57	k_a, k_d, n, k_c	+	+
	2.55+2.58	k_a, k_d, n, k_s	+	+
	2.59	k_1, k_2, k_3, k_4	+	+
	2.65	k, I, ω, F_m, k_L	+	+
	2.67	k, n, m	+	

Bestimmung der Ratenkonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt, besitzt die Gleichung von BARROW & SHAW zusätzlich den Vorteil, daß sie den Sorptionsverlauf von Phosphor an vielen verschiedenen Böden beschreiben kann. Neben den Gleichungen bzw. Isothermen von LANGMUIR und FREUNDLICH scheint daher das kinetische Modell von BARROW & SHAW den genannten Anforderungen nach Praktikabilität (relativ geringe Anzahl an Parametern) und einer gewissen experimentellen Grundlage am ehesten gerecht zu werden. Da im Einzelfall intensive Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von P sowie auch anderen Stoffen vorliegen mögen, soll neben den Gleichungen von FREUNDLICH, LANGMUIR sowie BARROW & SHAW noch eine Kinetik erster Ordnung berücksichtigt werden. Dadurch können in wenigen Schritten auch die von MANSELL et al. (1977 u. 1985) verwendete

ten kinetischen Gleichungen sowie die kinetischen Versionen der LANGMUIR- bzw. FREUNDLICH-Gleichung in dem Kompartimentmodell implementiert werden.

3.4 Modellstruktur

Die in den vorangegangenen Abschnitten ausgewählten Prozesse müssen nun strukturell als nacheinander abzuarbeitende Routinen mit entsprechenden Ein- und Ausgabestellen sowie Steuerungsmöglichkeiten gegliedert werden. Abbildung 3.3 zeigt hierzu ein operationales Fließdiagramm.

Nach dem Einlesen der in Abschnitt 3.3 dargestellten Parametersätze für die einzelnen Prozesse erfolgt -bei Vorhandensein entsprechender Zeitreihen- die Generierung von Niederschlags- und Verdunstungsreihen. Ist festgelegt worden, über welchen Zeitraum die Simulation erfolgen soll, wird nach dem Niederschlag gefragt. Ist für den betreffenden Tag kein Niederschlag generiert worden, sind die Größen der Wasserbilanz an der Landoberfläche gleich Null und die Berechnung von Verdunstung, Oberflächenabfluß und Sickerwassertransport entfällt. In diesem Fall erfolgt nur die Berechnung von Strömung und Transport im Grundwasser. Findet ein Niederschlag statt, so erfolgt nach der Berechnung der Infiltrationsmenge und des anschließenden Transports im Kompartiment Boden eine Abfrage nach Vorhandensein eines Dränabfluß (für die jeweilige Kompartimentzelle). Ist dieser gegeben, werden Sickerwasser ausstrom und Konzentration in einem Feld gespeichert. Andernfalls geht der Sickerwasserausstrom und dessen Konzentration als Quellterm in die jeweilige Grundwasserzelle ein. Aus der Änderung der Grundwasserstände in den Grundwasserzellen und dem Grundwasserzustrom über die Ränder erfolgt anhand von Gleichung 2.42 die Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes und des Transports im Grundwasser. Sowohl der Stoffaustrag aus dem Kompartiment Boden als auch die Konzentrationsentwicklung am angrenzenden Vorfluter des Grundwasserkompartiments können je nach Ausgabevereinbarung gespeichert bzw. in den Ausgabe file geschrieben werden. Nach Beendigung der Ausgabe ist ein Zeitschritt durchlaufen und es erfolgt eine Abfrage nach der vereinbarten Simulationsperiode. Ist ein Jahresdurchlauf beendet, wird eine Zusammenfassung der bisherigen Stoffverlagerung ausgegeben und das Programm startet zum nächsten Jahresdurchlauf. Schließlich wird zum Ende der Simulation eine Gesamtstatistik derart erstellt, daß die insgesamt berechneten Austräge den zu Beginn der Simulation im Bodenkompartment vorhandenen Konzentration gegenübergestellt werden.

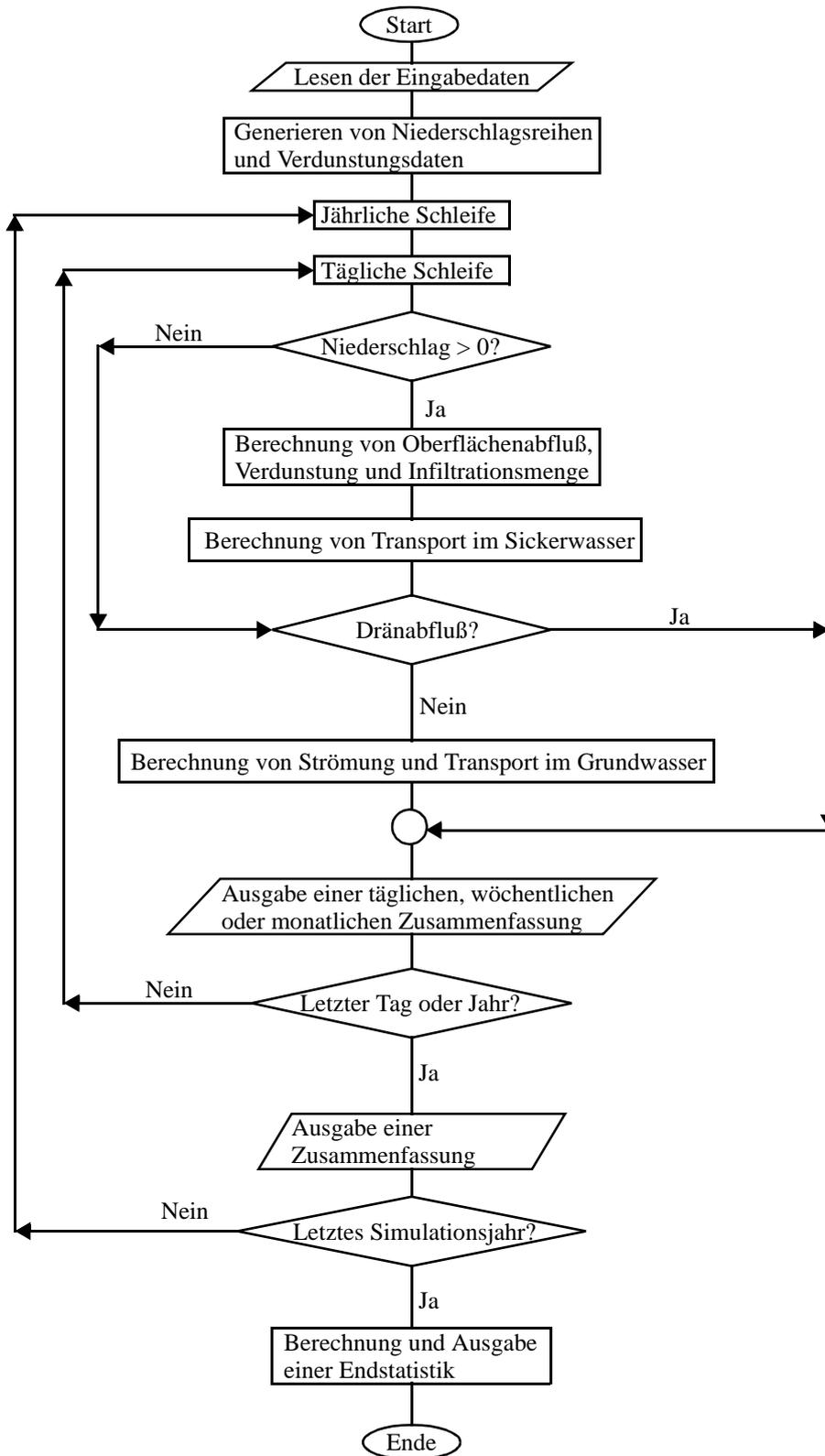


Abb. 3.3: Fließdiagramm des Rechenmodells.

4. METHODEN

4.1 Vorbemerkungen

Mit der Zusammenstellung der einzelnen Modellkomponenten wurde ein System aus unterschiedlich zu lösenden Gleichungen erhalten, welche mit unterschiedlichen Methoden zu lösen sind: Auf der einen Seite die Gruppe der algebraischen Gleichungen zur Bestimmung von Verdunstung und Oberflächenabfluß sowie das stochastische Verfahren zur Generierung von meteorologischen Daten (wie z.B. Niederschlag, Temperatur) und auf der anderen Seite die Gruppe der partiellen Differentialgleichungen zur Berechnung des Stofftransports. Während die erste Gruppe gewöhnlich keine besonderen Lösungsverfahren erfordert, ist für die zweite Gruppe eine Umformung in die Form mathematisch-numerischer Näherungsansätze notwendig. Insbesondere die Berücksichtigung nichtlinearer und kinetischer Prozesse, wie es beispielsweise die Sorptionsisothermen von FREUNDLICH und LANGMUIR und das kinetische Modells von BARROW & SHAW darstellen, erfordern den Einsatz numerischer Lösungsverfahren. Dem prinzipiellen Nachteil dieser approximativen Lösung des gestellten Problems steht die relativ einfache Anpassung der Verfahren an sich verändernde Randbedingungen gegenüber. Im Gegensatz dazu lassen sich analytische Lösungen in der Regel nur für bestimmte Randbedingungen und vereinfachte Modellvorstellungen angeben. Aus diesen Gründen können analytische Lösungen der Transportgleichung nur zur Abschätzung des Transportverhaltens konservativer Stoffe bzw. zur Verifikation numerischer Lösungen herangezogen werden.

In den folgenden Abschnitten sollen die numerischen Verfahren, die für das Modell MORPHO relevant sind, dargestellt werden. Ein Vergleich mit analytischen Lösungen erfolgt, soweit dies möglich ist, in der Ergebnisdarstellung in Kapitel 5.

Im Hinblick auf Modellvalidierung und -anwendung für Szenariorechnungen im Einzugsgebiet der Unteren Spree kann auch die Parametrisierung des Modells in den methodischen Teil dieser Arbeit eingeordnet werden. Im einzelnen gehören dazu:

- I. Die Prognose der infiltrierenden Wassermenge mit Hilfe von generierten Zeitreihen zum Niederschlag und zur Verdunstung. Nach einer kurzen Darstellung der verwendeten Methoden werden die aus der Anpassung verschiedener Modelle hervorgehenden Parameter gegenübergestellt und das geeignete Modell ausgewählt.

- II. Die Charakterisierung des Modellgebietes. Für die Dateneingabe ist die Diskretisierung des Einzugsgebietes in ein Rechteckgitter erforderlich. Landnutzung sowie Boden- und Grundwasserbeschaffenheit entscheiden dabei über die Diskretisierung des Modellgitters (vgl. Kap. 3). Weiterhin sind aus den verfügbaren Daten die für Strömung und Transport erforderlichen Parameter zu bestimmen.
- III. Die Bestimmung der Parameter für die Sorptionsgleichungen. Insbesondere gilt es zu ermitteln, in wieweit die Sorptionsgleichungen von LANGMUIR, FREUNDLICH und das kinetische Modell von BARROW & SHAW die Wechselwirkungen des Phosphors mit dem Sediment bzw. der Bodenmatrix wiedergeben können.

4.2 Numerische Lösung des Transports und der Sorptionsgleichungen

4.2.1 Transport im Sickerwasser

Die Bestimmung des Wasserflusses q im Teilmodell Boden des Kompartimentmodells MORPHO erfordert keinen speziellen Lösungsalgorithmus, da dieser vereinfachend als stationär über bestimmte Zeiträume angenommen wird und über die Beziehung $v_z = q_z/\theta$ in die Transportgleichung eingeht (vgl. Kapitel 2.1.5). Für die Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung wurde ein Finite-Differenzenverfahren gewählt.

Werden die Differentialkoeffizienten der hydrodynamischen Transportgleichung (Gl. 2.51) durch Differenzenquotienten ersetzt (zur Verfahrensweise vgl. z.B. BRONSTEIN & SEMENDJAJEW 1979) und der Quell- und Senkterm s sowie der Retardationskoeffizient R_d in Gl. 2.51 vernachlässigt, so läßt sich die Konzentrationsänderung über ein Zeitintervall Δt durch folgendes Differenzenschema darstellen:

$$\begin{aligned}
\frac{c_i^{(t+\Delta t)} - c_i^{(t)}}{\Delta t} &= (1 - \beta) \cdot \frac{2}{\Delta z_i} \cdot \left[D_i \cdot \frac{c_{i-1}^{(t)} - c_i^{(t)}}{\Delta z_{i-1} - \Delta z_i} - D_{i+1} \cdot \frac{c_i^{(t)} - c_{i+1}^{(t)}}{\Delta z_i - \Delta z_{i+1}} \right] \\
&+ \beta \cdot \frac{2}{\Delta z_i} \cdot \left[D_i \cdot \frac{c_{i-1}^{(t+\Delta t)} - c_i^{(t+\Delta t)}}{\Delta z_{i-1} - \Delta z_i} - D_{i+1} \cdot \frac{c_i^{(t+\Delta t)} - c_{i+1}^{(t+\Delta t)}}{\Delta z_i - \Delta z_{i+1}} \right] \\
&+ (1 - \beta) \cdot \left[v_i \cdot \frac{\alpha \cdot c_{i-1}^{(t)} + (1 - \alpha) \cdot c_i^{(t)}}{\Delta z_i} - v_{i+1} \cdot \frac{\alpha \cdot c_i^{(t)} + (1 - \alpha) \cdot c_{i+1}^{(t)}}{\Delta z_i} \right] \\
&+ \beta \cdot \left[v_i \cdot \frac{\alpha \cdot c_{i-1}^{(t+\Delta t)} + (1 - \alpha) \cdot c_i^{(t+\Delta t)}}{\Delta z_i} - v_{i+1} \cdot \frac{\alpha \cdot c_i^{(t+\Delta t)} + (1 - \alpha) \cdot c_{i+1}^{(t+\Delta t)}}{\Delta z_i} \right]
\end{aligned} \tag{4.1}$$

für $i = 2, \dots, n$.

Gleichung 4.1 stellt ein gewichtetes Differenzfahren dar, und zwar derart, daß mit dem Zeitwichtungsparameter β eine gewichtete Überlagerung der Approximation der örtlichen Ableitung zu verschiedenen Zeitpunkten erreicht werden kann. Zur weiteren Erläuterung von Gleichung 4.1 sei an dieser Stelle auch auf die schematische Darstellung einer Bodensäule (bzw. eines Bodenkompartment) in Abbildung 4.1 hingewiesen. Die Abstandsgeschwindigkeiten v_i ($i=2, \dots, n$) und die Dispersionskoeffizienten D_i ($i=2, \dots, n$) sind jeweils im Übergang zwischen zwei Bodenschichten definiert. Dabei bezeichnen D_i bzw. v_i die entsprechenden Werte im Übergang zwischen der Bodenschicht i und $i-1$. Analog beschreiben D_{i+1} bzw. v_{i+1} die Werte im Übergang zwischen der Bodenschicht i und $i+1$. Abstandsgeschwindigkeit, Dispersionskoeffizient und die Tiefe einer Bodenschicht Δz können von Schicht zu Schicht variieren. Die Konzentrationen c_i ($i=2, \dots, n$) werden im dispersiven Term als Mittelwert der Konzentrationsverteilung zwischen zwei Bodenschichten angesehen. Dagegen läßt sich im konvektiven Term durch Einführung des Parameters α eine räumliche Wichtung der Konzentrationsverteilung vornehmen. Mit $\alpha=1$ ergeben sich sogenannte Rückwärtsdifferenzen, d.h. das Gewicht liegt bei den oberstrom gelegenen Konzentrationen, also zwischen c_{i-1} und c_i . Rückwärtsdifferenzen sind sinnvoll, wenn der konvektive Massenfluß überwiegt. Zentrale Differenzen ($\alpha=0.5$), bei denen wie im dispersiven Term das Gewicht zwischen zwei Schichten liegt, sind im Fall von überwiegend dispersivem Massenfluß günstiger (vgl. Kap. 5.1.1).

Die Berechnung der Konzentrationen c_1 am Anfang der Bodensäule bzw. der Konzentration c_{n+1} im Auslauf (vgl. Abb. 4.1) wird durch die an diesen Orten zu wählenden Randbedingungen bestimmt. Hierzu erfolgt in Abschnitt 4.2.3 eine gesonderte Darstellung.

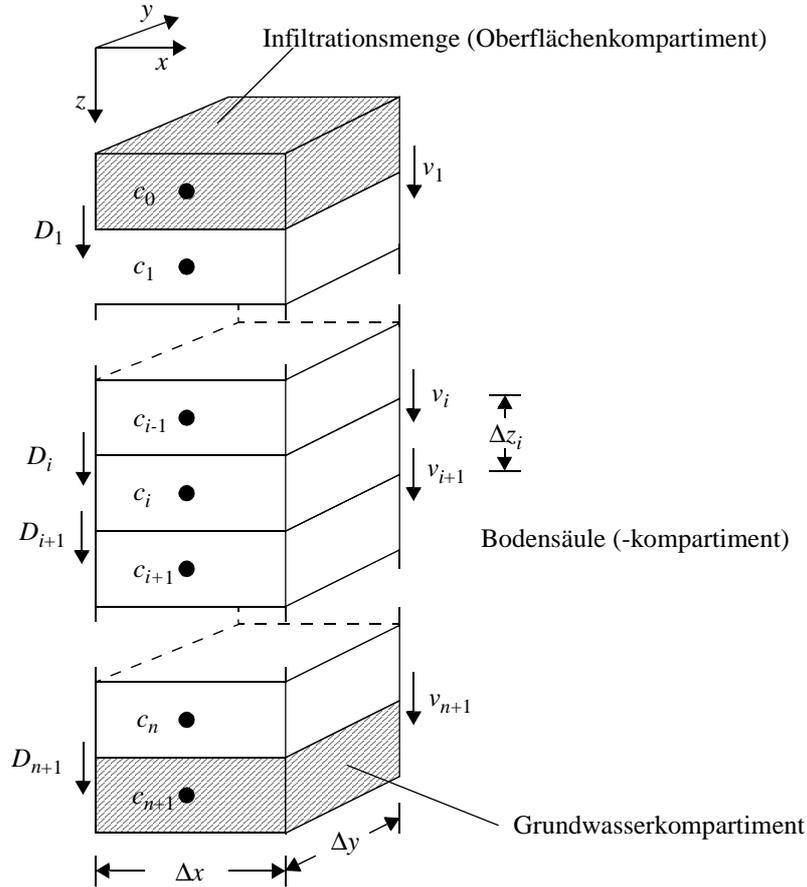


Abb. 4.1: Örtliche Diskretisierung eines Bodenkompartmentes und dessen Notation.

Aus der jetzt eingeführten Darstellung des Differenzenschemas können nun durch Variation des Zeitwichtungsparmeters β verschiedene Schemata zur Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung abgeleitet werden. Zunächst soll Gl. 4.1 jedoch in eine für die spätere Aufstellung des zu lösenden Gleichungssystems günstigere Form überführt werden. Nach mehrmaligem Umordnen und der Einführung der drei Hilfsvektoren

$$\begin{aligned}
 A_i &= -\frac{\Delta t}{\Delta z_i} \cdot \left[\alpha \cdot v_i + \frac{2 \cdot D_i}{\Delta z_{i-1} + \Delta z_i} \right] \\
 B_i &= \frac{\Delta t}{\Delta z_i} \cdot \left[\alpha \cdot v_{i+1} - (1 - \alpha) \cdot v_i + \frac{2 \cdot D_i}{\Delta z_{i-1} + \Delta z_i} + \frac{2 \cdot D_{i+1}}{\Delta z_i + \Delta z_{i+1}} \right] \\
 C_i &= \frac{\Delta t}{\Delta z_i} \cdot \left[(1 - \alpha) \cdot v_{i+1} - \frac{2 \cdot D_{i+1}}{\Delta z_i + \Delta z_{i+1}} \right]
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

folgt

Doch auch beim impliziten Differenzenschema unterliegen Zeit- und Ortsdiskretisierung bestimmten Einschränkungen. Und zwar tritt mit der numerischen Dispersion ein weiteres Problem bei der numerischen Behandlung der Transportgleichung auf. Die Ursache hierfür liegt in dem Verhältnis zwischen advektiven und dispersiven Massenfluß, dessen Maßzahl die Gitter-Pecletzahl (Pe) ist:

$$Pe = \frac{v \cdot \Delta z}{D}. \quad 4.6$$

Dabei wird im Fall von Rückwärtsdifferenzen in der räumlichen Ableitung des konvektiven Terms (vgl. hierzu den Wichtungparameter α) die hydrodynamische Dispersion durch eine numerische Dispersion vergrößert. Bei räumlich zentralen Differenzen ergibt sich ein Antidispersionsterm, der zu Oszillationen führt. Durch Einhaltung des COURANT-Kriteriums und mit $Pe \leq 2$ kann jedoch ein numerisch stabiles Verfahren erwartet werden (KINZELBACH 1992). Da angenommen werden muß, daß für regionale Modellierungen keine Dispersionskoeffizienten vorliegen, ist eine zusätzliche numerische Dispersion eher unerwünscht. In diesem Fall ist ein implizites Differenzenschema mit räumlich zentralen Differenzen vorzuziehen. Da die zeitliche Diskretisierung jedoch auch für die Lösung der Sorptionsgleichungen von Bedeutung ist, wird in MORPHO eine wählbare Zeit- und Ortswichtung implementiert. Die Untersuchungen zu den Sorptionsgleichungen sowie Vergleiche mit analytischen Lösungen sollen dann zeigen, welches der Schemata geeigneter ist (vgl. Kap. 4.2.4 und 5.1).

4.2.2 Grundwassertransport

Die Herleitung des Misch- bzw. Mehrzellenansatzes zur Berechnung von Strömung und Transport im Grundwasser erfolgt nach BEAR (1979) aus der Bilanzierung über eine Grundwasserzelle. Die daraus hervorgehenden Differenzenschemata wurden bereits in Kapitel 2.1.6 und 2.2 eingeführt. Im Gegensatz zu den dort dargestellten expliziten Differenzenschemata (Gl. 2.42 bzw. 2.48) wurden für das Teilmodell Grundwasser jedoch solche mit wählbarem Zeitwichtungparameter (wie im Teilmodell Boden) berücksichtigt. Da die Lösung der Strömungsgleichung bzw. Strömungsbilanz (Gl. 2.42) in der Literatur bereits vielfach beschrieben wurde (z.B. BEAR 1979, KINZELBACH 1992), wird hier auf eine weitere Darstellung verzichtet.

Zur Aufstellung eines linearen Gleichungssystems der Gestalt $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ läßt sich das Differenzschema für den Transport konservativer Stoffe (Gl. 2.48) durch Einführung von 5 Hilfsvektoren in die folgende Form überführen:

$$(1 - \beta \cdot P) \cdot c_{i,j}^{t+\Delta t} + \beta \cdot (W \cdot c_{i-1,j}^{t+\Delta t} + N \cdot c_{i,j+1}^{t+\Delta t} + S \cdot c_{i,j-1}^{t+\Delta t} + E \cdot c_{i+1,j}^{t+\Delta t}) = \quad 4.7$$

$$(1 + (1 - \beta) \cdot P) \cdot c_{i,j}^t + (1 - \beta) \cdot (W \cdot c_{i-1,j}^t + N \cdot c_{i,j+1}^t + S \cdot c_{i,j-1}^t + E \cdot c_{i+1,j}^t)$$

mit

$$P = \frac{\Delta t}{2 \cdot U_{i,j}} \cdot \left[Q_{i-1/2,j} \cdot \left(1 - \frac{Q_{i-1/2,j}}{|Q_{i-1/2,j}|} \right) - Q_{i+1/2,j} \cdot \left(1 + \frac{Q_{i+1/2,j}}{|Q_{i+1/2,j}|} \right) + Q_{i,j-1/2} \cdot \left(1 - \frac{Q_{i,j-1/2}}{|Q_{i,j-1/2}|} \right) - Q_{i,j+1/2} \cdot \left(1 + \frac{Q_{i,j+1/2}}{|Q_{i,j+1/2}|} \right) \right]$$

$$W = \frac{\Delta t}{2 \cdot U_{i,j}} \cdot Q_{i-1/2,j} \cdot \left(1 + \frac{Q_{i-1/2,j}}{|Q_{i-1/2,j}|} \right)$$

$$E = \frac{\Delta t}{2 \cdot U_{i,j}} \cdot Q_{i+1/2,j} \cdot \left(1 - \frac{Q_{i-1/2,j}}{|Q_{i-1/2,j}|} \right)$$

$$N = \frac{\Delta t}{2 \cdot U_{i,j}} \cdot Q_{i,j+1/2} \cdot \left(1 - \frac{Q_{i,j+1/2}}{|Q_{i,j+1/2}|} \right)$$

$$S = \frac{\Delta t}{2 \cdot U_{i,j}} \cdot Q_{i,j-1/2} \cdot \left(1 + \frac{Q_{i,j-1/2}}{|Q_{i,j-1/2}|} \right)$$

Bei der Wahl der räumlichen und zeitlichen Diskretisierung von Gleichung 4.7 müssen ähnlich wie beim eindimensionalen Differenzschema das COURANT- und NEUMANN-Kriterium sowie die Gitter-Pecletzahl eingehalten werden, jedoch für beide Koordinatenrichtungen.

Zur Lösung der mittleren Konzentrationen an den Gebietsrändern ist ferner die Anpassung der Differenzgleichung an die entsprechenden Randbedingungen erforderlich. Da die Dimensionalität keine grundsätzlichen Unterschiede in der Formulierung der Randbedingungen hervorruft, kann deren Darstellung anhand des eindimensionalen Differenzschemas in dem folgenden Abschnitt 4.2.3 erfolgen.

4.2.3 Randbedingungen

Der Gebietsrand des Grundwasserkompartmentes bzw. der obere Rand des Bodenkompartmentes, in den das Wasser mit einer bestimmten Konzentration c_0 (vgl. Abb. 4.1) bzw. $c_{R,j}$, $c_{R,i}$ (vgl. Abb. 4.2) eintreten kann, wird im weiteren mit Einstromrand und der Rand, an dem es wieder austritt, mit Ausstromrand bezeichnet.

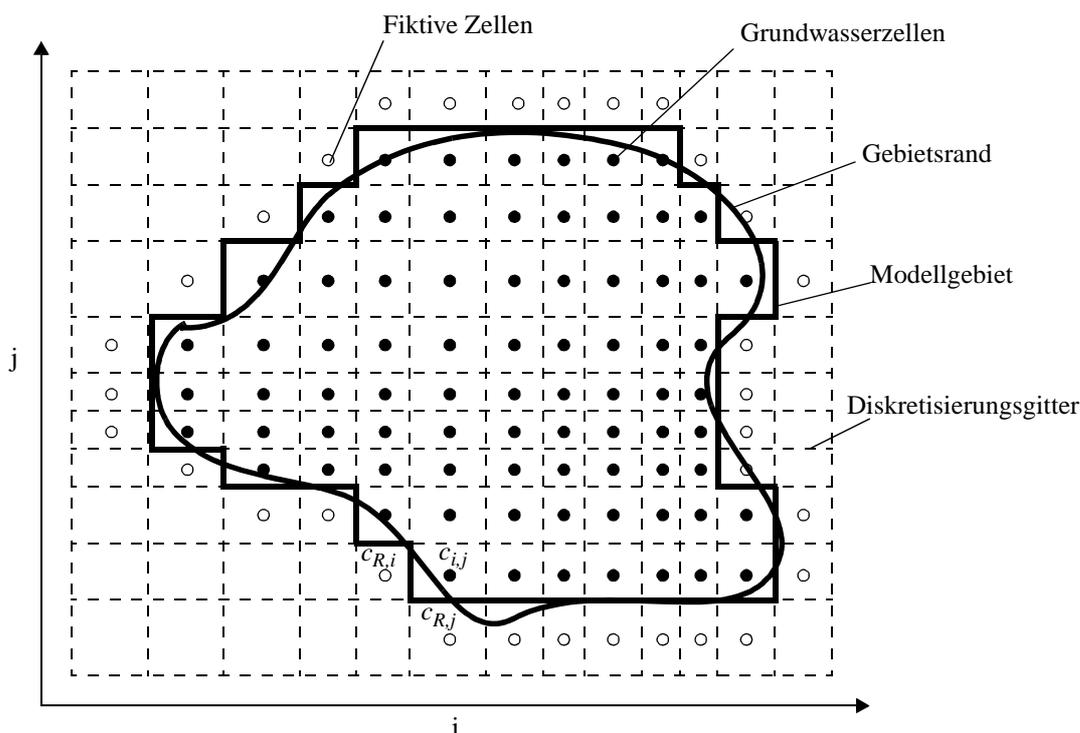


Abb. 4.2: Diskretisiertes Grundwasserkompartment mit den Randzellen $c_{R,i}$ und $c_{R,j}$.

Einstromrand

Die Vorgabe einer festen Konzentration c_0 ($c_{R,j}$ bzw. $c_{R,i}$ als Konzentration fiktiver Randzellen; vgl. Abb. 4.2) im Einstromrand entspricht einer DIRICHLETSchen Randbedingung (z.B. SCHWARZ 1993). Dabei wird angenommen, daß die Konzentration in der obersten Bodenschicht c_1 (bzw. in der Randzelle des Grundwasserkompartmentes) der Zustromkonzentration entspricht. Die Konzentration c_1 (bzw. $c_{i,j}$) ist dann in jedem Zeitschritt bekannt, und zwar gilt

$$c_1^{t+\Delta t} = c_0^{t+\Delta t} \quad 4.8$$

bzw.

$$c_{i,j}^{t+\Delta t} = \gamma_i \cdot c_{R,i}^{t+\Delta t} + \gamma_j \cdot c_{R,j}^{t+\Delta t}, \quad 4.9$$

mit den Wichtungsfaktoren γ_i und γ_j . Für den Fall des Einstroms von Grundwasser über die Gebietsränder ist diese Randbedingung jedoch unzureichend, da die Konzentration $c_{i,j}$ am Gebietsrand zwangsläufig immer der Einstromkonzentration entspricht. Praxisrelevanter ist vielmehr eine Form der NEUMANN- Randbedingung, die über den Gebietsrand eintretende konvektive Massenströme explizit berücksichtigt. In der in Gleichung 4.7 eingeführten Form des Differenzenschemas müssen hierfür nur der Durchfluß normal zum Rand $Q_{R,i}$ bzw. $Q_{R,j}$ und die zugehörige Konzentration $c_{R,i}$ bzw. $c_{R,j}$ eingesetzt werden (vgl. auch Abb. 4.2).

Für das Differenzenschema des Teilmodells Boden (Gl. 4.1) wurde ferner eine CAUCHY-Randbedingung berücksichtigt. Die CAUCHY-Randbedingung ist eine Kombination aus DIRICHLETScher und NEUMANN-Randbedingung (BEAR & VERRUIJT 1992). In Differenzenschreibweise läßt sie sich wie folgt formulieren:

$$v_1 \cdot c_0 = v_2 \cdot c_1^{t+\Delta t} + \left(2 \cdot D_2 \cdot \frac{c_1^{t+\Delta t} - c_2^{t+\Delta t}}{\Delta z_1 + \Delta z_2} \right). \quad 4.10$$

Dabei beschreibt die linke Seite der Gleichung den konvektiven Eintrag mit der Konzentration c_0 und die rechte Seite den Abfluß durch Konvektion und Dispersion von der Schicht 1 in die Schicht 2. Durch Umformen läßt sich daraus die noch fehlende erste Gleichung für das Differenzenschema (Gl. 4.2) entwickeln:

$$A_1 \cdot c_0 + \beta \cdot B_1 \cdot c_1^{t+\Delta t} + \beta \cdot C_1 \cdot c_2^{t+\Delta t} = 0 \quad 4.11$$

mit

$$A_1 = v_1 \cdot c_0$$

$$B_1 = c_1^{t+\Delta t} \cdot \left(v_2 + \frac{2 \cdot D_2}{\Delta z_1 + \Delta z_2} \right)$$

$$C_1 = c_2^{t+\Delta t} \cdot \left(\frac{2 \cdot D_2}{\Delta z_1 + \Delta z_2} \right).$$

Nach SIEGER (1993) führt die CAUCHY-Randbedingung in der Differenzenform von Gl. 4.11 zu Beginn der Modellierung zu einer gegenüber der Einstromkonzentration geringeren Konzentration c_1 in der Schicht 1. Er schlägt daher vor, die Differenzenform um einen zusätzlichen Term zu erweitern, und zwar derart, daß der Einstrom durch Konvektion und Dispersion beschrieben wird.

Wird nur der konvektive Eintrag von Wasser mit $c_0=0$ betrachtet, wie es z.B. die Situation einer Auswaschung des im Boden sorbierten P durch P-freies Niederschlagswasser darstellt, sind wegen $A_1=0$ nur die Koeffizienten B_1 und C_1 in dem Differenzenschema Gl. 4.2 (für $\beta=1.0$ bzw. 0.5) zu berücksichtigen.

Ein Vergleich zwischen der von SIEGER vorgeschlagenen erweiterten CAUCHY-Randbedingung und der „konventionellen“ CAUCHY-Randbedingung soll zeigen, welche sich für das jeweils gestellte Transportproblem als geeignet erweist (vgl. Kap. 5.1.1).

Ausstromrand

In den Anwendungen der analytischen Lösung der hydrodynamischen Transportgleichung wird für den Ausstromrand häufig eine Randbedingung der Form

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial z} = 0, \quad z \leq \infty \quad 4.12$$

verwendet. Unter der Annahme einer halbumendlichen Bodensäule läßt sich auf diese Weise der freie Ausfluß aus einer Bodensäule annähernd wiedergeben (z.B. VAN GENUCHTEN & ALVES 1982). Bezieht man diesen Fall, d.h. eine halbumendliche Bodensäule, auf die Differenzenapproximation der Transportgleichung, dürfte der Transportprozeß nie das untere Ende der Bodensäule erreichen. Das bedeutet, daß eine sehr große Anzahl von Knoten (Bodenschichten) zu diskretisieren wäre und somit auch ein sehr großes Speicherfeld zur Verfügung stehen müßte. Obwohl Speicherbedarf bei den heutigen Rechnern im Grunde kein Problem mehr darstellt, soll wegen des möglichen Fehlerpotentials infolge eines zu klein gewählten Speicherfeldes diese Randbedingung nicht implementiert werden.

Ein andere Möglichkeit ergibt sich durch die Vernachlässigung des dispersiven Flusses am Ausstromrand (KINZELBACH 1992). Hierbei wird der advektive Fluß durch eine Rückwärtsdifferenzenapproximation abgebildet. Für das implizite Differenzenschema ($\beta=1$) wird die letzte

Gleichung folgendermaßen formuliert:

$$c_{n+1}^t = c_{n+1}^{t+\Delta t} - \Delta t \cdot \left(v_n \cdot \frac{c_n^{t+\Delta t}}{\Delta z_n} - v_{n+1}^{t+\Delta t} \cdot \frac{c_{n+1}^{t+\Delta t}}{\Delta z_{n+1}} \right). \quad 4.13$$

Der Ausstrom aus einem Bodenkompartment kann ferner mit der bereits erwähnten NEUMANN-Randbedingung modelliert werden. So führt der Spezialfall eines undurchlässigen Randes R, wobei gilt

$$\left. \frac{\partial c}{\partial n} \right|_R = 0, \quad 4.14$$

und ferner die Einführung einer zusätzlichen Bodenschicht $n+2$ außerhalb des Bodenkompiments zu der Beziehung

$$c_{n+2} - c_n = 0. \quad 4.15$$

Das zu lösende Gleichungssystem ist demnach für das implizite Differenzschema um eine zusätzliche Gleichung für die $n+2$ -te Bodenschicht zu erweitern. Für die Variablen R , A' , B' der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (Gl. 4.5) sowie den Eintrag c_{n+2}^t erhält man

$$\begin{aligned} R &= -1 \\ A' &= 0 \\ B' &= 1 \\ c_{n+2}^t &= -1 \end{aligned} \quad 4.16$$

Als Alternative zu den bekannten Randbedingungen am Ausstromrand wird die sogenannte Transmissionsrandbedingung (SHAMIR & HARLEMAN 1967) berücksichtigt. Dabei wird angenommen, daß der Konzentrationsgradient vor und hinter dem Rand, also zwischen den Bodenschichten n und $n+1$, gleich ist. Für das in Abb. 4.1 dargestellte Bodenkompartment heißt das

$$\frac{c_n - c_{n+1}}{\Delta z} = \frac{c_{n+1} - c_{n+2}}{\Delta z}. \quad 4.17$$

Das Gleichungssystem ist demnach wieder um eine Hilfsgleichung für c_{n+2} zu erweitern. Die Konzentration c_{n+2} zum Zeitpunkt $t+\Delta t$ folgt aus

$$c_{n+2}^{t+\Delta t} = 2 \cdot c_{n+1}^{t+\Delta t} - c_n^{t+\Delta t}. \quad 4.18$$

Einsetzen von Gl. 4.18 in die Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems für das implizite Differenzenschema (Gl. 4.5) führt zu

$$\begin{aligned} R &= 1 \\ A' &= -2 \\ B' &= 1 \\ c_{n+2}^t &= 0 \end{aligned} \quad 4.19$$

Im expliziten Differenzenschema kann die Transmissionsrandbedingung nicht berücksichtigt werden, da für die Berechnung der Konzentration $c_{n+2}^{t+\Delta t}$ zu jedem Zeitschritt auch immer die Konzentration $c_{n+1}^{t+\Delta t}$ benötigt wird. Für deren Berechnung ist aber gerade die Konzentration in der $n+2$ ten Bodenschicht erforderlich. Zur Lösung eines expliziten Differenzenschemas müssen daher am Ausstromrand die Randbedingungen in Gleichung 4.13 oder 4.15 verwendet werden.

