

***Nichtinvasive Charakterisierung von
Transporteigenschaften poröser Medien:
Dreidimensionale Untersuchungen mit
Hilfe der Kernspintomographie***

Karl-Heinz Herrmann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3915

ISSN 0944-2952

Forum Modellierung/Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre

Institut IV: Agrosphäre Jül-3915

D5 (Diss., Bonn, Univ., 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-52 20 · Telefax: 02461/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzzusammenfassung

Nichtinvasive Charakterisierung von Transporteigenschaften poröser Medien: Dreidimensionale Untersuchungen mit Hilfe der Kernspintomographie

In dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, mit Hilfe der dreidimensionalen Kernspintomographie Information über den Wasserfluss und den Tracertransport im Labormaßstab zu gewinnen. Die NMR-Tomographie erlaubt dabei eine nichtinvasive Beobachtung der Fließ- und Transporteigenschaften, welche zeitaufgelöst visualisiert werden. Zwei verschiedene Kernspinmethoden werden an Modellsäulen unter gesättigten Flussbedingungen eingesetzt. Die erste Methode verfolgt den Transport des paramagnetischen Tracers Ni^{2+} , während die zweite Methode sensitiv gegenüber der lokalen Diffusion ist und eingesetzt wird, um die lokalen Fließgeschwindigkeiten direkt aus den Bewegungen der Wassermoleküle zu berechnen.

Beide Untersuchungsmethoden dienen als Basis für weitergehende geostatistische Analysen wie die Bestimmung der räumlichen Momente der Tracerkonzentration und der Korrelationslängen des Wasserflusses. Aus den räumlichen Momenten werden die makroskopischen effektiven Dispersionskoeffizienten berechnet und mit konventionell bestimmten verglichen. Sie spiegeln die Heterogenität der gesamten Säule wider und beinhalten Inhomogenitäten wie z.B. Packungsfehler.

Im Gegensatz dazu beinhalten die Dispersionskoeffizienten, bestimmt aus den diffusionssensitiven Messungen (Teil 2 der Arbeit) die lokalen Inhomogenitäten im sub-mm Bereich. Simuliert man auf der Basis dieses Fließfeldes mit Hilfe der Programme TRACE und PARTRACE den Gesamttransport in der Säule, so erhält man wiederum den effektiven makroskopischen Dispersionskoeffizienten.

Abstract

Non-invasive characterization of transport properties in porous media: three-dimensional studies using nuclear magnetic resonance imaging

In this thesis a method is presented which gives access to the water flow and the transport of tracer substances on a laboratory scale by using nuclear magnetic resonance imaging. The nuclear magnetic resonance allows a non-invasive and three-dimensional observation of the flow and transport properties of a porous media and can be visualized as a time series. Two different NMR methods are employed to columns filled with model porous media under water saturated conditions. The first method is monitoring the movement of a tracer substance (Ni^{2+}) whereas the second method uses a diffusion sensitive NMR sequence to determine the local flow velocities of the water molecules directly without the need of a tracer.

Both methods are the basis for further geostatistical analysis like the spatial moments of the tracer concentration and the correlation length of the local water flow velocities. From the spatial concentration moments the macroscopic effective dispersion coefficients are calculated and compared with the dispersion coefficient determined by conventional methods (break through curves and one-dimensional CDE modeling). These macroscopic dispersion coefficients represent the heterogeneity of the complete columns and include inhomogeneities like packing flaws.

In contrast to the tracer monitoring the diffusion sensitive NMR sequence determines the localized dispersive effect of the porous media on a sub-mm scale. To gain the macroscopic effective dispersion on the column scale the three dimensional particle tracking programs TRACE and PARTRACE are employed, based on the experimentally determined local flow velocities.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Problemstellung: Transport in porösen Medien	1
1.2. Skalenproblem	1
1.3. Statistische Charakterisierung von Stofftransport in porösen Medien .	2
1.4. Dreidimensionale Ansätze	3
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Transport in porösen Medien	5
2.1.1. Eindimensionale Ansätze	5
2.1.1.1. Konvektions-Dispersions-Gleichung	5
2.1.1.2. Anwendung der CDE auf Säulenversuche	6
2.1.2. Dreidimensionale Ansätze	7
2.1.2.1. Modell: Programme TRACE und PARTRACE	7
2.1.2.2. Nichtinvasive dreidimensionale Experimente	8
2.1.3. Statistische Datenanalyse	8
2.1.3.1. Statistische Momente der Tracerkonzentration	9
2.1.3.2. Geostatistik	9
2.2. NMR Grundlagen	13
2.2.1. Physikalischer NMR-Effekt	13
2.2.2. Spinanregungen	14
2.2.3. Relaxationsprozesse	16
2.2.3.1. Spin-Gitter-Relaxation (T_1)	16
2.2.3.2. Spin-Spin-Relaxation (T_2)	16
2.2.3.3. Inhomogene Spin-Spin-Relaxation (T_2^*)	17
2.2.4. Bildgebung	17
2.2.4.1. Magnetfeldgradienten	17
2.2.4.2. Schichtselektion	18
2.2.4.3. $\vec{k}$ -Raum	18
2.3. Messsequenzen im Detail	20
2.3.1. T_1 -gewichtete FLASH	20
2.3.2. Diffusionssensitives Spin-Echo (DIFFFLOW)	23

3. Experimente	27
3.1. Aufbau	27
3.1.1. Säulen	28
3.1.2. Durchbruchskurven	31
3.1.3. NMR	31
3.1.3.1. FLASH-Sequenz	32
3.1.3.2. DIFFFLOW-Sequenz	32
4. Ergebnisse und Diskussion	33
4.1. Durchbruchskurven	33
4.1.1. CDE-Anpassungen an Durchbruchskurven	33
4.1.2. CDE-Modellierung immobiler Phasen	35
4.2. NMR: Tracer Experimente	37
4.2.1. Visualisierung	37
4.2.2. Detektion der Frontbewegung	42
4.2.3. Konzentrations-Statistik	44
4.3. NMR Messungen an reaktiven, sorbierenden Systemen	47
4.4. NMR: Diffusionssensitive Flussmessung	48
4.4.1. Kurze Beschreibung der NMR Sequenz	48
4.4.2. Test der Intensitätsabhängigkeit	49
4.4.3. Erfassung des konvektiven Transports	50
4.4.4. Anwendung auf poröse Medien	52
4.4.5. Abschätzung der Diffusionsreichweite	55
4.4.6. Geschwindigkeitsfelder	58
4.4.6.1. Geschwindigkeitsfeld über T_2 Effekt	62
4.4.6.2. Fehlerabschätzung für die Geschwindigkeiten	64
4.4.7. Vergleich und Diskussion der Diffusionsmessung mit der Tracer- messung	66
4.5. Geostatistik: Korrelationslängen	68
4.6. PARTRACE Modellierung	75
4.6.1. Divergenzfreie Fließfelder	75
4.6.1.1. Kästchen-Modell	76
4.6.1.2. TRACE	77
4.6.2. Vergleich: Visualisierung	79
5. Zusammenfassung	85
5.1. Vergleich der D Bestimmungen	86
5.2. Ausblick	87
A. Säulenbauplan	89
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse	91
B.1. Häufigkeitsverteilungen der Geschwindigkeiten	91
B.2. Korrelogramme aller Messungen	94

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Messwerte $z(\vec{u}_i)$ der physikalischen Größe Z an den zwei Messpunkten $\vec{u}_i$ und $\vec{u}_i + \vec{h}$ im Abstand $\vec{h}$	10
2.2.	Semivariogramm einer Messvariablen	11
2.3.	Kernspinresonanz (NMR): Präzession der Magnetisierung um die $\vec{B}_0$ -Richtung mit der Larmorfrequenz ω_L	14
2.4.	Kernspinresonanz (NMR): Spin-Flips	15
2.5.	T_1 -Relaxation: $M_z(t)$ nach Anregung	16
2.6.	Kernspinresonanz: allgemeines Pulsdiagramm für Bildgebung	18
2.7.	$\vec{k}$ -Raum Darstellung der NMR-Bildgebung	19
2.8.	„Fast Low Angle Shot“ (FLASH) Pulsdiagramm	21
2.9.	$\vec{k}$ -Raum Schema für die FLASH-Sequenz	22
2.10.	Kernspinresonanz: Pulsdiagramm für diffusionssensitive Messung	24
3.1.	Schematische Darstellung des Messaufbaus	27
4.1.	Durchbruchskurven des Ni^{2+} -Tracers in der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 (konventionelle Analytik)	34
4.2.	Durchbruchskurven des Ni^{2+} -Tracers in der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 (NMR)	34
4.3.	CDE-Anpassung einer Durchbruchskurve des Ni^{2+} -Tracers in der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 (NMR)	35
4.4.	Durchbruchskurven von D_2O in einer Quarzsandsäule	36
4.5.	NMR-Visualisierung des Tracertransports: Quarzsandsäule	38
4.6.	NMR-Visualisierung des Tracertransports: Glaskugelsäule	39
4.7.	NMR Tracerexperimente: Visualisierung des Tracerflusses durch die Quarzsandsäule mit Al_2O_3 und die reine Quarzsandsäule.	40
4.8.	Schematische Darstellung des Fronttracking	42
4.9.	Quarzsand/Glaskugelsäule: Die mittlere Frontposition zur Zeit t als Funktion der Zeit t	42
4.10.	Häufigkeitsverteilung der mit Fronttracking berechneten Geschwindigkeiten für die Quarzsandsäule mit Glaskugeln	43
4.11.	Analyse der zweiten zentralen räumlichen Momente der Tracerkonzentration: Glaskugelsäule und Quarzsand/Glaskugelsäule	45

4.12. Analyse der zweiten zentralen räumlichen Momente der Tracerkonzentration: Quarzsandsäule und Quarzsandsäule mit Al_2O_3	46
4.13. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung: $\ln(I)$ - b -Plot	49
4.14. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Wassersäule: $\ln(I)$ - ν_p -Plot . . .	51
4.15. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Glaskugelsäule: $\ln(I)$ - ν_p -Plot .	53
4.16. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Glaskugelsäule: $\ln(I/I_0)$ - ν_p -Plot	54
4.17. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Glaskugelsäule: $\ln(I/I_0)$ - ν_p -Plot	55
4.18. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Glaskugel/Quarzsand-Säule: $\ln(I)$ - ν_p -Plot	56
4.19. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Glaskugel/Quarzsand-Säule: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeiten	59
4.20. Diffusionsmessung an der Glaskugelsäule: V -Häufigkeitsverteilung für die verschiedenen Pumpgeschwindigkeiten 0.024 mm s^{-1} bis 0.14 mm s^{-1}	60
4.21. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Glaskugel/Quarzsand-Säule: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeiten	62
4.22. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Glaskugel/Quarzsand-Säule: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeiten mit Normierung auf die $\ln(I_0)$ der $V = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ Messung	64
4.23. Ergebnis DIFFFLOW-NMR Messung an Glaskugel/Quarzsand-Säule: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeiten mit Normierung auf die $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messung bei der Pumpgeschwindigkeit $\nu_p = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$	65
4.24. Quarzsand/Glaskugelsäule: Streifenförmige Messartefakte	69
4.25. Quarzsand/ Al_2O_3 -Säule: Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung.	71
4.26. Quarzsandsäule: Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in z - Richtung aus der Tracermessung (Fronttracking).	71
4.27. Quarzsand/Glaskugelsäule: Semivariogramm der Geschwindigkeitswer- te (V_y) in y -Richtung aus der Tracermessung (Fronttracking) und aus der DIFFFLOW-Messung.	72
4.28. Glaskugelsäule: Variogramme in y -Richtung der Geschwindigkeitskom- ponenten V_x und V_y aus der DIFFFLOW-Messung.	73
4.29. Einfaches Kästchen-Berechnungsschema für die Berechnung divergenz- freier Geschwindigkeitsfelder	76
4.30. Tracermessung der Quarzsandsäule (Fronttracking): die in jeder y - Schicht gemittelte Fließgeschwindigkeit ist gegen die y -Position der Schicht aufgetragen. Es sind nur kleinen Schwankungen der mittleren Fließgeschwindigkeit auf der ganzen Länger der Säule zu erkennen. . .	77
4.31. Glaskugelsäule: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeiten aus einer TRACE-Rechnung	78
4.32. Glaskugelsäule: Momentenanalyse einer PARTRACE-Simulation basie- rend auf der DIFFFLOW-Messung.	80
4.33. Visualisierung der Fließgeschwindigkeiten aus der DIFFFLOW-Messung an der Glaskugelsäule.	81