4.2.4 Lösung der Sorptionsgleichungen

Die Berücksichtigung der Gleichgewichtsisothermen im Differenzenschema des Sicker- bzw. Grundwassertransports erfolgt in einfacher Weise über den Retardationsfaktor R_d (Gl. 2.50 in Kap. 2.3.1). Hierfür müssen nur die Elemente der Hauptdiagonalen B im Gleichungssystem (Gl. 4.3) anstelle von 1 um R_d erweitert werden, wobei für eine lineare Isotherme R_d die Form

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot k_d \quad 4.20$$

annimmt (vgl. Gl. 2.50). In diesem Fall bleibt das Gleichungssystem linear und kann mit einem Standardverfahren (z.B. GAUSS-JORDAN oder konjugiertes Gradientenverfahren) ohne jede Iteration gelöst werden (AMES 1992). Im Fall einer nichtlinearen Isotherme (z.B. von LANGMUIR oder FREUNDLICH) hängt das Verhalten des Gleichungssystems von der Wahl der Zeitdiskretisierung ab. So bleibt das Gleichungssystem bei expliziter Lösung ($\beta=0$) für $c_i^{t+\Delta t}$ weiterhin linear, da der Sorptionsterm zur Zeit t genommen wird und damit eine Konstante über das Zeit-

intervall $(t, t+\Delta t)$ darstellt. Wie weiter oben bereits beschrieben wurde, ist das explizite Differenzschema jedoch nur bei kleinen Zeitschritten stabil. Bei impliziter Lösung ergibt sich für $c_i^{t+\Delta t}$ ein nichtlineares Gleichungssystem, das iterativ gelöst werden kann. Setzt man z.B. für $f(c)$ in Gleichung 2.50 die LANGMUIR-Isotherme ein, läßt sich der Retardationsfaktor folgendermaßen formulieren:

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{q_{max} \cdot k_L}{(1 + k_L \cdot c^{t+\Delta t})^{(\tau-1)} \cdot (1 + k_L \cdot c^{t+\Delta t})^{(\tau-1)}}. \quad 4.21$$

Darin gibt τ die Zahl der Iterationen an. Ist $\tau=1$, werden alle $c_i^{t+\Delta t}$ durch eine analytische Lösung approximiert. In jeder weiteren Iteration ($\tau=2$) wird dann für beide Terme im Nenner das Ergebnis der vorherigen Iteration $(c_i^{t+\Delta t})^{(\tau-1)}$ verwendet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. Hierzu kann z.B. die Summe der Abweichungsquadrate zwischen den Lösungen zweier aufeinanderfolgender Iterationsstufen als Maß für die Güte der Lösung angenommen werden.

Während die Gleichgewichtssorption vom Typ einer algebraischen Gleichung ist, enthält die kinetische Sorption eine zeitliche Derivative und erfordert somit zunächst ein anders Vorgehen. Die zeitliche Integration der Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW (Gl. 2.67) erfolgt ebenso wie die der Transportgleichung nach einem gewichteten Differenzenverfahren. In diesem Fall hat die Differenzenform den folgenden Charakter:

$$\begin{aligned} \frac{q^{t+\Delta t} - q^t}{\Delta t} &= \beta \cdot \frac{\rho}{\theta} \cdot [k \cdot (c^n)^{t+\Delta t} \cdot m \cdot t^{m-1} + k \cdot (c^{n-1})^{t+\Delta t} \cdot n \cdot t^m \cdot c^{t+\Delta t}] \\ &+ (1 - \beta) \cdot \frac{\rho}{\theta} \cdot [k \cdot (c^n)^t \cdot m \cdot t^{m-1} + k \cdot (c^{n-1})^t \cdot n \cdot t^m \cdot c^t] . \end{aligned} \quad 4.22$$

Durch Umformen nach der sorbierten Masse q zum Zeitpunkt $(t+\Delta t)$ und anschließendes Einsetzen in die Differenzenform der Transportgleichung (Gl. 4.3) erhält man das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \beta \cdot A_i \cdot c_{i-1}^{t+\Delta t} + [R_{d,i} + \beta \cdot (B_i + E_i)] \cdot c_i^{t+\Delta t} + \beta \cdot C_i \cdot c_i^{t+\Delta t} = \\ (1 - \beta) \cdot A_i \cdot c_{i-1}^t + [R_{d,i} - (1 - \beta) \cdot (B_i + E_i)] \cdot c_i^t - (1 - \beta) \cdot C_i \cdot c_i^t \end{aligned} \quad 4.23$$

für $i = 2, \dots, n$.

Demnach wurden beide Seiten des Gleichungssystems um je zwei Faktoren erweitert. Den Retardationsfaktor $R_{d,i}$ und einen Vektor E_i , wobei

$$\begin{aligned} R_{d,i} &= 1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot k \cdot c_i^{n-1} \cdot n \cdot t^m \\ E_i &= \frac{\rho}{\theta} \cdot k \cdot c_i^{n-1} \cdot m \cdot t^{m-1} \end{aligned} \quad 4.24$$

Man erhält wieder ein nichtlineares Gleichungssystem, daß im Fall eines impliziten Lösungsschemas iterativ gelöst werden muß. Hierzu wird für $(c_i^{n-1})^{t+\Delta t}$ im ersten Zeitschritt bzw. der ersten Iteration die Konzentration aus einer analytischen Lösung $(c_i^{n-1})^t$ eingesetzt. Wie im Fall der nichtlinearen Gleichgewichtssorption wird die Iteration solange fortgesetzt, bis der Fehler in der Massenbilanz einen bestimmten Wert unterschreitet. Das Verfahren bzw. die Konvergenz kann dabei durch die Wahl eines Iterationsverfahrens, wie z.B. das Blockiterations- oder das NEWTON-RAPHSON-Verfahren, beschleunigt werden (KINZELBACH 1992). Die Anwendung eines solchen Verfahrens auf die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems (Gl. 4.23) wird im nächsten Kapitel behandelt.

Wie bereits erwähnt wurde, kann bei Wahl eines expliziten Lösungsschemas, die Iteration umgangen werden, da das Gleichungssystem für $(c_i^{n-1})^{t+\Delta t}$ linear bleibt. Dazu ist jedoch die Einhaltung von Stabilitäts-, Massenbilanzkriterien erforderlich, wie das COURANT- und NEUMANN-Kriterium (vgl. Gl. 4.4). NOTODARMOJO et al. (1991) schlagen ferner die sogenannte Matrix-Methode (z.B. SMITH 1978, AMES 1992) als weiteres Stabilitätskriterium vor. Angewendet auf das explizite Lösungsschema für Gleichung 4.3 lautet das Kriterium:

$$\Delta t \leq \frac{1}{\frac{2 \cdot D_i}{\Delta z_i \cdot (\Delta z_{i-1} + \Delta z)} \cdot R_{d,i} + \frac{2 \cdot D_{i+1}}{\Delta z_i \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i+1})} \cdot R_{d,i} + \frac{E_i}{2 \cdot R_{d,i}}} \quad 4.25$$

Wählt man zur Einhaltung der Stabilität dasjenige Kriterium aus, welches die kleinste Schrittweite vorgibt, sollte das Verfahren stabil bleiben. Da in diesem Stabilitätskriterium durch R_d bzw. E_i die Zeit t explizit miteingeht, wäre jedoch auch eine von der Simulationszeit abhängige Zeitschrittweitensteuerung denkbar. Im allgemeinen ist im Fall kinetischer Sorptions- oder Reaktionsgleichungen die Stabilität der numerischen Lösung zu Beginn der Simulation (eines reaktiven Stofftransports) am geringsten und somit geringe Zeitschrittweiten erforderlich. Mit zunehmender Simulationsdauer nehmen die Umsatzraten dann ab. In Gleichung 4.25 ist deut-

lich zu sehen, daß mit wachsendem t der Nenner immer kleiner wird und die Zeitschrittweite somit ansteigt.

Generell spricht für die Verwendung eines impliziten Lösungsschemas die im Vergleich zum expliziten Schema wesentlich flexiblere Wahl der Zeit- und Ortsdiskretisierung. Treten z.B. in einer Szenariorechnung Starkniederschläge auf, die in MORPHO durch die Generierung von Niederschlagsreihen auftreten können (vgl. Kap. 4.3.2), so hat das unmittelbar auch einen Anstieg der Sickerwassergeschwindigkeit zur Folge. Bei der Vorgabe einer festen Zeit- und Ortsdiskretisierung kann es dann schnell zu numerischen Instabilitäten kommen (vgl. COURANT- Kriterium und Gitter-Peclet-Zahl; Gl. 4.4 bzw. 4.6). Beide Schemata sollen daher unter Berücksichtigung einer Zeitschrittweitensteuerung für das explizite Schema miteinander verglichen werden (vgl. Kap 5.1.2).

4.2.5 Lösung des gekoppelten Systems

Stellt man eine Anfangslösung des iterativen Problems zur Verfügung, wie beispielsweise durch die Vorgabe einer (annähernden) analytischen Lösung, empfehlen PRESS et al. (1992) als einzige elementare Methode, insbesondere bei mehrdimensionalen Fragestellungen (z.B. Grundwassertransport), die von NEWTON-RAPHSON. Das nichtlineare Gleichungssystem wird dafür zunächst so umgestellt, daß alle von c abhängigen Gleichungen, also die linke und rechte Seite von Gleichung 4.23, wobei

$$Z_i^t = (1 - \beta) \cdot A_i \cdot c_{i-1}^t + [R_{d,i} - (1 - \beta) \cdot (B_i + E_i)] \cdot c_i^t - (1 - \beta) \cdot C_i \cdot c_i^t, \quad 4.26$$

zusammengefaßt werden:

$$F_i(\mathbf{c}^{t+\Delta t}) = \beta \cdot A_i \cdot c_{i-1}^{t+\Delta t} + [R_{d,i} + \beta \cdot (B_i + E_i)] \cdot c_i^{t+\Delta t} + \beta \cdot C_i \cdot c_i^{t+\Delta t} + Z_i^t = 0 \quad 4.27$$

mit $i = 1, 2, \dots, n + 1$

Für $i=1$ und $i=n+1$ sind die entsprechenden Koeffizienten der Randbedingungen einzusetzen (bzw. $i=n+2$ bei der Transmissionsrandbedingung (Gl. 4.19)). Insgesamt erhält man ein Nullstellenproblem, daß sich durch

$$\mathbf{F}(\mathbf{c}^{t+\Delta t}) = 0 \quad 4.28$$

beschreiben läßt. Nun kann bekanntlich die Änderung der Funktionen F_i in der Nachbarschaft von $\mathbf{c}^{t+\Delta t}$ über einer Taylor-Reihe approximiert werden. Die Matrix der partiellen Ableitungen dieser Taylor-Reihe ist die JACOBI-Matrix \mathbf{J} ($J_{i,j} = \partial F_i / \partial c_j^{t+\Delta t}$). In Matrix-Schreibweise lautet die Taylor-Reihe:

$$\mathbf{F}(\mathbf{c}^{t+\Delta t} + \delta\mathbf{c}^{t+\Delta t}) = \mathbf{F}(\mathbf{c}^{t+\Delta t}) + \mathbf{J} \cdot \delta\mathbf{c}^{t+\Delta t} + O(\delta(\mathbf{c}^{t+\Delta t})^2). \quad 4.29$$

Vernachlässigt man die Terme zweiter $\delta(\mathbf{c}^{t+\Delta t})^2$ und höherer Ordnung und setzt $\mathbf{F}(\mathbf{c}^{t+\Delta t} + \delta\mathbf{c}^{t+\Delta t}) = 0$, erhält man ein lineares Gleichungssystem mit den Änderungen $\delta\mathbf{c}^{t+\Delta t}$, die alle Funktionen näher an die Null rücken lassen. Und zwar gilt:

$$\mathbf{J}^{(\tau)} \cdot (\delta\mathbf{c}^{t+\Delta t})^{(\tau)} = -\mathbf{F}^{(\tau)}, \quad 4.30$$

wobei τ wieder die Anzahl der Iterationen angibt. Gleichung 4.30 läßt sich nun mit einem Standardverfahren für lineare Gleichungssysteme lösen. Anschließend werden die Änderungen $(\delta\mathbf{c}^{t+\Delta t})^{(\tau)}$ zu dem Lösungsvektor addiert:

$$(\mathbf{c}^{t+\Delta t})^{(\tau+1)} = (\mathbf{c}^{t+\Delta t})^{(\tau)} + (\delta\mathbf{c}^{t+\Delta t})^{(\tau)}. \quad 4.31$$

Schließlich wird die Iteration solange fortgesetzt, bis das Abbruchkriterium ($(\delta\mathbf{c})^2 < \text{tolc}$) erfüllt ist.

Das Problem, daß beim NEWTON-RAPHSON-Verfahren nach jeder Iteration die JAKOBI-Matrix neu aufgebaut werden muß, reduziert sich auf das Berechnen der Hauptdiagonalen der Matrix, da die Nebendiagonalen konstant bleiben. Folglich sind nur die partiellen Ableitungen der Isothermenfunktion bzw. die Retardationskoeffizienten nach $(c_i^{t+\Delta t})^{(\tau+1)}$ neu zu bilden.

Zur Lösung des linearen Gleichungssystems (Gl. 4.30) wird ein konjugiertes Gradientenverfahren eingesetzt. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für die sich hier ergebenden relativ schwach besetzten Matrizen (PRESS et al. 1992, SCHWARZ 1993).

Die Kapitel 4.2.1 bzw. 4.2.2 aufgestellten linearen Gleichungssysteme der Gestalt $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ haben eine banddiagonale Gestalt. Im Fall der eindimensionalen Transportgleichung ist die Koeffizientenmatrix tridiagonal (Gl. 4.5) und für den Grundwassertransport mit fünf Diagonalen (Gl. 4.7) symmetrisch besetzt. Beide Matrizen besitzen somit nur wenige von Null verschiedene Elemente $a_{i,j}$. Es wäre somit ineffizient, die komplette $N \cdot N$ -Matrix in das

Lösungsverfahren einzubeziehen. PRESS et al. (1992) schlagen daher ein Methode vor, nach der eine $N \cdot N$ -Matrix in zwei eindimensionale Felder umwandelt. Eines der Felder ($sa(k)$) berücksichtigt dabei nur die von Null verschiedenen Elemente der Matrix, wobei das andere Feld aus sogenannten Reihen-Indizes besteht ($ija(k)$), nach denen sich die Elemente der Haupt- und Nebendiagonalen in ($sa(k)$) unterscheiden lassen. Mit dieser Methode kann der Speicherplatzverbrauch einer tridiagonalen Matrix von $(N + 2)^2$ auf $3 \cdot (N + 2)$ und bei fünf Diagonalen von $(N + 3)^2$ auf $3 \cdot (N + 3)$ Speicherplätze reduziert werden.

Zusammenfassend läßt sich nun das Struktogramm der Transportberechnung in dem Modell MORPHO darstellen (Abb. 4.3). Vereinfachend wird dabei auf die getrennte Darstellung von Sicker- und Grundwassertransport verzichtet, da sich beide nur durch den Aufbau der Matrizen unterscheiden. In dem Struktogramm ist bereits zu sehen, daß im Hinblick auf die Szenario-

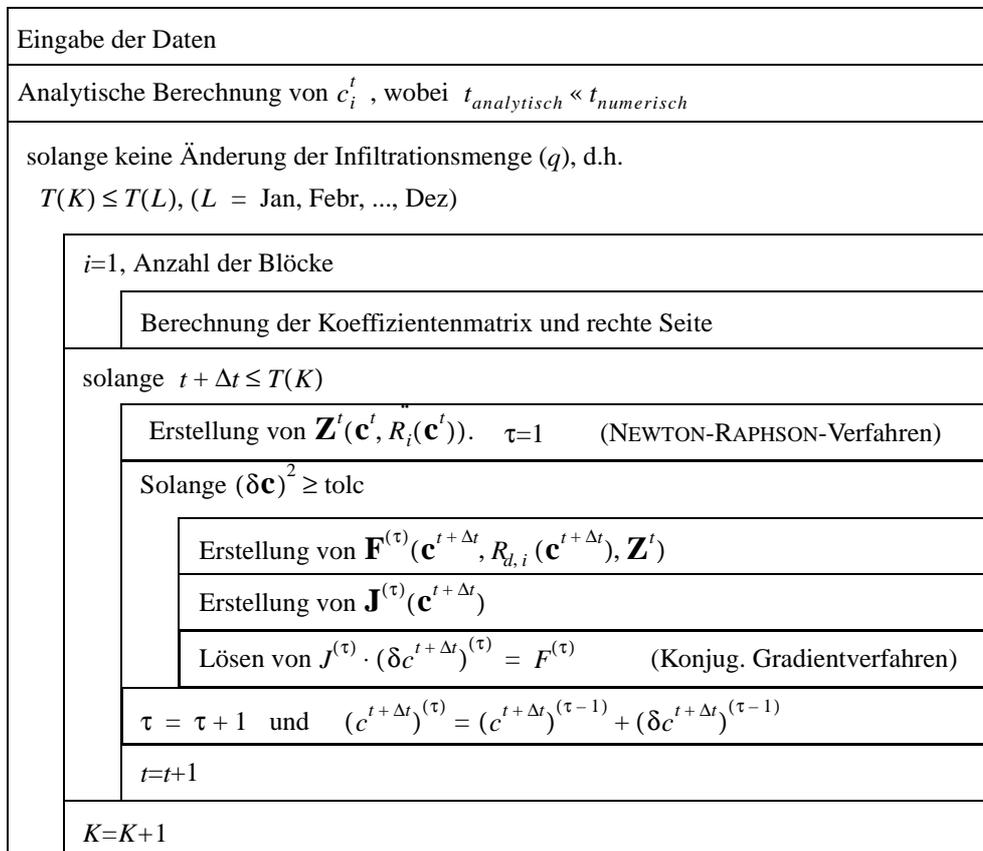


Abb. 4.3: Struktogramm der Transportberechnung.

rechnungen eine Änderung der Infiltrationsmenge mit Ablauf eines Szenariomonats vorgesehen ist. Diese Änderung resultiert unmittelbar aus Generierung monatlicher Niederschlags- und Verdunstungsreihen (vgl. Kap. 4.3.2). Da sich in MORPHO die Sickerwassergeschwindig-

keit vereinfachend aus dem Quotienten von Infiltrationsmenge und Wassergehalt bzw. Feldkapazität ergibt ($v=I/\theta$ bzw. $v=q/\theta$), muß somit nach jeder Änderung der Infiltrationsmenge die Koeffizientenmatrix neu aufgebaut werden.

Zur Einhaltung der Massenbilanzbedingung bzw. als Näherungslösung für den ersten Zeitschritt werden in MORPHO in Abhängigkeit der gewählten Sorptionsgleichungen und Randbedingungen analytische Lösungen der Transportgleichung berechnet. Die Lösungen sollen ferner eine Verifikation der numerischen Lösungen ermöglichen (vgl. Kap. 5.1). Sie stellen jedoch nur Näherungslösungen für den hier betrachteten Stofftransport mit nichtlinearen und kinetischen Sorptionsgleichungen dar. Um den Fehler so gering wie möglich zu halten bzw. eine möglichst gut Näherung zu dem nichtlinearen Transportproblem zu erreichen, werden diese Vorbelegungen des Konzentrationsvektors im numerischen Modell nur für einen sehr kurzen Zeitschritt berechnet.

Für die Wahl einer linearen Gleichgewichtsisotherme stellen z.B. VAN GENUCHTEN & ALVES (1982) eine analytische Lösung der eindimensionalen Transportgleichung zur Verfügung. Die lineare Isotherme wird dabei über den Retardationsfaktor berücksichtigt.

Für die Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW liefern NOTODARMOJO et al. (1991) eine analytische Lösung der eindimensionalen Transportgleichung. Sie gilt jedoch nur für $n=m=1$ und unter der Voraussetzung einer DIRICHLET'schen Randbedingung am Einstromrand. Außerdem wurde eine Anfangsbedingung mit $c=q=0$ bei $t=0$ und für jedes Δz angenommen, d.h. das System ist zu Beginn der Simulation konzentrationsfrei. Um jedoch auch bei gegebener Anfangskonzentration den Zustrom von P sowie auch den P-freien Zustrom von Niederschlagswasser berücksichtigen zu können (CAUCHY-Randbedingung; vgl. Kap. 4.2.3), wie es die Simulation einer Auswaschung von P aus einer Bodensäule (Bodenkompartiment) erfordert, muß eine andere Lösung ermittelt werden.

Zur Herleitung der analytischen Lösung überführen NOTODARMOJO et al. (1991) die eindimensionale Transportgleichung über eine Euler-Transformation in die folgende Form:

$$K \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} = D \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + v \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} - K \cdot \varphi, \quad 4.32$$

mit $K = \rho/\theta \cdot k$. Eine ähnliche Form besitzt die eindimensionale Transportgleichung unter Berücksichtigung des Abbaus der sorbierten Substanz:

$$R_d \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + v \cdot \frac{\partial c}{\partial z} - \lambda \cdot R_d \cdot c, \quad 4.33$$

mit R_d als Retardationsfaktor und λ als Abbaurrate. Für die oben geforderten Anfangs- und Randbedingungen, nämlich eine CAUCHY-Randbedingung und eine Anfangskonzentration c_a über die gesamte Bodensäule, geben VAN GENUCHTEN & ALVES (1982) eine analytische Lösung dieser Gleichung an. Setzt man darin $\lambda=1$ und substituiert R durch K , so erhält man aus VAN GENUCHTEN & ALVES (1982) die folgende Lösung:

$$\begin{aligned} c(z, t) &= c_a + (c_0 - c_a) \cdot A(z, t) \\ A(z, t) &= \frac{v}{v+p} \cdot \exp\left[\frac{z \cdot (v-p)}{2 \cdot D_L}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{K \cdot z - p \cdot s}{2 \cdot (D_L \cdot K \cdot s)^{1/2}}\right] \\ &\quad + \frac{v}{v-p} \cdot \exp\left[\frac{z \cdot (v+p)}{2 \cdot D_L}\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{K \cdot z + p \cdot s}{2 \cdot (D_L \cdot K \cdot s)^{1/2}}\right] \\ &\quad + \frac{v}{2 \cdot D_L \cdot K} \cdot \exp\left[\frac{z \cdot v}{D_L} - s\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{K \cdot z + p \cdot s}{2 \cdot (D_L \cdot K \cdot s)^{1/2}}\right], \\ \text{mit } p &= v \cdot \left(1 + \frac{4 \cdot K \cdot D_L}{v^2}\right)^{1/2} \text{ und } s = \ln(1 + K \cdot t). \end{aligned} \quad 4.34$$

Darin ist c_0 die Einstromkonzentration in der CAUCHY-Randbedingung, c_a die Anfangskonzentration und erfc das komplementäre Gaußsche Fehlerintegral.

Mit Hilfe von Gleichung 4.34 läßt sich nun das numerische Lösungsverfahren auch unter Berücksichtigung der kinetischen Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW und der Wahl einer Cauchy-Randbedingung sowie einer Anfangskonzentration verifizieren. Gleichzeitig kann mit Gleichung 4.34 im ersten Zeitschritt die für das NEWTON-RAPHSON-Verfahren erforderliche Näherungslösung berechnet werden.

4.3 Parametrisierung der Modellgleichungen

4.3.1 Charakterisierung von Modellgebieten

Im folgenden werden zwei Modellgebiete betrachtet:

- I. Eine Fläche auf einem ehemaligen Rieselfeld zur Modellierung der P-Auswaschung im Boden bzw. zum Test von Sorptionsmodellen. Auf dieser Fläche wurden außerdem die Untersuchungen zur Sickerwasserströmung durchgeführt (Kap. 2.1.5).
- II. Ein Teileinzugsgebiet der Unteren Spree zur Durchführung von Szenariorechnungen mit dem Gesamtmodell.

Die Untersuchungen zur P-Auswaschung im Boden erfolgten auf dem ehemaligen Rieselfeld Hobrechtsfelde (im Nord-Osten Berlins). Im Einzugsgebiet der Unteren Spree wurden bis in die achtziger Jahre größere Landflächen als Rieselfelder genutzt. Als sogenannte Hochlastflächen in Bezug auf P, Schwermetalle und organischen Schadstoffen, sind sie ein charakteristischer Bestandteil dieser Landschaft, von denen ein erhebliches Gefährdungspotential für die angrenzenden Grund- und Oberflächenwässer ausgeht (NÜTZMANN et al. 1994, PUDENZ et al. 1995).

Der Boden dieser Untersuchungsfläche läßt sich als fein- bis mittelsandig mit geringen Schluffanteilen und einer Humusschicht mit wechselnder Mächtigkeit (bis 20 cm) charakterisieren. Tabelle 4.1 zeigt einige Daten zur Bodenbeschaffenheit und P-Belastung eines von der Untersuchungsfläche entnommenen ungestörten Bodenkerns für die Tiefen 0-85 cm. Um das Verla-

Tab. 4.1: Bodenparameter eines Sedimentkerns von der Untersuchungsfläche des Rieselfeldes Berlin-Hobrechtsfelde ($P_{\text{ges.}}$ -Bestimmung mittels Königswasseraufschluß; GV=Glühverlust; $P_{\text{wasserl.}}$ = wasserlöslicher Anteil von P; ρ =Trockenrohddichte; θ_s =volumetrischer Wassergehalt).

Tiefe [cm]	$P_{\text{ges.}}$ [mg/kg]	$P_{\text{wasserl.}}$ [mg/kg]	Fe [%]	Ca [%]	Mg [%]	GV [%]	pH	ρ [g/cm ³]	θ_s [Vol.-%]
0-20	2314	29	0.64	0.34	0.2	7.4	6.9	1.111	44.3
20-40	529	21.6	0.28	0	0.18	0.6	6.9	1.489	42.6
40-60	408	21.1	0.27	0	0.15	0.6	6.8	1.449	41
60-85	328	20.1	0.26	0	0.14	0.2	6.7	1.498	38.4
0-85	861	22.8	0.36	0.34	0.17	2.1	6.8	1.393	41

gerungsverhalten von P unter künstlicher Bewässerung zu beobachten, wurden für bestimmte Zeitabstände zusätzlich Bodenprofile des P's für Tiefen bis zu 320 cm (entspricht ungefähr dem Grundwasserabstand) erhoben (Tabelle 8.19 im Anhang).

Auffällig in dem in Tabelle 4.1 gezeigten Bodenprofil ist die hohe Anreicherung von P im Oberboden bis 20 cm, die gut mit den relativ hohen Konzentrationen der Bindungspartner Fe, Ca und organischer Substanz korreliert.

Als Modellgebiet für die Durchführung von Szenariorechnungen zur P-Verlagerung wurde das Einzugsgebiet des Heinersdorfer Mühlenfließes ausgewählt. Das Heinersdorfer Mühlenfließ ist ein Teileinzugsgebiet der Unteren Spree und befindet sich östlich von Berlin. Es handelt sich um eine flache und flachwellige Grundmoränenlandschaft des „Brandenburger Stadiums“. Detaillierte Angaben über Boden- und Standorttyp, P-Gehalt sowie Flächennutzung sind aus einem Geographischen Informationssystem (GIS) abrufbar (GELBRECHT et al. 1996). Dagegen liegen für das Grundwasser keine flächenhaften, sondern für das gesamte Einzugsgebiet der Unteren Spree nur punktuell Informationen zu den (Hintergrund-) P-Konzentrationen vor. Die Werte zur Flächenbelastung in kg P/ha beziehen sich außerdem auf eine Tiefe von 90 cm. Profile bis zur Grundwasseroberfläche stehen nur vereinzelt zur Verfügung. Zur Methodik der Bodenprobenentnahme und der Bodenanalyse wird auf LADEMANN & PÖTHIG (1994a) bzw. GELBRECHT et al. (1996) verwiesen.

Die landwirtschaftlichen Flächen im Einzugsgebiet werden zum Teil intensiv genutzt oder liegen brach. Die Phosphordüngung der genutzten Flächen erfolgt mit Mineral- und Wirtschaftsdünger (Superphosphat mit P-Gehalt von 7.2 - 8.9 % bzw. Stallmist und Gülle). Beispielsweise wurde in dem Gebiet westlich und östlich des Heinersdorfer Sees im Zeitraum von 1974 - 1992 durchschnittlich eine P-Mineraldüngermenge von 30 - 50 kg/ha und Jahr eingebracht. Außerdem wurden in großem Maße Stallmist und Gülle genutzt. 1992 betrug der durchschnittliche Phosphoranfall über tierische Exkremente ca. 22.8 t, die auch auf die Agrarflächen ausgebracht wurden (LADEMANN & PÖTHIG 1994a). Für die Drainageeinzugsgebiete westlich und östlich des Heinersdorfer Sees (ca. 400 ha bzw. 250 ha) ergibt sich somit ein zusätzlicher P-Eintrag von ca. 35 kg/ha und Jahr. Einige Flächen im Untersuchungsgebiet sind daher als Güllelastflächen zu bezeichnen.

Die Hauptbodenformen bzw. Standorttypen bestehen aus grundwasserfernen dränierten Sand-Tieflehm-Fahlerden, Sand-Braunerden und Sand-Rosterden sowie stau- und grundwas-

ser bestimmten Sanden mit Tieflehm und sind gemäß der Mittelmaßstäbigen Landwirtschaftlichen Standortkartierung (MMK) charakterisiert (SCHMIDT & DIEMANN 1981).

In den 30er und 80er Jahren wurden in dem Einzugsgebiet vielfach keramische Drainagerohre in einer Tiefe um 1 m verlegt. Nur bei Erhebungen hat man in größeren Tiefen (bis zu 3 m) verlegt, um so ein gleichmäßiges Gefälle zu erhalten. Genauere Angaben zur Tiefe und Lage des Drainsystems sind nicht vorhanden, man kann jedoch von einer fast vollständigen Dränierung des Gebietes ausgehen.

Die bisher aufgeführten Informationen zu dem Einzugsgebiet zeigen, daß im Hinblick auf die Szenariorechnungen grundsätzlich zu wenig Daten für eine Berücksichtigung des Grundwassertransports vorhanden sind. Zwar existieren Grundwasserisohypsenpläne, die eine annähernde Kalibrierung des Strömungsmodells (Gl. 2.42) erlauben würden; Für den reaktiven Stofftransport sollte jedoch zumindest das Bodenprofil zum P-Gehalt bis zur Grundwasseroberfläche sowie näherungsweise auch eine räumliche Verteilung der P-Konzentrationen im Grundwasser (Anfangsbedingung) und am Einstromrand des unterirdischen Einzugsgebietes (Randbedingung; vgl. Kap. 4.2.3) bekannt sein.

Auf der Grundlage der im GIS enthaltenen Daten zum Boden-, Standorttyp, P-Gehalt und zur Flächennutzung, wurde das Einzugsgebiet mittels eines äquidistanten Gitternetzes (Raster) räumlich diskretisiert. Nutzungs- und Standorttypen, die für die Szenariorechnungen unbedeutend sind, wie beispielsweise Siedlungen und Waldgebiete, oder aus Mangel an Daten nur unzureichend charakterisierbar erscheinen, blieben unberücksichtigt und führen somit zu Lücken in dem Gitter (vgl. Abb. 5.11). Im einzelnen gehören dazu: Siedlungen, Waldgebiete, Auen und Niedermoore.

Entwässerte Niedermoore sind zwar flächenhafte P-Quellen, aus denen infolge des Abbaus ihrer organischen Substanz Nährstoffe in das Grundwasser gelangen können (zu Stickstofffreisetzungen vgl. z.B. STEENVOORDEN et al. 1986, BEHRENDT et al. 1994), wobei GELBRECHT et al. (1996) auch die Freisetzung von P nachweisen konnten; von einer Modellierung solcher Freisetzungsprozesse muß jedoch aufgrund ihrer Komplexität abgesehen werden. Dies trifft in gleichem Maße für die Auenböden zu. Generell ist über die Wechselwirkungen zwischen P und organischer Substanz nur wenig dokumentiert.

Abbildung 5.11 zeigt den unterschiedlichen P-Gehalt der ausgewählten Standorttypen. Die Zellgröße beträgt dabei 300 · 300 m. In der Abbildung ist außerdem das Gewässernetz mit dem Heinersdorfer See, dem Mühlenfließ sowie weiteren Gräben dargestellt.

Neben dem P-Gehalt werden gemäß der in Kapitel 3.3 getroffenen Auswahl der Modellgleichungen noch die Größen Infiltrationsmenge (aus Niederschlag und Verdunstung), Lagerungsdichte bzw. Trockenrohdichte des Bodens, Wassergehalt oder Feldkapazität, Dispersionskoeffizient und Sorptionsparameter benötigt. Auf die Generierung von Niederschlags- und Verdunstungsdaten sowie die Bestimmung von Sorptionsparametern wird später noch gesondert eingegangen. Dispersionskoeffizienten sind nur sehr aufwendig, d.h. experimentell in Labor- oder Feldversuchen zu bestimmen (z.B. KLOTZ 1973). Die Dispersion im Boden bzw. der ungesättigten Zone wird daher in den Szenariorechnungen vernachlässigt bzw. ein sehr kleiner Wert angenommen. Die Trockenrohdichte liegt in der gleichen räumlichen Verteilung vor wie die P-Konzentrationen. Zur Berechnung der Sickerwasserströmung wird anstelle des Wassergehaltes die Feldkapazität verwendet, die näherungsweise als der Wassergehalt bei gesättigten Verhältnissen betrachtet wird (vgl. auch Kap. 2.1.5 und 3.3). Die Feldkapazität kann in Abhängigkeit von Bodenart und Trockenrohdichte geschätzt werden.

Nach der BODENKUNDLICHEN KARTIERANLEITUNG (1995) unterscheidet man dabei zwischen sehr geringer bzw. geringer ($< 1.6 \text{ g/cm}^3$), mittlerer (1.6 - 1.8) und hoher bzw. sehr hoher (> 1.8) Trockenrohdichte. Die Bodenarten sind eingeteilt in Sande, Lehme, Schluffe, Tone sowie den hierzu bekannten Mischformen. Bei den gewählten Standorttypen handelt es sich vorwiegend um Sande und anlehmige Sande mit einer Trockenrohdichte $< 1.6 \text{ g/cm}^3$. Genauere Angaben zu den Sanden, wie z.B. schwach lehmiger Sand (S12) oder stark lehmiger Sand (S14), existieren nicht. Es wird daher vereinfachend eine Spannbreite der Feldkapazität von 26 bis 33 Vol.-% angenommen (ermittelt nach der BODENKUNDLICHEN KARTIERANLEITUNG 1995). In den Szenariorechnungen ist demnach auch eine Variation der Feldkapazität mit einzubeziehen, z.B. durch einen minimalen, mittleren und maximalen Wert.

4.3.2 Zeitreihenanalyse und Generierung meteorologischer Daten

Mit der Generierung von Niederschlags- und Verdunstungsreihen soll im Sinne der Bodenwasserbilanz (Gl. 2.36) die Infiltrationsmenge für Szenariorechnungen im Einzugsgebiet des Heinersdorfer Mühlenfließes berechnet werden. Grundlage hierfür bilden 40-jährige Zeitreihen, die in der ca. 7 km vom Modellgebiet entfernten ehemaligen meteorologischen Meßstation

Müncheberg aufgezeichnet wurden (ZALF 1997). Für die Generierung der Verdunstungsdaten wurden bereits in Kapitel 3.3 die Parameter Sonnenscheindauer und Temperatur ausgewählt.

Da eine zeitliche Auflösung von unter einem Monat für die meisten Verdunstungsmodelle nicht zu empfehlen ist, insbesondere bei regionalen Betrachtungen (DVWK 1996), werden für die Generierung von Niederschlagsreihen ebenfalls Monatsmittel vergangener Perioden zugrunde gelegt.

Die für die Zeitreihenanalyse bzw. Generierung von Zeitreihen verwendeten Methoden orientieren sich an dem von SALAS et al. (1985) bzw. BOX et al. (1994) vorgeschlagenen Verfahren zur Modellierung periodischer Zeitreihen anhand autoregressiver (AR) bzw. moving-average (MA) Prozesse. Hierfür wurde ein Programm (TIM) entwickelt, das neben einigen graphischen Kontrollausgaben überwiegend Routinen der IMSL-Statistik-Library nutzt. Die darin verwendeten Gleichungen und Lösungsverfahren sind in der einschlägigen Literatur ausreichend beschrieben (z.B. SALAS et al. 1985, LEINER 1991, BOX et al. 1994). Eine Beschreibung zu den im folgenden durchgeführten Rechenschritten ist im Anhang (Kap. 8.1.1) nachzusehen.

Analysen zu jeder Zeitreihe, unterstützt durch graphische Darstellungen, würden hier zu weit gehen. Es sei daher exemplarisch am Beispiel des Niederschlags etwas näher auf die unter 8.1.1 gezeigten Schritte eingegangen; einzelne Vergleiche mit den Zeitreihen zur Sonnenscheindauer und Temperatur sollen ggf. Unterschiede verdeutlichen. Ansonsten wird eine Darstellung der Modell-Tests, wie unter 6. und 7. in 8.1.1 beschrieben, als hinreichend angesehen.

Für die Analyse stand eine Zeitreihe aus den Jahren 1951-1990 zur Verfügung. Abbildung 4.4 zeigt die Monatsmittel des Niederschlags für die ersten 10 Jahre dieses Zeitraums. Die Periodizität der Zeitreihe läßt sich gut an den in jeweils der zweiten Jahreshälfte ansteigenden Niederschlägen erkennen.

Zur Modellidentifikation seien ferner die partielle Autokorrelationsfunktion (PACF) und die Autokorrelationsfunktion (ACF) der standardisierten monatlichen Mittel für einen Lag von 33 Monaten dargestellt (Abb. 4.5 bzw. 4.6). Da für die ACF annähernd gilt: $\mu = 3.1 \cdot 10^{-8} \approx 0$ und $\sigma_{\varepsilon}^2 = 0.0024 \approx 1/N = 0.0021$, mit $N=480$, läßt sich hierzu das 95% Konfidenzintervall bestimmen durch $\pm 2/\sqrt{480} = \pm 0.09$. In Abb. 4.6 ist zu sehen, daß die Autokorrelationskoeffizienten keine dominanten bzw. signifikanten Ausprägungen besitzen. Bis auf Lag 18 und 21 oszilliert die Funktion von Beginn an innerhalb des Konfidenzbandes, was auf einen AR(1)-Prozeß schließen läßt. In diesem Fall müßten die partiellen Autokorrelationskoeffizien-

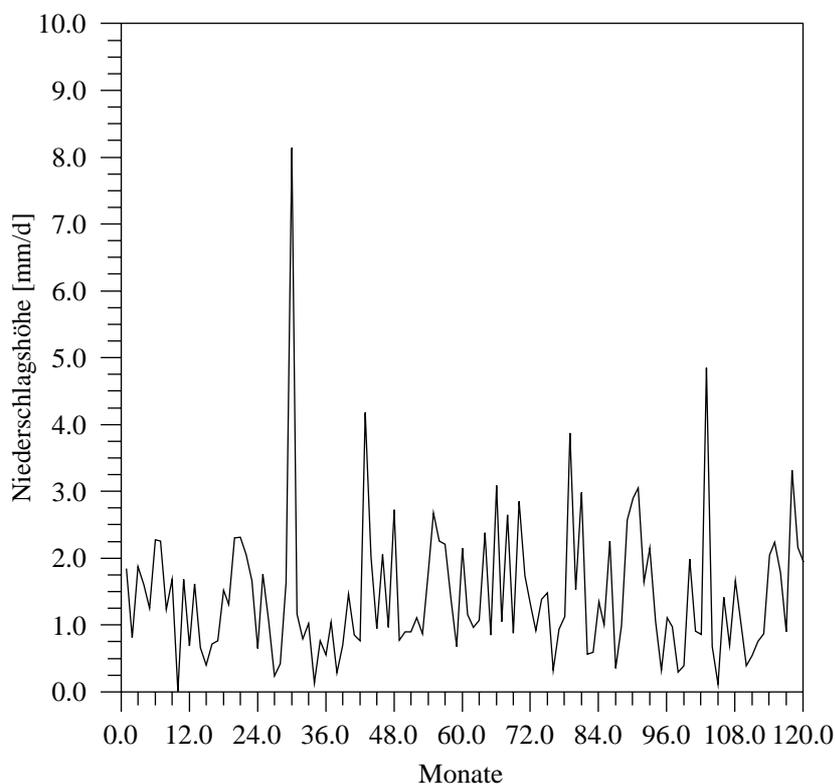


Abb. 4.4: Monatsmittel der täglichen Niederschlagshöhe für die ersten 10 Jahre des Zeitraums 1951-1990.

ten nach Lag 1 stark abfallen bzw. innerhalb des Konfidenzbandes oszillieren. Letzteres trifft zwar mit Ausnahme von Lag 21 und 24 zu, ein signifikanter Wert bei Lag 1 oder Lag p ist jedoch nicht zu beobachten. Da weder die Autokorrelation noch die partielle Autokorrelation in den ersten Lags signifikante Werte zeigen, soll jeweils ein AR(1)-, AR(2)- und ARMA(1,1)-Modell angepaßt werden. Ist keines der Modelle nach dem Signifikanztest bzw. dem Porte-Manteau-Test abzulehnen, erfolgt die Auswahl nach dem Akaike-Test. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Vergleicht man die Q-Statistik mit den Chi-Quadrat Wer-

Tab. 4.2: Ergebnisse der Modellanpassungen und der Q-Statistik (v =Freiheitsgrade).

Modell	$\hat{\theta}_{00}$	$\hat{\phi}_1$	$\hat{\phi}_2$	$\hat{\theta}_1$	$\hat{\sigma}_\varepsilon^2$	Q	v	$\chi_{0.1}^2$
AR(1)	-0.00341	0.07427	-	-	0.97144	24.974	20	28.4
AR(2)	-0.00239	0.07362	0.01659	-	0.97137	24.958	19	27.2
ARMA(1,1)	-0.00259	0.46512	-	0.39781	0.97056	24.896	19	27.2

ten auf dem 10%-Niveau, so ist keines der Modelle abzulehnen. Es seien daher außerdem die AIC-Werte (anhand von Gl. 8.5) dargestellt:

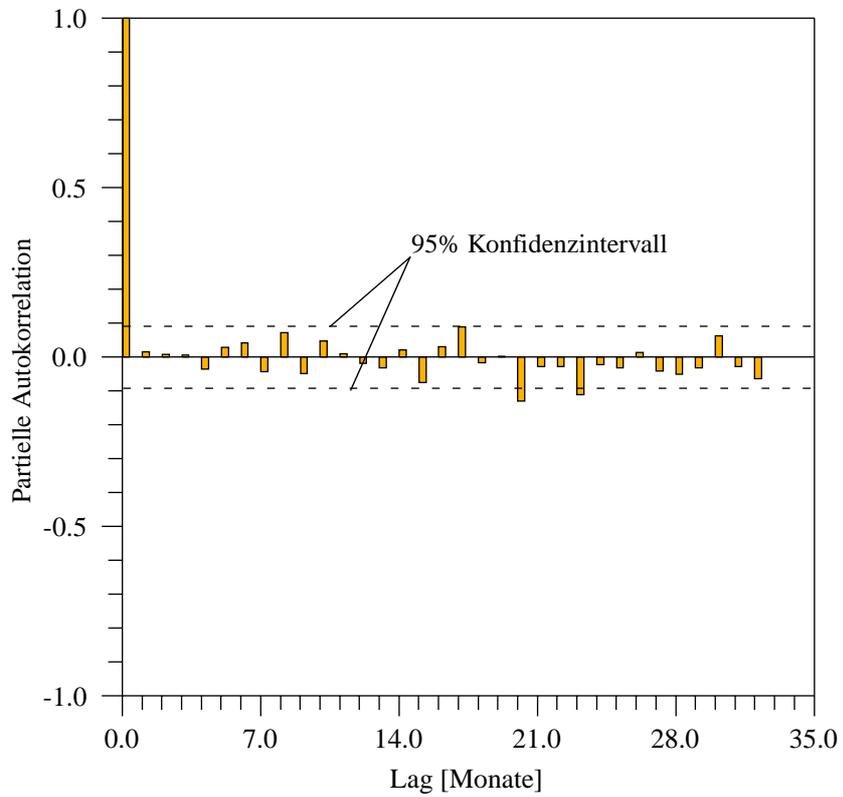


Abb. 4.5: Partielle Autokorrelationsfunktion (PACF) der standardisierten Niederschlagsreihe.

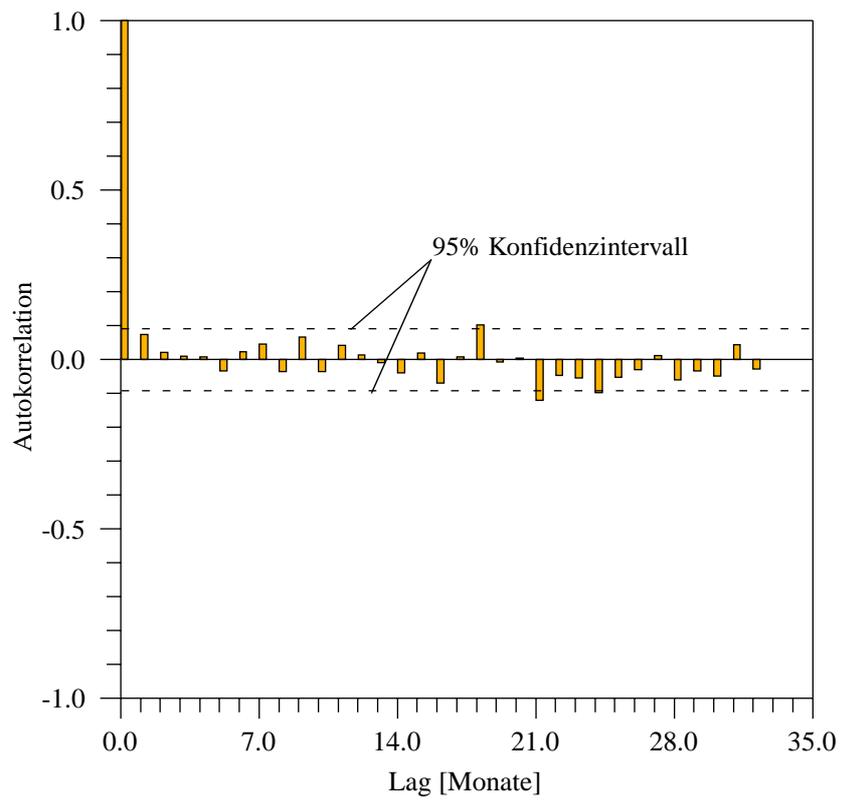


Abb. 4.6: Autokorrelationsfunktion der standardisierten Niederschlagsreihe.

$$AIC(1, 0) = 480 \cdot \ln 0.9700556 + 2 = -12.5921$$

$$AIC(2, 0) = 480 \cdot \ln 0.9714376 + 4 = -9.90955$$

$$AIC(1, 1) = 480 \cdot \ln 0.9705564 + 4 = -10.3452$$

Das AR(1)- bzw. ARMA(1,0)-Modell hat demnach den kleinsten AIC-Wert und wird somit für die Generierung einer Niederschlagsreihe ausgewählt. Im weiteren sind nun die Ergebnisse der Analysen für die Zeitreihen der Sonnenscheindauer und Temperatur dargestellt. Auch dort wurde nach dem Schema verfahren, mehrere Modellanpassungen durchzuführen und die Testergebnisse miteinander zu vergleichen. So zeigt Tabelle 4.3, daß auch für die Zeitreihe der

Tab. 4.3: Ergebnisse der Zeitreihenanalyse zur Temperatur und Sonnenscheindauer.

ARMA	$\hat{\theta}_{00}$	$\hat{\phi}_1$	$\hat{\phi}_2$	$\hat{\theta}_1$	$\hat{\sigma}_\varepsilon^2$	Q	ν	$\chi_{0.1}^2$	AIC
Temperatur									
(1,1)	0.0	0.71998	-	0.60519	0.94782	22.74	19	27.2	-21.72
(1,0)	0.0	0.13317	-	-	0.96084	23.42	20	28.4	-17.17
(2,0)	0.00067	0.12814	0.05961	-	0.95637	24.15	19	27.2	-17.41
Sonnenscheindauer									
(1,1)	-0.0018	-0.3014	-	-0.3707	0.96482	16.06	15	22.3	-7.17
(1,0)	-0.0018	0.06688	-	-	0.96248	16.59	16	23.5	-9.93
(2,0)	-0.0017	0.06698	-0.0111	-	0.96548	16.47	15	22.3	-6.96

Sonnenscheindauer das ARMA(1,0)-Modell den höchsten AIC-Wert liefert und somit das adäquate Modell ist. Allerdings sind wie beim Niederschlag die Differenzen zwischen den einzelnen AIC-Werten nicht sehr ausgeprägt. Dagegen ist bei der Temperaturzeitreihe der Unterschied zwischen dem höchsten AIC-Wert für das ARMA(1,1)-Modell und den Werten für das ARMA(1,0)- bzw. ARMA(2,0)-Modell wesentlich ausgeprägter und die Auswahl somit ziemlich eindeutig. Die aktuellen und generierten Zeitreihen aller drei Größen können im Anhang (Kap. 8) nachgesehen werden.

4.3.3 Bestimmung von Sorptionsparametern

4.3.3.1 Sorptionsparameter aus Batch-Versuchen

Zur mathematischen Beschreibung des Sorptionsverlaufs von P wird die Eignung von drei Ansätzen überprüft. Neben den bekannten FREUNDLICH- und LANGMUIR-Sorptionsisothermen wird die 'two-site'- bzw. 'two-surface'-LANGMUIR-Gleichung (vgl. Kap. 2.3.2) auf ihre Aussagegüte getestet.

Besondere Aufmerksamkeit wird der Untersuchung von LANGMUIR'schen Ansätzen gewidmet, weil sich diese auf thermodynamische Grundlagen stützen. Die Ermittlung der Konstanten der drei Isothermen erfolgt jeweils durch lineare Regression.

Zur Linearisierung der LANGMUIR-Gleichung wurde der Quotient von gelöster und sorbierter Konzentration c/q gegen die gelöste Konzentration c aufgetragen. Vergleiche mit der anderen Linearisierungsvariante, d.h. $1/q$ vs. $1/c$, haben gezeigt, daß hierdurch höhere Kapazitäten q_{max} und niedrigere Affinitäten k_L errechnet werden. Dies führt bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen c , wie sie beispielsweise in der Bodenlösung zu finden sind, zu einer im Vergleich geringeren Sorption und bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen zu einer höheren Sorption (vgl. Abb. 8.13 im Anhang).

Bei der linearisierten LANGMUIR-Gleichung können nun Kapazität und Affinität nicht direkt aus Achsenschnitt und Steigung abgelesen werden. Die Kapazität q_{max} ergibt sich aus dem Kehrwert der Steigung. Die Affinität k_L errechnet sich aus dem Quotienten von Achsenschnitt und Steigung. Als Maß für die Genauigkeit der mathematischen Anpassung an den Sorptionsverlauf wird der Korrelationskoeffizient r in der linearisierten Darstellungsform der Isothermen angegeben.

Die Ermittlung der Konstanten der in zwei Sorptionsprozesse unterteilten 'two-site'-LANGMUIR-Gleichung erfolgt nach der STIELTJES-Transformation bzw. der Regressionsmethode nach Sposito (SPOSITO 1982).

Für die Anpassung standen Sorptionsdaten aus Batch-Versuchen zu unterschiedlich belasteten Böden aus dem Einzugsgebiet der Unteren Spree zur Verfügung. Zum Einfluß verschiedener chemischer Parameter (pH-Wert, Fe-Gehalt, Ton-Gehalt, Ca-Konzentration in der Bodenlösung) auf die P-Sorption an diesen Böden sei auf DRIESCHER & GELBRECHT (1993) sowie GELBRECHT et al. (1996) verwiesen.

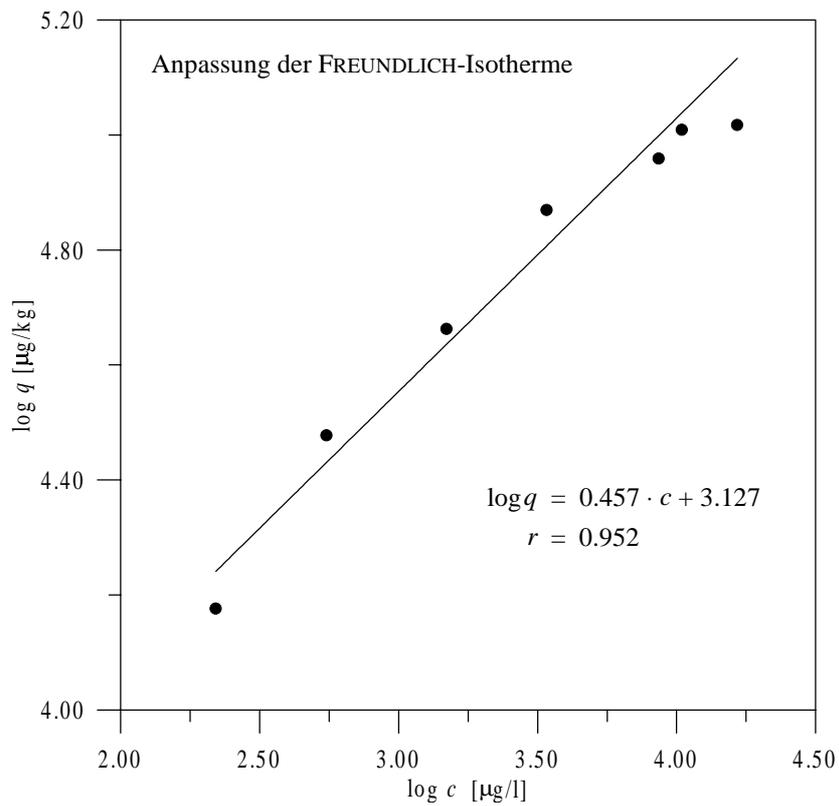
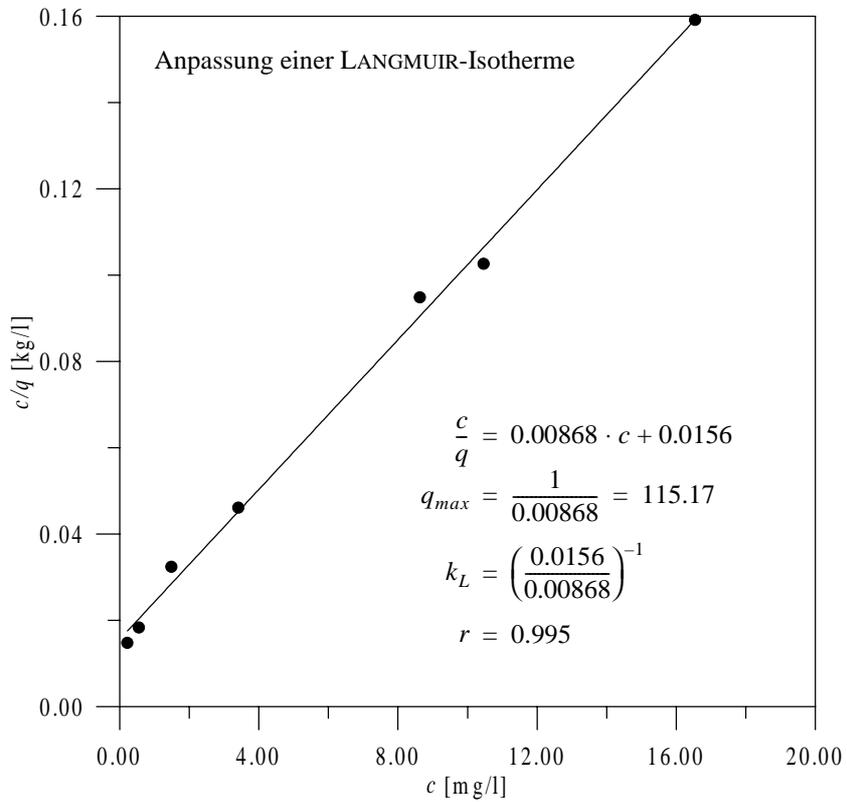


Abb. 4.7: Mathematische Anpassung einer FREUNDLICH- und einer LANGMUIR-Isotherme an den Sorptionsverlauf eines Heinersdorfer Bodens. Probenahmetiefe 60-90 cm.

In Abbildung 4.7 sind die Anpassungen nach LANGMUIR und FREUNDLICH für einen Ackerboden westlich des Heinersdorfers Sees dargestellt. Es zeigt sich, daß sowohl die LANGMUIR- als auch die FREUNDLICH-Gleichung eine relativ gute Übereinstimmung mit den Meßwerten ergibt. Der Korrelationskoeffizient r liegt bei 0.995 bzw 0.952. Die P-Sorption scheint somit vollständig durch eine einfache LANGMUIR- oder FREUNDLICH-Isotherme beschreibbar zu sein.

Eine andere Variante der Anpassung von Sorptionsisothermen ergibt sich, wenn die bereits sorbierte P-Menge beim Anpassungsprozeß berücksichtigt wird. Das heißt, der P-Gehalt des Bodens wird bei jeder Sorptionsstufe der sorbierten Menge hinzuaddiert. Folglich ergibt sich auch eine wesentlich höhere Sorptionskapazität. Beispielsweise erhält man für den Heinersdorfer Boden die LANGMUIR-Parameter $q_{max}=325.73$ und $k_L=3.88$ (vgl. Abb. 4.8) im Vergleich zu $q_{max}=115.17$ und $k_L=0.56$ bei der Isotherme, die ohne Berücksichtigung des (Ausgangs-) P-Gehaltes des Bodens angepaßt wurde (vgl. Abb. 4.7).

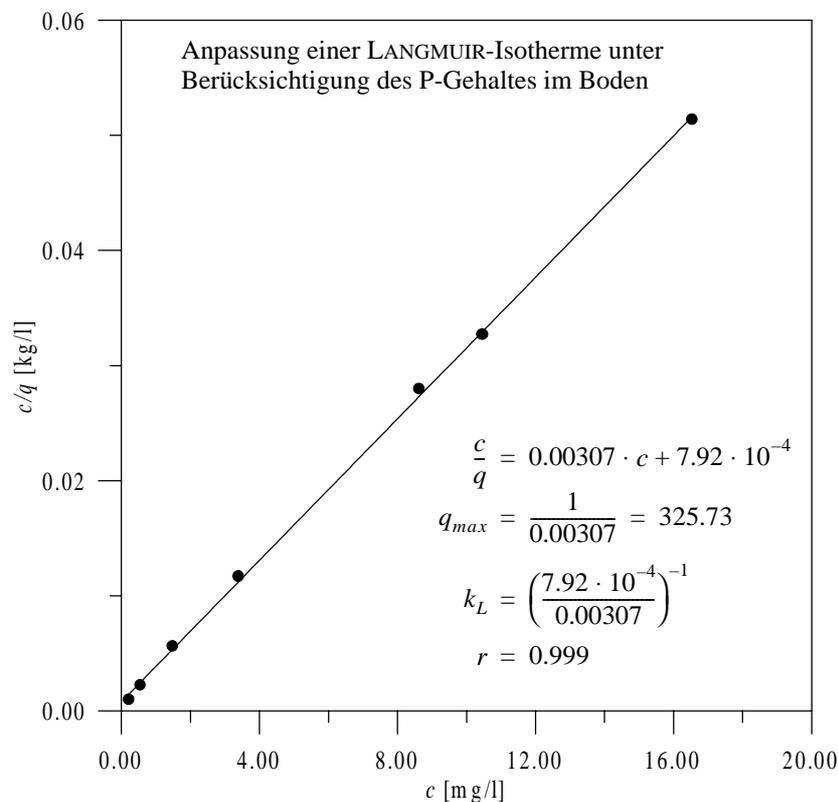


Abb. 4.8: Anpassung der LANGMUIR-Isotherme für den Heinersdorfer Boden unter Berücksichtigung des P-Gehaltes des Bodens (218 mg/kg). Probenahmetiefe 60-90 cm.

Da bei der P-Sorption oft von zwei Sorptionsplatzvarianten ausgegangen wird (vgl. Kap. 2.3.2), sei ferner die Anpassung einer 'two-site-LANGMUIR-Gleichung gezeigt (Abb. 4.9). Die Ermittlung der Geradengleichungen für die beiden Teilprozesse erfolgt mit Hilfe der Regressionsmethode nach SPOSITO (1982). Da die Zuordnung der beiden Teilprozesse nicht aus dem Sorptionsverlauf abzulesen ist, wird die Aufteilung iterativ, d.h. über die maximale Korrelation der Regression, mit dem dafür geschriebenen Programm CASP optimiert.

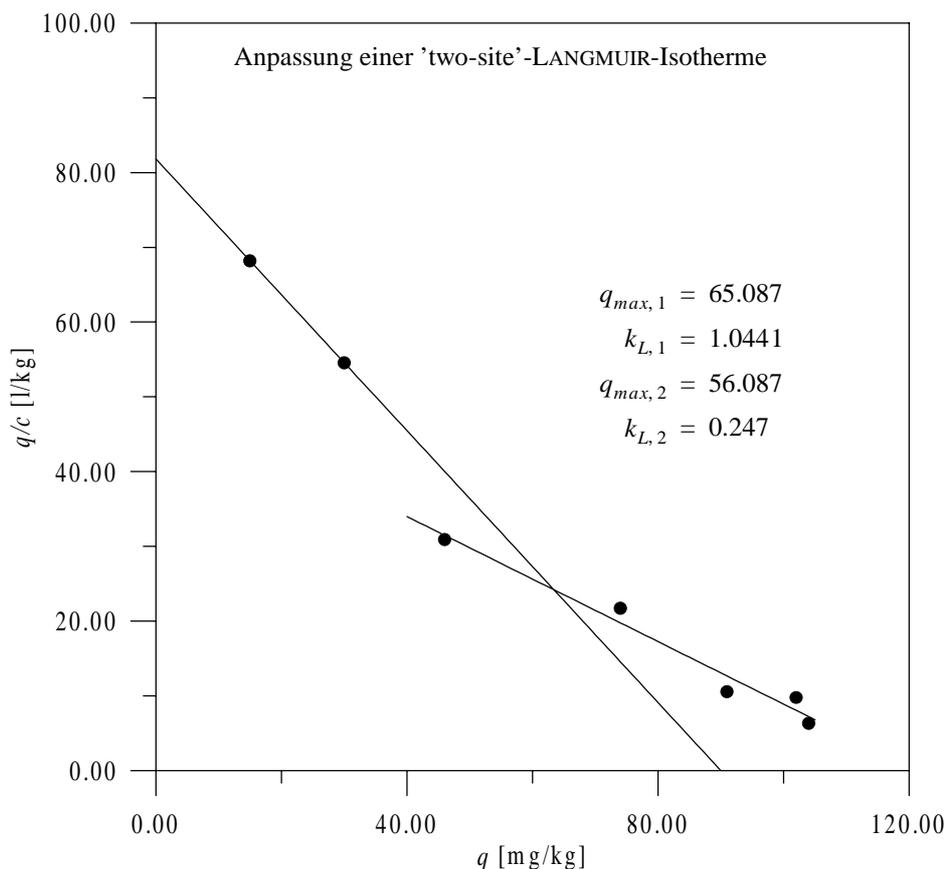


Abb. 4.9: Mathematische Anpassung einer 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme an den Sorptionsverlauf eines Heinersdorfer Bodens. Probenahmetiefe 60-90 cm.

Wie aus Abbildung 4.9 hervorgeht, ist die Aufteilung in zwei Teilprozesse zunächst visuell nicht ganz eindeutig. Obwohl die Aufteilung in zwei Geraden optimiert wurde, könnte der Verlauf auch durch eine einzige Regressionsgerade beschrieben werden. Betrachtet man dazu die errechneten Kapazitäten und Affinitäten, so ist das typische Merkmal einer 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme, und zwar ein Prozeß mit hoher Kapazität und niedriger Affinität und ein weiterer Prozeß mit niedriger Kapazität und hoher Affinität, nicht gegeben. Die errechneten Kapazitäten ($q_{max,1}$, $q_{max,2}$) liegen in der gleichen Größenordnung und unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander.

Einzig die Affinitäten ($k_{L,1}$, $k_{L,2}$) lassen auf zwei Teilprozesse schließen. So liegt die Affinität beim ersten Teilprozeß um das vierfache höher als beim zweiten Teilprozeß.

In einem weiteren Ansatz sollte auch das Desorptionsverhalten hochbelasteter Böden gegenüber P untersucht werden. Hierzu wurden Extraktionsversuche mit dem in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Rieselfeldboden durchgeführt. Die Extraktion erfolgte stufenweise unter Zugabe von dest. Wasser in einem Feststoff-Lösungsmittelverhältnis von 5 g Boden/50 ml dest. Wasser und einer Schüttelzeit von 2d (vgl. LADEMANN & PÖTHIG 1994). Auch hier wurde

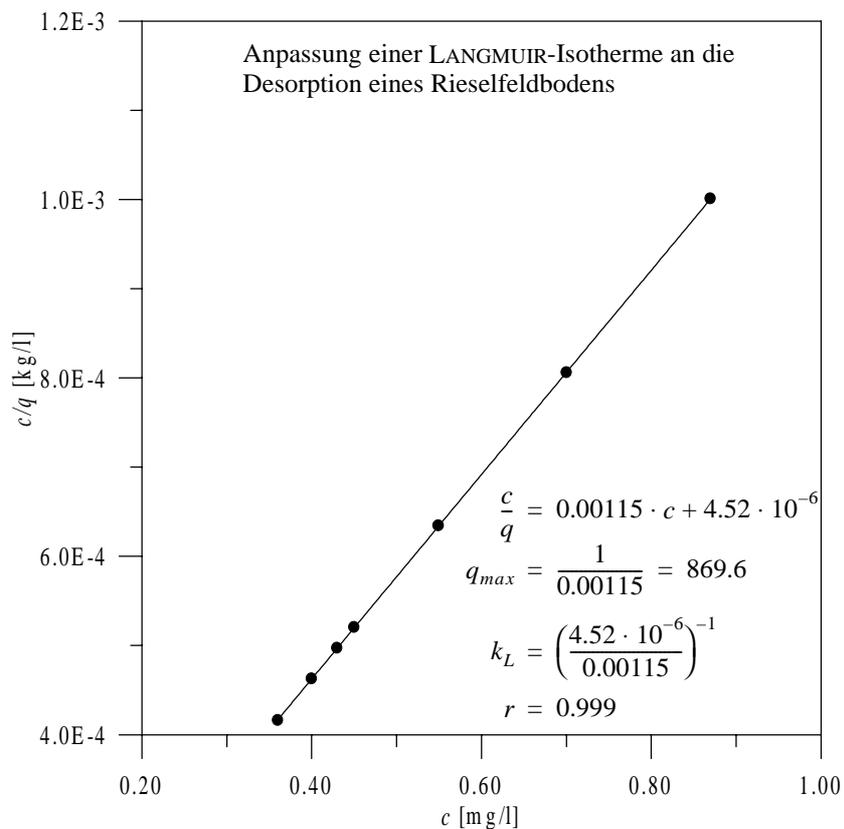


Abb. 4.10: Anpassung einer LANGMUIR-Isotherme an die Desorption eines Rieselfeldbodens. Probenahmetiefe 0-85 cm.

wie in Abb. 4.8 der P-Gehalt des Bodens bei der Anpassung berücksichtigt. Die desorbierte Menge q errechnet sich demnach aus der Summe von P-Gehalt des Bodens und der gelösten P-Menge des jeweiligen Extraktionsschrittes.

Auf eine vergleichende Darstellung bzw. weitere Bewertung der angepaßten Isothermen soll hier zunächst verzichtet werden. Schließlich geht es darum, die Eignung der Isothermen auch im Vergleich mit einem kinetischen Sorptionsmodell im Hinblick auf die Modellierung der

P-Verlagerung zu untersuchen. Dazu wird im nächsten Kapitel die Methodik zur Anpassung der kinetischen Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW vorgestellt. In der Ergebnisdarstellung sollen dann die verschiedenen Sorptionsgleichungen anhand eines Säulenversuchs validiert bzw. miteinander verglichen werden.

4.3.3.2 Inverse Bestimmung von Sorptionsparametern.

Im Vorlauf dieser Arbeit wurden bereits Simulationen zur P-Verlagerung auf der Rieselfeldfläche mit dem Kompartimentmodell EXSOL (MATTHIES et al. 1987, BRÜGGEMANN et al. 1996) durchgeführt (vgl. PUDENZ et al. 1995, PUDENZ 1996). Dabei sollte untersucht werden, ob sich mit einer einfachen linearen Sorptionsisotherme, wobei $q = K_d \cdot c$ (auch als K_d -Konzept bezeichnet), und einem Abbauterm (z.B. als Fällungsrate) die P-Verlagerung simulieren läßt. Die Bestimmung der Sorptionsparameter erfolgte jedoch nicht anhand von Sorptionsuntersuchungen sondern mit Hilfe der inversen Modellierung bzw. der Parameteridentifikation. Hierfür wurden die Parameter K_d -Wert und Abbaurate α solange variiert, bis die Abweichungen zwischen simulierten und gemessenen Konzentrationen ein Minimum ergaben.

Im einfachsten Fall läßt sich diese Minimierungsaufgabe folgendermaßen formulieren: c_i sei die Konzentration an einem Ort x_i , mit $i=1, \dots, N$. Beide Variablen sind an ein Modell mit den einstellbaren Parametern a_j ($j=1, \dots, M$) anzupassen. Das Modell liefert eine funktionale Beziehung zwischen den gemessenen unabhängigen und abhängigen Variablen, $c(x)=c(x;a_1 \dots a_M)$, wobei der Term auf der rechten Seite die Abhängigkeit gegenüber den Parametern zeigt. Dann lautet die Beziehung, die es zu minimieren gilt,

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{c_i - c(x; a_1 \dots a_M)}{\sigma_i} \right]^2, \quad 4.35$$

welche auch als Methode der kleinsten Quadrate bezeichnet wird (σ_i ist die Standardabweichung bzw. der Meßfehler). Wie schnell diese Zielfunktion konvergiert, hängt zum einen stark von den gewählten Anfangswerten der Parameter und zum anderen von der Existenz eines Minimums ab. Es ist daher sinnvoll, vor der eigentlichen Anpassung mit einigen Parametervariationen in die Nähe des gemessenen Konzentrationsprofils oder -verlaufs zu gelangen. Führt man dann die Minimierung durch, kann es trotzdem passieren, daß man anstelle des gesuchten globalen Minimums nur ein lokales Minimum erreicht und somit nicht die eigentliche Lösung - falls sie existiert. Die Lösung der Aufgabe stellt somit einen iterativen Prozeß dar.

Zur Beschleunigung der Konvergenz empfiehlt es sich, eine Art Suchverfahren zur Bestimmung des Minimums bzw. der Zielfunktion (Gl. 4.35) einzusetzen. Ein solches Verfahren ist das von LEVENBERG-MARQUARDT (PRESS et al. 1992). Das Verfahren eignet sich insbesondere für Anpassungen, bei denen zwischen Modell und abhängigen Variablen ein nichtlineare Zusammenhang besteht, wie er beispielsweise durch die Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW gegeben ist (vgl. Gl. 2.67).

Es wird zunächst angenommen, daß die Summe der N Quadrate in Gleichung 4.35 einer χ^2 -Verteilung mit $N-M$ ($=v$) Freiheitsgraden angehört, oder

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{c_i - c(x_i; \mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2, \quad 4.36$$

mit \mathbf{a} als Vektor der Parameter a_k (vgl. auch Kap. 4.3.2). Durch Nullsetzen der Ableitungen von Gleichung 4.36 nach den Parametern \mathbf{a} erhält man eine Reihe von Gleichungen,

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{[c_i - c(x_i; \mathbf{a})]}{\sigma_i^2} \cdot \frac{\partial c(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} = 0 \quad 4.37$$

$$k = 1, 2, \dots, M$$

aus der man diese derart bestimmen kann, daß χ^2 einen lokalen Minimalwert annimmt. Die Änderung, die sich für ein anderes Wertetupel a_l für \mathbf{a} ergibt, liefert die zweite Ableitung. Definiert man für die erste und zweite Ableitung

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l}, \quad 4.38$$

dann läßt sich die Änderung der Parameter δa_l , die in Richtung des Minimums von $\chi^2(\mathbf{a})$ weise, durch Lösen des linearen Gleichungssystems

$$\sum_{l=1}^M \alpha'_{kl} \cdot \delta a_l = \beta_k \quad 4.39$$

nach δa_l bestimmen. Darin ist α'_{kl} die Matrix α_{kl} , deren Hauptdiagonale um einen dimensionslosen Faktor $(1+\lambda)$ erweitert wurde. Durch die Wahl von λ läßt sich nun, ausgehend von einem

Anfangswert für die Parameter \mathbf{a} und einem Startwert für λ , das Verfahren derart steuern, daß es immer in Richtung Minimum konvergiert. Dazu geben PRESS et al. (1992) folgendes Schema an:

1. Berechne $\chi^2(\mathbf{a})$.
2. Nehme einen Startwert für λ , z.B. $\lambda=0.001$.
3. Löse das lineare Gleichungssystem (Gl. 4.39) für $\delta\mathbf{a}$ und vergleiche $\chi^2(\mathbf{a}+\delta\mathbf{a})$ mit $\chi^2(\mathbf{a})$.
4. Ist $\chi^2(\mathbf{a}+\delta\mathbf{a}) \geq \chi^2(\mathbf{a})$, erhöhe λ um 10 und gehe zurück zu 3.
5. Ist $\chi^2(\mathbf{a}+\delta\mathbf{a}) < \chi^2(\mathbf{a})$, erniedrige λ um 10, korrigiere die Probelösung $\mathbf{a} \leftarrow \mathbf{a}+\delta\mathbf{a}$, und gehe zurück zu 3.

Schließlich wird die Iteration abgebrochen, wenn nach zwei aufeinanderfolgenden Iterationen χ^2 nur um einen Betrag von z.B. 0.01 abnimmt.

Im Vergleich zu der in PUDENZ et al. (1995) gewählten Methode nach Gleichung 4.35 erlaubt es die Methode von LEVENBERG-MARQUARDT, ein nichtlineares Modell (Sorptionsgleichung) -soweit es geeignet ist, den Prozeß wiederzugeben- relativ schnell und elegant mit den passenden Parametern auszustatten.

Bevor nun auf den der inversen Modellierung zugrunde liegenden experimentellen Versuch eingegangen wird, sei das Ergebnis des oben erwähnten Versuchs, d.h. der Anpassung eines Konzentrationsprofils über einen Zeitraum von $T=275$ d anhand von Gleichung 4.35, kurz vorgestellt. Schließlich gab dieses Ergebnis u.a. Anlaß zur Anwendung anderer Modelle und Methoden.