4.34. PARTRACE-Simulation: Visualisierung des Tracertransports in der Glaskugelsäule mit Geschwindigkeitsdaten aus einer DIFFFLOW-Messung .	82
4.35. Visualisierung des Tracertransports der PARTRACE-Simulation: Quarzsandsäule	83
A.1. Schematischer Bauplan einer Säule	89
B.1. Ergebnis Diffusions-NMR Messung an Glaskugel/Quarzsand-Säule: Häufigkeitsverteilung der berechneten V -Werte für verschiedene Pump- geschwindigkeiten	92
B.2. Ergebnis Diffusions-NMR Messung an Quarzsand/ Al_2O_3 -Säule: Häu- figkeitsverteilung der Geschwindigkeiten	93
B.3. Quarzsandsäule mit Al_2O_3 : Korrelationsanalyse der gemessenen Ge- schwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).	95
B.4. Quarzsandsäule mit Al_2O_3 : Korrelationsanalyse der gemessenen Ge- schwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).	96
B.5. Quarzsandsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkei- ten aus einer Tracermessung (Fronttracking).	97
B.6. Quarzsand/Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Ge- schwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).	98
B.7. Quarzsand/Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Ge- schwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).	99
B.8. DIFFFLOW-Messung der Quarzsand/Glaskugelsäule: Korrelationsana- lyse der gemessenen Geschwindigkeiten.	100
B.9. DIFFFLOW-Messung der Quarzsand/Glaskugelsäule: Korrelationsana- lyse der gemessenen Geschwindigkeiten.	101
B.10. DIFFFLOW-Messung der Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der ge- messenen Geschwindigkeiten.	102
B.11. DIFFFLOW-Messung der Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der ge- messenen Geschwindigkeiten.	103
B.12. DIFFFLOW-Messung der Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der V_x - Komponente der gemessenen Geschwindigkeiten.	104

Tabellenverzeichnis

3.1. Verwendete Säulen und poröse Medien	29
4.1. Mittelwerte und Standardabweichungen für die Glaskugelsäule für alle Pumpgeschwindigkeiten	58
4.2. Mittelwerte und Standardabweichungen für die Quarzsand/Glaskugel-Säule für alle Pumpgeschwindigkeiten	63
4.3. Mittelwerte und Standardabweichungen für die Quarzsand/ Al_2O_3 -Säule für alle Pumpgeschwindigkeiten	63
4.4. Übersicht der ermittelten Korrelationslängen	74

1. Einleitung

1.1. Problemstellung: Transport in porösen Medien

Die makroskopische Beschreibung des Stofftransports in porösen Medien stellt heute keine großen Probleme mehr dar, solange die Medien ausreichend homogen sind. Eine häufig verwendete Methode ist die Beschreibung mittels der Konvektions-Dispersionsgleichung (engl. Convection-Dispersion-Equation, CDE), die von Lapidus und Amundson (1952) zur Beschreibung von Transport durch Ionentauscher und Chromatographiesäulen aufgestellt wurde. Nielsen und Biggar (1962) haben die CDE dann auf Bodensäulenexperimente angewandt. Wenn heute die CDE auch überwiegend durch numerische Verfahren für ein spezielles Problem gelöst wird, so existieren auch analytische Lösungen für eine Vielzahl von Randbedingungen (siehe Carslaw und Jaeger 1959; Crank 1975). Ein alternativer Ansatz sind stochastische Transferfunktionen (siehe z.B. Jury und Roth 1985) die insbesondere, im Gegensatz zur CDE, im Grenzfall kurzer Transportwege gültig sind.

Wie viele Untersuchungen (siehe z.B. Petersen et al. 1997) auf den verschiedensten Skalen zeigen, sind aber die meisten porösen Medien nicht homogen, und insbesondere sind natürliche Böden extrem inhomogen. Unter anderem zeigen Oswald et al. (1997) in kernspintomographischen Messungen, dass bereits in einfachsten Modellsystemen, wie Glaskugeln, Heterogenitätseffekte auftreten, die den makroskopischen Transport erheblich beeinflussen. Diese hierarchische Heterogenität der Transporteigenschaften des Bodens macht es notwendig, das poröse Medium nicht nur durch mittlere Größen zu charakterisieren. Vor allem die statistischen Eigenschaften dieser Größen auf verschiedenen Skalen und in allen drei Dimensionen müssen bestimmt werden (siehe Roth et al. 1999; Feyen und Wiyono 1999), um die effektiven mittleren Parameter aus dem Verständnis der zugrunde liegenden, komplizierten, subskaligen Struktur ableiten zu können.

1.2. Skalenproblem

Insbesondere die statistische Analyse auf den großen Skalen gestaltet sich experimentell sehr aufwendig. Zum Einen müssen eine enorme Anzahl an Datenpunkten ausgewertet werden, zum Anderen ist der Aufwand für die Bestimmung jeden Daten-

1. Einleitung

punkts erheblich (z.B. Bohrlöcher). Aus diesem Grund versucht man, die Ergebnisse von kleinen Skalen auf die nächstgrößeren Skalen zu übertragen. In aller Regel ist diese Skalierung aber nicht ohne weiteres möglich. Die vielversprechendsten Ansätze (siehe Feyen und Wiyo 1999) sind die Prozess- und Strukturaufklärung auf der kleinen Skala, kombiniert mit dem Verständnis, wie diese kleinskaligen Strukturen und Prozesse den Transport auf der größeren Skala beeinflussen.

Mit solchen Strukturbestimmungsansätzen haben u.a. R. Kasteel (Kasteel 1999; Kasteel et al. 2000) und H. J. Vogel (Vogel 1999; Vogel und Roth 1998) erfolgreich Transportvorgänge von der Millimeterskala auf die nächstgrößere übertragen. Dabei sind die untersuchten Systeme immer als eine spezielle Realisierung aus einem statistischen Ensemble zu verstehen. Mit einer ausreichend detaillierten statistischen Beschreibung können dann zumindest allgemeine Vorhersagen für aus den statistischen Daten generierte Realisierungen und für Ensemblemittelwerte in Angriff genommen werden. Der statistischen Charakterisierung von Transportprozessen kommt folglich eine besondere Bedeutung für die Forschung an Transport in porösen Medien zu. Die Strukturaufklärung muss dabei auf einer ausreichend kleinen Skala erfolgen, damit man die Prozesse direkt beobachten kann und nicht von vornherein auf Modellbildung angewiesen ist.

1.3. Statistische Charakterisierung von Stofftransport in porösen Medien

Das Ziel von statistischen Analysen zu Transportprozessen ist ein detailliertes Verständnis der räumlichen und zeitlichen statistischen Variabilität und deren Korrelationsverhalten. Insbesondere ist die Beschreibung der Heterogenität physikalischer Transportparameter in porösen Medien die Grundlage für alle weiteren Modellrechnungen unter Einbeziehung von Sorptionsprozessen. Die etablierten Methoden zur Bestimmung hydraulischer Transportparameter sind eindimensionale Säulenexperimente und im wesentlichen zweidimensionale Experimente an Lysimetern, bei denen Durchbruchkurven orts aufgelöst bestimmt werden. Die hydraulischen Transportparameter (z.B. die Dispersion D) werden dabei in der Regel phänomenologisch und als effektive Werte für das gesamte Messgebiet erfasst.