Abbildung 4.11 zeigt die gemessenen und simulierten Konzentrationsprofile unter der Annahme einer linearen Gleichgewichtssorption und eines zeitabhängigen Abbauterms. Die dabei zugrundeliegenden Daten wie z.B. Wassergehalt und Infiltrationsmenge wurden im Zuge des in Kapitel 2.1.5 beschriebenen Wiedervernässungsversuches bestimmt (vgl. auch die Bodendaten in Tabelle 4.1). In Abbildung 4.11 ist deutlich zu erkennen, daß die Kopplung eines für jede Bodenschicht ($\Delta x=20$ cm) variablen K_d -Wertes mit einer variablen Abbaurate α im Vergleich das beste Resultat liefert. Dennoch sind insbesondere in der obersten Bodenschicht erhebliche Abweichungen gegenüber dem gemessenen Konzentrationsprofil zu beob-

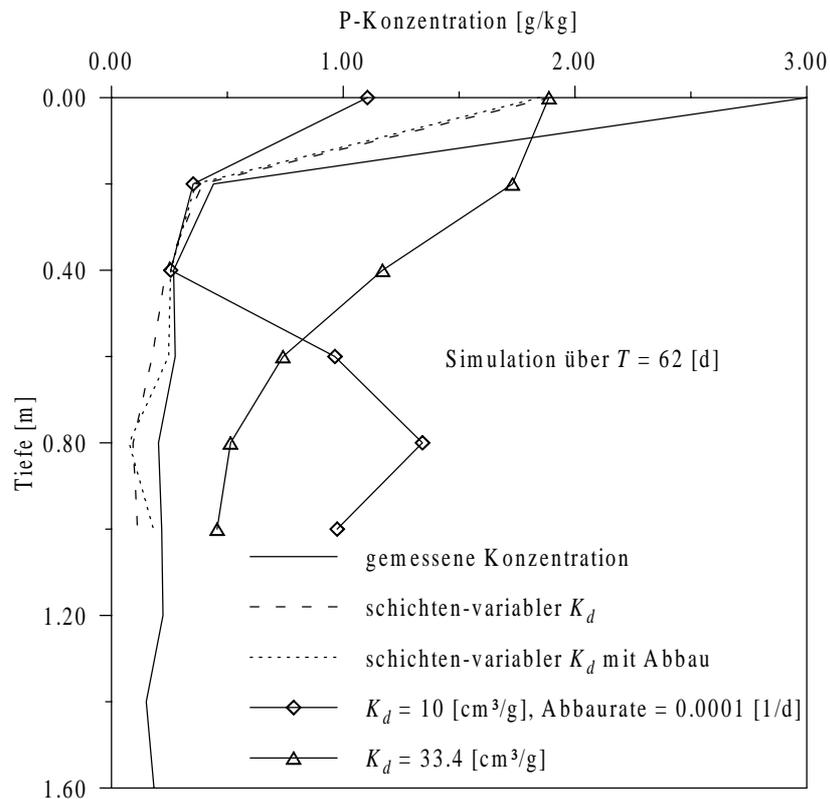
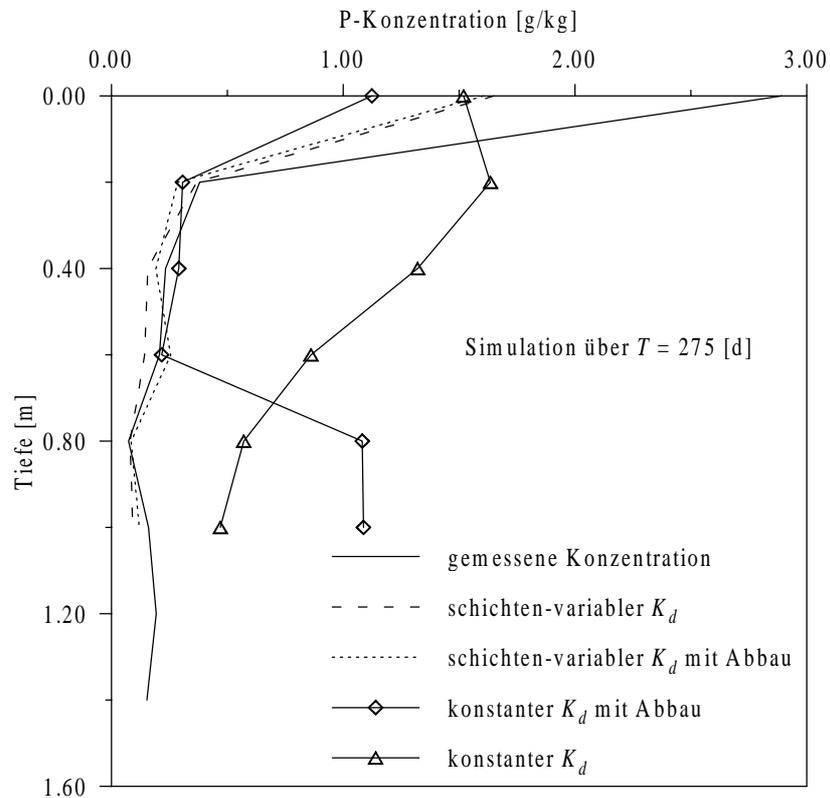


Abb. 4.11: Anpassung von P-Tiefenprofilen an das Modell EXSOL und Simulation der vertikalen P-Verlagerung auf einer Rieselfeldfläche. Die obere Abbildung zeigt die Anpassung verschiedener Variationen von K_d -Wert und Abbauraten für $T=275$ [d]. Mit den angepassten Parameterwerten wurde dann erneut über 62 [d] simuliert (untere Abbildung).

achten. Dieser Trend setzt sich bei einer weiteren Simulation über 62 d und unter Verwendung der vorher bestimmten Parameter fort. Insgesamt kommt es in beiden Simulationen zu einer starken Überschätzung der tatsächlichen P-Verlagerung. Das K_d -Konzept bzw. eine lineare Isotherme scheint demnach ungeeignet zu sein, selbst wenn ein Abbau- oder Fällungsterm und schichtenvariable Parameter berücksichtigt werden.

Die Parameteridentifikation des kinetischen Sorptionsmodells von BARROW & SHAW (1975) erfolgte im Gegensatz zu der oben beschriebenen Untersuchung an einer im Labor installierten Bodensäule. Damit sollten die Unsicherheiten, die sich aus der Bestimmung von Konzentrationsprofilen an nicht unmittelbar dem gleichen Probenahmeort ergeben, ausgeschaltet werden.

Um die Struktur des Bodengefüges und damit die P-Verteilung in der Bodensäule, d.h. den einzelnen Bodenschichten, nicht zu verfälschen, wurden der Rieselfeldfläche zwei ungestörte Sedimentkerne in einer Länge von 85 cm und 38 mm Durchmesser nach der Methode der Schlauchkernbohrung entnommen. Einer der Schläuche wurde in eine Glassäule gesteckt, mit

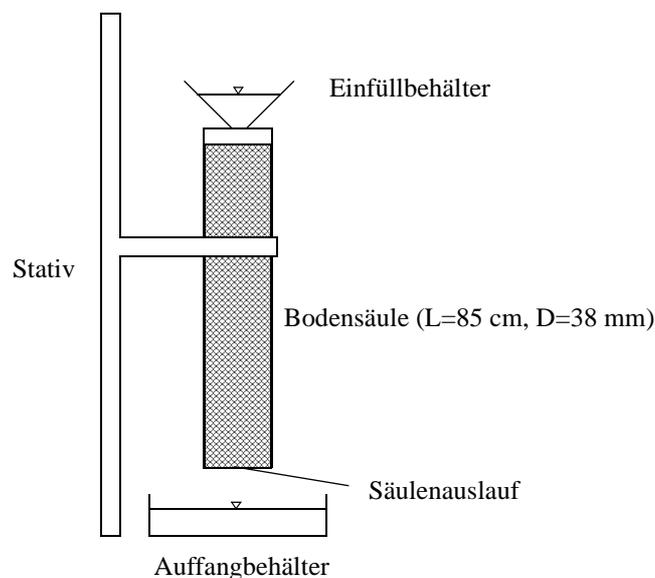


Abb. 4.12: Versuchsaufbau zur Auswaschung von P aus einer ungestörten Bodensäule.

lichtundurchlässigem Material umhüllt und im Labor installiert. Der zweite Schlauch wurde in gleiche Stücke von 20 cm bzw. 25 cm zerschnitten und die einzelnen Bodenschichten auf P-, Eisen-, Calcium- und Magnesiumgehalt untersucht. Der Anteil an organischer Substanz wurde mittels Glühverlust bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tab. 4.1 dargestellt.

Mit der Probe wurden außerdem Batchexperimente zur Bestimmung von Sorptionsparametern durchgeführt. Und zwar einmal mit der Mischprobe (0-85 cm) und anschließend mit den einzelnen Bodenschichten (vgl. Tab. 8.18 im Anhang).

Abbildung 4.12 zeigt den relativ einfachen Versuchsaufbau der Säule. Über einen Einfüllbehälter wurde die Bodensäule zunächst über einen Zeitraum von 72 Tagen und später noch einmal über 35 Tage mit 423 ml dest. Wasser pro Tag beschickt. Die relativ große Wassermenge, die einem Niederschlag von 450 mm/d entspricht, wurde gewählt, damit ausreichende Konzentrationen auch nach einem Tag bereits nachweisbar sind. 24 h nach jeder Bewässerung wurde der Auffangbehälter gewogen und das Wasser auf seinen P-Gehalt analysiert. Um der Auswaschung von P aus der Fläche durch infiltrierendes Niederschlagswasser zu entsprechen, wurde auf die Zugabe von P im Zulauf verzichtet. Anhand des Konzentrationsverlaufs im Auslauf der Bodensäule wurde dann mit Hilfe der oben beschriebenen Methode von LEVENBERG-MARQUARDT die Parameteridentifikation (k , n und m in Gleichung 2.67) durchgeführt.

Abbildung 4.13 zeigt, daß die Auslaufkonzentration insbesondere zu Beginn des Versuchs starken Schwankungen unterliegt. Da zwischen Probenahme und Versuchsbeginn ein Zeitraum von etwa zwei Wochen lag, konnte ein Teil des Porenwassers verdunsten. Dabei kann es zur Veränderung der Porenstruktur bis hin zur Bildung von Makroporen kommen. Wird ein solcher Boden dann bewässert, ist der Wasserfluß zunächst instationär (vgl. Kap. 2.1.5). Betrachtet man hierzu die Sickerwassermengen in der gleichen Abbildung sowie in Tabelle 8.20 im Anhang (Kap.8.2), so beträgt die aufgefangene Sickerwassermenge am Ende des ersten Tages 386 ml im Vergleich zu 423 ml im Zulauf. Am nächsten Tag übersteigt dann die Sickerwassermenge die Zulaufmenge. Diese Differenzen zwischen Zu- und Auslaufmenge dauern an, bis ein quasi-stationärer Zustand erreicht ist.

Der Grund für die Abnahme der Konzentration im Auslauf bis zur Einstellung eines annähernden Gleichgewichtszustands wird jedoch nicht allein an den hydraulischen Verhältnissen liegen. Möglicherweise wird zunächst das an der Oberfläche sorbierte P freigesetzt. Ist dieses Potential an physisorbiertem P erschöpft, findet P-Sorption/Desorption im Inneren des Sorbens (Sediments) statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann durch den zweiten Schritt kontrolliert und somit äußerst langsam verlaufen. Das Sorptionsmodell von BARROW & SHAW beschreibt beide Formen der Sorption anhand einer Gleichung (vgl. Kap. 2.3.3). Aufgrund des halbempirischen Charakters dieser Gleichung ist die Zuordnung der Mechanismen zu definier-

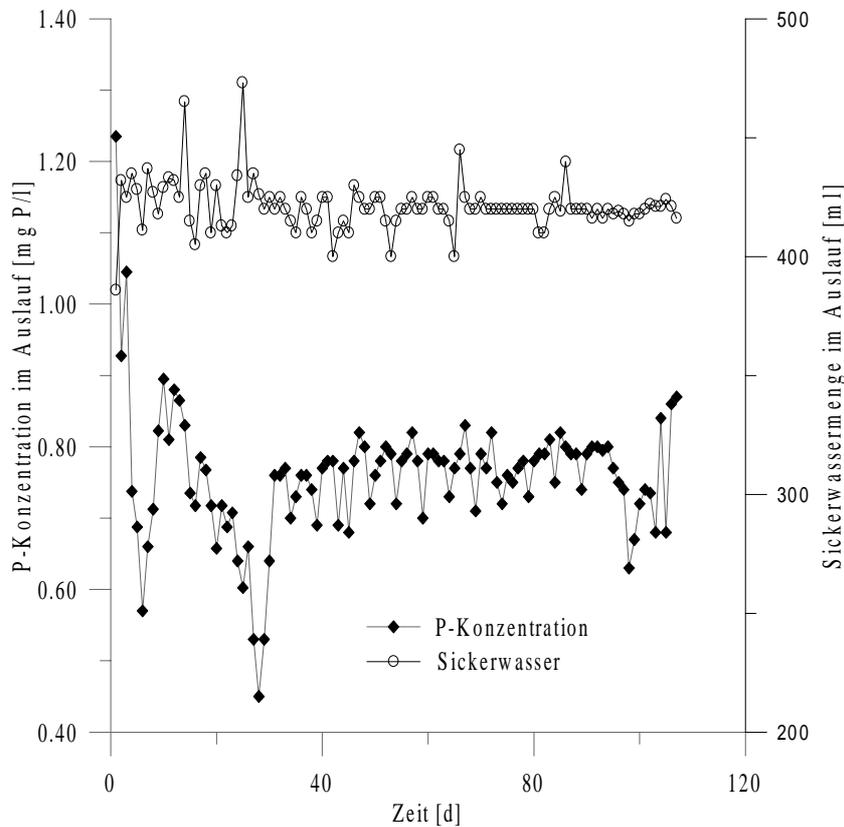


Abb. 4.13: Konzentrationen von P und Sickerwassermengen am Auslauf der Bodensäule bei einem Auswaschungsversuch.

ten Bindungspartnern jedoch nicht möglich und hat für die Bestimmung der Parameter zunächst untergeordnete Bedeutung. Insbesondere dann, wenn im Hinblick auf eine regionale Modellierung von Sorptionsvorgängen flächenhafte Information zu definierten Bindungspartnern verfügbar sein müßten. Auf der anderen Seite bietet sich mit der geochemischen Modellierung zumindest eine Möglichkeit, Lösungsgleichgewichte zwischen P und definierten P-Verbindungen zu bestimmen. Inwiefern die relativ konstanten Konzentrationen im Auslauf der Bodensäule eine Folge von Lösungsgleichgewichten mit einer oder mehreren definierten P-Verbindungen sein können, soll daher im anschließenden Kapitel 4.3.3.3 untersucht werden.

4.3.3.3 Geochemische Modellrechnungen

Es sei vorweggenommen, daß es sich im folgenden nur um den Ansatz einer Untersuchung auf Gleichgewichtseinstellungen mit schwerlöslichen P-Verbindungen handelt. Zum Zeitpunkt der Fragestellung waren die Säulenversuche bereits abgeschlossen. Außerdem lagen keine Analyseergebnisse zu den für eine geochemische Modellierung erforderlichen Parameter vor. In diesem Sinne sind die weiteren Ausführungen eher eine Ergänzung, als das sie für das Ziel dieser

Arbeit von Relevanz können. Das geochemische Rechenprogramm MINEQL/EIR (SCHWEINGRUBER 1982) berechnet über den Sättigungsindex schwerlöslicher Verbindungen, ob und in welchen Mengen Auflösungen oder Ausfällungen stattfinden. Über die Anfangs- und Randbedingungen ist festzulegen, welche Komponenten (freie Ionen) und Gleichgewichte an den Berechnungen teilnehmen. Hierzu wird zwischen 6 Speziesklassen unterschieden. Die Bedeutung der 6 Speziesklassen ist in Tabelle 4.4 erläutert.

Tab. 4.4: Bedeutung der verschiedenen Speziesklassen in MINEQL/EIR.

Klasse	Beschreibung
1	Diese Speziesklasse entspricht den Komponenten, d.h. den freien Ionen, deren analytische Gesamtkonzentration die Basis für die Massenbilanz zur Lösung des Gleichgewichtsproblems darstellt. Z.B. PO_4^{3-} , H^+ oder Ca^{2+} .
2	Lösliche Komplexe wie z.B. $\text{Fe}(\text{PO})_4^-$
3	Verbindungen, die mit einer konstanten, unveränderlichen Konzentration vorliegen. Hier ist die Vorgabe eines konstanten pH oder durch eine konstante Kohlensäurekonzentration ein CO_2 -Gleichgewicht mit der Atmosphäre zu definieren. Ferner liegen alle schwerlöslichen Verbindungen der Klasse 3 als 'unbegrenzter' Bodensatz vor.
4	Schwerlösliche Verbindungen, die als 'begrenzter' Bodensatz vorliegen und in Lösung gehen können.
5	Schwerlösliche Verbindungen, die in gelöster Form vorliegen und bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes ausfallen.
6	Spezies, die nicht in der Berechnung berücksichtigt werden sollen, deren Über- oder Untersättigung jedoch angegeben wird.

Die lösungsbestimmenden Verbindung(en) werden dann wie folgt ermittelt: Die in Frage kommenden P-Verbindungen (vgl. Tab. 4.5) werden nacheinander abwechselnd als Bodenkörper der Speziesklasse 3 zugeordnet. Dabei ist die Konzentration bzw. Aktivität der Spezies variabel und eine Funktion der Komponenten aus denen die Verbindung besteht bzw. ihrer Konzentrationen. Bleibt in der Definition der jeweiligen Komponenten das P unberücksichtigt, ergibt sich nach Zugabe von dest. Wasser aus der Gleichgewichtsberechnung die dem Bodenkörper entsprechende gelöste P-Konzentration. Der Vergleich zwischen den aus der Gleichgewichtsberechnung hervorgehenden gelösten P-Konzentrationen mit der mittleren Konzentration im Auslauf der Säule könnte dann Hinweise auf die lösungsbestimmenden P-Verbindungen bzw. einen Ansatz für weitere Untersuchungen liefern.

Tabelle 4.6 zeigt die Eingabegrößen der Modellierung. Da Calcium und Magnesium unterhalb der Nachweisgrenze von 0.01 mg/l lagen, wurde für diese Konzentration ein Verhältnis von

Tab. 4.5: Löslichkeiten verschiedener Calcium- und Magnesiumphosphate sowie von Eisenphosphat.

Bezeichnung	Löslichkeitsprodukt	Bezeichnung	Löslichkeitsprodukt
Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (HAP)	$10^{-45,10}$	Newberyt MgHPO_4 (NB)	$10^{-18,12}$
Octacalciumphosphat $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6$	$10^{-48,20}$	Trimagnesiumphosphat $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (TMP)	$10^{-28,4}$
OCP(2)	$10^{-46,90}$	Eisen(III)phosphat FePO_4	$10^{-25,80}$
Calciumhydrogenphosphat CaHPO_4 (DCP)	$10^{-19,30}$		

3/1 angenommen. In Anlehnung an Batchversuche zur Isothermenbestimmung für Phosphor wurde als Ionenstärke eine KNO_3 -Konzentration von 10 mmol/l angenommen (z.B. ROWELL 1994). Der pH-Wert wurde in einem Bereich von 5-9 variiert. Weiterhin sollten die Ionen der Kohlensäure an den Gleichgewichtsberechnungen beteiligt sein. Hierzu wurden zwei Varianten betrachtet: 1) Unter der Annahme einer Gleichgewichtseinstellung mit dem atmosphärischen Kohlendioxid und 2) mit einem um das hundertfache gegenüber der Außenluft erhöhten Kohlendioxidgehalt, z.B. infolge der Respiration organischen Materials zu Kohlendioxid (vgl. z.B. RICHTER 1985, SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Ferner wurde die Fällung von Calcit bzw. von Eisenphosphat zugelassen.

Tab. 4.6: Randbedingungen zu der Aufgabenstellung. Mit Ausnahme von $p(\text{CO}_2)$ alle Angaben in mmol/l.

Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	NO_3^-	pH	$p(\text{CO}_2)$ [atm.]
$1.75 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	10.0	10.0	var.	$10^{-3,5}$ bzw. $10^{-1,5}$

Die Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die Ergebnisse der Berechnungen. Wird ein Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Kohlendioxid angenommen, führt keines der Lösungsgleichgewichte zu einer P-Konzentration, die der im Auslauf der Bodensäule entspricht (Abb. 4.14). Der gemessenen P-Konzentration am nächsten kommt dabei noch die Lösungskonzentration des Eisenphosphats. Geht man von einer hundertfachen Erhöhung des Kohlendioxidgehaltes in der Bodenluft aus, d.h. das Sickerwasser wird saurer, erhält man eine erhöhte Auflösung aller Calcium- und Magnesiumphosphate (Abb. 4.15). Dabei zeigt sich, daß neben Calciumhydrogenphosphat (DCP) und Octacalciumphosphat OCP(2) insbesondere die Lösungskonzentration von Newberyt (NB) der gemessenen P-Konzentration am nächsten kommt. Da keines der

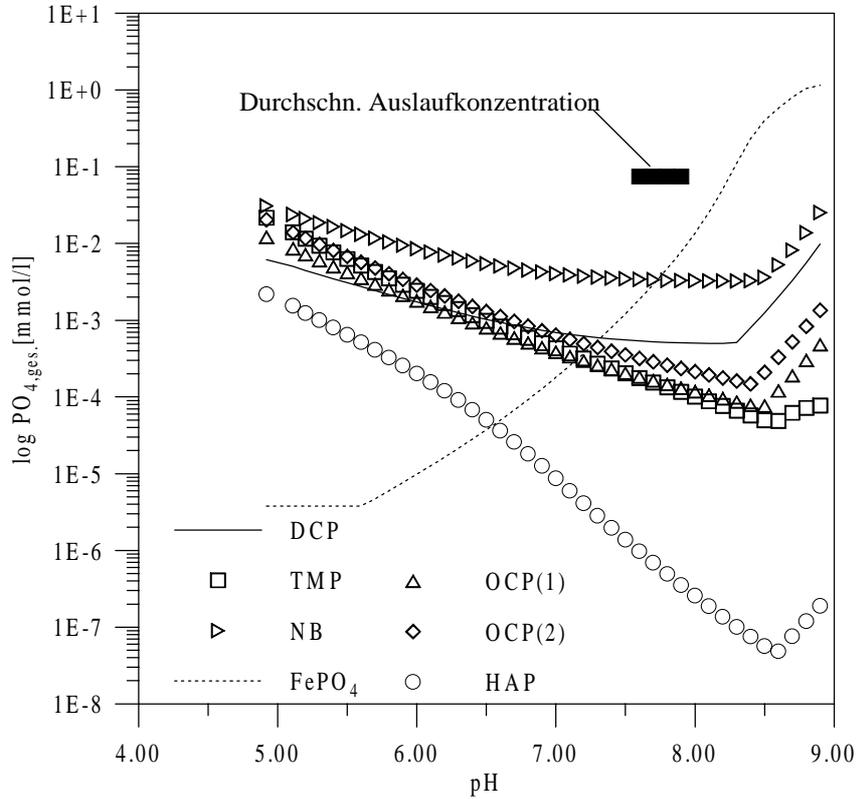


Abb. 4.14: Konzentrationen des gelösten PO_{4, ges.} für Lösungsprozesse verschiedener Calcium- und Magnesiumphosphate sowie von Eisenphosphat bei atmosphärischem CO₂-Gehalt in der Bodenluft.

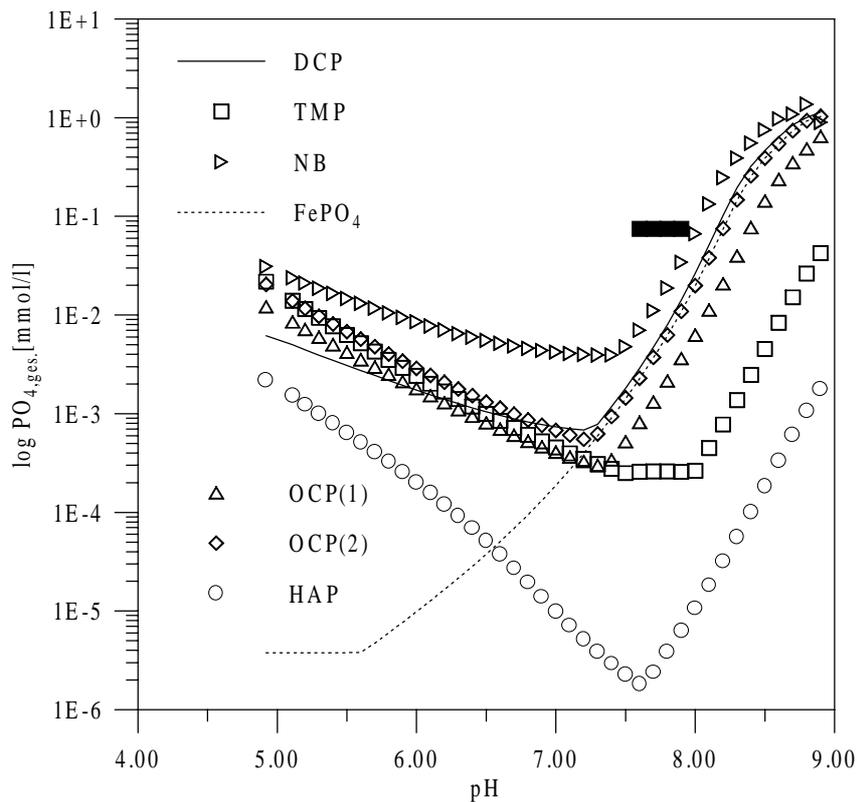


Abb. 4.15: Konzentrationen des gelösten PO_{4, ges.} für Lösungsprozesse verschiedener Calcium- und Magnesiumphosphate sowie von Eisenphosphat bei erhöhtem CO₂-Gehalt in der Bodenluft

Lösungsgleichgewichte zu einer Konzentration geführt hat, die der im Auslauf der Bodensäule entspricht, können für den Fall, daß tatsächlich Gleichgewichtsprozesse mit schwerlöslichen P-Verbindungen für die Konzentrationseinstellung im Auslauf verantwortlich sind, auch mehrere dieser Verbindungen daran beteiligt sein. Ferner kann man davon ausgehen, daß eine weitere Erhöhung des Partialdruckes auch zu einer weiteren Anhebung der Lösungskonzentrationen aller Calcium- und Magnesiumphosphate führt. Eine andere Möglichkeit ist, daß amorphe Calcium, Magnesium- und Eisenphosphate mit (hier) unbekanntem Löslichkeitskonstanten an den Lösungsprozessen beteiligt sind. Insgesamt lassen sich aus den geochemischen Speziationsrechnungen jedoch keine genauen Aussagen zu Lösungsprozessen schwerlöslicher P-Verbindungen treffen und somit auch keine Konsequenzen für die Modellierung der P-Verlagerung ableiten.

5. ERGEBNISDARSTELLUNG

5.1 Verifikation der numerischen Lösungen

5.1.1 Konservativer Stofftransport und Randbedingungen

Die Verifikation der numerischen Lösungen von MORPHO wurde anhand von verschiedenen analytischen Lösungen vorgenommen. Die analytische Lösung der in dem numerischen Modell behandelten Differential- bzw. Bilanzgleichungen und Reaktionsgleichungen ist nur unter bestimmten Restriktionen bezüglich der Randbedingungen möglich (vgl. Kap. 4.2.5). Auch ist in der Literatur nur die Lösung bestimmter Teilaufgaben des numerischen Modells zu finden, so daß im folgenden der Reihe nach die verschiedenen möglichen und insbesondere im Hinblick auf künftige Szenariorechnungen erforderlichen Funktionen des entwickelten Modells überprüft werden sollen.

Abbildung 5.1 zeigt einen Vergleich zwischen den in Kapitel 4.2.3 diskutierten Varianten der CAUCHY-Randbedingung am Einstromrand. Für diese Beispielrechnung wurde eine Modellsäule mit einer Länge von 2 m in 20 Schichten diskretisiert und eine implizite Zeitdiskretisierung mit $\beta=0.5$ und $\Delta t=0.1$ d gewählt. Die Berechnungen erfolgten außerdem für verschiedene räumliche Wichtungen (α) des konvektiven Terms. Und zwar einmal mit dem Gewicht bei den oberstrom (upwind; $\alpha=1$) gelegenen Konzentrationen und das andere Mal mit dem Gewicht zwischen zwei Schichten (centered; $\alpha=0.5$). Die weiteren Systemparameter sind der Abbildung zu entnehmen. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit der gewöhnlichen CAUCHY-Randbedingung und $\alpha=1$ gute Übereinstimmung zwischen numerischer (NCN-C-upwind) und analytischer Lösung (AN-C) besteht. Die um einen Dispersionsterm erweiterte CAUCHY-Randbedingung führt zu einer gegenüber der analytischen Lösung höheren Konzentration. Weitere Modellrechnungen haben jedoch gezeigt, daß bei großen Dispersivitäten (> 0.5 m) die gewöhnliche CAUCHY-Randbedingung tatsächlich zu einer gegenüber der Einstromkonzentration geringeren Konzentration führt (vgl. SIEGER 1993). Werden demnach kleine Dispersivitäten gewählt, ist die gewöhnliche CAUCHY-Randbedingung der erweiterten vorzuziehen. Weiterhin ist zu beobachten, daß unabhängig von der Wahl der Randbedingung, zentrale Differenzen im konvektiven Term zu Oszillationen führen.

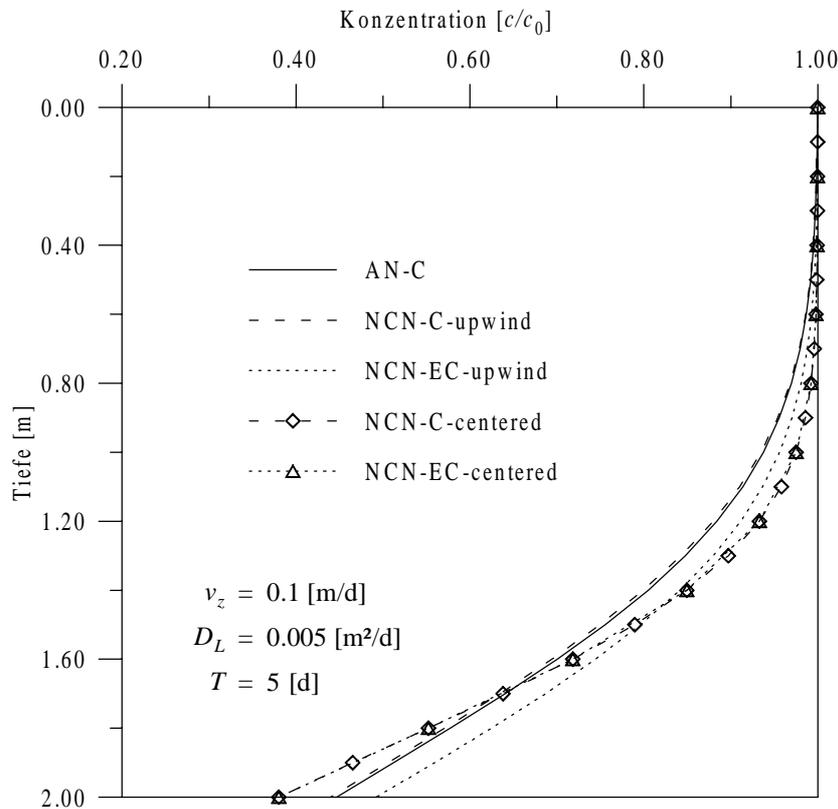


Abb. 5.1: Auswirkungen unterschiedlicher Randbedingungen am Einstromrand auf die numerische Lösung. AN: Analytische Lösung, NCN: Numerische Lösung mit impliziter Zeitwichtung ($\beta=0.5$) (implizit), C: CAUCHY-Randbedingung, EC: Erweiterte CAUCHY-Randbedingung nach SIEGER (1993).

Die Auswirkungen unterschiedlicher Randbedingungen am Ausstromrand sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Demnach liefert die Transmissionsrandbedingung (NCN-T) die beste Übereinstimmung mit der analytischen Lösung (AN). Im Fall der Modellierung eines undurchlässigen Randes (NCN-U) ist deutlich zu sehen, wie bei einem zu klein gewählten Speicherfeld die Konzentrationen ansteigen. Dagegen nimmt bei der CAUCHY-Randbedingung infolge des zusätzlichen Austrags über die Dispersion die Konzentration sehr stark ab. Beide Effekte sind für die Modellierung unerwünscht, da sie zu einer Fehleinschätzung der aus dem Bodenkompartment austretenden Konzentrationen führen. In dem numerischen Modell wird daher die Transmissionsrandbedingung nach SHAMIR & HARLEMAN (1967) berücksichtigt.

5.1.2 Reaktiver Stofftransport

Für die Transportgleichung existiert im Falle der Berücksichtigung nichtlinearer Isothermen keine analytische Lösung. Um zumindest die korrekte Implementierung der Isothermen in das numerische Modell überprüfen zu können, wurden die Anfangskonzentrationen und die

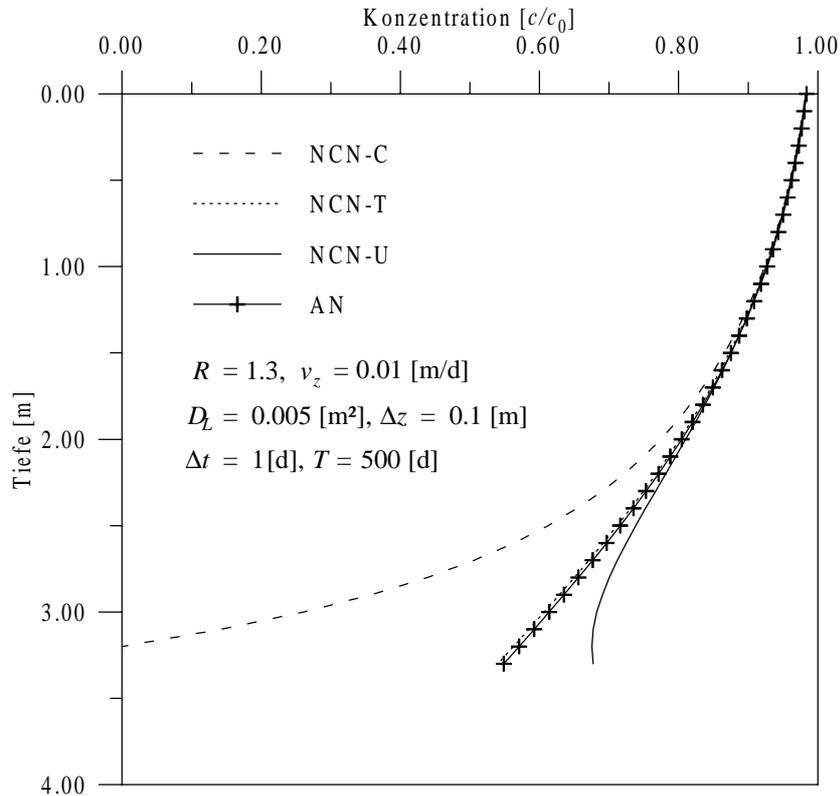


Abb. 5.2: Unterschiedliche Randbedingungen am Ausstromrand. AN: Analytische Lösung, NCN: Numerische Lösung mit $\beta=0.5$, U: Undurchlässiger Rand, C: CAUCHY-Randbedingung, T: Transmissionsrandbedingung.

Sorptionskonstanten so gewählt, daß die nichtlinearen Isothermen annähernd in lineare Isothermen übergehen. Und zwar:

FREUNDLICH $k_f=1 \cdot 10^{-4}, n=1$

LANGMUIR $k_L=1, q_{max}=1 \cdot 10^{-4}$

'Two-site'-LANGMUIR $k_{L,1}=1, k_{L,2}=1, q_{max,1}=5 \cdot 10^{-5}, q_{max,2}=5 \cdot 10^{-5}$

Linear $K_d=1 \cdot 10^{-4}$

Für die Berechnungen wurde der Zustrom einer konzentrationsfreien Lösung angenommen und als Anfangsbedingung eine über die gesamte Bodensäule konstante Konzentration von $c_0=0.001$ [mg/l] gewählt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Darin ist zu sehen, daß für alle Isothermen eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Lösung erzielt werden konnte.

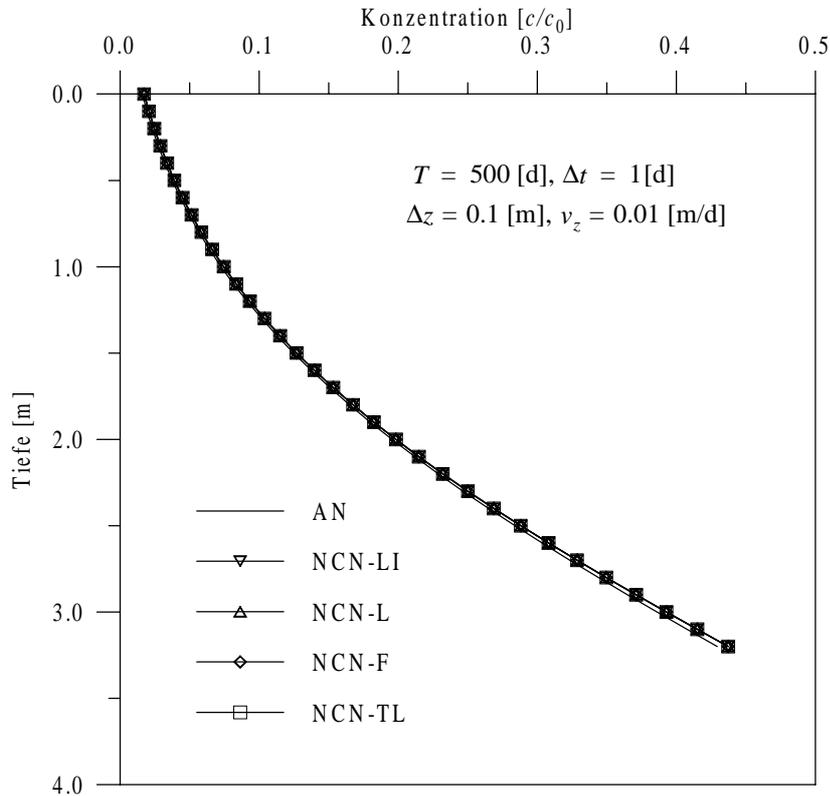


Abb. 5.3: Vergleich zwischen analytischer (AN) und numerischer Lösung (NCN-) für einen reaktiven Stofftransport. LI: Lineare Isotherme, L=LANGMUIR-Isotherme, F: FREUNDLICH-Isotherme, TL: 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme.

Die zur Verifikation der kinetischen Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW (Gl. 2.67) erforderliche analytische Lösung konnte nur unter der Annahme von $n=1$ bzw. $m=1$ hergeleitet werden (vgl. Kap. 4.2.5). Der folgende Vergleich zwischen analytischer und numerischer Lösung war somit auch nur unter diesen Bedingungen möglich.

Neben einer möglichst guten Übereinstimmung mit der analytischen Lösung sollte bei dieser Untersuchung bzw. Modellrechnung auch ein Vergleich zwischen explizitem und implizitem Differenzenschema zur Lösung der Sorptionsgleichung bzw. des Gleichungssystems durchgeführt werden. Während das explizite Differenzenschema ohne Iteration relativ einfach gelöst werden kann, jedoch zur Einhaltung der Stabilität ein zusätzliches Stabilitätskriterium erfüllt werden muß, ist für das implizite Schema ein iteratives Lösungsverfahren erforderlich. Für das explizite Differenzenschema wurde außerdem eine Zeitschrittweitensteuerung berücksichtigt (vgl. Kap. 4.2.4). Die Beispielrechnungen erfolgten unter der Annahme, daß am oberen Rand der Bodensäule eine Lösung mit einer Konzentration von $c_0=0.001$ mg/l über die gesamte Simulationsdauer zugegeben wird. Die Kurven in Abbildung 5.4 beschreiben den zeitlichen Konzentrationsverlauf am Auslauf der Bodensäule c in Relation zur Zustromkonzentration c_0 .

Mit fortschreitender Simulationsdauer zeigen alle numerischen Verfahren eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Lösung. Nur zu Beginn der Simulation sind Unterschiede im Lösungsverhalten zu verzeichnen. Und zwar wird das iterative Verfahren (NEWTON-RAPHSON) mit dem impliziten Differenzenschema genauer, wenn die Konzentrationsvektoren durch eine analytische Lösung vorbelegt werden (vgl. Kap. 4.2.5). Das explizite Differenzenschema hat den Vorteil, durch die Einführung einer Zeitschrittweitensteuerung ein wesentlich schnelleres Lösungsverfahren zu liefern, ist dabei jedoch im Vergleich zu dem iterativen Verfahren zu Beginn der Simulation etwas ungenauer.

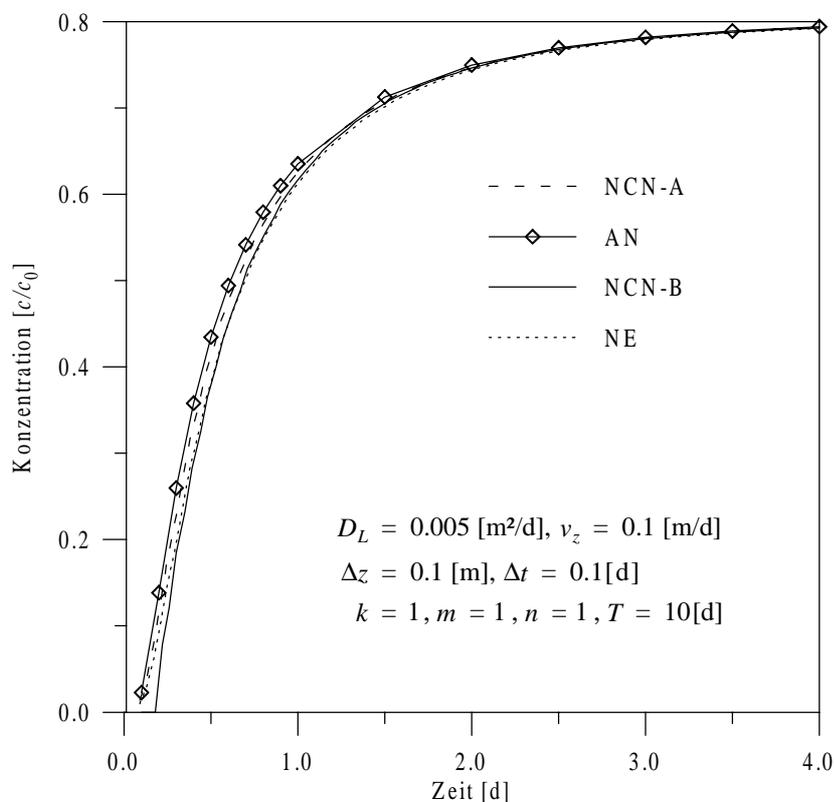


Abb. 5.4: Verifikation der Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW sowie der Vergleich zwischen der iterativen Lösung (NEWTON-RAPHSON-Verfahren) eines impliziten Differenzschemas und der Lösung eines expliziten Differenzschemas. AN:Analytische Lösung, NCN-A: Numerisch implizite Lösung ($\beta=0.5$) mit einer analytischen Vorbelegung der Konzentrationen bei $T=0.1$ d, NCN-B: Numerisch implizite Lösung ohne Vorbelegung, NE: Numerisch explizit Lösung.

Um die Sensitivität der Lösung gegenüber den Modellparametern der kinetischen Sorptionsgleichung zu bewerten, wurden für verschiedene Parametervariationen Konzentrationsprofile berechnet. Mit einer über dem gesamten Profil gleichen Anfangskonzentration in der Bodenlösung c_0 und der Zugabe einer konzentrationsfreien Lösung am Einstromrand ergaben sich nach einer Simulationszeit von 10 d die in Abbildung 5.5 dargestellten Profile. Zur Erläuterung

sei an dieser Stelle erwähnt, daß diese Konzentrationsprofile unter Beibehaltung ihrer Form die Bodensäule mit zunehmender Simulationszeit „durchwandern“. Da es sich in diesem Beispiel um eine reine Auswaschung handelt, besitzen die Kurven auch keinen eigentlichen Peak bzw. Scheitelpunkt, wie es bei den üblichen Durchbruchkurven der Fall ist, sondern nur einen abfallenden Ast. Im folgenden wird daher unter dem Durchbruch die vollständige Auswaschung verstanden.

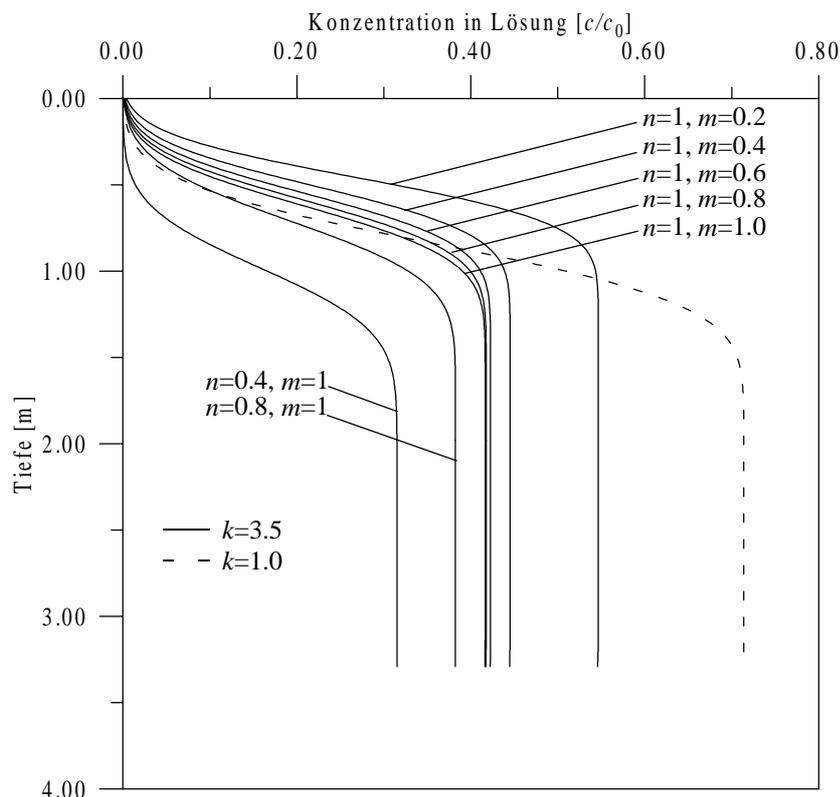


Abb. 5.5: Einfluß der Parameter n , m und k des kinetischen Sorptionsmodells von BARROW & SHAW auf die P-Verlagerung.

Der Einfluß des Parameters k scheint im Vergleich zu den anderen Parametern sehr groß zu sein. Während sich bei einem k -Wert von 1.0 die Konzentration auf ca. 70% verringert hat, sind es bei $k=3.5$ bereits ca. 40%. Andererseits ist jedoch zu beobachten, daß für $k=3.5$ in den oberen Bodenschichten noch mehr P vorhanden ist als für $k=1.0$. Große k -Werte führen demnach auch zu einer Verzögerung des Durchbruchs (Tailing). Dieses Verhalten folgt unmittelbar aus der Bedeutung des Parameters k , der ein relatives Maß für die Sorptionskapazität des Bodens gegenüber P darstellt. Im Fall von schnellen Reaktionen, an denen ausschließlich das an der Oberfläche relativ schwach adsorbierte P beteiligt ist, ist k proportional dieser Oberfläche.

Für die Größe der Parameter n und m ist hinsichtlich der Wechselwirkungen des P's mit der Bodenmatrix ein Wert < 1 zu erwarten. n hat für kleine Werte einen zunehmenden Einfluß auf die Durchbruchzeit. So sind für $n=0.4$ die ersten 100 cm bereits fast P-frei. Auf der anderen Seite nimmt der Peak ab. Die Größe von n steht dabei im Zusammenhang mit der Verfügbarkeit von Sorptionsplätzen an den Oberflächen der Bodenmatrix. Sie bestimmt dabei die Fähigkeit der Oberflächen, insbesondere bei hohen Konzentrationen noch P zu adsorbieren bzw. im umgekehrten Fall der hier simulierten Auswaschung P abzugeben. Die Erhöhung von m führt zu einer Abnahme des Peaks im Konzentrationsprofil. Der Parameter m beeinflusst das Potential der Bodenmatrix P im Inneren der Bodenmatrix aufzunehmen: Ein hoher Wert läßt dieses Potential ansteigen und bedeutet, daß während einer Sorptionsperiode (d.h. bei Zugabe einer P-Lösung) mehr absorbiert und während des hier simulierten Auswaschungsprozesses mehr abgegeben werden kann.

Insgesamt stellen sich die Konzentrationsprofile in Form eines liegenden „S“ dar. Der Abstand zum Einstromrand läßt sich dabei als Tailing interpretieren. Je kürzer der Abstand ist, desto mehr Zeit wird bis zum Durchbruch vergehen. Die Änderung der Parameter kann sowohl das Tailing als auch den Peak verändern. Der Netto-Effekt, den die Änderung eines Parameters hervorruft, ist jedoch nicht unabhängig von den Werten der anderen Parameter.

Das Ausmaß des Tailings ist insbesondere für die Auswaschung von P von Bedeutung. Ist z.B. eine landwirtschaftliche Fläche durch eine hohe P-Belastung charakterisiert, so benötigt der Boden aufgrund der zeitabhängigen Sorption viel Zeit um das sorbierte P wieder abzugeben bzw. in tiefere Bodenschichten zu verlagern.

5.2 Validierung der Sorptionsgleichungen

Mit den in Kapitel 4.3.3.1 bestimmten Sorptionsparameter sollen zunächst die Sorptionsverläufe der Gleichgewichtsisothermen untereinander verglichen werden. Dabei geht es einerseits um deren generelle Aussagefähigkeit gegenüber einem eventuell typischen Sorptionsverlauf der überwiegend sandigen Böden im Einzugsgebiet der Unteren Spree und schließlich um deren Validierung hinsichtlich einer Modellierung der P-Verlagerung. Anhand eines Säulenversuchs soll dazu ein Vergleich mit der angepaßten kinetischen Sorptionsgleichung erfolgen.

Gleichgewichtsisothermen

Abbildung 5.6 zeigt, daß der Unterschied zwischen der einfachen LANGMUIR- und der 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme gegenüber dem gemessenen Sorptionsverlauf sehr gering ist. Die durch die beiden Teilprozesse errechnete Kapazität der 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme liegt nur etwas über der Kapazität der einfachen LANGMUIR-Isotherme. Deutlich ist hier auch ein Überschätzen der Sorptionskapazität bei der FREUNDLICH-Isotherme zu erkennen.

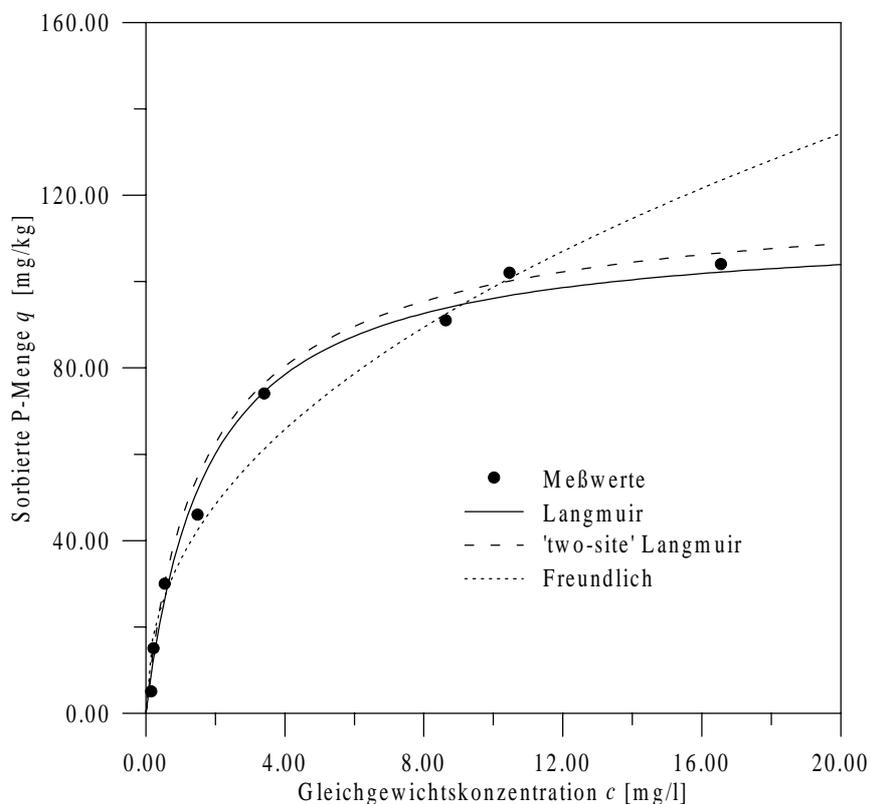


Abb. 5.6: Vergleich der mathematischen Anpassungen verschiedener Sorptionsisothermen an den Sorptionsverlauf eines Heinersdorfer Bodens. Probenahmetiefe 60-90 cm.

Schaut man sich die Konstanten der Isothermen an, die für die übrigen Standorte im Einzugsgebiet ermittelt wurden (Tab. 8.16 im Anhang), so zeigt die LANGMUIR-Gleichung im allgemeinen eine gute Korrelation. Die Anpassung der 'two-site'-LANGMUIR-Gleichung ergibt ein ähnliches Verhältnis zwischen den Konstanten wie beim Heinersdorfer Boden. Mit Ausnahme der unbelasteten Böden, wobei auch dort keine wesentliche Unterschiede zwischen den Kapazitäten der beiden Teilprozesse der 'two-site'-LANGMUIR-Gleichung zu beobachten sind. Das Vorhandensein zweier Teilprozesse kann somit für den Sorptionsverlauf dieser Böden nicht bestätigt werden. Prinzipiell lassen sich 'two-site'-LANGMUIR-Gleichungen zwar anpassen und

geben, wie in Abbildung 5.6 gezeigt, auch den Sorptionsverlauf annähernd wieder; von einer gegenüber der einfachen LANGMUIR-Gleichung genaueren Wiedergabe des Sorptionsverlaufs kann entgegen den Ergebnissen von MEAD (1981) jedoch nicht ausgegangen werden.

Dieses Ergebnis läßt sich anhand der Untersuchungen an einem Rieselfeldboden bestätigen. In Abbildung 5.7 ist zu erkennen, daß der Sorptionsverlauf für die Mischprobe 0-85 cm überschätzt wird, obwohl die errechneten Kapazitäten und Affinitäten im richtigen Verhältnis zueinander stehen (vgl. Tab. 8.17 im Anhang).

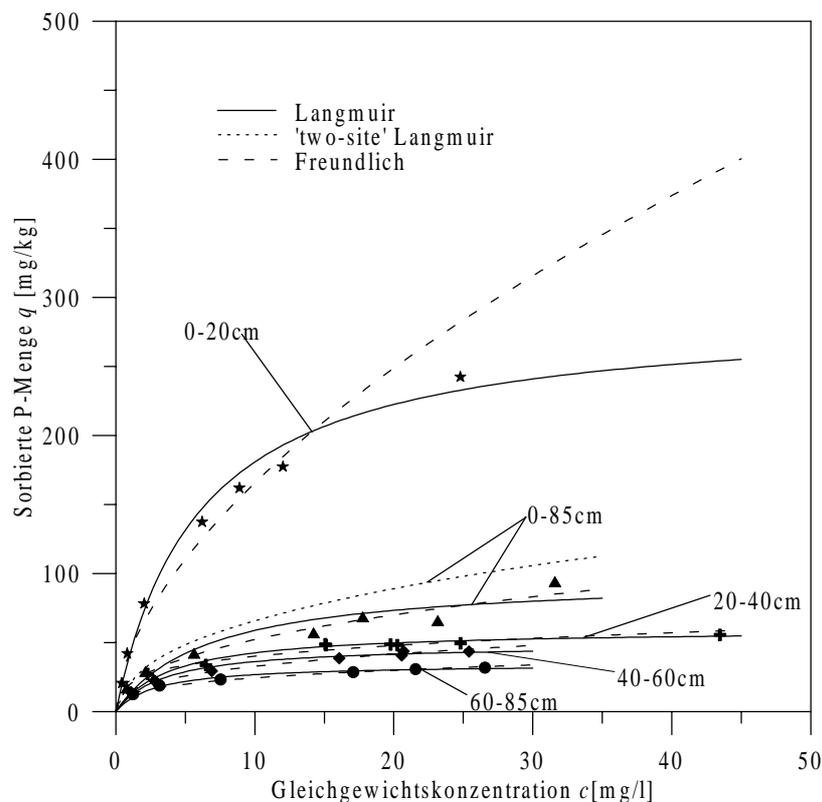


Abb. 5.7: Anpassung von verschiedenen Isothermen an den Sorptionsverlauf eines Rieselfeldbodens.

In der gleichen Darstellung ist außerdem gut zu erkennen, wie die Sorptionskapazität mit der Tiefe abnimmt. Erhält man für die Tiefe 0-20 cm noch eine rechnerische Kapazität von 289 mg P/kg, so sind es bei 60-85 cm nur noch 43.51 mg P/kg (vgl. Tab. 8.17 im Anhang). Ein Vergleich mit den Bodendaten in Tabelle 4.1 zeigt, daß die oberste Bodenschicht durch einen hohen Anteil organischer Substanz sowie hohen Konzentrationen an den Bindungspartnern Eisen und Calcium charakterisiert ist. In den darunter liegenden Bodenschichten nimmt der Anteil dagegen stark ab. Die hohe Sorptionskapazität in der obersten Bodenschicht kann daher durch die relativ große Anzahl an Bindungsplätzen erklärt werden.

Insgesamt ist zu beobachten, daß die einfache LANGMUIR-Isotherme den Sorptionsverlauf besser beschreibt als die 'two-site'-LANGMUIR- oder FREUNDLICH-Isotherme. Inwieweit sie bei der Transportmodellierung die Wechselwirkung zwischen P und dem Boden beschreiben kann, soll mit Hilfe eines Säulenversuches und im Vergleich zu der kinetischen Sorptionsgleichung gezeigt werden. In diesem Vergleich werden außerdem die in Abb. 5.8 dargestellten LANGMUIRSchen Sorptions- und Desorptionsisothermen berücksichtigt, deren Parameter unter Einbeziehung des (Ausgangs-) P-Gehaltes des Bodens bestimmt wurden (vgl. auch Abb. 4.10).

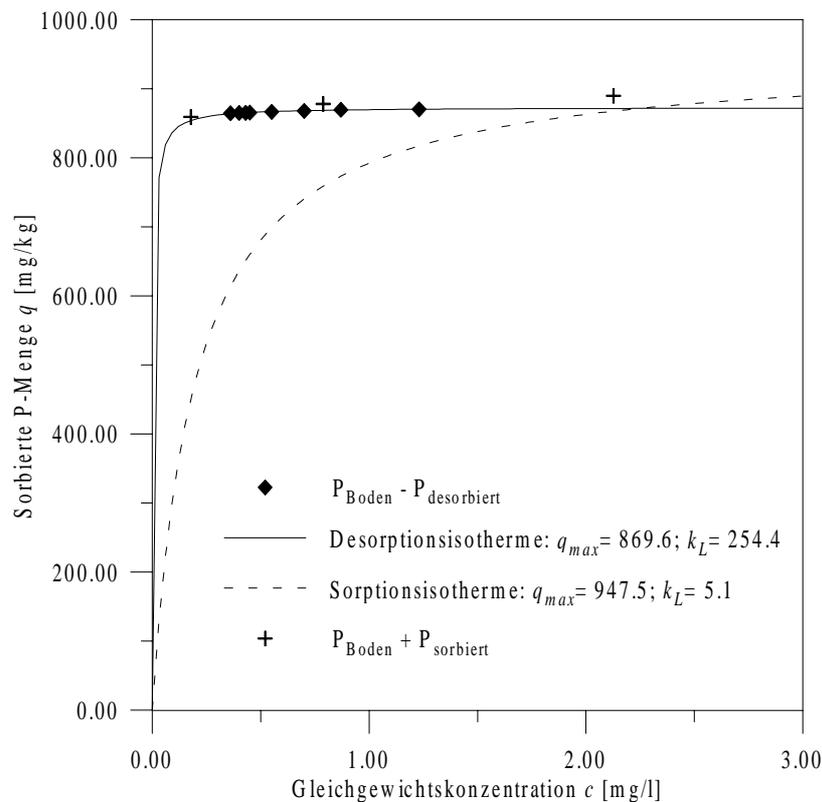


Abb. 5.8: LANGMUIR-Sorptions- und Desorptionsisotherme für einen Rieselfeldboden (Mischprobe 0-85cm). Aufgrund der geringen desorbierten Mengen (0.36 - 1.23 mg P/l) wurde eine Achsenskalierung gewählt, die es nicht erlaubt den überwiegenden Teil der Gleichgewichtskonzentrationen aus dem Sorptionsexperiment darzustellen (vgl. daher Abb. 5.7 und Tab. 8.17 im Anhang).

Im Vergleich zu den Isothermen in Abb. 5.7 ergeben sich dabei deutlich höhere Sorptionskapazitäten q_{max} und Affinitäten k_L . Die hohe Affinität drückt sich insbesondere bei der Desorption durch einen extrem steilen Anstieg der Isotherme aus. Vergleicht man beide Isothermen, macht es zunächst den Anschein, als liege ein Hystereseeffekt vor. Tatsächlich wurden die Gleichgewichtskonzentrationen im Sorptionsversuch jedoch so hoch gewählt (0.17 - 31.5 mg P/l; vgl. auch Tab. 8.17 im Anhang), daß infolge der Anpassung der untere (Gleichgewichts-) Konzen-

trationsbereich mit der Isotherme nicht ausreichend abgedeckt bzw. wiedergegeben wird. So kommt es, daß die beiden unteren Sorptionspunkte, die mit der hier gewählten Achsenskalierung gerade noch darstellbar sind, von der Sorptionsisotherme nicht mehr erfaßt werden. Die Sorptionsisotherme führt daher zu einer überhöhten Abnahme des P-Gehaltes des Sorbenten bzw. Bodens. Dagegen beschreibt die Desorptionsisotherme auch annähernd den Bereich, der von der Sorptionsisotherme nicht ausreichend wiedergegeben wird. Demnach müssen wesentlich höhere Affinitäten angenommen werden, als sie durch die Anpassung der Sorptionsisotherme berechnet wurden.

Säulenversuch

Die zur Anpassung der Sorptionsparameter der BARROW & SHAW Gleichung verwendete Methode nach LEVENBERG-MARQUARDT stellt im Prinzip einen Suchalgorithmus zur Bestimmung des Minimums der Abweichungsquadrate zwischen simulierten und gemessenen Konzentrationen dar und wurde in Kap. 4.3.3.2 beschrieben. Um das Verfahren zu verkürzen, ist es sinnvoll, daß die Bandbreiten in denen die Parametervariation erfolgen soll, schon möglichst nahe des Minimums liegen. Hierfür wurden zunächst die von BARROW (1980) bzw. BARROW & SHAW (1989) angegebenen Bandbreiten für die Parameter n (0.34-0.42) und m (0.15-0.3) verwendet bzw. vorgegeben. Für den Parameter k , dessen Größe ein Maß für die Sorptionskapazität darstellt und über dessen Größenordnung kein Vorstellung existierte, erschien eine möglichst große Bandbreite mit Werten zwischen 0.1 und 200 angemessen. Die Anfangskonzentration in der Bodenlösung sollte zunächst auch angepaßt werden.

In Abbildung 5.9 ist zu sehen, daß sich für $k=52$ und n - bzw. m -Werten die innerhalb der gegebenen Bandbreiten liegen, die simulierte Auslaufkurve der gemessenen annähert. Ein eindeutiges Minimum konnte dabei jedoch nicht erreicht werden. Folglich mußte die Bandbreite der Parameter n und m neu vorgegeben werden. Und zwar sowohl nach oben als nach unten. Dabei ergab sich für $k=52$, $n=0.42$ und $m=0.08$ die in Abbildung 5.10 dargestellte Auslaufkurve, die schließlich als „best-fit“-Kurve bezeichnet werden kann. Wie man sieht, bestehen jedoch in der zweiten Hälfte der Simulationsperiode immer noch Abweichungen zwischen gemessener und simulierter Konzentration. Ein globales Minimum wurde nicht erreicht und somit auch keine eindeutige Parameteridentifikation. Zu Beginn der Simulation ist abgesehen von den Ausreißern (vgl. Kap. 4.3.3.2) eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Profilen zu beobachten. Nimmt man hinsichtlich der Übertragbarkeit auf natürliche Verhältnisse an,

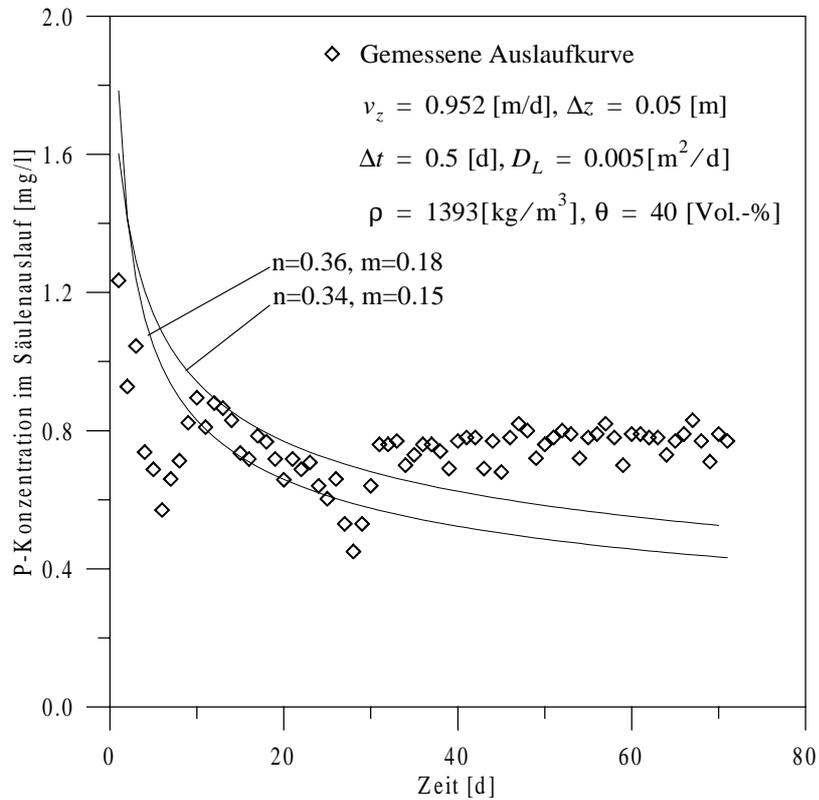


Abb. 5.9: Anpassung der kinetischen Sorptionsgleichung unter Verwendung von Werten für n und m aus Untersuchungen von BARROW (1980) bzw. BARROW & SHAW (1989).

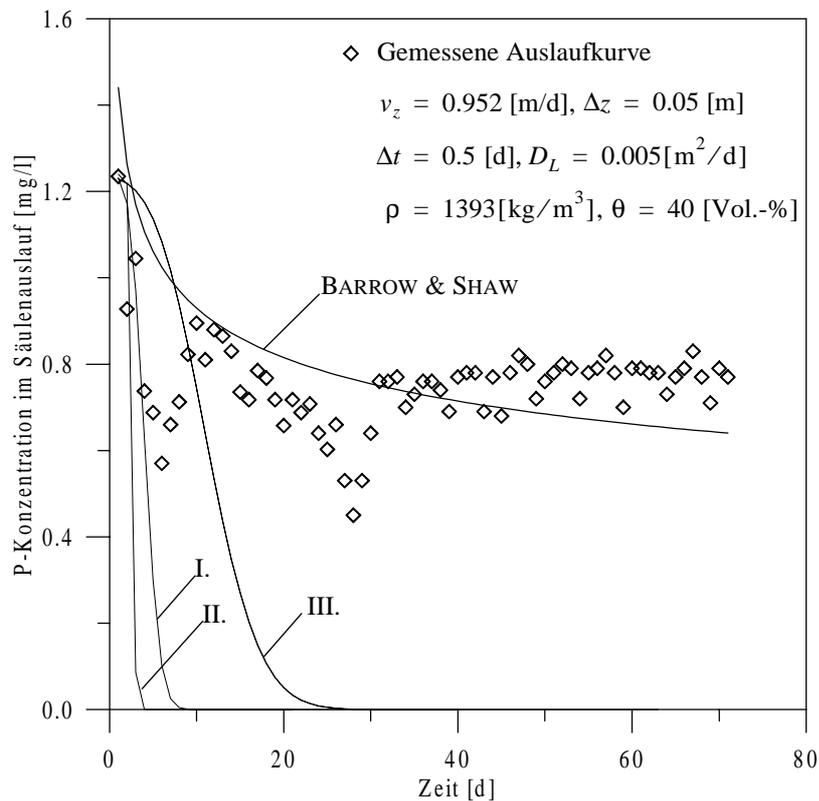


Abb. 5.10: Anpassung der Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW an den Auslauf einer Bodensäule sowie die Simulation des Säulenversuchs mit den LANGMUIR-Isothermen I., II. und II. aus Tab 5.7.

daß die durch Niederschläge ausgelöste Sickerwasserströmung spätestens nach einigen Tagen zum Erliegen kommt und der Konzentrationsverlauf somit eine ähnliche Form annimmt wie zu Beginn des hier dargestellten Säulenversuchs, so läßt sich zumindest annähernd die Verlagerung mit dem kinetischen Sorptionsmodell beschreiben.

Ein weiteres Ergebnis der Anpassung ist, daß die angepaßte Anfangskonzentration (1.42 mg/l) im Bereich des wasserlöslichen Anteils von P liegt, der sich aus einer 2 h-Extraktion der Mischprobe unter Zugabe von destilliertem Wasser ergab (1.23 mg/l) und der in etwa dem leicht desorbierbaren Anteil des P's entsprechen müßte, der als erstes in Lösung gehen wird. Derartige Extraktionswerte liegen auch für zahlreiche Flächen im Heinersdorfer Mühlenfließ vor und bieten sich daher als Anfangswerte für Szenariorechnungen an.

Für die Simulation des Säulenversuchs mit der LANGMUIR-Isotherme wurden zwei Sorptions- und eine Desorptionsisotherme verwendet. Die Sorptionsisothermen unterscheiden sich ausschließlich in der Parameteranpassung. Und zwar erfolgte die Anpassung einmal unter Einbeziehung des (Ausgangs-) P-Gehaltes des Bodens und das andere Mal ohne (vgl. Kap. 4.2.4 und obige Ausführungen). Die LANGMUIR-Desorptionsisotherme wurde ebenfalls unter Berücksichtigung des P-Gehaltes des Bodens angepaßt (vgl. Abb. 4.10). Demnach ergaben sich die in Tab. 5.7 aufgeführten Kapazitäten und Affinitäten. Als Anfangskonzentration in der Bodenlösung wurde hier der wasserlösliche P des Bodens angenommen.

Tab. 5.7: LANGMUIR-Parameter (Kapazitäten q_{max} u. Affinitäten k_L) für die Simulation des Säulenversuchs.

LANGMUIR-Isotherme	k_L	q_{max}
I. (ohne Boden-P)	0.152	97.45
II. (mit Boden-P)	5.2	947.5
III. (Desorption)	245.4	869.6

Im Vergleich zu der kinetischen Sorptionsgleichung führen alle Gleichgewichtsisothermen schon nach relativ kurzer Zeit zu einer vollständigen Auswaschung des P's aus der Bodensäule. Das bedeutet, daß selbst für kurz eintretende Sickerwasserströmungen die P-Verlagerung in hohem Maße überschätzt wird. Die LANGMUIR-Isotherme ist daher für Szenariorechnungen ungeeignet, und zwar unabhängig davon, ob eine Sorption, Desorption oder die Berücksichtigung des P-Gehaltes des Bodens der Parameteranpassung zugrunde liegt.

5.3 Szenariorechnungen

Im folgenden werden Szenariorechnungen zur P-Verlagerung im Einzugsgebiet des Heinersdorfer Mühlenfließes vorgestellt. Die Rechnungen wurden für einen Zeitraum von 40 Jahren durchgeführt. Die räumliche Diskretisierung des Einzugsgebietes basiert auf dem in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Rechteckraster. Die dafür aus dem GIS entnommenen Daten wurden entweder direkt in MORPHO eingelesen (P-Gehalt und Trockenrohdichte) oder wie im Fall der Standorttypen, der Bodenarten und der Trockenrohdichte zur Ableitung eines konstanten Wassergehaltes bzw. der Feldkapazität verwendet (vgl. Kap. 4.3.1).

Die Bestimmung der Infiltrationsmenge erfolgte anhand der in Kapitel 4.3.2 generierten 40-jährigen Zeitreihen zum Niederschlag und zur Verdunstung. Beide Zeitreihen sind tabellarisch im Anhang dokumentiert (Tab. 8.10 und 8.15). Aufgrund des relativ langfristigen Betrachtungszeitraums von 40 Jahren wurde für die Umrechnung von potentieller in eine aktuelle Verdunstung das BAGROV-Verfahren gewählt (DVWK 1996). Entscheidend hierbei war, das langfristige Mittel des Wasserhaushalts zu erhalten bzw. in die Szenariorechnungen einzubeziehen. Eine räumliche Aufteilung des Niederschlags, wie beispielsweise nach dem Thiessen-Verfahren (vgl. Kap. 2.1.2), fand nicht statt, da sich nur eine meteorologische Meßstation zur Aufzeichnung der erforderlichen Parameter in der Nähe des Einzugsgebietes befand.

Die Szenariorechnungen wurden einmal mit P-Düngung und das andere Mal ohne Düngung durchgeführt. Als Düngemengen wurden die 1992 ermittelten Einträge von ca. 75 kg/(ha · a) zugrunde gelegt (vgl. auch Kap. 4.3.1). Obwohl diese Angaben nur für die Drainageeinzugsgebiete westlich und östlich des Heinersdorfer Sees gelten, wurden auf Grundlage dieser Mengen „Düngeszenarien“ für das gesamte Einzugsgebiet berechnet.

Gemäß den Ergebnissen im vorausgehenden Kapitel mußte die Verwendung der Gleichgewichtsisothermen von FREUNDLICH und LANGMUIR als unzureichend angesehen werden. Als Sorptionsmodell wurde daher ausschließlich die kinetische Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW (1975) verwendet. Die Parametrisierung der Gleichung erfolgte derart, daß der in dem Säulenversuch angepaßte Parametersatz um einen bestimmten Betrag erniedrigt bzw. erhöht wurde. Aus der Kombination mit den drei angenommen Bodenwassergehalten (26, 30 u. 33 Vol.-%; vgl. Kap. 4.3.1) ergaben sich daraus jeweils neun Szenarien (mit und ohne Düngung) für das gesamte Einzugsgebiet. Nach den ersten Berechnungen zeigte sich jedoch, daß der Einfluß des Wassergehaltes im Vergleich zur Änderung der Sorptionsparameter und der

Anfangskonzentration nicht sehr groß ist und nur zu geringen Unterschieden in den Ergebnissen führte (10% Abweichung). Für die weiteren Berechnungen wurde daher ein mittlerer Wassergehalt von 30 Vol.-% verwendet. Die Parametersätze zur Sorption lauten dabei wie folgt:

I. $k=40, n=0.38, m=0.06$ II. $k=50, n=0.42, m=0.08$ III. $k=60, n=0.44, m=0.12$

Die Parameter wurden im Vergleich zu denen aus dem Auslaufversuch so gewählt, daß bei einer hohen Sorptionskapazität k auch n hohe Werte annimmt. Das bedeutet, die Fähigkeit an der Oberfläche schwach adsorbiertes P abzugeben, nimmt ab. In Kombination mit einem Anstieg in m sollte gleichzeitig das Potential, adsorbiertes P aus dem inneren der Bodenmatrix abzugeben, vermindert werden. Entsprechend soll sich mit der Folge der Szenarien (I, II und III) auch eine Abnahme der P-Verlagerung. Für den Start der Simulation wurde als Anfangskonzentration in der Bodenlösung der wasserlösliche P-Anteil verwendet.

In Abbildung 5.11 sind die Ergebnisse der Berechnungen für die drei Kombinationen der Parameter der Sorptionsgleichung dargestellt. Die erste Spalte der Tabelle zeigt die unterschiedlichen P-Konzentrationen im Einzugsgebiet, gemessen in den Jahren 1994 - 1995 und hochgerechnet auf kg/ha. Die nach einer Simulationsdauer von 40 Jahren in den jeweiligen Teilgebieten verbleibenden Konzentrationen im Boden sind in der Reihenfolge der Szenarien in den nächsten Spalten dargestellt, und zwar einmal mit und das andere Mal ohne Düngung.

Wie erwartet, werden die Auswaschungsmengen in beiden Fällen (mit Düngung bzw. ohne Düngung) mit zunehmenden Werten in den Sorptionsparametern immer geringer. Da Änderungen der Bodenwassergehaltes (vgl. Gl. 4.23 u. 4.24) nur zu geringen Unterschieden in den resultierenden P-Mengen führen, bestätigen diese Ergebnisse den starken Einfluß der Anfangskonzentration auf das Ergebnis.

Eine Besonderheit stellt die Fläche mit einem P-Gehalt von 300 kg/ha dar (letzte Zeile in der Tabelle). Diese Fläche wurde vermutlich nicht gedüngt und eignet sich daher als Referenzfläche gegenüber den stark gedüngten bzw. hoch belasteten Flächen. Die maximale Auswaschungsmenge liegt hier bei 1.69 kg/ha (Szenario I) im Vergleich zu 179 kg/ha bei der am höchsten belasteten Fläche westlich des Heinersdorfer Sees (erste Zeile in der Tabelle). Ein ähnliches Verhältnis zwischen den Auswaschungsmengen beider Flächen zeigt sich auch bei den Szenarien unter Annahme einer jährlichen Düngung von 75 kg/ha (2.53 kg/ha gegenüber 268 kg/ha).