Die eindimensionalen Methoden sind zu Recht weit verbreitet. Viele Problemstellungen lassen sich durch die Anwendung von Transferfunktionen oder der Konvektions-Dispersions-Gleichung auf die Analyse von Durchbruchkurven an Säulen und Lysimetern erfolgreich behandeln und lösen. Gerade durch den mathematisch und numerisch eher geringen Aufwand und die Beschränkung auf mittlere Größen sind die eindimensionalen Modelle leicht handhabbar. Aber die Verwendung mittlerer Größen ist auch deren größter Nachteil, denn wenn Systeme nicht durch einfache mittlere Größen beschrieben werden können, versagen diese einfachen Modelle. Insbesondere führt die Verwendung mittlerer Parameter zu großen Problemen bei der Übertragung auf größere Skalen. Die Säulen sind nur ein Ausschnitt aus einem größeren System,

und die Säule selbst ist nur eine Realisierung aus der, vor allem in natürlichen Systemen, vorhandenen Streubreite der Heterogenität. Das hat zur Folge, dass eine zweite, oberflächlich betrachtet identische, Säule nicht die gleichen mittleren Charakteristika und Parameter aufweist. Die Ergebnisse an einer Säule sind dann weder auf weitere Säulen, noch auf größere Systeme übertragbar. Bestimmt man hier die räumliche Verteilung lokaler Transportkenngrößen, hat man eine statistische Basis für Aussagen über die Streubreite und räumliche Korrelation der Variablen. Wenn weitere Säulen nicht nur eine neue Realisierung der gleichen Statistik sind, sondern auch die Statistik von Säule zu Säule abweicht, muss zur vollständigen Erfassung der Variabilität eine Messreihe mit mehreren Realisierungen der gleichen Säule erfasst werden, um die statistischen Schwankungen, die durch das Packen der Säule erzeugt werden, in der Statistik mit erfassen zu können. Das wird nicht dazu verhelfen, den Transport in einer speziellen Säule vorherzusagen, kann aber sehr wohl Aussagen über die Bandbreite des Transportsverhaltens in einer beliebigen Realisierung des Säulentyps oder über wahrscheinliche Realisierungen und Ensemblemittelwerte treffen.

Ein weiteres Problem von eindimensionalen Auswertungen, selbst bei homogenen Problemstellungen, ist die bisweilen sehr große Unsicherheit bei der Bestimmung von Transportparametern, wie des Dispersionskoeffizienten, aus der Durchbruchskurve des inerten Tracers. Zum Einen ist bekannt, dass immobile Wasserphasen im Boden vorliegen können (siehe z.B. Selim und Amacher 1997), die ebenfalls zu einer Verbreiterung der Durchbruchskurve und einem „Tailing“¹ der Durchbruchskurve führen. Ein weiteres Problem ist die Genauigkeit der chemischen Analysen. Vor allem die genaue Form des „Tailings“ der Durchbruchskurven kann zur Auswertung der Durchbruchskurven wichtig sein, aber gerade die dort auftretenden niedrigen Konzentrationen stellen höchste Ansprüche an die chemische Analytik.

1.4. Dreidimensionale Ansätze

Die Notwendigkeit für dreidimensionale, hochauflösende, nicht-invasive Messmethoden ist erkannt (Roth et al. 1999), und durch die rasant anwachsenden technischen Möglichkeiten in Messapparaturen und Computerkapazitäten für die Auswertung der Messdaten werden immer mehr dreidimensionale Untersuchungen von Flussverhalten und Transportprozessen durchgeführt. NMR wird als zerstörungsfreies, nicht-invasives Verfahren, seit entsprechende Geräte in Krankenhäusern oder in Forschungseinrichtungen zur Verfügung stehen, von einigen Arbeitsgruppen für die Flussuntersuchung in porösen Medien eingesetzt (siehe u.a. Sedermann et al. 1997, 1998; Mansfield und Issa 1996; Van As und van Dusschoten 1997; Baumann et al. 2000). Die bisherigen Ergebnisse mit NMR lassen vielversprechende Einsatzmöglichkeit dieser Technik gerade zur statistischen Charakterisierung von mikroskopischen Heteroge-

¹„Tailing“ bezeichnet die langsame Abgabe von Tracersubstanz nach dem Passieren des Hauptpulses. Diese langsame Abgabe kann durch immobile Bereiche verursacht werden, die die Tracersubstanz erst nach und nach wieder durch diffusive Prozesse freigeben, oder durch Desorption vorher adsorbierter Tracersubstanz.

1. Einleitung

nitäten in porösen Medien erkennen. Messungen mit Hilfe der Röntgentomographie liefern äußerst detailreiche, hochaufgelöste Strukturanalysen von Bodenproben und wurden u.a. von Vogel (1999) dazu verwendet, Transport durch diese Struktur zu modellieren.

Außer den tomographischen Techniken gibt es auch neuere Ansätze, die durch Messen elektrischer Potentiale oder Magnetfelder im Boden ebenfalls räumliche Informationen über Bodenparameter und Transportcharakteristika liefern, ohne den natürlichen Boden oder den Transportvorgang dabei zu stören. Dies kann über die Bestimmung von Eigenpotentialen geschehen, oder auch durch Anlegen eines externen Stroms (in der Regel Wechselstrom). Die Messsensoren können dabei an der Oberfläche verbleiben, was aber, mit zunehmender Tiefe, eine zunehmend schlechtere Auflösung mit sich bringt.