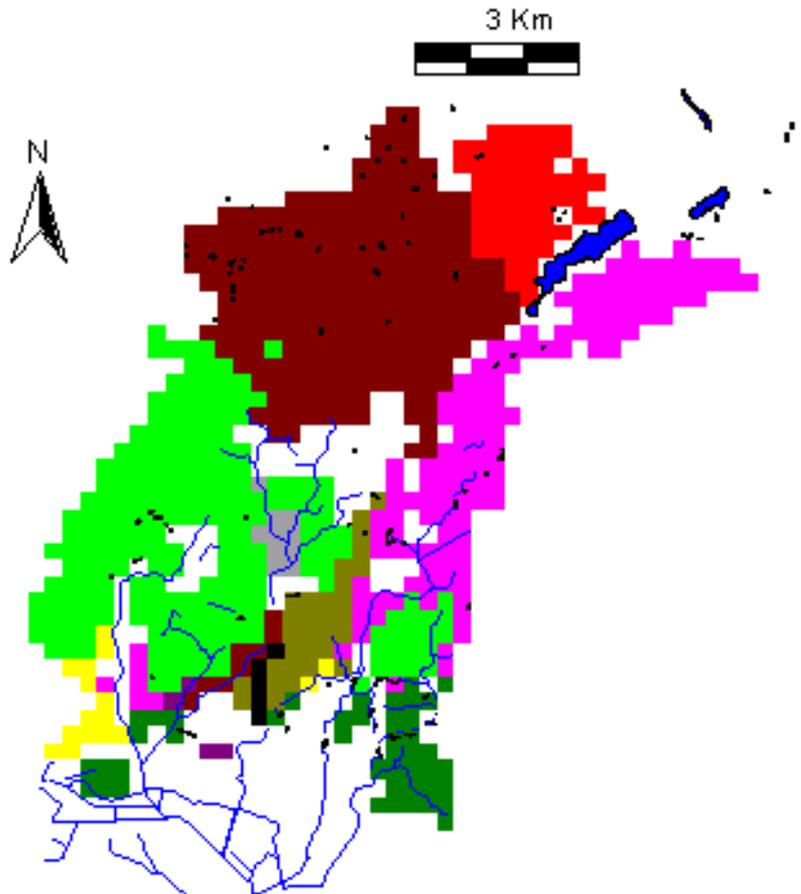
Prinzipiell führt die Berücksichtigung der P-Düngung in allen Szenarien zu einer Erhöhung der Auswaschung im Vergleich zu den Szenarien ohne Düngung. Das Szenario III., dem eine im Vergleich zu den anderen Szenarien erhöhte Sorptionskapazität, sowie ein erhöhtes Adsorptions- und Adsorptionspotential zugrunde liegt (n - und m -Werte), liefert dabei erwartungsgemäß die geringsten Auswaschungsmengen bzw. die höchste P-Anreicherung im Boden.

Mit den Resultaten der Düngeszenarien läßt sich am Beispiel des Gebietes westlich des Heinersdorfer Sees (P-Ausgangsgehalt=7800 kg/ha), für das neben Informationen über Düngemengen auch Angaben zur Fruchtfolge vorlagen, die folgende Bilanz aufstellen: Anhand der Fruchtfolgegestaltung und den jährlichen Erträgen errechneten LADEMANN & PÖTHIG (1994) für den Zeitraum 1974 bis 1991 einen mittleren jährlichen P-Entzug durch Ackerfrüchte von ca. 14 kg/(ha · a). Bei einer Zugabe von 75 kg/(ha · a) ergeben sich den drei Szenarien entsprechend die in Tabelle 5.8 gezeigten jährlichen P-Überschüsse. Demnach erhält man bereits

Tab. 5.8: P-Überschüsse am Beispiel des Gebietes westlich des Heinersdorfer Sees. Alle Angaben in kg/(ha · a) .

	Szenario I	Szenario II	Szenario III
Eintrag	75	75	75
Auswaschung	6.7	5.45	2.95
Entzug	14	14	14
Überschuß	54.3	55.55	58.05

bei einer relativ starken P-Auswaschung von 6.7 kg/(ha · a) einen P-Überschuß von 54.3 kg/(ha · a). Nach diesen Ergebnissen ist also grundsätzlich von einer überhöhten P-Düngung auszugehen, was auch mit den Folgerungen von z.B. SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992) in Einklang steht, nach denen die überhöhte Düngung in der Landwirtschaft zu einer starken P-Anreicherung der Ackerböden geführt hat.



P-Belastung in kg/ha in 0-90 cm Tiefe

	1995	nach 40 Jahren					
		ohne Düngung			mit Düngung (75 kg/(ha · a))		
		I. Szenario	II. Szenario	III. Szenario	I. Szenario	II. Szenario	III. Szenario
7800		7621	7676	7750	7532	7582	7682
5500		5394	5426	5470	5341	5371	5430
5400		5391	5324	5369	5235	5266	5327
4700		4621	4645	4678	4581	4603	4647
4600		4528	4550	4580	4492	4512	4553
4500		4421	4445	4478	4381	4403	4447
4000		3924	3947	3979	3885	3907	3949
3500		3436	3455	3482	3403	3421	3447
3000		2969	2978	2991	2953	2962	2979
300		298.3	298.7	299.4	297.5	297.9	298.9

Abb. 5.11: Szenariorechnungen zur P-Verlagerung im Einzugsgebiet des Heinersdorfer Mühlenfließes für einen Zeitraum von 40 Jahren. Die Szenarien I., II. und III. sind jeweils durch unterschiedliche Sorptionsparameter charakterisiert und wurden einmal ohne die Zugabe von Dünger und das andere Mal unter der Annahme einer jährlichen Düngung von 75 kg/ha berechnet.

6. DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

6.1 Vorbemerkung

Nachdem in den vorausgegangenen Kapiteln die in der Entwicklung des Modells verwendeten Methoden sowie deren Verifizierung bzw. Validierung beschrieben wurde, sollen im folgenden die dabei erzielten Ergebnisse diskutiert werden. Dabei richtet sich das Interesse zunächst auf die numerischen Verfahren. Anschließend werden die Ergebnisse aus den Modellanpassungen zur Sorption behandelt, gefolgt von einer abschließenden Diskussion zu den Szenariorechnungen in Kapitel 5.3 und der Anwendbarkeit des Modells.

6.2 Numerische Lösung

Die in MORPHO implementierten numerischen Verfahren zur Lösung der Transportgleichung liefern insgesamt eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Lösung der Transportgleichung. Der Vergleich zwischen dem iterativen Lösungsverfahren (NEWTON-RAPHSON-Verfahren) des impliziten Lösungsschemas und dem einfachen expliziten Differenzenschema, daß keine iterative Lösung erfordert, hat gezeigt, das sich im Fall der kinetischen Sorption die Ergebnisse nur geringfügig unterscheiden (Abb. 5.4). Im Hinblick auf die Rechenzeiten wäre daher das explizite Differenzenschema, das eine Zeitschrittweitensteuerung erlaubt und mit zunehmender Simulationsdauer zu kürzeren Rechenzeiten führt, dem iterativen Verfahren vorzuziehen. Auf der anderen Seite müssen für das explizite Differenzenschema die Stabilitätskriterien (NEUMANN u. COURANT; vgl. Kap. 4.2.1 u. 4.2.4) strikt eingehalten werden. Ändert sich bei langjährigen Szenariorechnungen infolge der Vorgabe von Niederschlagszeitreihen die Sickerwassergeschwindigkeit z.B. monatlich (vgl. Gl. 2.36), so hat dies auch eine Änderung der Stabilitätskriterien zur Folge. Das Lösungsverfahren kann somit instabil werden und zu falschen Ergebnissen führen. Das implizite Differenzenschema mit dem aufwendigeren iterativen Lösungsverfahren ist daher im Hinblick auf derartige Szenariorechnungen im Vorteil. Zumal auch die Konvergenz und die Genauigkeit des Verfahrens durch die Vorgabe der hier abgeleiteten analytischen Näherungslösung für bestimmte Rand- und Anfangsbedingungen (Gl. 4.34) verbessert werden konnte (Abb. 5.4).

Die Untersuchungen zu den Randbedingungen haben gezeigt, daß sich die Transmissionsrandbedingung für die Modellierung des Ausstromrandes im Vergleich zu der Annahme eines undurchlässigen Randes und der CAUCHY-Randbedingung am besten eignet. Eine möglichst genaue Wiedergabe der Konzentrationen am Ausstromrand ist insbesondere auch für die Anpassung von Sorptionsmodellen an den Konzentrationsverlauf am Ausstrom von Bodensäulen (Kompartimenten) von Bedeutung. Werden die simulierten Konzentrationen am Ausstromrand bereits durch das numerische Modell nicht genau wiedergegeben, so ergibt sich neben dem Meßfehler aus der analytischen Bestimmung der Konzentrationen (σ_i^2 in Gl. 4.37) noch ein zusätzlicher numerischer Fehler. Eine ausreichende Parameteridentifikation ist in diesem Fall nicht mehr gewährleistet.

Aus dem Vergleich zwischen den Randbedingungen im Einstromrand geht hervor, daß im Fall von zentralen (räumlichen) Differenzen im konvektiven Term und der Wahl einer geringen Dispersion ($D_L=0.005$ m), die numerische Lösung oszilliert, obwohl für die Gitter-Peclet-Zahl $Pe \leq 2$ eingehalten wurde. Der durch die zentrale Differenz hervorgerufene Antidispersions-term scheint demnach nicht vollständig durch den physikalischen Dispersionsterm kompensiert zu werden (vgl. KINZELBACH 1992). Die Wahl einer entsprechenden Dispersion macht in diesen Fall jedoch keinen Sinn: Da bei regionalen Betrachtungen zur Stoffverlagerung nicht mit detaillierten Untersuchungen bzw. Angaben über die Dispersivitäten der jeweiligen Bodentypen zu rechnen ist, ist die Bedeutung des konvektiven gegenüber dem dispersiven Transport ohnehin größer. Man wird eher sehr geringe Dispersivitäten als Schätzgröße wählen. Somit ist die Wahl einer oberstrom gelegenen räumlichen Differenz des konvektiven Terms für den Erhalt einer stabilen Lösung geeigneter. Letztendlich hätte man auf die Berücksichtigung der Dispersion wie im Fall des Grundwassertransports (vgl. Kap. 3.3) jedoch auch verzichten können. Dies würde jedoch bedeuten, daß Untersuchungen mit dem Teilmodell Boden zum Ausbreitungsverhalten auf einer kleineren Skalenebene, in dem beispielsweise auch die Dispersion in Säulenversuchen berücksichtigt werden soll, nicht mehr möglich ist.

Die zur Lösung der nichtlinearen Sorptionsgleichungen bzw. des nichtlinearen Gleichungssystems verwendeten Methoden wurden bereits zu Beginn dieses Kapitels diskutiert. Vergleiche mit analytischen Lösungen bestätigen die Konvergenz der Lösungsverfahren. Die Sorptionsgleichungen lassen sich demnach für die Modellierung von Stoffverlagerungen einsetzen, ohne daß größere Zugeständnisse hinsichtlich der Zeit- und Ortsdiskretisierung gemacht werden müssen, insbesondere bei kinetischen Gleichungen.

6.3 Anpassung der Sorptionsgleichungen und Validierung

Anhand der Validierung der Sorptionsgleichungen konnte gezeigt werden, daß die LANGMUIR-Isotherme den Sorptionsverlauf von P für die betrachteten Böden im Batchexperiment gut wiedergibt. Daß sich die P-Sorption durch eine 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme im Vergleich zur LANGMUIR-Isotherme besser beschreiben läßt, wie es in der Literatur oftmals zitiert wird (z.B. HOLFORD 1974, MEAD 1981), konnte anhand der zwanzig untersuchten Bodenproben mit unterschiedlicher P-Belastung nicht bestätigt werden. So ließ keine der angepaßten Isothermen das typische Merkmal einer 'two-site'-LANGMUIR-Isotherme erkennen, und zwar ein Prozeß mit hoher Kapazität und niedriger Affinität sowie ein weiterer Prozeß mit niedriger Kapazität und hoher Affinität. Kritisch ist hierbei jedoch zu vermerken, daß die Anpassung nur anhand von maximal 10 Sorptionsstufen (-daten) erfolgte. Die Aufteilung in zwei Teilprozesse kann sich dadurch als schwierig erweisen.

Der Vergleich zwischen Sorptions- und Desorptionsisotherme hat gezeigt, daß die Wahl relativ großer Gleichgewichtskonzentrationen (im Batch-Experiment) dazu führen kann, daß die Affinität des Sorbenten bzw. des Bodens gegenüber P unterschätzt wird. Die Tatsache, daß die Desorptionsisotherme den Sorptionsverlauf im kleinen Konzentrationsbereich im Vergleich zur Sorptionsisotherme besser beschreibt, läßt vermuten, daß bei den hochbelasteten Böden keine Hystereseeffekte auftreten. Eine Erklärung hierfür wäre beispielsweise, daß bei diesen Böden P nur noch schwach adsorptiv an der Oberfläche angelagert wird, daß dann genauso leicht wieder abgegeben werden kann und die Sorption somit reversibel ist. Für genauere Aussagen hierzu wären jedoch weitere experimentelle Untersuchungen nötig (insbesondere Sorptionsversuche mit Konzentrationen, wie sie üblicherweise in der Bodenlösung anzutreffen sind).

Die Simulation des Säulenversuchs macht jedoch deutlich, daß mit der LANGMUIR-Isotherme das Sorptions-/Desorptionsverhalten von P unter dynamischen Bedingungen nicht beschrieben werden kann. Der zeitliche Verlauf der Konzentration im Auslauf der Bodensäule zeigt, daß es sich um einen ratenabhängigen bzw. kinetischen Prozeß handelt. Daher ist auch eine Desorptionsisotherme, die unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt wurde, für die Simulation des Säulenversuchs nicht geeignet.

Obwohl die in Kapitel 4.3.3.2 beschriebenen Ergebnisse aus den Freilandversuchen nicht unmittelbar mit den Ergebnissen des Säulenversuchs zu vergleichen sind, so läßt sich doch feststellen, daß die Annahme einer nichtlinearen LANGMUIR-Isotherme wie im Fall einer linearen Isotherme (K_d -Wert) keine „grobe“ Abschätzung der P-Verlagerung erlaubt.

Die Anwendung des kinetischen Sorptionsmodells von BARROW & SHAW bei der Simulation des Säulenversuchs zeigt recht befriedigende Ergebnisse. So kann der unter kontrollierten Randbedingungen gemessene zeitliche Konzentrationsverlauf zumindest im Anfangsbereich nachvollzogen werden. Im weiteren Verlauf, d.h. nach dem Schnittpunkt zwischen simulierter und gemessener Konzentration, wird die P-Auswaschung jedoch leicht unterschätzt. Die Gründe für die relativ konstanten Konzentrationen im Auslauf konnten im Rahmen dieser nicht weiter untersucht werden. Über den dargestellten Simulationsversuch hinaus wurden die P-Konzentrationen noch bis zu 90 Tagen gemessen (Abb.4.13), wobei sich keine Änderung der P-Konzentration ergab. Nach dem Abbruch des Säulenversuchs wurde nach einiger Zeit erneut für einige Tage bewässert. Auch hier unterschieden sich die Konzentrationen nicht wesentlich von denen im vorherigen Versuch. Nimmt man an, daß die Ursache der relativ konstanten Konzentrationen in der Auflösung schwerlöslicher P-Verbindungen liegt, die entsprechend ihrer Löslichkeit nacheinander in Lösung gehen bzw. P abgeben, so ist zunächst auch nicht mit einer Änderung der Auslaufkonzentrationen zu rechnen; zumal diese Prozesse sich über einen großen Zeitraum erstrecken. Langfristig betrachtet wird jedoch infolge mangelnder Stoffnachlieferung die Konzentration abnehmen. Stark vereinfachend ließe sich diese Abnahme dann auch mit der kinetischen Sorptionsgleichung beschreiben.

Um der Annahme nachzugehen, daß bestimmte schwerlösliche P-Verbindungen für die konstanten Konzentrationen im Auslauf verantwortlich sind, wurden Speziationsrechnungen mit dem geochemischen Modell MINEQL durchgeführt. Die dabei erzielten Ergebnisse lassen jedoch höchstens darauf schließen, daß mehrere schwerlösliche P-Verbindungen daran beteiligt sein könnten (vgl. Kap. 4.3.3.3).

Im Gegensatz zu den Parametern der Gleichgewichtsisothermen erfolgte die Bestimmung der Parameter der kinetischen Sorptionsgleichung mittels Parameteridentifikation nach dem Verfahren von LEVENBERG-MARQUARDT. Der Vorteil dieses Suchverfahrens machte sich insbesondere dadurch bemerkbar, daß der bereits in der Sensitivitätsanalyse als besonders sensitiv identifizierte Parameter k (vgl. Kap. 5.1.2) relativ schnell aus einer Bandbreite von 0.1 bis 200 einen Wert erreichte, der sich nach einer weiteren Änderung der Bandbreiten für die Parameter

n und m am Ende immer noch als optimal erwies. Auch im Hinblick auf eine regionale Anwendung bzw. Modellierung lassen sich daraus Vorteile ableiten, die jedoch an einige Voraussetzungen geknüpft sind. Liegen für das betrachtete Einzugsgebiet z.B. Meßreihen zum zeitlichen Verlauf der P-Konzentration vor, wie etwa an Drain- oder Grundwasserbeobachtungsrohren, könnten auf diese Weise die erforderlichen Transport u. Sorptionsparameter ohne aufwendige Laboruntersuchungen bestimmt werden.

Das mit Hilfe des Verfahrens von LEVENBERG-MARQUARDT keine eindeutige Parameteridentifikation erfolgte, was nichts anderes bedeutet, daß das Modell den Konzentrationsverlauf nicht genau wiedergeben kann, wurde bereits erwähnt. Versucht man die identifizierten Werte für die Parameter n und m zu interpretieren, so steht der relativ hohe Wert für $n=0.42$, der am Ende der von BARROW (1980) bzw. BARROW & SHAW (1989) angegebenen Bandbreite (0.34-0.42) liegt, in Zusammenhang mit einem ausgeprägten Bestreben der Oberfläche P abzugeben. Der niedrige Wert für $m=0.08$ läßt dagegen auf eine geringe Bereitschaft schließen, P aus dem inneren der Bodenmatrix abzugeben. Das würde bedeuten, daß der Boden über die Versuchszeit insbesondere das relativ schwach an der Oberfläche adsorbierte P abgibt, wobei dieses Verhalten mit der Zeit abnimmt. Betrachtet man hierzu den relativ hohen P-Gehalt sowie den hohen wasserlöslichen Anteil des P's des untersuchten Bodens (Tab. 4.1) und definiert ferner einen Sättigungsgrad des Bodens gegenüber P wie folgt

$$\frac{\text{P-Gehalt}}{\text{P-Gehalt} + \text{Kapazität aus Langmuir-Isotherme}} \approx 90\% , \quad 6.1$$

so lassen diese Größen durchaus auf eine erhöhte Bereitschaft schließen, adsorbiertes P abzugeben.

Hinsichtlich des Säulenversuchs ist abschließend zu bemerken, daß eine Interpretation der relativ konstanten Konzentrationen im Auslauf der Bodensäule nicht möglich ist. Mit Hilfe der kinetischen Sorptionsgleichung kann der Konzentrationsverlauf zwar näherungsweise beschrieben werden, ein Interpretation der verantwortlichen Prozesse anhand der dabei identifizierten Parameter kann jedoch nicht erfolgen.

6.4 Szenariorechnungen

Für die Szenariorechnungen wurde die Generierung einer 40-jährigen Niederschlags- und Verdunstungszeitreihe (aus Temperatur und Sonnenscheindauer) zugrunde gelegt. Die Zeitreihenanalyse bzw. die Anpassung der Modelle an die Zeitreihen hat dabei gezeigt, daß neben autoregressiven (AR) Modellen auch ARMA-Modelle erforderlich sein können. Beide Modelle stellen zwar keine Neuentwicklungen dar, erlauben jedoch im Hinblick auf Szenariorechnungen zur regionalen Stoffverlagerung eine hydrologische Bilanz aufzustellen, die sich nicht ausschließlich an Mittelwerten aus Beobachtungen oder etwa „fiktiven“ Werten orientiert.

Mit der Wahl verschiedener Parameterkombinationen von n , m und k wurden Szenarien zur P-Verlagerung entwickelt, die sich auf ein unterschiedliches Sorptions-/Desorptionsvermögen der Böden beziehen. Die Sensitivitätsanalyse und die bisherige Diskussion hat gezeigt, daß durch die Wahl derartiger Parameterkombinationen die P-Verlagerung zumindest in kleinen Zeithorizonten mit der kinetischen Sorptionsgleichung annähernd beschrieben werden kann.

Die Übertragung auf ein Einzugsgebiet mit einem Zeithorizont von 40 Jahren sollte einen Eindruck vermitteln, wie sich die P-Belastung im Einzugsgebiet unter bestimmten Annahmen ändern könnte und welche Größen dabei eventuell an Bedeutung gewinnen oder verlieren. Letztendlich sollten die Szenariorechnungen auch die Anwendbarkeit des Modells zumindest annähernd demonstrieren. Da jedoch keine Modellparameter für diesen Zeithorizont zur Verfügung standen, wurden die Ergebnisse auch nicht verwendet, um einen möglichen Eintrag über das Drainsystem in das Oberflächengewässer weiter zu bilanzieren. Dennoch führen die Ergebnisse zu einigen Überlegungen:

In der Simulation des Säulenversuchs konnte gezeigt werden, daß der wasserlösliche P-Gehalt des Bodens eine gute Näherung für die Anfangskonzentration in der Bodenlösung ist. Die Abweichung zwischen der gefitteten Anfangskonzentration und dem wasserlöslichen P-Gehalt beträgt nur 0.19 mg/l. Der Anteil wasserlöslichen P's aller betrachteten Flächen bzw. Böden in dem Einzugsgebiet schwankt zwischen 37 µg/l für die Fläche, die vermutlich nicht gedüngt worden ist (Referenzfläche mit 300 kg P/ha), und 587 µg/l bei der am höchsten belasteten Fläche westlich des Heinersdorfer Sees (7800 kg P/ha). Die Angaben beziehen sich dabei auf eine Bodentiefe von 0-90 cm. Vergleicht man nun die sehr geringen Auswaschungsmengen der Referenzfläche mit denen der hoch belasteten Flächen, so zeigt sich ein starker Zusammen-

hang zwischen der Löslichkeit des P's und dem P-Gehalt des Bodens, was gut mit den experimentellen Ergebnissen von TISCHNER & NÜTZMANN (1997) und MEISSNER et al. (1997) übereinstimmt. In allen Szenarien nehmen die Auswaschungsmengen mit steigendem Anteil wasserlöslichen P's und dem P-Gehalt des Bodens zu.

Die Bilanzen zwischen Eintrag, Entzug und Auswaschung in Tab. 5.8 haben gezeigt, daß sich selbst bei Annahme einer hohen Auswaschung (Szenario I) P-Überschüsse von 54.3 kg/ha und Jahr ergeben. Läßt man die Unsicherheiten in den Szenario- bzw. Modellparametern außer acht, so bestätigt dieses Ergebnis zumindest die Aussage einiger Autoren (z.B. SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992, WERNER et al. 1991), das die Düngempfehlungen bzw. die Versorgungsstufen z.T. zu hoch angesetzt sind.

Für das Gebiet westlich des Heinersdorfer Sees (in Abb. 5.11 oben) wurden vereinzelt Messungen zur P-Konzentration in Drängräben durchgeführt. Dabei ergab sich für das Jahr 1994 bei monatlicher Probenahme eine mittlere P-Konzentration von 112 µg/l (GELBRECHT & EXNER 1995). Aus dem Szenario III., d.h. unter der Annahme eines im Vergleich zu den anderen Szenarien geringen Desorptionsverhaltens des Bodens, folgt aus der 40-jährigen Berechnung mit Düngung eine mittlere monatliche Konzentration von 402 µg P/l am Auslauf des Bodenkompartmentes nach 90 cm. Nun sind die Dränrohre unterschiedlich tief verlegt und liegen teilweise in Tiefen bis zu 3m vor. Das bedeutet, daß z.T. noch ein erhebliches Bindungspotential der Böden gegenüber P vorhanden sein kann. Entsprechend geringer würden dann auch die berechneten Mengen bzw. Konzentrationen ausfallen. Vergleiche mit den gemessenen Konzentrationen in den Drängräben sind daher kaum möglich, zumal die Beprobung der Gräben auch nur einmal monatlich erfolgte, so daß eventuelle Konzentrationsspitzen gar nicht erfaßt werden konnten. Aussagen zur Genauigkeit der Berechnungen sind somit nur sehr eingeschränkt treffen. Vergleiche mit Beobachtungen anderer hochbelasteter Gebiete zeigen zumindest, daß die berechneten Mengen in deren Größenordnung liegen. So liegt z.B. das Ergebnis des Düngeszenarios III (1.32 kg P/ ha u. Jahr) in der gleichen Größenordnung des von Gächter et al. (1998) für hochbelastete Gebiete ermittelten Flächenaustrags von 1.15 kg P/ ha u. Jahr.

Anhand der Szenariorechnungen konnte schließlich gezeigt werden, daß die Änderung der Sorptionsparameter im Hinblick auf eine Zunahme des Desorptionsvermögens bei langfristigen Betrachtungen zur erheblichen Unterschieden in den Ergebnissen führt. Auf der anderen Seite wurde beobachtet, daß die Änderung des Bodenwassergehaltes nur zu geringen Ände-

rung in den berechneten Konzentrationen bzw. Auswaschungsmengen führt. So ergaben sich bei einer Änderung des Bodenwassergehaltes von 7 Vol.-% nur Unterschiede von 10% in der verlagerten P-Menge. Der für das Ausmaß der P-Verlagerung entscheidende Faktor scheint somit die Wahl der Sorptions-/Desorptionsparameter zu sein. Um Prognosen zur regionalen P-Verlagerung abgeben zu können, muß daher insbesondere auf eine ausreichende räumliche Verteilung bei der Bestimmung von Sorptionsdaten geachtet werden. Das bedeutet jedoch nicht, daß andere Daten wie beispielsweise zur Bodenstruktur, Landnutzung, Topographie und Grundwasserbeschaffenheit hinsichtlich ihrer Genauigkeit von untergeordneter Bedeutung sind. Auch hier gilt selbstverständlich, je mehr Informationen vorhanden sind, desto genauer können Prognosen zur P-Verlagerung berechnet werden. Es wäre daher hilfreich, wenn in MORPHO ferner Verfahren implementiert würden, die es erlauben kleinskalige Informationen auch auf große regionale Skalen übertragen zu können (vgl. z.B. BRAUN et al. 1996, CORWIN et al. 1997). Durch dieses „upscaling“ könnte der Umfang bzw. der Informationsgehalt der Datenbasis wesentlich erhöht werden, ohne zusätzliche kostenintensive Meßprogramme zu initiieren.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Kompartimentmodell (MORPHO) zur Simulation der regionalen Phosphor-Verlagerung entwickelt. Neben dem Transport im Boden und im Grundwasser wurde dabei auch der Oberflächenabfluß und die Generierung von Niederschlags- und Verdunstungsreihen zur Prognose von Infiltrationsdaten in Szenariorechnungen berücksichtigt. Die Generierung der Zeitreihen erfolgte dabei unter Einsatz sogenannter autoregressiver Modelle, wie sie aus der Zeitreihenanalyse bekannt sind (z.B. BOX et al. 1994). Die Modelldiskretisierung baut auf eine Rechteckraasterung des Einzugsgebietes auf. Das Modell kann somit in einfacher Weise Daten aus Geologischen Informationssystemen (GIS) verarbeiten. So wurden in dem Anwendungsbeispiel einer Szenariorechnung im Einzugsgebiet des Heinersdorfer Mühlenfließes Daten zum P-Gehalt der Böden, zur Bodenlagerungsdichte, zur Landnutzung, zum Boden- und Standorttyp sowie zum Gewässernetz für die Diskretisierung des Modellgebietes verwendet.

Vereinfachende Annahmen, wie beispielsweise die eines stationären Wasserflusses im Boden bzw. der ungesättigten Zone oder der Vernachlässigung des dispersiven Transports im Grundwasser, sollen dazu beitragen den Parameterbedarf bei regionalen Modellierungen zu minimieren.

Durch die Berücksichtigung nichtlinearer Sorptionsisothermen sowie kinetischer Sorptionsmodelle ergab sich ein nichtlineares Differentialgleichungssystem, zu dessen Lösung verschiedene Differenzenschemata und Lösungsverfahren verglichen wurden. Dabei erwies sich die Kombination aus NEWTON-RAPHSON-Verfahren und implizitem Differenzenschema als das stabilste und im Vergleich zur analytischen Lösung auch als das genaueste Verfahren.

Das eingangs formulierte Ziel, mit einem möglichst einfachen Sorptionsmodell - im Sinne der Parameterbestimmung- die Wechselwirkungen des P's mit dem Sediment wiederzugeben, konnte mit der kinetischen Sorptionsgleichung von BARROW & SHAW recht befriedigend erreicht werden. Für die Wahl der Anfangskonzentration erwies sich dabei der wasserlösliche Anteil des P's, der sich aus einer 2-Extraktion mit dest. Wasser ergibt, als geeignet. Eine vorab durchgeführte Sensitivitätsanalyse zu den Modellparametern des kinetischen Sorptionsmodells hat gezeigt, daß insbesondere der für die Sorptionskapazität stehende Parameter k das Ausmaß der P-Auswaschung stark beeinflusst. Der Netto-Effekt, den die Änderung eines Parameters

hervorrufen, ist jedoch nicht unabhängig von den Werten der anderen Parameter. Im Vergleich zu dem kinetischen Sorptionsmodell eignen sich Gleichgewichtsisothermen wie beispielsweise von LANGMUIR nur für die Beschreibung der P-Sorption im Batchexperiment, d.h. unter Gleichgewichtsbedingungen. So zeigte der Vergleich zwischen den simulierten und gemessenen P-Konzentrationen im Auslauf einer Bodensäule, daß mit der LANGMUIR-Isotherme die Bodensäule nach einigen Tagen bereits vollständig ausgewaschen war.

Die Bestimmung der Sorptions-/Desorptionsparameter für das kinetische Sorptionsmodell erfolgte mit Hilfe der Parameteridentifikation nach der Methode der kleinsten Quadrate. Das dabei verwendete Verfahren von LEVENBERG-MARQUARDT erwies sich dabei als äußerst robust gegenüber dem stark sensitiven Parameter k . Das heißt, daß sich trotz der hohen Sensitivität dieses Parameters mit dieser Art Parameter-Suchverfahren eine ausreichende und gegenüber analytischen bzw. experimentellen Methoden schnelle Parameterbestimmung durchführen läßt. Für den Fall, daß in Einzugsgebieten Meßreihen zum zeitlichen Verlauf der P-Konzentration vorliegen, wie etwa an Drain- oder Grundwasserbeobachtungsrohren, könnten auf diese Weise die erforderlichen Transport u. Sorptionsparameter ohne aufwendige Laboruntersuchungen bestimmt werden.

Das Ziel, ein Modell zu entwickeln, daß die regionale Verlagerung von P im Boden und Grundwasser behandelt, konnte hinsichtlich der modelltechnischen bzw. numerischen Anforderungen gelöst werden. Eine beispielhafte Anwendung des Gesamtmodells auf reale Feldsituationen, d.h. die Verlagerung von P im Boden und Grundwasser, konnte nicht erfolgen, da im gesamten Einzugsgebiet keine flächenhaften Informationen zur P-Belastung des Grundwassers vorlagen. Für verschiedene Böden des gewählten Einzugsgebietes wurden außerdem ausschließlich Sorptionsexperimente unter Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt (LADEMANN & PÖTHIG 1994a, GELBRECHT et al. 1996b), so daß sich im Gegensatz zu den als ungeeignet erwiesenen Gleichgewichtsisothermen für das kinetische Sorptionsmodell keine Parameter ableiten ließen. Ferner existierten keine Meßreihen, anhand derer mit Hilfe der Parameteridentifikation die entsprechenden Parameter bestimmt werden können. Um dennoch eine Art Rechenbeispiel zu zeigen, in dem unter Verwendung „realer“ Daten zumindest Teile des Kompartimentmodells angewendet werden, wurde die P-Verlagerung im Boden über einen Zeitraum von 40 Jahren unter der Annahme unterschiedlicher Sorptions-/Desorptionseigenschaften der Böden simuliert. Die dabei verwendeten Parameterkombinationen wurden gemäß der Sensitivitätsanalyse derart vorgegeben, daß sich Szenarien mit relativ unterschiedlichen P-

Auswaschungen ergaben. Zwar kann mit Hilfe dieser Berechnungen keine Prognose über die künftige Entwicklung der P-Belastung in dem gewählten Einzugsgebiet getroffen werden, doch läßt sich daran erkennen, in welcher Größenordnung die P-Mengen bei unterschiedlich definiertem Sorptions-/Desorptionsverhalten zu erwarten wären. Weiterhin ist aus dem Ergebnis ersichtlich, daß die Anfangskonzentration des P's in der Bodenlösung, die zu Beginn der Simulation definiert wird, im Vergleich zu dem Bodenwassergehalt bei langfristigen Szenariorechnungen einen großen Einfluß auf das Ergebnis bzw. die ausgewaschenen P-Mengen hat. Einer entsprechend räumlich aufgelösten Bestimmung der Sorptionsparameter und der Anfangskonzentrationen, die sich durch den wasserlöslichen P-Gehalt des Bodens näherungsweise bestimmen lassen, kommt daher bei Szenariorechnungen zur Abschätzung der langfristigen P-Verlagerung besondere Bedeutung zu.

8. ANHANG

8.1 Methoden, Tabellen und Abbildungen zur Zeitreihenanalyse

8.1.1 Methodik der Zeitreihenanalyse

Im weiteren werden die in Kapitel 4.3.2 durchgeführten Schritte zur Zeitreihenanalyse bzw. zur Generierung synthetischer Zeitreihen aufgeführt und ggf. kurz erläutert.

1. Normalisierende Transformation. Z.B. durch Logarithmieren, Wurzeltransformation etc.
2. Stationarisierung der Zeitreihe. Wird ein $AR(p)$ - oder $ARMA(p,q)$ -Modell mit konstanten Koeffizienten angepaßt, d.h. man geht von einer stationären Zeitreihe aus, ist die Stationaritätsbedingung zu erfüllen. Im allgemeinen kann Stationarität mittels Standardisierung (z -Transformation) erreicht werden. Andernfalls ist ein Modell mit periodischen Koeffizienten zu wählen.
3. Berechnung der Autokorrelations (ACF)- und partiellen Autokorrelationsfunktion (PACF) für einen Lag x der standardisierten Reihe. Die ACF bzw. die Autokorrelationskoeffizienten sind dabei ein Maß für die lineare Abhängigkeit zwischen den durch Lag x separierten Beobachtungen.
4. Identifikation: Anhand einer visualisierten Darstellung der originalen Zeitreihe und aus dem Verhalten der Autokorrelations- bzw. partiellen Autokorrelationsfunktion lassen sich bestimmte Identifikationsmerkmale von MA-, AR- oder ARMA-Prozessen erkennen. Weiterhin läßt sich die Ordnung der jeweiligen Prozesse abschätzen (zur Identifikation vgl. SALAS et al. (1985) bzw. BOX et al. (1994)). Abbildung 8.12 zeigt beispielsweise die theoretische Autokorrelation für ein $ARMA(1,1)$ -Modell für verschiedene ϕ und θ . Die Berechnung beider Funktionen erfolgt mit den gleichnamigen Routinen ACF bzw. PACF von IMSL.
- 5a. Erste Abschätzung der p autoregressiven Parameter $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p$ bzw. der q moving average Parameter $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \dots, \hat{\theta}_p$ sowie der Varianz der Residuen σ_ε^2 (Modellabweichungen) anhand der IMSL-Routinen NSPE. Besitzt dabei die standardisierte Reihe nicht den Mittelwert Null, ist in Gl. 2.3 bzw. 2.9 eine Konstante θ_{00} einzuführen, wobei gilt

$$\theta_{00} = \bar{z} \cdot \left(1 - \sum_{i=1}^p \phi_i \right) \quad 8.2$$

5b. Im Fall der Wahl eines ARMA(p,q)-Modells, setzt man die unter 5a bestimmten Parameter in das Modell ein, wobei für ein ARMA(1,1)-Modell gilt (vgl. hierzu Gl. 2.10)

$$\varepsilon_t = z_t - \hat{\phi}_1 \cdot z_{t-1} + \hat{\theta}_1 \cdot \varepsilon_{t-1}, \quad 8.3$$

mit z_t als standardisierter Beobachtungswert der Originalreihe und $\varepsilon_1=0$. Das Minimum der Summe der Residuenquadrate (Abweichungsquadrate) $S(\hat{\phi}, \hat{\theta}) = \sum \varepsilon_t^2(\hat{\phi}, \hat{\theta})$ für verschiedene ϕ und θ , d.h. in der Umgebung von $\hat{\phi}_1$ und $\hat{\theta}_1$ liefert dann eine gegenüber 5a verbesserte Abschätzung von ϕ und θ .

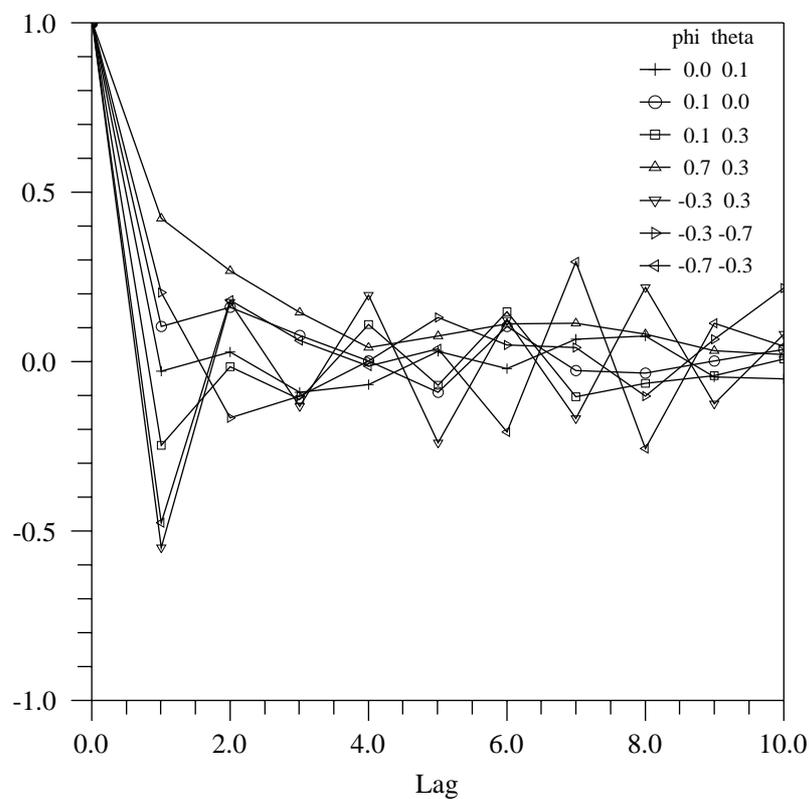


Abb. 8.12: Theoretische Autokorrelation für ein ARMA(1,1)-Modell, wobei mit $\phi=0$ und $\theta=0$ auch das Verhalten eines MA(1)- bzw. AR(1)-Modells zu ersehen ist.

6. Die unter 5a (bei einem AR(p)-Modell) bzw. unter 5b geschätzten Parameter bilden nun die Eingangsgrößen für die abschließende Bestimmung von ϕ und θ , und zwar wiederum basierend auf dem Minimum der Summe der Residuenquadrate. Den hierfür erforderlichen Algorithmus liefert die IMSL-Routine NSLSE. Im Vergleich zu 5b wird die Minimierungsaufgabe jedoch anhand der Methode des steilsten Gradienten gelöst, d.h. die sukzessive Minimierung entlang der Koordinatenrichtungen (ϕ, θ) bis zum Minimum der Residuenquadrate bzw. globalen Minimum (beste Anpassung) (z.B. PRESS et al. 1992).
7. Schließlich erfolgen einige Tests zur Güte der Modell-Anpassung. Zunächst wird die Autokorrelation der Residuen $r_k(\varepsilon_t)$ ermittelt und für die Lags $L=N/10 + p + q$ ein Plot erstellt (N=Anzahl der Beobachtungsmonate). Liegen die Werte der ACF innerhalb des 95% Konfidenzintervalls, das sich unter der Annahme einer Normalverteilung mit einem Mittelwert $\mu \approx 0$ und einer Varianz $\sigma_\varepsilon^2 \approx 1/N$ annähernd durch $\pm 2/\sqrt{N}$ bestimmen läßt, so ist von keiner signifikanten Korrelation in den Residuen (Unabhängigkeit der Residuen) auszugehen.

Ein weiteres Kriterium ist der Porte-Manteau-Test (oder Q-Statistik), nach dem Unabhängigkeit zwischen den Residuen besteht, sobald

$$Q = N \cdot \sum_{k=1}^L [r_k(\varepsilon)]^2 < \chi^2(L-p-q) \quad . \quad 8.4$$

Mit anderen Worten: Ist das angepaßte Modell geeignet, so ist Q annähernd χ^2 verteilt (vgl. auch Kap. 4.3.3.2).

8. Haben ggf. mehrere Modelle die beiden Tests unter 7. erfolgreich durchlaufen, so ist nach dem Akaike-Test (Box et al. 1994) dasjenige unter den Modellen am geeignetsten, für das

$$AIC(p, q) = N \cdot \ln(\hat{\sigma}_\varepsilon^2) + 2 \cdot (p, q) \quad 8.5$$

ein Minimum annimmt. Dabei ist $\hat{\sigma}_\varepsilon^2$ der Maximum-Likelihood-Schätzer der Residuenvarianz.

9. Als letztes erfolgt schließlich die Generierung einer künstlichen Zeitreihe mit

$$\hat{z}_t = \hat{\phi}_1 \cdot \hat{z}_{t-1} + \varepsilon_t - \hat{\theta}_1 \cdot \varepsilon_{t-1} + \hat{\theta}_{00}. \quad 8.6$$

Der letzte Wert der beobachteten Reihe ist dabei der Anfangswert der generierten Reihe. Als Anfangswert des Residuums ε_{t-1} wird der letzte Wert der Residuen aus 6. gesetzt. Schließlich werden mit einem Zufallszahlengenerator normalverteilte ε_t -Werte mit $\mu = 0$ oder $\mu = \hat{\theta}_{00}$ und der Varianz $\hat{\sigma}_\varepsilon^2$ erzeugt.

8.1.2 Tabellen und Abbildungen

Tab. 8.9: 40-jährige Zeitreihe des Niederschlags (Monatsmittel in mm/d).

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Oktober	Nov	Dez
1.840	.810	1.870	1.600	1.250	2.270	2.250	1.230	1.680	.003	1.680	.680
1.610	.660	.400	.710	.760	1.520	1.310	2.300	2.310	2.050	1.660	.650
1.760	1.060	.230	.420	1.630	8.140	1.160	.790	1.020	.130	.760	.550
1.040	.280	.690	1.460	.850	.760	4.180	2.010	.940	2.050	.960	2.720
.770	.890	.890	1.110	.870	1.790	2.670	2.250	2.210	1.400	.670	2.150
1.150	.960	1.070	2.380	.850	3.090	1.050	2.650	.880	2.850	1.740	1.290
.910	1.380	1.480	.320	.930	1.120	3.870	1.530	2.980	.560	.590	1.340
1.000	2.250	.350	.980	2.570	2.890	3.050	1.640	2.150	1.050	.320	1.110
.970	.290	.390	1.990	.900	.860	4.850	.670	.110	1.410	.690	1.660
1.070	.390	.540	.750	.870	2.040	2.230	1.780	.890	3.320	2.160	1.940
1.360	1.130	1.770	1.730	3.700	1.400	1.640	1.510	.880	1.400	1.620	1.550
1.160	1.910	.910	.900	1.490	.970	1.350	2.840	1.860	.170	.660	1.130
.320	.230	.330	.510	2.260	1.400	.750	.470	1.390	.770	2.690	.240
.380	.710	.690	1.640	1.200	.970	.790	2.940	1.540	2.260	1.510	.950
1.500	.790	1.350	1.330	2.840	1.370	3.410	.430	2.240	.380	1.350	2.220
1.090	1.750	1.140	1.070	1.330	7.050	2.800	.940	.990	.900	.970	2.210
1.490	1.860	1.670	.460	.910	2.470	1.110	2.240	2.280	1.510	.970	1.730
.880	.490	.760	.300	2.020	1.080	2.060	2.940	2.430	1.250	1.810	.690
1.050	.920	.840	2.270	2.890	3.250	.540	3.450	.170	.240	1.360	.230
1.160	1.410	1.290	2.380	1.980	1.000	.980	.240	1.160	1.850	2.180	1.070
.510	.670	.510	.750	1.970	2.860	.090	.080	1.250	.740	.810	1.300
.480	.090	1.040	.980	3.870	1.480	2.330	1.690	1.580	.510	1.400	.170
.600	1.330	.420	1.680	1.920	1.570	1.220	.970	.940	1.940	1.540	1.580
.960	1.530	.340	.560	1.500	2.430	2.010	3.420	1.430	3.650	1.910	3.740
1.670	.340	.440	1.250	.400	.970	2.650	1.640	1.270	1.460	.960	1.250
3.180	.430	.440	.270	1.560	.950	.880	.720	1.550	.740	1.230	.660
.780	1.480	1.550	2.200	1.850	1.690	2.060	1.480	1.210	.910	2.010	1.270
.870	.260	1.320	.350	1.210	1.080	1.200	6.840	3.290	1.590	.520	2.080
.850	.580	1.550	1.080	1.550	1.520	2.580	1.110	1.740	.440	2.400	1.880
.630	.930	1.000	2.620	.410	3.050	2.260	1.580	1.550	1.770	1.030	1.130
.520	1.010	1.070	.670	1.710	1.780	2.330	1.120	1.450	2.680	2.200	1.520
1.450	.230	1.360	.670	1.500	1.530	.770	.250	.420	1.440	.880	1.200
2.330	.760	.850	2.260	4.230	1.670	.900	.900	.920	1.150	1.430	1.960
2.120	1.040	.140	1.180	1.970	2.680	.850	1.500	1.630	1.610	1.270	.860
.890	.680	.630	1.860	.950	2.770	.920	1.780	.960	.360	.710	1.910
1.870	.350	1.370	1.840	2.090	3.660	1.280	1.530	1.640	1.070	.750	3.620
1.090	1.710	.690	1.870	2.550	2.250	4.400	2.740	2.340	.330	1.690	1.540
1.430	2.980	2.120	.120	.740	3.960	1.080	.940	.990	.410	1.720	1.830
.440	1.120	1.110	1.190	.310	.790	1.310	.880	.610	.860	2.320	1.590
.950	1.970	.690	.670	.590	5.310	1.090	1.890	1.880	.780	1.810	2.360

Tab. 8.10: Generierte 40-jährige Niederschlagszeitreihe (Monatsmittel in mm/d).

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Okt	Nov	Dez
1.297	.234	1.444	1.678	.449	3.073	1.509	3.184	2.434	1.604	2.047	.601
1.880	.794	.385	.583	2.094	3.448	1.517	.599	2.154	1.786	1.419	.862
1.665	.802	.700	2.078	1.095	2.417	1.512	.955	1.331	.792	1.523	1.319
1.489	1.873	.262	.717	.788	.025	.274	1.382	1.362	.600	2.150	1.324
.901	.748	.583	.897	.143	2.327	1.427	1.323	1.759	4.142	1.724	1.017
.233	1.667	.449	.820	.531	2.617	2.413	.349	1.409	.819	2.809	2.010
1.043	.970	.756	1.753	.538	4.144	2.301	2.026	.269	2.385	1.351	.922
1.282	.999	.388	1.326	1.690	1.628	.624	.305	.909	.517	.905	1.175
1.891	.374	1.354	1.102	1.303	1.235	.833	2.869	1.730	2.210	1.868	.673
1.356	.879	.465	.583	.888	.264	.303	1.858	3.100	.358	.923	1.353
1.641	.819	1.329	1.638	.908	1.125	1.795	2.057	1.091	.655	1.712	1.116
1.826	1.881	.414	2.032	2.797	2.249	1.450	2.036	1.634	.512	.996	.463
1.061	.958	.850	.296	1.491	.670	3.022	.750	1.503	1.017	2.501	2.238
3.102	2.018	.814	.604	.963	1.727	2.075	3.019	2.033	.080	1.051	1.711
1.705	.352	1.326	.578	.699	3.839	.881	2.283	.779	1.045	2.127	1.774
.823	.480	.809	.621	2.795	2.998	.295	1.434	.912	.540	1.803	1.093
1.595	.954	1.068	1.572	2.686	1.304	2.766	.915	.548	1.856	2.528	1.775
1.226	.913	.154	1.969	3.492	1.512	.857	1.753	.538	1.222	1.401	1.051
2.350	1.014	.383	1.444	1.211	2.933	1.340	.696	1.044	.966	1.600	.697
.944	1.297	1.000	.383	1.516	3.307	1.070	.416	2.160	.370	.733	.355
.902	.176	.473	1.495	1.218	1.655	2.596	.034	1.051	.291	2.393	1.933
1.230	1.872	1.152	2.516	.384	2.204	1.449	.695	1.287	.325	1.041	.446
1.280	.515	.565	.582	.264	3.354	3.670	4.089	1.607	.643	1.102	1.853
1.602	1.308	.868	.606	1.943	1.059	.266	2.197	2.007	.702	.909	.922
1.726	.635	.288	.458	1.912	2.803	1.131	.891	.672	1.618	.942	.311
1.013	1.276	.342	.678	2.830	3.035	2.813	1.042	.764	3.077	1.123	.331
1.490	1.889	.865	1.922	1.760	3.377	1.570	3.572	2.172	.342	.381	1.373
1.216	.906	1.090	2.162	.947	4.120	1.365	.606	1.351	1.824	1.376	2.863
.827	1.782	1.000	.043	1.307	3.128	8.166	3.947	1.581	.824	1.558	2.801
.843	.673	1.263	2.196	2.232	.907	1.284	.824	1.305	1.327	.753	.814
1.358	.910	1.877	.934	2.716	4.481	1.736	.384	1.122	.927	1.869	3.138
.943	1.812	1.462	.711	1.927	1.193	1.322	.423	.853	.335	.954	.392
1.056	.228	.467	1.192	.495	3.628	.900	1.272	2.957	2.179	1.952	.896
1.522	1.524	1.054	1.178	2.812	2.527	1.064	.639	2.138	2.038	1.387	1.533
1.296	.632	1.125	.641	.984	.683	2.485	3.468	1.374	2.304	.515	3.479
1.020	.323	.608	1.588	1.512	2.794	1.445	.764	3.099	.874	1.313	1.114
1.419	2.165	1.936	1.435	.484	1.779	4.759	2.043	1.430	3.120	1.129	1.331
1.422	.994	.636	1.067	.104	1.856	1.072	1.545	1.410	2.801	.802	.131
1.212	.394	1.113	.826	1.929	3.444	1.978	.477	1.461	1.327	2.432	.844
.314	.749	.995	1.214	3.376	1.496	.822	.477	2.070	2.156	1.392	1.160

Tab. 8.11: 40-jährige Zeitreihe der Temperatur (Monatsmittel in °C).

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Oktober	Nov	Dez
.490	1.430	1.550	8.470	11.450	16.210	17.940	18.590	14.720	6.710	6.770	3.320
.690	.470	.190	10.680	12.210	15.440	17.890	18.250	11.100	7.180	1.430	-1.140
-.180	-.090	4.690	9.670	13.930	17.820	18.800	17.140	13.790	10.810	5.060	1.270
-4.580	-6.580	3.180	5.780	13.630	18.050	15.310	16.520	14.100	10.200	3.000	3.450
-2.410	-3.330	-.770	6.190	11.020	15.020	18.270	18.030	13.900	8.380	4.240	2.350
-.070	-10.130	2.320	4.580	13.190	14.680	17.770	14.870	13.610	8.500	1.570	1.350
.380	3.530	4.800	7.340	10.500	17.650	18.730	15.540	11.360	9.390	4.590	.020
-.950	1.380	-.290	5.200	13.740	14.840	17.920	16.800	14.010	10.110	3.960	1.850
-.160	-.490	5.880	9.430	13.330	17.420	19.940	18.090	12.290	7.720	3.000	.870
-.290	-1.780	3.110	6.440	13.320	16.820	16.440	16.580	13.020	8.810	5.700	1.950
-1.920	4.270	6.350	10.240	10.860	17.430	16.000	15.960	15.500	10.940	3.910	-2.260
1.870	.310	.330	9.290	10.320	14.660	15.430	15.790	12.090	8.530	3.500	-3.620
-8.900	-6.850	1.760	8.090	13.350	17.360	19.240	13.000	14.070	8.450	7.560	-3.550
-2.670	-.910	-.870	7.760	13.600	17.600	18.950	15.960	13.530	7.250	4.740	.790
1.010	-2.070	.840	7.170	11.380	16.710	15.530	15.450	13.840	7.550	.560	2.160
-3.550	.200	3.370	8.120	13.410	17.670	17.160	16.620	12.680	10.990	2.220	1.850
-.270	2.640	5.900	6.560	13.750	15.820	19.420	16.980	15.020	11.450	4.280	.810
-1.440	.100	4.470	9.270	11.320	17.670	17.270	17.810	14.270	9.930	4.440	-2.720
-2.360	-3.570	-1.670	6.890	13.540	16.300	19.480	17.010	13.900	9.820	5.710	-7.080
-6.000	-2.950	.200	5.840	12.200	17.890	17.360	17.990	12.800	8.790	5.250	1.350
-2.160	1.760	1.160	7.530	14.560	15.000	19.070	19.590	12.110	8.970	3.790	4.280
-4.600	.510	4.700	7.620	11.860	15.820	19.590	16.600	10.880	6.380	4.890	.420
-.860	2.060	4.570	5.470	12.730	16.540	18.450	17.740	13.620	6.990	3.020	-.010
2.530	3.060	4.610	7.650	11.260	14.600	16.000	17.800	13.780	6.320	4.830	4.630
4.520	.160	3.440	6.520	12.960	15.910	19.580	19.380	16.050	7.460	2.110	2.150
.170	-1.610	.440	6.820	12.770	16.710	19.400	16.590	13.110	8.310	4.960	-.650
-.090	1.740	5.590	5.350	12.280	16.700	16.690	16.350	12.020	9.540	5.860	2.140
.670	-1.810	4.590	6.700	12.610	16.270	16.450	16.170	11.930	9.390	5.360	-1.340
-4.770	-4.460	2.790	6.770	13.740	18.780	15.120	16.990	13.610	6.860	3.490	3.350
-5.260	.200	1.480	5.940	10.680	15.380	16.140	16.360	13.330	8.430	3.340	1.040
-1.630	.260	6.290	7.440	14.200	16.500	17.550	16.500	14.120	8.320	4.840	-3.700
-3.540	-.980	4.740	6.410	13.070	16.760	19.570	19.120	16.340	10.000	5.810	1.910
4.440	-1.920	5.020	8.770	12.950	16.280	20.350	20.120	14.300	9.350	3.620	.000
.950	-.560	1.850	7.440	12.630	14.080	16.070	17.760	13.000	10.500	3.490	-.370
-6.410	-3.990	3.050	7.940	14.600	14.340	17.580	17.270	13.570	8.910	1.160	3.440
-.300	-8.190	2.610	6.730	15.020	15.740	18.150	17.180	11.330	9.320	6.250	1.800
-7.920	-1.380	-.630	8.470	10.640	14.880	17.450	15.760	14.000	9.150	5.430	1.870
2.870	2.520	2.280	8.190	15.230	15.770	18.340	17.400	13.790	9.340	2.140	3.120
2.720	3.830	6.580	8.300	13.970	16.290	18.470	17.840	15.640	10.950	2.650	1.980
3.290	6.070	7.470	8.150	14.190	16.230	17.010	18.300	12.330	9.740	4.930	.460

Tab. 8.12: Generierte 40-jährige Temperaturreihe. Temperatur als Monatsmittel in °C.

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Oktober	Nov	Dez
.007	1.420	.015	6.768	11.182	14.179	16.025	16.700	11.648	7.974	.634	.550
-1.118	.224	.149	6.379	11.602	15.663	17.432	17.718	13.492	8.958	3.243	.060
.749	.035	4.849	6.644	11.725	15.242	17.992	17.032	12.651	8.927	1.078	.341
.128	-4.274	3.628	8.390	12.955	17.898	15.856	16.428	14.463	8.618	5.424	1.360
-3.105	.727	.850	6.720	13.583	14.164	17.385	15.641	12.445	9.387	.316	.271
.502	.022	.224	7.287	14.276	15.481	16.365	17.084	12.346	8.421	6.065	-3.567
1.806	-1.310	13.223	6.699	11.027	17.118	19.031	18.305	12.493	8.483	4.059	-2.855
.794	-4.798	2.606	6.323	12.993	15.580	18.113	18.180	12.587	8.601	3.115	.427
1.472	.298	3.311	8.266	12.792	16.488	19.548	17.281	15.004	10.922	2.839	1.205
-0.441	1.785	2.658	8.732	12.816	15.039	16.825	16.021	13.244	8.621	8.662	.029
1.205	.204	6.779	8.163	11.675	16.886	18.744	18.512	14.997	5.059	2.579	.938
.060	.008	5.742	7.029	12.799	15.675	19.226	14.885	12.588	9.461	9.435	4.386
.683	-3.472	2.861	7.914	13.042	17.105	17.564	18.737	11.933	7.509	2.303	-2.509
-1.334	2.056	7.375	8.479	12.777	16.825	20.793	17.841	12.610	9.746	2.908	1.834
.003	1.009	5.220	6.574	12.677	15.610	18.030	17.228	13.462	9.482	7.109	.415
-5.824	.096	.534	7.524	11.357	15.026	17.891	15.697	12.418	9.777	3.074	1.733
1.204	1.221	2.521	9.065	16.333	16.078	16.868	15.937	12.318	9.756	3.743	1.104
.005	.006	.001	6.097	10.176	15.404	16.680	17.937	14.080	8.868	4.419	-1.535
2.822	.077	3.596	8.544	13.369	16.881	18.633	16.788	15.117	6.547	7.370	.072
.269	-6.980	6.040	7.973	14.462	18.206	19.105	18.889	14.863	9.944	5.028	1.196
.002	.832	.000	7.679	12.549	14.835	18.097	15.902	12.055	7.219	3.468	1.485
.501	.311	4.363	6.808	12.022	16.229	17.059	17.841	13.670	9.219	7.270	.001
-5.073	-5.132	.467	4.686	13.861	18.691	16.885	18.747	12.883	8.887	1.574	.185
.062	.023	2.450	9.906	13.138	16.361	15.140	13.971	14.143	7.166	3.111	1.245
1.140	1.224	.197	7.478	14.189	15.733	18.242	15.274	10.606	11.127	2.433	.000
1.967	.378	7.843	6.464	12.557	14.801	19.981	17.393	13.912	8.437	2.684	1.228
.050	3.062	6.910	6.414	13.144	14.021	21.320	18.747	13.401	7.936	4.368	.822
.588	.163	6.143	7.042	10.464	16.565	15.406	17.516	14.076	9.661	3.885	1.565
-3.317	.000	3.252	7.783	12.837	17.348	19.316	17.878	13.482	6.625	3.139	.146
.059	-6.147	1.587	9.636	13.971	17.093	19.350	17.510	14.607	11.056	4.079	.197
.131	.679	2.140	6.537	11.411	17.177	19.111	15.888	15.051	8.374	7.658	1.720
.020	2.807	2.221	9.919	13.693	16.619	18.342	18.654	13.346	8.150	2.729	2.510
1.452	.395	2.930	7.267	12.291	15.278	17.884	18.276	14.655	11.899	4.273	-3.200
.139	.422	.976	9.150	9.087	16.218	17.340	16.298	12.107	7.441	3.008	.073
.603	.071	4.772	8.500	11.644	16.602	17.883	19.320	13.443	9.134	8.356	3.248
.002	-21.345	2.072	8.233	14.579	16.439	18.215	17.041	15.195	10.807	5.907	.033
-2.455	.043	2.941	9.420	14.890	16.315	19.535	17.443	13.353	10.158	4.406	.574
.052	.968	2.608	8.334	13.221	14.668	19.839	14.738	12.944	9.906	2.203	1.790
.355	.097	.061	5.145	15.278	18.029	16.320	17.267	13.357	9.533	.865	.444
.419	.043	6.760	7.543	13.983	16.918	16.836	18.731	12.643	9.791	3.378	.009

Tab. 8.13: Monatsmittel einer 26-jährigen Zeitreihe zur Sonnenscheindauer.

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Oktober	Nov	Dez
1.690	2.490	4.210	7.490	5.920	8.520	7.860	7.010	6.780	7.430	1.240	1.730
1.020	2.890	5.310	6.620	6.720	7.720	8.850	7.030	4.110	1.510	1.270	1.060
.510	1.920	6.630	9.110	7.210	7.450	7.540	7.680	6.550	4.240	2.330	1.180
2.350	4.170	3.040	5.600	8.560	7.670	3.680	5.620	5.040	2.740	1.580	.470
2.030	3.280	4.610	4.570	7.310	6.970	7.100	6.620	5.630	3.250	2.270	1.320
1.510	3.090	5.490	2.960	6.990	4.040	8.530	5.880	6.720	3.740	1.690	1.530
1.390	1.960	5.220	6.600	8.000	9.290	6.160	5.690	4.060	2.780	1.570	1.030
2.640	2.990	2.780	3.880	5.750	6.280	7.980	7.030	5.950	3.340	1.000	1.200
1.710	2.390	5.420	6.790	9.210	9.780	7.520	6.460	7.990	5.630	1.980	.460
1.650	3.340	4.240	5.850	6.440	8.150	6.030	5.200	5.800	1.770	1.340	.650
2.380	2.380	3.770	6.700	4.580	9.030	4.000	5.300	6.650	4.610	1.200	2.130

Tab. 8.13: (Forts.) Monatsmittel einer 26-jährigen Zeitreihe zur Sonnenscheindauer.

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Oktober	Nov	Dez
1.590	2.160	4.390	5.730	4.610	8.570	6.760	4.750	5.350	3.510	1.420	1.320
2.780	2.630	5.200	5.710	7.520	9.040	9.080	3.000	5.300	2.970	1.710	1.920
2.190	3.530	3.870	4.470	7.860	9.180	8.090	5.550	6.490	3.130	1.070	.710
1.170	2.080	4.470	4.380	6.600	8.130	5.950	7.760	6.100	4.930	1.750	1.020
.450	1.700	2.660	4.460	8.370	7.690	6.660	6.750	5.300	2.580	1.600	.550
1.380	2.900	4.900	5.450	7.590	8.120	8.640	7.320	3.930	3.560	2.520	.990
1.190	2.510	4.990	7.450	6.050	8.240	8.180	7.350	4.710	2.740	1.510	1.230
.870	2.210	4.480	5.330	5.720	7.360	9.110	6.670	6.600	4.370	1.820	1.060
1.610	1.370	3.790	2.900	6.970	10.360	7.320	7.940	6.190	1.680	1.450	.970
2.760	1.950	4.090	5.480	8.270	4.900	10.210	8.260	5.080	5.170	1.950	.290
1.490	2.300	4.540	4.400	5.160	7.080	7.250	6.370	4.870	4.310	1.050	2.780
.540	1.540	4.320	3.940	6.660	7.910	7.690	8.850	4.710	3.290	2.680	1.070
1.520	2.240	5.410	6.820	6.630	6.130	5.130	6.630	6.130	1.470	.750	1.010
1.120	3.480	3.570	4.890	8.050	7.290	7.610	8.710	5.730	2.040	2.060	.720
1.660	3.580	3.800	5.740	7.990	9.310	7.810	7.550	4.320	1.920	1.580	1.400

Tab. 8.14: Generierte 40-jährige Zeitreihe der Monatsmittel der Sonnenscheindauer in h/d.

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Oktober	Nov	Dez
.959	3.038	5.480	5.558	8.055	8.485	7.521	7.378	5.808	2.545	1.252	1.278
1.469	2.847	4.166	9.478	6.799	8.117	6.965	6.340	4.402	3.417	1.368	.586
.460	2.524	4.305	6.598	7.323	10.786	9.156	6.010	5.264	3.773	1.970	.658
1.829	3.730	4.853	5.338	7.117	9.033	12.857	8.548	5.273	3.183	1.485	1.557
1.617	2.728	4.290	7.164	9.264	7.096	5.581	8.287	5.662	1.977	1.542	.686
1.478	2.581	4.869	4.655	6.855	7.530	5.236	5.692	5.487	1.934	1.941	.824
1.130	2.020	3.723	5.974	5.424	6.581	5.381	8.019	5.440	3.774	1.325	1.634
1.455	3.328	6.209	6.807	8.776	6.559	5.219	6.338	6.874	2.489	1.081	1.527
1.846	2.648	3.003	6.604	7.280	7.915	8.869	10.326	5.452	3.266	1.723	.611
1.376	2.382	5.439	4.242	7.412	7.268	6.334	7.694	4.998	1.042	1.354	1.593
.939	2.394	2.816	8.320	7.212	6.496	5.128	6.088	7.085	2.896	1.652	1.383
.988	3.178	5.094	3.351	5.465	5.869	9.886	6.132	4.020	4.243	2.327	.715
1.550	1.840	3.843	6.111	6.662	8.105	9.685	8.512	6.026	5.788	1.246	1.417
1.159	.982	4.352	4.528	8.217	9.353	6.357	4.628	6.717	3.917	2.193	.388
.794	1.647	4.387	5.492	9.249	9.186	8.687	7.256	5.034	4.896	2.627	2.037
1.372	2.174	3.699	6.000	4.861	8.345	8.321	6.150	5.235	4.387	1.877	1.529
1.679	2.490	5.166	6.876	6.330	5.488	10.395	6.627	5.154	2.767	1.778	1.325
1.245	4.440	5.402	4.756	5.942	6.544	7.490	4.853	5.420	5.510	1.539	1.689
1.804	1.648	3.789	4.929	5.733	6.747	12.045	8.045	5.917	1.995	1.744	.601
2.137	3.298	2.498	6.967	7.189	7.232	9.695	5.747	5.816	4.380	1.179	.892
2.038	1.760	4.301	5.325	6.711	9.688	9.013	6.000	4.346	3.013	.909	.864
.718	3.398	4.252	8.076	6.234	7.742	8.838	7.054	6.207	2.294	1.852	.692
2.236	4.422	5.752	4.378	8.602	6.657	4.825	6.178	4.839	4.508	1.469	.658
.957	3.674	5.280	5.805	6.051	7.948	4.385	5.631	5.655	3.770	1.418	.850
1.321	2.195	3.732	4.363	7.363	8.383	6.794	8.402	7.552	1.731	1.750	.470
1.510	2.431	2.422	6.648	7.356	5.967	8.908	5.361	5.729	2.663	2.190	2.224
1.277	1.762	3.417	4.539	6.992	10.668	7.883	5.967	5.888	2.958	1.471	1.289
1.802	2.538	4.938	4.913	6.450	10.622	7.606	7.493	6.200	2.051	1.065	.923
1.307	2.321	5.242	4.857	6.897	6.074	7.890	9.743	6.625	5.374	1.567	1.807
1.072	1.489	3.360	5.538	6.497	8.551	6.796	7.213	5.099	3.473	1.349	1.162
2.208	3.029	4.980	3.870	6.916	5.716	7.533	6.341	6.218	3.878	1.480	.956
.782	1.534	2.733	6.312	5.920	5.525	6.405	5.928	8.126	4.045	1.569	.510
.525	2.777	3.637	6.646	6.385	5.544	5.835	4.822	4.873	3.652	1.508	1.246
1.882	2.447	5.278	4.206	9.149	6.618	6.943	4.891	6.213	3.161	1.499	1.062
1.142	2.127	4.410	5.751	6.998	7.372	5.100	6.892	5.585	3.366	1.395	1.307
1.208	2.876	4.493	6.072	7.730	8.272	6.937	7.679	5.022	4.263	1.440	.925

Tab. 8.14: (Forts.)Generierte 40-jährige Zeitreihe der Monatsmittel der Sonnenscheindauer in h/d.

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Oktober	Nov	Dez
2.410	2.078	5.019	6.021	8.048	8.201	7.409	4.197	5.944	4.537	1.241	1.570
1.997	3.839	5.293	5.394	7.050	6.817	6.897	7.160	5.994	.918	1.469	.825
2.107	2.551	4.698	8.004	6.171	8.487	7.935	8.348	5.249	4.541	.612	1.086
2.005	2.493	5.824	6.780	8.235	7.940	7.259	5.682	4.690	3.370	1.393	1.759

Tab. 8.15: Aktuelle Evapotranspiration als Monatsmittel in mm/d nach dem BAGROV-Verfahren (DVWK 1996). ETP wurde nach MAKKINK berechnet.

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept	Oktober	Nov	Dez
ETA/ETP nach BAGROV											
1.00	0.89	0.56	0.48	0.42	0.53	0.42	0.42	0.59	0.81	1.00	1.00
ETA											
0.26	0.57	0.68	0.95	1.32	1.91	1.42	1.29	1.14	0.69	0.33	0.21
0.30	0.53	0.59	1.29	1.21	1.92	1.40	1.21	1.02	0.80	0.37	0.17
0.23	0.50	0.70	1.04	1.26	2.27	1.66	1.16	1.10	0.84	0.39	0.18
0.32	0.69	0.72	0.97	1.28	2.13	2.00	1.40	1.14	0.77	0.40	0.23
0.30	0.53	0.62	1.09	1.52	1.73	1.25	1.36	1.14	0.65	0.35	0.18
0.30	0.50	0.64	0.88	1.29	1.83	1.18	1.13	1.12	0.62	0.45	0.20
0.29	0.48	0.81	0.98	1.06	1.75	1.26	1.40	1.12	0.83	0.38	0.25
0.30	0.66	0.80	1.05	1.45	1.70	1.22	1.21	1.28	0.69	0.34	0.22
0.34	0.52	0.57	1.09	1.29	1.92	1.68	1.61	1.18	0.83	0.39	0.18
0.29	0.52	0.75	0.87	1.30	1.78	1.32	1.31	1.09	0.53	0.43	0.22
0.27	0.49	0.61	1.25	1.25	1.73	1.23	1.20	1.38	0.67	0.38	0.22
0.26	0.55	0.79	0.75	1.11	1.61	1.78	1.12	0.96	0.91	0.53	0.20
0.31	0.50	0.62	1.03	1.23	1.97	1.71	1.46	1.17	1.03	0.35	0.23
0.29	0.40	0.76	0.89	1.38	2.14	1.41	1.03	1.26	0.87	0.43	0.17
0.25	0.44	0.72	0.94	1.49	2.07	1.61	1.29	1.09	0.98	0.53	0.25
0.32	0.47	0.57	1.01	1.01	1.93	1.56	1.14	1.09	0.93	0.41	0.23
0.32	0.52	0.72	1.13	1.28	1.57	1.76	1.20	1.08	0.75	0.41	0.22
0.28	0.66	0.68	0.86	1.09	1.69	1.44	1.05	1.15	1.04	0.40	0.24
0.35	0.43	0.63	0.93	1.15	1.77	2.01	1.36	1.24	0.61	0.45	0.17
0.34	0.58	0.57	1.11	1.32	1.88	1.76	1.17	1.22	0.93	0.37	0.20
0.33	0.45	0.60	0.95	1.23	2.10	1.65	1.13	0.98	0.72	0.33	0.20
0.25	0.58	0.69	1.18	1.16	1.89	1.60	1.29	1.24	0.68	0.46	0.18
0.35	0.66	0.71	0.79	1.45	1.82	1.15	1.21	1.06	0.92	0.36	0.18
0.26	0.60	0.73	1.05	1.17	1.92	1.07	1.05	1.18	0.80	0.37	0.20
0.29	0.49	0.56	0.85	1.34	1.96	1.40	1.36	1.30	0.65	0.39	0.17
0.32	0.50	0.59	1.04	1.29	1.60	1.69	1.10	1.18	0.70	0.43	0.27
0.28	0.48	0.67	0.85	1.27	2.20	1.60	1.19	1.19	0.73	0.39	0.21
0.32	0.50	0.78	0.90	1.14	2.31	1.42	1.32	1.24	0.66	0.35	0.20
0.30	0.48	0.75	0.91	1.25	1.69	1.55	1.57	1.28	0.96	0.38	0.24
0.27	0.41	0.56	1.02	1.24	2.04	1.43	1.29	1.13	0.85	0.38	0.20
0.34	0.55	0.69	0.79	1.21	1.63	1.51	1.16	1.27	0.84	0.43	0.20
0.25	0.45	0.53	1.10	1.17	1.59	1.36	1.18	1.45	0.86	0.38	0.19
0.24	0.53	0.61	1.06	1.18	1.55	1.29	1.05	1.10	0.89	0.39	0.23
0.32	0.50	0.69	0.88	1.36	1.73	1.39	1.03	1.20	0.75	0.38	0.20
0.28	0.46	0.71	1.01	1.23	1.85	1.20	1.30	1.15	0.80	0.43	0.23
0.27	0.55	0.66	1.03	1.39	1.97	1.42	1.33	1.13	0.94	0.41	0.19
0.36	0.46	0.72	1.06	1.43	1.96	1.50	0.97	1.20	0.96	0.37	0.23
0.33	0.63	0.73	0.97	1.28	1.71	1.45	1.22	1.19	0.53	0.37	0.20
0.34	0.50	0.63	1.12	1.24	2.06	1.48	1.41	1.11	0.94	0.28	0.20
0.33	0.50	0.87	1.08	1.42	1.94	1.42	1.16	1.03	0.82	0.37	0.23

8.2 Tabellen und Abbildungen zur Sorption und zur P-Belastung

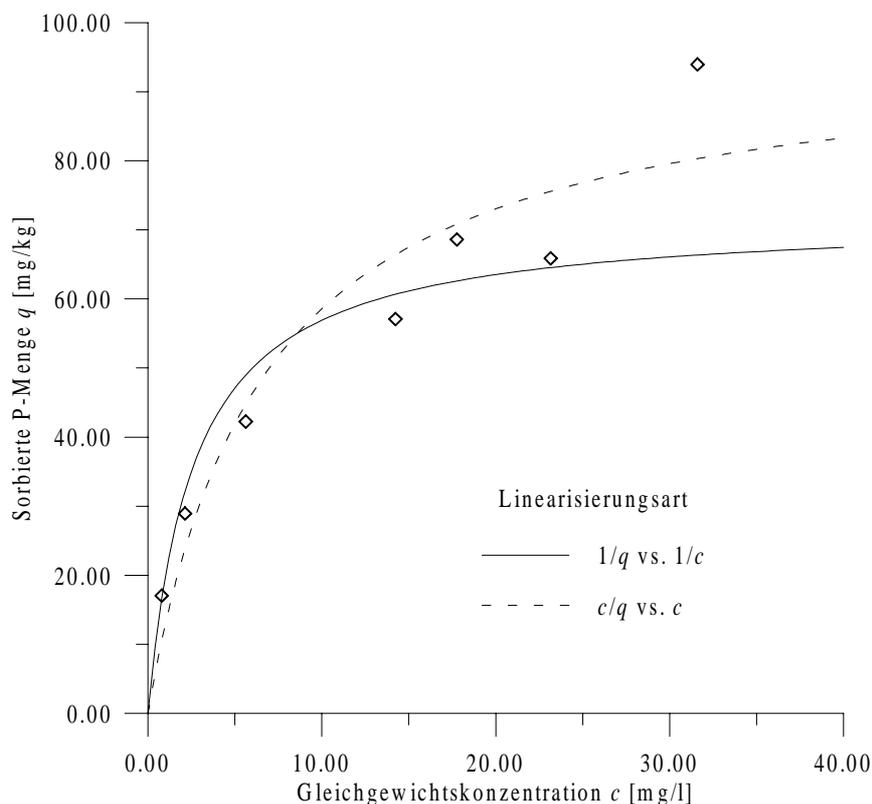


Abb. 8.13: Vergleich unterschiedlicher Linearisierungen zur Anpassung der LANGMUIR-Isotherme und deren Auswirkung auf die Isothermen bzw. deren Kapazitäten und Affinitäten.