Der Ansatz, der in dieser Arbeit näher verfolgt werden soll, ist die NMR-Tomographie-Technik im Labormaßstab zur hochaufgelösten, dreidimensionalen Messung des Fließfeldes und des Tracertransports. Diese Technik wurde bereits von einigen Arbeitsgruppen eingesetzt. Die meisten dieser Untersuchungen versuchen dabei, den Porenraum der porösen Medien aufzulösen, um die Porenstruktur und die Effekte auf der Porenskala erfassen zu können. Dabei wurde der Schwerpunkt vor allem auf reine Visualisierung des Tracertransports (Oswald et al. 1997) oder die Messgrundlagen für direkte Flussmessungen (Sedermann et al. 1998, 1997; Baumann et al. 2000; Van As und van Dusschoten 1997) gelegt. In dieser Arbeit wird eine systematische Untersuchung zur Anwendbarkeit verschiedener NMR-Sequenzen bei der Untersuchung von Transportprozessen und der Kombination mit statistischen Auswerteverfahren angestrebt. Dazu werden poröse Medien von sehr kleiner Porengröße (Quarzsand) bis zu einer Porengröße im Bereich der räumlichen Auflösung der NMR Tomographie (2mm Glaskugeln) untersucht. Hierbei sollen gerade die lokalen Flussunterschiede durch verschieden schnelle Fließpfade erfasst werden, die die flussinduzierte Dispersion verursachen. Dazu werden zum einen Messungen mit einem Tracer eingesetzt. Hier kann der Effekt der Fließpfade auf die Tracerverteilung direkt visualisiert und statistisch ausgewertet werden. Eine weitere Messmethode verwendet keinen Tracer, sondern misst direkt die lokalen Dispersionskoeffizienten auf der Submillimeterskala in der Säule. Diese liefert einen direkten Zugang zu Heterogenitätsparametern, die für den Transport eine entscheidende Rolle spielen. Dabei werden die Grenzen dieser Methoden lokalisiert und versucht, die Empfindlichkeit der Messungen gegenüber den Fließgeschwindigkeiten so weit zu erhöhen, dass zumindest etwas realistischere, niedrigere Flüsse untersucht werden können. Hierzu werden existierende NMR-Sequenzen weiterentwickelt. Weiterhin wird versucht, von reinen, nicht-reaktiven Modellsystemen zu etwas realistischeren, reaktiven Modellsystemen für Bodenmaterialien überzugehen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Transport in porösen Medien

2.1.1. Eindimensionale Ansätze

Die klassische, eindimensionale Methode, um Transportexperimente an porösen Medien durchzuführen, ist die Aufnahme einer Durchbruchskurve. Dabei wird in einer mit dem Medium gefüllten Säule (oder Lysimeter) ein kontrollierter Fluss produziert und zur Zeit $t = 0s$ eine Tracersubstanz in den Säulenanfang eingebracht. Am Ausflussende wird das Eluat aus der Säule chemisch auf die Tracerkonzentration $C(t)$ hin analysiert und die Ergebnisse gegen die Zeit t aufgetragen.

2.1.1.1. Konvektions-Dispersions-Gleichung

Um genau diesen Transport eines Tracerpulses durch eine Säule zu beschreiben, wird die Konvektions-Dispersions-Gleichung (CDE) eingesetzt. Die CDE ist eine Fluss-Bilanzgleichung, bei der die zeitliche Änderung an einer Stelle x durch konvektiven Transport oder diffusiven Transport verursacht wird. Zusätzliche irreversible Quellen und Senken ebenso wie reversible Adsorption bzw. Desorption an dem (räumlich festen) porösen Medium können ohne Probleme mit in die Gleichung aufgenommen werden:

$$\theta \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + \rho \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - \theta \nu \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \text{Quellen} - \text{Senken} \quad (2.1)$$

hierbei sind:	x	Ort
	t	Zeit
	$C(x, t)$	Stoffkonzentration in Lösung
	θ	volumetrischer Wassergehalt des Bodens
	ρ	Gesamtdichte (Bulkdichte) des Mediums
	D	Dispersions/Diffusionskoeffizient
	ν	Porengeschwindigkeit der Strömung ($\nu = \frac{q_{darcy}}{\theta}$)
	$S(x, t)$	am ortsfesten Medium adsorbierte Konzentration

Die Parameter Wassergehalt θ , Gesamtdichte ρ , Dispersionskoeffizient D und Porenfließgeschwindigkeit ν sind mittlere Größen, die in der Regel für das gesamte Gebiet

2. Theoretische Grundlagen

(Säule) konstant angenommen werden. Diese Annahme ist bereits in kleinen Säulen nur bedingt gültig und von der Homogenität des Mediums abhängig.

Für die Adsorption muss dann wiederum ein Modell verwendet werden. Im einfachsten Falle kann eine lineare Sorptionsabhängigkeit angesetzt werden:

$$S_{\text{lin}}(x, t) = K_d \cdot C(x, t) \quad (2.2)$$

Dabei ist K_d die Gleichgewichtskonstante. Eine nicht-lineare Sorptions-Isotherme, die vor allem bei niedrigen Konzentrationen von Schwermetallen und organischen Substanzen auftritt, kann mit dem Freundlich Ansatz modelliert werden:

$$S_{\text{Freundlich}}(x, t) = (K_{\text{Fr}} \cdot C(x, t))^b \quad (2.3)$$

K_{Fr} ist wieder die Gleichgewichtskonstante, b ein Nichtlinearitätsexponent, der die chemische Heterogenität und die räumliche Inhomogenität der Sorptionsplätze erfasst. Beide bisherigen Modelle lassen eine unbeschränkte, nur von der Lösungskonzentration abhängige, Sorptionsmenge zu. Da in der porösen Matrix aber nicht beliebig viele Sorptionsplätze zur Verfügung stehen, kommt es bei höheren Konzentrationen zu einer Sättigung der Sorptionsplätze, die im Langmuir-Freundlich Ansatz:

$$S_{\text{LF}}(x, t) = N_{\text{max}} \frac{(K_{\text{LF}} \cdot C(x, t))^\beta}{1 + (K_{\text{LF}} \cdot C(x, t))^\beta} \quad (2.4)$$

berücksichtigt wird. K_{LF} steht wieder für die Gleichgewichtskonstante, N_{max} gibt die maximale Sorptionsmenge an, und der Nichtlinearitätsparameter β beschreibt die Heterogenität des Systems.

2.1.1.2. Anwendung der CDE auf Säulenversuche

Zur Auswertung von eindimensionalen Säulenversuchen mit Hilfe der CDE wird die experimentelle Durchbruchkurve mit einem auf der CDE basierendem Modell angepasst. Hierfür können die Modellparameter aber nicht direkt berechnet werden, sondern nur durch eine sogenannte inverse Modellierung. Von geschätzten Parametern ausgehend wird ein Modellergebnis zu den gewählten Parametern berechnet, und dann über nichtlineare Anpassungs-Verfahren eine möglichst gute Übereinstimmung der Modellrechnung mit den Messdaten zu erreichen versucht. Die Modellparameter, die für die beste Übereinstimmung gefunden wurden, werden dann als mittlere Parameter der Säule verwendet. Alle eindimensionalen Ansätze haben gemeinsam, dass ausschließlich mittlere, über die ganze Säule konstante, Parameter (θ , D , ν , ρ , K , b , β , ...) existieren. Darin liegt zum Einen die Attraktivität dieser Modelle, weil nur ein geringer Aufwand zum Lösen der Gleichungen vonnöten ist, aber es ist auch der größte Nachteil: Wenn Systeme nicht durch einfache mittlere Größen beschrieben werden können, versagen diese einfachen Modelle.

Der Dispersionskoeffizient D fasst hierbei alle Effekte über unterschiedliche Fließwege und -geschwindigkeiten zusammen und ist damit ein Parameter für die physikalischen Transporteigenschaften. Die Gleichgewichtskonstante K (und je nach Sorptionsmodell b , N_{max} , β) repräsentiert den Einfluss der Sorption auf den Transport. Die

Einflüsse der verschiedenen Parameter, insbesondere von D und Retardierungseffekten, lassen sich nicht ohne Probleme voneinander trennen. Aus diesem Grund wird in der Regel zusätzlich ein inerter Tracer, der keine Sorptionseffekte aufweist, eingesetzt. Durch Anpassen der Durchbruchskurve des inerten Tracers werden dann die physikalischen Transportparameter D und ν bestimmt. Diese Ergebnisse ermöglichen dann, zusammen mit dem Anpassungsergebnis eines reaktiven Modells an die Durchbruchskurve des reaktiven Tracers, die Bestimmung der mittleren Sorptionsparameter K (und b , N_{max} , β). Man kann die Sorptionsparameter auch durch Schüttelversuche ermitteln, darf die Ergebnisse aber nicht ohne weiteres auf Sorption und Desorption beim Transport in Säulenversuchen übertragen (siehe Hamer 1993).

2.1.2. Dreidimensionale Ansätze

Um über die Möglichkeiten der eindimensionalen Durchbruchskurven hinauszugelangen, sind vielfältige Experimente durchgeführt und Modelle entwickelt worden. Es werden Säulenversuche mit mehreren Probenentnahmestellen, Sensoren für das hydraulische Potential und weitere Parameter im Labor durchgeführt. In Feldstudien, unter anderem am Forschungszentrum Jülich auf dem Versuchsfeld Krauthausen, werden Tracerversuche im Feld durchgeführt, bei denen aus einer großen Zahl von Bohrlöchern Proben entnommen werden, die eine dreidimensionale Information über den Tracertransport zur Verfügung stellen. Die Erfassung dieser dreidimensionalen Datensätze sind aber immer mit einer Störung des porösen Mediums verbunden und können nur an einer sehr beschränkten Anzahl von Punkten durchgeführt werden.

Statistische Ansätze, bei denen mit einer beschränkten Zahl von Messpunkten die vorliegende Statistik und Heterogenität erfasst wird, um dann mittels statistischer Verfahren (Kriging, Simulated Annealing, usw.) eine zufällige Realisierung eines vollständigen Datenfeldes zu generieren, sind sehr vielversprechend. Aber auch hierfür ist eine ausreichende Anzahl Datenpunkte notwendig, um eine vollständige Charakterisierung der Heterogenität im Versuchsfeld zu erhalten. Basierend auf einem dreidimensionalen Datensatz von Transportparametern kann dann eine Transportmodellierung durchgeführt werden.

2.1.2.1. Modell: Programme TRACE und PARTRACE

Am Institut für Agrosphäre, Forschungszentrum Jülich, wird unter anderem von Neundorff (1997) das Programm PARTRACE und von Seidemann (1997) das Programm TRACE entwickelt. Für den Einsatz dieses Programmpakets wird aus experimentellen Daten ein vollständiges dreidimensionales Feld der hydraulischen Leitfähigkeit im Modellgebiet generiert. TRACE löst dann die Richards Gleichung für vorgegebene Start- und Randwerte:

$$\frac{\partial}{\partial t}\theta - \frac{\partial}{\partial y}\left[D_w(\theta)\frac{\partial}{\partial y}\theta - \rho_w g K(\theta)\right] = 0 \quad (2.5)$$

$$D_w(\theta) := K(\theta)\frac{d\psi_m}{d\theta} \quad (2.6)$$

2. Theoretische Grundlagen

mit:	θ	Wassergehalt
	ρ_w	Wasserdichte
	g	Gravitationsbeschleunigung
	$K(\theta)$	hydraulische Leitfähigkeit
	ψ_m	Matrix Potential

Das Ergebnis ist ein dreidimensionales Feld von Geschwindigkeitsdaten $\vec{V}(x, y, z, t)$, die dann als Simulationsgrundlage für PATRACE benutzt werden.

PATRACE ist ein Partikeltracking-Programm, das die zu transportierenden Stoffe in Form vieler kleiner Konzentrationspakete entsprechend den vorgegebenen lokalen Fließgeschwindigkeiten verfolgt. Dabei können nach jedem Zeitschritt, in dem die Partikel von der Wasserströmung vorwärts bewegt werden, lokale Konzentrationen aus den Partikelpositionen berechnet werden. Anhand der lokalen Konzentrationen werden dann Ad- und Desorption an der Matrix, kinetische Prozesse sowie Abbau berechnet. Dann werden die Partikel, und damit der beobachtete Stoff in Lösung, wieder einen Zeitschritt weiterbewegt. Das Ergebnis ist ein dreidimensionales Datenfeld der lokalen Stoffkonzentration $C(x, y, z, t_i)$ zu einer Reihe von Zeitpunkten t_i , $i \in [1, \dots, n]$.

TRACE und PATRACE berücksichtigen dabei explizit die statistischen Schwankungen und die Heterogenität der Transportparameter im porösen Medium. Alle Eingabedaten, wie z.B. hydraulische Leitfähigkeit, chemische Gleichgewichtskonstanten oder Wassergehalt, können ortsabhängig vorgegeben werden. Diese Möglichkeit, alle Modellparameter orts aufgelöst vorgeben zu können, bedingt natürlich, dass man die Parameter mit der entsprechenden Auflösung kennt. Es ist also notwendig, Methoden zu entwickeln, mit denen die Transportparameter hoch aufgelöst und dreidimensional gemessen werden können. Als Alternative bietet sich an, die Statistik der Parameter ausreichend genau zu bestimmen, um dann ein Datenfeld zu generieren, das eine Realisierung der gemessenen Statistik ist, bevorzugt unter Berücksichtigung der bekannten Werte (z.B. Kriging Verfahren). Hochauflösende, nicht-invasive Methoden werden zunehmend dazu verwendet, genau diese notwendigen Detailinformationen über Transportparameter zu erhalten.

2.1.2.2. Nichtinvasive dreidimensionale Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit werden 2 verschiedene bildgebende NMR Messtechniken vorgestellt (siehe Abschnitt 2.2). Beide Methoden sind geeignet, Fluss- und Transportprozesse mit hoher Auflösung ($\approx 1\text{mm}$) zu messen. Die NMR Methoden liefern eine große Anzahl an Datenpunkten, die sehr gut geeignet sind für eine statistische Auswertung und Korrelationsanalysen der Transportparameter.