Tab. 8.16: Ermittelte Konstanten aus der Anpassung von FREUNDLICH-, LANGMUIR- und 'two-site'-LANGMUIR-Isothermen an den Sorptionsverlauf unterschiedlich belasteter Böden im Einzugsgebiet der Unteren Spree. Die Zahl hinter dem Unterstrich gibt dabei die Probenahmetiefe an, wobei 3 = 0-30 cm und 9 = 60-90 cm. Char1 und he61 liegen im Einzugsgebiet Heinersdorfer Mühlenfließ. Alle anderen Orte in unterschiedlichen Teileinzugsgebieten der Unteren Spree.

Ort/Datei	LANGMUIR- bzw. 'two-site' LANGMUIR-Isotherme				FREUNDLICH-Isotherme		
	$q_{max,1}$ [mg/kg]	$k_{L,1}$ [l/mg]	$q_{max,2}$ [mg/kg]	$k_{L,2}$ [l/mg]	k_f	$1/n$	r
char1_3il	142.67	0.0754					0.821
char1_3if					7.181	0.914	0.846
char1_9il	94.76	0.591					0.994
char1_9if					23.48	0.616	0.858
char1_9bil	93.74	0.661					0.994
char1_9bif					27.96	0.466	0.933
char1_9bitl	42.76	1.933	57.83	0.236			
hart6_3il	135.03	0.275					0.944
hart6_3if					27.27	0.574	0.924
hart6_9bil	160.48	2.199					0.997
hart6_9bif					79.49	0.36	0.905
he61_3il	408.64	0.0116					0.576

Tab. 8.16: Ermittelte Konstanten aus der Anpassung von FREUNDLICH-, LANGMUIR- und 'two-site'-LANGMUIR-Isothermen an den Sorptionsverlauf unterschiedlich belasteter Böden im Einzugsgebiet der Unteren Spree. Die Zahl hinter dem Unterstrich gibt dabei die Probenahmetiefe an, wobei $_3 = 0-30$ cm und $_9 = 60-90$ cm. Char1 und he61 liegen im Einzugsgebiet Heinersdorfer Mühlenfließ. Alle anderen Orte in unterschiedlichen Teileinzugsgebieten der Unteren Spree.

Ort/Datei	LANGMUIR- bzw. 'two-site' LANGMUIR-Isotherme				FREUNDLICH-Isotherme		
	$q_{max,1}$ [mg/kg]	$k_{L,1}$ [l/mg]	$q_{max,2}$ [mg/kg]	$k_{L,2}$ [l/mg]	k_f	$1/n$	r
he61_3if					5.12	0.911	0.992
he61_9bil	115.16	0.556					0.995
he61_9bif					35.52	0.444	0.952
he61_9bitl	65.087	1.044	56.18	0.247			
mar1_3il	77.3	0.216					0.979
mar1_3if					15.62	0.496	0.982
mar1_3itl	52.97	0.303	61.01	0.040			
mar1_9il	143.78	1.214					0.985
mar1_9if					54.93	0.446	0.934
mar1_9itl	86.77	3.53	94.37	0.152			
mb2_3il	148.37	0.566					0.990
mb2_3if					39.88	0.554	0.922
mb2_3itl	105.12	0.862	61.74	0.157			
mb2_9il	188.87	2.031					
mb2_9if					87.98	0.437	0.886
mb2_9itl	115.43	7.12	135.43	0.186			0.978
mok1_3bil	167.22	0.161					0.963
mok1_3bif					21.78	0.696	0.922
mok1_9bil	175.76	1.696					0.991
mok1_9bif					83.76	0.379	0.922
mok1_9bitl	102.85	5.386	84.54	0.401			
mok2_3if					19.23	0.514	0.979
mok2_3il	121.00	0.150					0.988
rad1_3il	119.787	0.111					0.984
rad1_3if					11.93	0.764	0.963
rad1_9il	85.92	3.216					0.998
rad1_9if					49.1	0.446	0.906

Tab. 8.17: Anpassung der Isothermen an einen Rieselfeldboden.

Probe [cm]	$q_{max,1}$ [mg P/kg]	$k_{L,1}$ [l/mg P]	$q_{max,2}$ [mg P/kg]	$k_{L,2}$ [l/mg P]	k_f	$1/n$	r
0-20	289.00	0.167					0.978
					42.87	0.587	0.963
20-40	59.62	0.249					0.993
					22.22	0.258	0.931
40-60	48.78	0.288					0.991
					14.81	0.345	0.983
	27.88	0.706	26.26	0.092			
60-85	34.51	0.344					0.995
					12.32	0.297	0.978
0-85	43.99	0.621	182.65	0.018			
	97.45	0.152					0.976
					19.67	0.424	0.890

Tab. 8.18: Sorptionsdaten für den Rieselfeldboden (Zur P-Hintergrundkonzentration vgl. Tab. 4.1).

Probe [cm]	P gelöst [mg/l]	P sorbiert [mg/kg]	Probe [cm]	P gelöst [mg/l]	P sorbiert [mg/kg]
0-85	0.177	-1.77	20-40	20.259	48.21
	0.788	17.02		24.805	49.45
	2.128	28.92		43.46	55.6
	5.626	42.24	40-60	0.123	-1.23
	14.232	57.08		1.078	14.12
	17.759	68.61		2.778	22.4
	23.163	65.87		2.824	21.96
	31.595	93.95		6.915	29.35
0-20	0.231	-2.31		16.071	38.7
	0.428	20.62		16.269	36.71
	0.817	42.03		20.561	40.6
	2.031	78.19		20.702	43.78
	6.206	137.34		25.408	43.42
	8.884	161.96	60-85	0.144	-1.44
	12.015	177.35		1.252	12.38
	24.786	242.34		3.154	18.66
20-40	0.147	-1.47		7.545	23.05
	2.292	27.28		17.09	28.5
	6.481	33.69		21.57	30.5
	6.272	35.578		26.578	31.72
	15.017	48.7		35.538	54.52
	15.119	48.21			
	19.759	48.6			

Tab. 8.19: Konzentrationsprofile von Phosphor auf der Rieselfeldfläche, aufgenommen zu unterschiedlichen Zeiten. Alle Angaben in mg/kg.

Tiefe [cm]	Juli 92 Schacht	Mai 93 ST 1	Nov 93 ST 1	Jan 94 ST 2	Jan 94 ST 1	Nov 94 ST 1	Nov 94 ST 2
0-20	2.653	3.566	2.893	1.811	3.003	3.470	2.171
20-40	0.740	0.737	0.380	0.725	0.440	0.793	0.945
40-60	0.370	0.515	0.233	0.438	0.268	0.600	0.548
60-80	0.271	0.480	0.207	0.366	0.275	0.478	0.399
80-100	0.257	0.421	0.073		0.203	0.319	0.332
100-120	0.332	0.454	0.160		0.216	0.313	0.295
120-140	0.336		0.193		0.222	0.304	0.258
140-160	0.207		0.153		0.150	0.283	0.247
160-180	0.137				0.183	0.239	0.168
180-200	0.222				0.194	0.287	0.132
200-220	0.222				0.163	0.226	0.120
220-240	0.222				0.190	0.163	0.230
240-260	0.229				0.190	0.215	0.222
260-280	0.255				0.157	0.202	0.232
280-300	0.255					0.419	0.307
300-320	0.239					0.339	0.324

Tab. 8.20: Daten aus dem Säulenversuch.

Tag	Sicker- wasser	P	P	pH	ΣP	ΣP	P-Ab- nahme	ΣP	P-Ab- nahme
	[ml/d]	[mg/d]	[mg/l]		[mg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[kg/ha]	[kg/ha]
1	386	0.45	1.24	7.6	0.45	0.33	770.4	3.9	9081.0
2	432	0.38	0.89	7.9	0.83	0.62	770.1	7.3	9077.6
3	425	0.44	1.03	7.8	1.27	0.94	769.8	11.1	9073.7
4	435	0.31	0.70	7.7	1.57	1.17	769.6	13.8	9071.1
5	428	0.27	0.64	7.7	1.85	1.38	769.4	16.2	9068.6
6	411	0.23	0.55	7.7	2.08	1.55	769.2	18.2	9066.7
7	437	0.28	0.64	7.7	2.36	1.76	769.0	20.7	9064.2
8	427	0.29	0.69	7.7	2.65	1.97	768.8	23.3	9061.6
9	418	0.33	0.80	7.7	2.99	2.22	768.5	26.2	9058.7
10	429	0.38	0.88	7.7	3.37	2.51	768.2	29.5	9055.3
11	433	0.34	0.79	7.7	3.71	2.76	768.0	32.6	9052.3
12	432	0.38	0.87	7.6	4.09	3.04	767.7	35.9	9049.0
13	425	0.36	0.86	7.6	4.45	3.31	767.4	39.1	9045.8
14	435	0.39	0.83	7.6	4.84	3.60	767.1	42.5	9042.4
15	415	0.31	0.74	7.7	5.14	3.83	766.9	45.1	9039.7
16	405	0.28	0.70	7.7	5.43	4.04	766.7	47.6	9037.3
17	430	0.33	0.77	7.7	5.76	4.29	766.4	50.5	9034.3
18	435	0.33	0.75	7.7	6.09	4.53	766.2	53.4	9031.5
19	410	0.30	0.72	7.7	6.38	4.75	766.0	56.0	9028.9
20	430	0.28	0.65	7.6	6.66	4.96	765.8	58.5	9026.4
21	413	0.29	0.71	7.7	6.95	5.18	765.6	61.0	9023.8
22	410	0.29	0.70	7.6	7.24	5.39	765.3	63.5	9021.3
23	413	0.28	0.69	7.7	7.52	5.60	765.1	66.0	9018.9

Tab. 8.20: (Forts.)Daten aus dem Säulenversuch.

Tag	Sicker- wasser	P	P	pH	ΣP	ΣP	P-Ab- nahme	ΣP	P-Ab- nahme
	[ml/d]	[mg/d]	[mg/l]		[mg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[kg/ha]	[kg/ha]
24	434	0.29	0.66	7.6	7.81	5.81	764.9	68.5	9016.3
25	408	0.24	0.59	7.7	8.05	5.99	764.7	70.7	9014.2
26	412	0.26	0.63		8.31	6.19	764.5	73.0	9011.9
27	425	0.28	0.66		8.59	6.40	764.3	75.4	9009.5
28	435	0.23	0.53		8.82	6.57	764.2	77.4	9007.4
29	426	0.19	0.45		9.01	6.71	764.0	79.1	9005.8
30	420	0.22	0.53		9.24	6.88	763.9	81.1	9003.8
31	425	0.27	0.64		9.51	7.08	763.6	83.5	9001.4
32	420	0.32	0.76		9.83	7.32	763.4	86.3	8998.6
33	425	0.32	0.76		10.15	7.56	763.2	89.1	8995.8
34	420	0.32	0.77		10.47	7.80	762.9	91.9	8992.9
35	415	0.29	0.70		10.77	8.02	762.7	94.5	8990.4
36	410	0.30	0.73		11.06	8.24	762.5	97.1	8987.8
37	425	0.32	0.76		11.39	8.48	762.3	99.9	8984.9
38	420	0.32	0.76		11.71	8.72	762.0	102.7	8982.1
39	410	0.30	0.74		12.01	8.94	761.8	105.4	8979.5
40	415	0.29	0.69		12.30	9.16	761.6	107.9	8977.0
41	425	0.33	0.77		12.62	9.40	761.3	110.8	8974.1
42	425	0.33	0.78		12.96	9.65	761.1	113.7	8971.2
43	400	0.31	0.78		13.27	9.88	760.9	116.4	8968.4
44	410	0.28	0.69		13.55	10.09	760.6	118.9	8966.0
45	415	0.32	0.77		13.87	10.33	760.4	121.7	8963.1
46	410	0.28	0.68		14.15	10.53	760.2	124.2	8960.7
47	430	0.34	0.78		14.48	10.78	759.9	127.1	8957.8
48	425	0.35	0.82		14.83	11.04	759.7	130.2	8954.7
49	420	0.34	0.80		15.17	11.29	759.4	133.1	8951.7
50	420	0.30	0.72		15.47	11.52	759.2	135.8	8949.1
51	425	0.32	0.76		15.79	11.76	759.0	138.6	8946.3
52	425	0.33	0.78		16.13	12.01	758.7	141.5	8943.4
53	415	0.33	0.80		16.46	12.25	758.5	144.4	8940.4
54	400	0.32	0.79		16.77	12.49	758.2	147.2	8937.7
55	415	0.30	0.72		17.07	12.71	758.0	149.8	8935.0
56	420	0.33	0.78		17.40	12.96	757.8	152.7	8932.2
57	420	0.33	0.79		17.73	13.20	757.5	155.6	8929.3
58	425	0.35	0.82		18.08	13.46	757.3	158.7	8926.2
59	420	0.33	0.78		18.41	13.71	757.0	161.6	8923.3
60	420	0.29	0.70		18.70	13.93	756.8	164.1	8920.7
61	425	0.34	0.79		19.04	14.18	756.6	167.1	8917.8
62	425	0.34	0.79		19.37	14.43	756.3	170.0	8914.8
63	420	0.33	0.78		19.70	14.67	756.1	172.9	8912.0
64	420	0.33	0.78		20.03	14.91	755.8	175.8	8909.1
65	415	0.30	0.73		20.33	15.14	755.6	178.4	8906.4
66	400	0.31	0.77		20.64	15.37	755.4	181.1	8903.7
67	445	0.35	0.79		20.99	15.63	755.1	184.2	8900.6
68	425	0.35	0.83		21.34	15.89	754.8	187.3	8897.6

Tab. 8.20: (Forts.)Daten aus dem Säulenversuch.

Tag	Sicker- wasser	P	P	pH	Σ P	Σ P	P-Ab- nahme	Σ P	P-Ab- nahme
	[ml/d]	[mg/d]	[mg/l]		[mg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[kg/ha]	[kg/ha]
69	420	0.32	0.77		21.67	16.13	754.6	190.2	8894.7
70	360	0.26	0.71		21.92	16.32	754.4	192.4	8892.5
71	480	0.38	0.79		22.30	16.61	754.1	195.7	8889.1
72	420	0.32	0.77		22.63	16.85	753.9	198.6	8886.3
73	420	0.34	0.82		22.97	17.10	753.6	201.6	8883.3
74	420	0.32	0.75		23.28	17.34	753.4	204.4	8880.5
75	415	0.30	0.72		23.58	17.56	753.2	207.0	8877.9
76	420	0.32	0.76		23.90	17.80	752.9	209.8	8875.1
77	420	0.32	0.75		24.22	18.03	752.7	212.6	8872.3
78	420	0.32	0.77		24.54	18.27	752.5	215.4	8869.5
79	420	0.33	0.78		24.87	18.52	752.2	218.3	8866.6
80	420	0.31	0.73		25.18	18.75	752.0	221.0	8863.9
81	420	0.33	0.78		25.50	18.99	751.7	223.8	8861.0
82	420	0.33	0.79		25.83	19.24	751.5	226.7	8858.1
83	420	0.33	0.79		26.17	19.48	751.2	229.7	8855.2
84	410	0.33	0.81		26.50	19.73	751.0	232.6	8852.3
85	410	0.31	0.75		26.81	19.96	750.8	235.3	8849.6
86	420	0.34	0.82		27.15	20.22	750.5	238.3	8846.6
87	425	0.34	0.80		27.49	20.47	750.3	241.3	8843.6
88	395	0.31	0.79		27.80	20.70	750.0	244.0	8840.9
89	440	0.35	0.79		28.15	20.96	749.8	247.1	8837.8
90	420	0.31	0.74		28.46	21.19	749.5	249.8	8835.1
91	416		0.8						
92	420		0.8						
93	416		0.79						
94	420		0.8						
95	418		0.77						
96	419		0.75						
97	418		0.74						
98	415		0.63						
99	418		0.67						
100	418		0.72						
101	420		0.74						
102	422		0.73						
103	421		0.68						
104	421		0.84						
105	424		0.68						
106	421		0.86						
107	416		0.87						

9. LITERATURVERZEICHNIS

- AMES, W.F., 1992. Numerical Methods for Partial Differential Equations (Third Ed.). Academic Press, London.
- ANDERSON, M.P., 1979. Using Models to Simulate the Movement of Contaminants through Groundwater Flow Systems, CRC Crit. Rev., Environm. Control, 9 (2), 97-156.
- ARNOLD, J.G., ALLEN, P.M. & B. GILBERT, 1993. A Comprehensive Surface-Groundwater Flow Model. J. Hydrol., 142, 47-69.
- ARNOLD, J.G., WILLIAMS, J.R., NICKS, A.D. & N.B. SAMMONS, 1990. SWRRB, a Basin Scale Simulation Model for Soil and Water Resources Management. Texas A&M University Press, College Station.
- ARNOLD, J.G., WILLIAMS, J.R., GRIGGS, R.H. & N.B. SAMMONS, 1992. SWRRBWQ - A Basin Scale Model for Assessing Management Impacts on Water Quality. Model Documentation and User Manual - Draft. USDA-ARS, Temple.
- BARROW, N.J., 1980. Differences amongst a Wide-Ranging Collection of Soils in the Rate of Reaction with Phosphate. Austr. J. Soil Res., 18, 215-224.
- BARROW, N.J. & T.C. SHAW, 1989. The Reaction of Plant Nutrients and Pollutants with Soil. Aust. J. Soil Res., 27, 475-492.
- BARROW, N.J. & T.C. SHAW, 1975. The slow Reactions between Soil and Anions: 2. Effect of Time and Temperature on the Decrease in Phosphate Concentration in the Soil Solution. Soil Sci., 119. 176-177.
- BEAR, J., 1979. Hydraulics of groundwater. McGraw-Hill, New York.
- BEAR, J. & A. Verruijt, 1992. Modeling of Groundwater Flow and Pollution. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
- BEHRENDT, H. 1991. Entwicklung der Nährstoffbelastung auf dem Gebiet der DDR. Mitteilungen der deutschen Gesellschaft für Limnologie, 256-260.
- BEHRENDT, H., LADEMANN, L., PAGENKOPF, W.-G. & R. PÖTHIG, 1996. Vulnerable Areas of Phosphorus Leaching - Detection by GIS-Analysis and Measurements of Phosphorus Sorption Capacity. Water Sci. Technol., 33 (4-5), 175-181.
- BENNECKE, P. & R.R. VAN DER PLOEG, 1979. Das hydrologische Verhalten ungesättigter Bodenschichten am Beispiel forstlicher Ökosysteme. Z. Pflanzenernäh. Bodenkund., 142, 169-184.
- BEVEN, K.J., 1989. Changing Ideas in Hydrology -the Case of Physically-Based Models. J. Hydrol., 105, 157-172.
- BEVEN, K.J., CALVER, A. & E.M. MORRIS, 1987. The Institute of Hydrology Distributed Model, rep. 81, Insitute of Hydrology, Wallingford, UK.
- BLUME, H. 1987. Environmental Forecasting. OECD, ENV/SE/87.23, Paris, 33 S.
- BODENKUNDLICHE KARTIERANLEITUNG, 1995. Arbeitsgruppe Bodenkunde der geologischen Landesämter und der Bundesanstalt f. Geowiss. u. Rohstoffe, 4 Aufl., Hannover.
- BOX, G.E.P., JENKINS, G.M. & G.C. REINSEL, 1994. Time Series Analyses: Forecasting and Control (3rd Ed.). Prentice Hall International, London, UK.
- BRAUN, P., MOLNAR, T. & H.-B. KLEEGERG, 1996. Das Skalenproblem bei der rasterorientierten Modellierung hydrologischer Prozesse. DGM, 40 (2), 83-90.
- BRONSTEIN, I.N. & K.A. SEMENDJAJEW, 1985. Taschenbuch der Mathematik. Teubner, Leipzig.
- BRÜGGEMANN, R., DRESCHER-KADEN, U. & B. MÜNZER, 1996. E4CHEM - A Simulation Program for the Fate of Chemicals in the Environment, GSF-Bericht 2/96, GSF-Forschungszentrum für Umwelt u. Gesundheit, Oberschleißheim.

- CORWIN, D.L., VAUGHAN, P.J. & K. LOAGUE, 1997. Modelling Nonpoint Source Pollutants in the Vadose Zone with GIS. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (8), 2157-2175.
- DAGAN, G., 1989. *Flow and Transport in Porous Formations*. Springer-Verlag, Berlin.
- DRIESCHER, E. & J. GELBRECHT, 1993. Assessing the Diffuse Phosphorus Input from Subsurface to Surface Waters in the Catchment Area of the Lower Spree (Germany). *Wat. Sci. Tech.*, 28 (3-5), 337-347.
- DYCK, S. & G. PESCHKE, 1983. *Grundlagen der Hydrologie*. Ersnt & Sohn, Berlin.
- DVWK, 1996. Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen. (Hrsg.) Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft, H. 238.
- DELLEUR, J.W., TAO, P.C. & M.L. KAVVAS, 1976. Preservation of the Rescaled Adjusted Range, 2. Simulation Studies Using Box-Jenkins Models. *Water Resour. Res.*, 14 (3), 509-516.
- FREESE, D., VAN RIEMSDIJK, W.H. & S.E.A.T.M. VAN DER ZEE, 1995. Modelling Phosphate-Sorption Kinetic in Acid Soils. *Europ. J. Soil Sci.*, 46, 239-245.
- FREUNDLICH, H., 1932. *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- FRIED, J., 1975. *Groundwater Pollution. Developments in Water Science, Vol. 4*, Elsevier Scientific Publishing Co., New York.
- GANOULIS, J. G., 1989. Multiphase Flow in Porous Media: Description at the Pore Scale and Macroscopic Scale. In: Morel-seytoux, H. J. (Hrsg.): *Unsaturated Flow in Hydrologic MODELLING*. NATO ASI Series C - Vol. 275, Kluwer, Dordrecht.
- GELBRECHT, J., DRIESCHER, E., LADEMANN, H., SCHÖNFELDER, J. & H.-J. EXNER, 1996 a. Diffuse Nutrient Impact on Surface Water Bodies and its Abatement by Restoration Measures in a Small Catchment Area in North-East Germany. *Water Sci. Technol.*, 33 (4-5), 167-174.
- GELBRECHT, J., BEHRENDT, H., BÖHME, M., DRIESCHER, E., EXNER, H.-J., FISCHER, H., FREDRICH, F., GIESE, F., HANDKE, H., HUBER, P., KÖHLER, J., KOZERSKI, H.-P., KRÜGER, A., LADEMANN, H., NÜTZMANN, G., PÖHIG, R., PUDENZ, S., PUSCH, M., SCHÖNFELDER, J., SIEFERT, J., WOLTER, C. & E. ZWIRNMANN, 1996 b. Stoffeinträge in Oberflächengewässer und Stoffumsetzungsprozesse in Fließgewässern im Einzugsgebiet der Unteren Spree als Grundlage für Sanierungskonzepte. Abschlußbericht zum BMBF-Projekt, Förderkennzeichen: 0339400B, Berichte des IGB, Heft 2, Berlin.
- GELBRECHT, J. & H.-J. EXNER, 1995. Persönliche Mitteilung aus der Abt. II des Instituts für Gewässerökologie u. Binnenfischerei.
- GENG, Q.Z., GIRARD, G. & E. LEDOUX, 1996. Modeling of Nitrogen Cycle and Nitrate Transfer in Regional Hydrogeologic Systems. *Groundwater*, 34 (2), 293-304.
- GERRITSE, R.G., 1993. Mobility of Phosphate from Wastewater in Calcareous Sands of Rottneest Islands (W.A.). *Aust. J. Soil Res.*, 31, 235-244.
- GERRITSE, R.G., 1994. The Effects of Flow Rate and Distance Travelled on the Mobility of Phosphate in Soils. *Transport in Porous Media*, 16, 237-251.
- GOLDMANN, D. M., 1989. Loss Rate Representation in the HEC-1 Watershed Model. In: Morel-seytoux, H. J. (Hrsg.): *Unsaturated Flow in Hydrologic Modelling*. NATO ASI Series C - Vol. 275, Kluwer, Dordrecht.
- HOLFORD, I.C.R., WEDDERBURN, R.W.M. & G.E.G. MATTINGLY, 1974. A Langmuir Two-Surface Equation as a Model for Phosphate Adsorption by Soils. *J. Soil. Sci.*, 25 (2), 242-255.
- HENNING, A. & ZEPP, H., 1992. Simulation der vertikalen Bodenwasserdynamik mit linearen und nichtlinearen Speicherkaskaden -Eine praxisorientierte Alternative zu bodenphysikalisch-deterministischen Modellen-. *DGM*, 36 (3/4), 108-115.

- ISENBECK-SCHRÖTER, M., DÖRING, U., MÖLLER, A., SCHRÖTER, J. & G. MATTHEß, 1993. Experimental Approach and Simulation of the Retention Process Limiting Orthophosphate Transport in Groundwater. *J. Contam. Hydrol.*, 14, 143-161.
- JOHANSEN, K.H., IMHOFF, J.C., KITTLE, J.L. & A.S. DONIGIAN, 1984. Hydrological Simulation Programm - FORTRAN (HSPF): User's Manual for release 8. EPA-600/3-84-066. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA.
- JOHNS, P.J., 1996. Evaluation and Management of the Impact of Land Use Change on the Nitrogen and Phosphorus Load delivered to Surface Waters: The Export Coefficient Modelling Approach. *J. Hydrol.*, 183, 323-349.
- KINZELBACH, W., 1992. Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser, 2. überarbeitete Aufl.. Schriftenreihe gwf Wasser, Abwasser, R. Oldenbourg Verlag, München.
- KLEEBOURG, H.-B. & H. OVERLAND, 1989. Zur Berechnung des effektiven oder abflußwirksamen Niederschlags. Mitteilungen des Instituts für Wasserwesen, Universität der Bundeswehr München, Heft 32, 19-62.
- KLOTZ, D., 1973. Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien. *Z. Deutsch. Geol. Ges.*, 125, 523-533.
- KLOTZ, D. & K.-P. SEILER, 1980. Labor- und Geländeversuche zur Ausbreitung konservativer Tracer in fluvioglazialen Kiesen von Oberbayern. In: Traceruntersuchungen in der Hydrogeologie und Hydrologie. GSF-Bericht Nr. 250, Oberschleißheim.
- KNISEL, W.G., 1980. CREAMS: A Field Scale Model for Chemicals, Runoff, and Erosion from Agricultural Management System. USDA, Conservation Res. Rep., 26, 643 S.
- KOß, V., 1993. Zur Modellierung der Metalladsorption im natürlichen Sediment-Grundwasser-System. Wissenschaftl. Schriftenreihe Umwelttechnik, Bd. 1. Habilitationsschrift an der TU-Berlin. Köster, Berlin.
- LADEMANN, H. & R. PÖTHIG, 1994a. Untersuchungen zur Phosphorbelastung, Phosphorverlagerung und Phosphorsorptionsfähigkeit dräniertes Agrarflächen als Beitrag zum Gewässerschutz. *Vom Wasser*, 82, 323-334.
- LADEMANN, H. & R. PÖTHIG, 1994b. Untersuchungen zur vertikalen P-Verlagerung erodierter und kolluvialer Ackerböden. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.*, 74, 115-118.
- LANGMUIR, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Leiner, B., 1991. Einführung in die Zeitreihenanalyse. Oldenbourg, München.
- MAKKINK, G.F., 1957. Testing the Penman Formula by means of Lysimeters. *J. Inst. Water Eng*, 11, 277-288.
- MANSELL, R.S., BLOOM, S.A., BURGOA, B., NKEDI-KIZZA, P. & J.S. CHEN, 1992. Experimental and Simulated P Transport in Soil using a Multireaction Model. *Soil Science*, 153 (3), 185-194.
- MANSELL, R.S., BLOOM, S.A. & B. BURGOA, 1989. Phosphorus Transport with Water Flow in Acid, Sandy Soils. In: Bear, J. & M. Yavuz Corapcioglu (Hrsg.): Transport Processes in Porous Media. NATO ASI series. Series E, Applied science, No. 202. Kluwer, Dordrecht.
- MANSELL, R.S., MCKENNA, P.J., FLAIG, E. & M. HALL, 1985. Phosphate Movement in Columns of Sandy Soil from a Wastewater-Irrigated Site. *Soil Sci.*, 140 (1), 59-68.
- MANSELL, R.S., SELIM, H.M., KANCHANASUT, J., DAVIDSON, M. & J.G.A. FISKELL, 1977. Experimental and Simulated Transport of Phosphorus through Sandy Soils. *Water Resour. Res.*, 13 (1), 189-194.
- MATTHIES, M., BEHRENDT, H. & B. MÜNZER, 1987. EXSOL - Modell für den Transport und Verbleib von Stoffen im Boden. GSF-Bericht 23/87.

- MEEKER, W.Q., Jr., 1977. TSERIES - A User-Oriented Computer Program for Identifying, Fitting and Forecasting ARIMA Time Series Models. ASA 1977 Proceedings of the Statistical Computing Session.
- MEISSNER, R., RUPP, H. & J. SEEGER, 1997. Threat of Phosphorus Leaching from Intensively Agricultural Soils in the Central Reaches of the River Elbe. In: Phosphorus Loss from Soil to Water. Cap. International, Wallingford, UK, 430-433.
- MERCADO, A., 1976. Nitrate and Chloride Pollution of Aquifers: a Regional Study with the Aid of a Single Cell Model. *Water Res. Research*, 12 (4), 731-747.
- MONTEITH, J.L. & M.H. UNSWORTH, 1990. Principles of Environmental Physics. Edward Arnold, London.
- MUNNS, D.N. & R.L. FOX, 1976. The slow Reaction which continues after Phosphate Adsorption: Kinetic and Equilibrium in some tropical Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 46-51.
- NÜTZMANN, G., 1991. A Simple Finite Element Method for Modelling One-Dimensional Water and Solute Transport in Variably Saturated Soils. *Acta Hydrophys.*, 35, 33-59.
- NÜTZMANN, G., SCHOLZ, H., GINZEL, G. & H. HANDKE, 1994. Berechnung des Einflusses einer Wiedervernässung mit geklärtem Abwasser auf den oberen Grundwasserleiter der Rieselfelder Berlin-Buch. *GWF Wasser Abwasser*, 135 (9), 523-528.
- OVERLAND, H., 1990. Einfluß der Landnutzung auf Hochwasserabfluß und Schwebstofftransport. *Mitteilungen des Instituts für Wasserwesen, Universität der Bundeswehr München*, Heft 35.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C. & L.N. PLUMMER, 1980. PHREEQE - a Computer Program for Geochemical Calculations. U.S. Geol. Surv., Water Resour. Invest. Rep. 80-96.
- PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. & B.P. FLANNERY, 1992. Numerical Recipes in Fortran, The Art of Scientific Computing (2 ed.). Cambridge University Press, Cambridge.
- PUDENZ, S., NÜTZMANN, G. & J. GELBRECHT, 1995. An Experiment in Modelling Vertical P-Transport in the Unsaturated Zone of a Former Sewage Farm with a Simple Compartment Model. In: WROBEL, L.C. & P. LATINOPOULOS (Hrsg.) *Water Pollution III., Modelling, Measuring and Prediction*. Comp. Mechanics Publ., Southampton.....S. 381-389.
- RICHTER, R., 1985. *Der Boden als Reaktor*. Enke, Stuttgart.
- ROTH, C., 1992. Die Bedeutung der Oberflächenverschlammung für die Auslösung von Abfluß und Abtrag. *Habilitationsschrift, Institut für Ökologie, Fachgebiete Bodenkunde und Regionale Bodenkunde der TU-Berlin*.
- RUBIN, J., 1983. Transport of Reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Res.*, 19 (5), 1231-1252.
- SALAS, J.D., 1993. *Multivariate statistical methods*, 2. Aufl.. McGraw-Hill, New York.
- SALAS, J.D., DELLEUR, J.W., YEVJEVICH, V. & W.L. LANE, 1985. *Applied modelling of hydrologic time series*. Water Resources Publication, Littleton, Colorado.
- SCHEFFER, B. & P. SCHACHTSCHABEL, 1992. *Lehrbuch der Bodenkunde*. F. Enke Verlag, Stuttgart, 394 S.
- SCHMIDT, R. & R. DIEMANN (Hrsg.), 1981. *Erläuterungen zur Mittelmaßstäbigen Landwirtschaftlichen Standortkartierung (MMK)*. Im Auftrag des Forschungszentrums für Bodenfruchtbarkeit Müncheberg der Akademie der Landwirtschaftswissenschaft der DDR, Bereich Bodenkunde/Fernerkundung, Eberswalde.
- SCHULZ, H.D. & E.J. REARDON, 1983. A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow. *Water Resour. Res.*, 19 (2), 493-502.
- SCHWARZ, H.R., 1993. *Numerische Mathematik*. Teubner, Stuttgart.

- SCHEINGRUBER, M., 1982. Usre's Guide for Extended MINEQL (EIR-Version) - Standard Subroutine/Data Library Package. Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen.
- SHAMIR, U.Y. & D.R.F. HARLEMAN, 1967. Numerical Solutions for Dispersion in Porous Mediums. *Water Resour. Res.*, 3 (2), 557-581.
- SMITH, G.D., 1978. Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods (2nd Ed.). Oxford University Press, Oxford.
- SPOSITO, G., 1982. On the Use of the Langmuir-Equation in the Interpretation of „Adsorption“ Phenomena: II. The „Two-Surface“ Langmuir Equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 1147-1152.
- SIEGER, R., 1993. Modellierung des Stofftransports in porösen Medien unter Ankopplung kinetisch gesteuerter Sorptions- und Redoxprozesse sowie thermodynamischer Gleichgewichte. *Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen*, Nr. 40.
- STANNARD, D.I., 1993. Comparison of Penman-Monteith, Shuttleworth-Wallace and Modified Priestly evapotranspiration models for wildland vegetation in semiarid rangeland. *Water Resour. Res.*, 29 (5), 1379-1392.
- STEWART, R.B. & W.R. ROUSE, 1977. Substantiation of the Priestly and Taylor parameter $a = 1,26$ for potential evaporation in high latitudes. *J. Appl. Meteorol.*, 16, 649-650.
- STUMM, W. & J.J. MORGAN, 1970. Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto.
- SZEICZ, G., ENDRÖDI, G. & S. TACHMAN, 1969. Aredodynamic and surface factors in evaporation. *Water Resour. Res.*, 5 (2), 380-394.
- TISCHNER, T. & G. NÜTZMANN, 1997. untersuchung zur Phosphorverlagerung im Boden u. Grundwasser einer landwirtschaftliche genutzten Fläche. *Mitt. Deut. Bodenk. Ges.*, Band 85 (I, II, III), 373-376.
- TSIHRINTZIS, V.A., FUENTES, H.R. & R.K. GADIPUDI, 1996. Modelling Prevention Alternatives for Nonpoint Source Pollution at a Wellfield in Florida. *Water Res. Bull.*, 32, 317-324.
- USDA SOIL CONSERVATION SERVICE, 1983. National Engineering Handbook. Hydrology Section 4, Chapters 19. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- VAN DER BRINK, C. & W.J. ZAADNOORDIJK, 1995. Evaluation of groundwater contamination form nonpoint sources: a case study. *Groundwater*, 33 (3), 356-365.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., LEUS, F. & M. LOUER, 1989. Prediction of phosphate transport in small columns with an approximate sorption kinetics model. *Water Resour. Res.*, 25 (6), 1353-1365.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. & A. GJALTEMA, 1992a. Simulation of phosphate transport in soil columns. I. Model development. *Geoderma*, 52, 87-109.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., GJALTEMA, A., RIEMSDIJK, W.H. & F.A.M. DE HAAN, 1992b. Simulation of phosphate transport in soil columns. II. Simulation results. *Geoderma*, 52, 111-132.
- VAN GENUCHTEN, M.Th. & W.J. ALVES, 1982. Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation. U.S. Department of Agriculture, Technical Bulletin No. 1661, p. 151.
- WERNER, W., OLFS, H.W., AUERSWALD, K. & K. ISERMANN, 1991. Stickstoff- und Phosphoreintrag in Oberflächengewässer über „diffuse Quellen“. In: Hamm, A. (Hrsg.): Studie über Wirkungen und Qualitätsziele von Nährstoffen in Fließgewässern. Academia Verlag, Sankt Augustin. S. 665-764.
- WILLIAMS, J.R. & A.D. NICKS, 1982. Creams Hydrology Model - Option one. In: V.P. Singh (Hrsg.), Applied Modeling Catchment Hydrology. Proc. Int. Symp. Rainfall-Runoff Modeling, 18-21 May 1981, Mississippi State, MS, Water Resources Publ., Littleton, CO, S. 69-86.

- YOUNG, R.A., ONSTAD, C.A., BOSCH, D.D. & W.P. ANDERSON, 1987. AGNPS, Agricultural Non-Point-Source Pollution Modell. A Watershed Analysis Tool, 1987. USDA, Conservation Res. Rep. 35, Washington, D.C., 77 pp.
- YOUNG, R.A., ONSTAD, C.A., BOSCH, D.D. & W.P. ANDERSON, 1994. Agricultural Non-Point-Source Pollution Modell, Version 4.03. AGNPS User's Guide. USDA, Soil Conservation Service, Washington, D.C.
- ZALF, 1997. Persönliche Mitteilung des Zentrums für Agrarlandschafts- und Landnutzungsfor- schung e.V., Insitut für Landschaftsmodellierung.
- ZHANG, X.C., NEARING, M.A., RISSE, L.M. & K.C. MCGREGOR, 1996. Evaluation of WEPP Runoff and Soil Loss Predictions Using Natural Runnoff Plot Data. Trans. Am. Soc. Agric. Eng., 39, 855-865.