2.1.3. Statistische Datenanalyse

Die statistische Analyse der Daten liefert Parameter zu den Verteilungen und Korrelationen, die in den Messungen gefunden werden. Die experimentellen Daten werden

dabei durch ein Modell angepasst, das mit einigen wenigen Parametern das charakteristische Verhalten der Transportparameter beschreibt.

2.1.3.1. Statistische Momente der Tracerkonzentration

Freyberg (1986) sowie Kabala und Sposito (1991, 1994) stellen mathematische Modelle vor, die den Tracer Transport in heterogenen Aquiferen beschreiben. Eines der Ergebnisse ist die Beziehung zwischen dem effektiven Dispersionskoeffizienten D_{eff} und dem zweiten räumlichen Moment μ_2 der Tracerkonzentrationsverteilung C :

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \mu_2(C) \quad (2.7)$$

Aus den NMR-Tracer Experimenten kann das zweite räumliche Moment:

$$\mu_2(C) = \frac{1}{C_0} \sum_{k=0}^N \left(y_k - \alpha_1(C) \right)^2 \cdot C(y_k) \quad (2.8)$$

$$= \frac{1}{C_0} \left(\sum_{k=0}^N y_k^2 \cdot C(y_k) \right) - \alpha_1^2(C) \quad (2.9)$$

in Richtung y mit dem Zentrum der Verteilung:

$$\alpha_1(C) = \frac{1}{C_0} \sum_{k=0}^N y_k \cdot C(y_k) \quad (2.10)$$

und der Gesamtkonzentration (nulltes Moment) C_0 :

$$C_0 = \sum_{k=0}^N C(y_k) \quad (2.11)$$

berechnet und somit D_{eff} der gemessenen Säule bestimmt werden.

2.1.3.2. Geostatistik

Der Begriff Geostatistik fasst Methoden zusammen, mit denen die räumliche und zeitliche Variabilität von Bodenvariablen untersucht und beschrieben werden kann. Die Grundannahme der Geostatistik ist, dass jeder ungemessene Wert z charakterisiert wird durch eine Zufallsvariable Z , deren Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(Z)$ die Unsicherheit von z beschreibt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zufallsvariablen Z ist im Allgemeinen ortsabhängig, daher die Notation $Z(\vec{u})$ für den Ortsvektor $\vec{u}$, und abhängig von den bereits zur Verfügung stehenden Messwerten $z(\vec{u})$.

Da in der Realität die Verteilungsfunktion am Punkt $\vec{u}$ nicht direkt durch wiederholtes Messen bestimmt werden kann, behilft man sich mit einer weiteren Annahme: Die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(Z)$ gilt nicht nur lokal, sondern auf dem ganzen Beprobungsgebiet A , und die lokale Verteilung $p(Z)$ kann durch die Messungen z an

2. Theoretische Grundlagen

N verschiedenen Punkten $\vec{u}_i \in A$, $i \in [1, 2, \dots, N]$ bestimmt werden. Eine Analyse und Beschreibung der Daten mit Hilfe von Mittelwert und höheren Momenten der Verteilung ist ein erster Schritt zur Strukturanalyse der Messvariable. In einem weiteren Schritt wird dann die räumliche Variabilität mit Hilfe von Variogrammen der experimentellen Messdaten analysiert. Aus dem Variogramm kann die räumliche Korrelation, insbesondere die Korrelationslänge, der Messdaten entnommen werden.

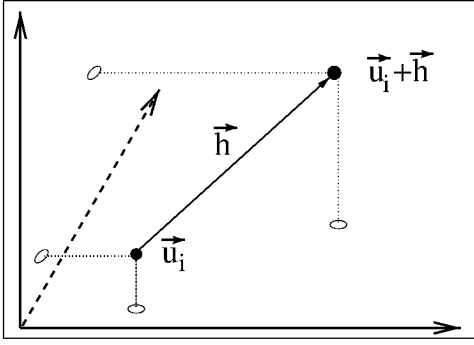


Abbildung 2.1.: Messwerte $z(\vec{u}_i)$ der physikalischen Größe Z an den zwei Messpunkten $\vec{u}_i$ und $\vec{u}_i + \vec{h}$ im Abstand $\vec{h}$.

In der Geologie ist das Semivariogramm die übliche Auswertung und wird folgendermassen definiert (siehe Schafmeister 1999; Deutsch und Journel 1992):

$$\gamma(\vec{h}) = \frac{1}{2N(\vec{h})} \cdot \sum_{i=1}^N \left(z(\vec{u}_i) - z(\vec{u}_i + \vec{h}) \right)^2 \quad (2.12)$$

$N(\vec{h})$ ist die Anzahl der Probenpaare im Abstand $\vec{h}$, $z(\vec{u}_i)$ und $z(\vec{u}_i + \vec{h})$ sind zwei Messergebnisse der physikalischen Größe Z an den zwei Positionen $\vec{u}_i$ und $\vec{u}_i + \vec{h}$ im Abstand $\vec{h}$ (s. Abb. 2.1). Auf einem regelmäßigen Gitter mit einem Gitterabstand $|\vec{h}|$ ist die Auswahl von Punktpaaren im Abstand $\vec{h}$ nicht weiter schwierig, aber die Definition kann für Messwerte mit einer beliebigen räumlichen An-

ordnung verallgemeinert werden (siehe Routine GAMV3 in Deutsch und Journel 1992, Kap. III.6). Die ermittelte Semivarianz wird dann mit einem Variogrammmodell angepasst, um eine einfache Parametrisierung der räumlichen Variabilität der Messgröße Z zu erhalten. Abbildung 2.2 zeigt als Beispiel eine Darstellung der Semivarianz der hydraulischen Leitfähigkeit aus einer eigenen Messung an einer Glaskugelsäule (siehe Abschnitt 4.5). Als Variogrammmodell wurde das exponentielle Modell:

$$\gamma(\vec{h}) = C_0 + C \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{|\vec{h}|}{a}\right) \right) \quad (2.13)$$

gewählt. Die Parameter C , der sogenannte „Sill“, beschreibt die Grundvariabilität für Abstände, in denen keine räumliche Korrelation mehr auftritt. Der Parameter C_0 , auch als Nuggeteffekt bezeichnet, beschreibt ein kurzreichweitiges Abklingen der Korrelation innerhalb des kleinsten Abstandsintervalls. Die Korrelationslänge a ist der Abstand, bei dem die ursprüngliche Korrelation auf den e -ten Teil abgeklungen ist. Dies darf nicht mit der effektiven Korrelationslänge a_{eff} verwechselt werden, bei der die Korrelation vollständig abgeklungen ist. Als Faustregel gilt $a_{\text{eff}} \cong 3 \cdot a$. Das exponentielle Modell zum Anpassen des Variogramms ist vor allem für die Variabilität von Leitfähigkeitsdaten geeignet und wird deshalb auch für die Auswertung der Messdaten aus den NMR Messungen gewählt. Für die Berechnung der Semivariogramme wird das Programmpaket GSLIB von Deutsch und Journel (1992) benutzt, insbesondere die Routine GAM3M, die für reguläre, auf einem Gitter gegebene, Daten geeignet ist. Dabei lassen sich Gitterpunkte, an denen keine Daten vorliegen, wie

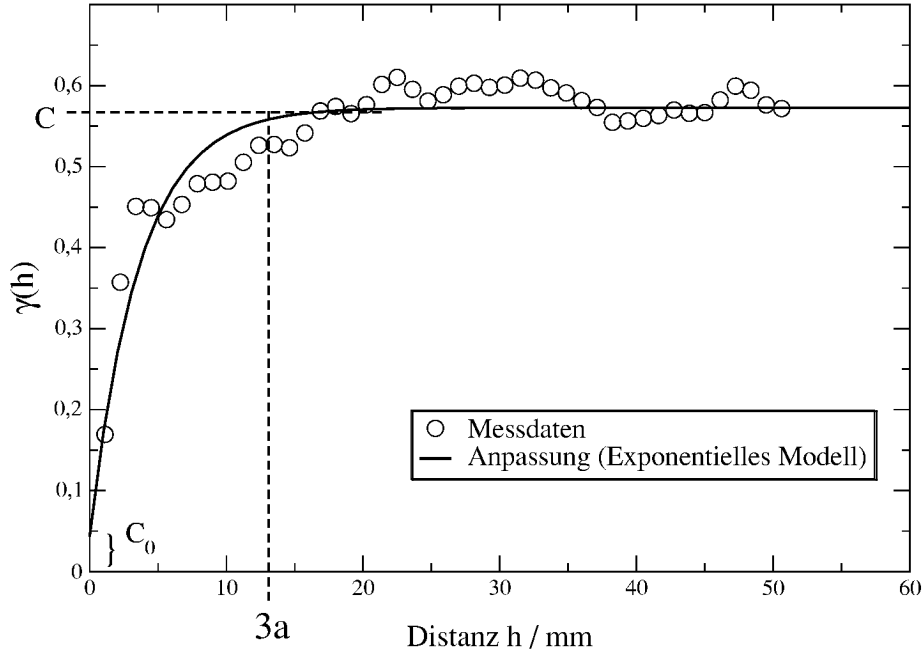


Abbildung 2.2.: Semivariogramm einer Messvariablen (hydraulische Leitfähigkeit): „Sill“ $C = 0.53$, Nugget-Effekt $C_0 = 0.043$ und Korrelationslänge $a = 3.6$ mm.

z.B. die Punkte, die ausserhalb des zylindrischen Säulenbereichs liegen, leicht aus der Auswertung ausschließen.

Eine weitere Auswertemöglichkeit von räumlichen Korrelationen ist die in der allgemeinen Statistik häufig verwendete Kovarianz:

$$C(\vec{h}) = \frac{1}{N(\vec{h})} \sum_{i=1}^{N(\vec{h})} z(\vec{u}_i) z(\vec{u}_i + \vec{h}) - \bar{z} \bar{z}_h \quad (2.14)$$

mit den Erwartungswerten:

$$\bar{z} = \frac{1}{N(\vec{h})} \sum_{i=1}^{N(\vec{h})} z(\vec{u}_i) \quad (2.15)$$

$$\bar{z}_h = \frac{1}{N(\vec{h})} \sum_{i=1}^{N(\vec{h})} z(\vec{u}_i + \vec{h}) \quad (2.16)$$

die bei eigenen Auswertungen für einige Datensätze räumliche Datenkorrelationen aufgezeigt hat, die in Semivariogrammen nicht so deutlich zum Vorschein kamen.

2. *Theoretische Grundlagen*

2.2. NMR Grundlagen

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Messungen an porösen Medien durchgeführt. Eine der verwendeten experimentellen Techniken ist die Kernspinresonanztomographie – engl. Nuclear Magnetic Resonance (NMR). Im folgenden sollen die physikalischen Grundlagen dieser Messtechnik kurz erklärt werden. Weiter werden die spezifischen Methoden für bildgebende NMR Verfahren, sowie die zwei in der Arbeit verwendeten NMR Sequenzen im Detail ausgeführt.

2.2.1. Physikalischer NMR-Effekt

Die physikalischen Grundlagen der Kernspinresonanz¹ beruhen auf einem Resonanzeffekt von Kernspins, die einem starken externen Magnetfeld ausgesetzt werden. In der folgenden kurzen Einführung wird jeweils ein Ensemble von Kernspins in einer Probe betrachtet. Dies erlaubt eine klassische Betrachtungsweise, in der alle wichtigen Effekte dargestellt werden können.

Im Prinzip sind alle Kerne mit einem Kernspin geeignet, um NMR Messungen durchzuführen, aber das verwendete medizinische System ist auf Wasserstoffkerne ausgelegt, da diese das stärkste Signal erzeugen und sie in Patienten – ebenso wie in porösen Medien mit Wasser als Fluid – in großer Menge vorhanden sind. Wird nun ein poröses Medium mit Wasser in ein starkes äußeres Magnetfeld $\vec{B}_0$ gebracht, versuchen sich alle Kerne, aufgrund ihres Kernspins und des daraus resultierenden magnetischen Kernmoments, in der energetisch günstigsten Richtung parallel zu $\vec{B}_0$ auszurichten. Das führt zu einer makroskopischen Magnetisierung $\vec{M}$ der gesamten Probe. Dabei gehorchen die Kernspins, in ihrer Verteilung auf die Energieniveaus, einer Boltzmannverteilung, und bei Zimmertemperatur und dem verwendeten Magnetfeld von $B_0 = 1.5 \text{ T}$ ergibt sich ein Besetzungsüberschuss von ca. $1:10^6$ Spins. Aufgrund der hohen Zahl an ^1H -Kernen selbst in sehr kleinen Volumen ist das immer noch eine sehr große Zahl an H-Kernen, die zu der Magnetisierung beitragen.

Die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung der Probe wird beschrieben durch (siehe Callaghan 1991, Kap. 2.3):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (2.17)$$

mit dem für jeden Kern spezifischen gyromagnetischen Moment γ . Die Lösung dieser Gleichung entspricht einer Präzession der Magnetisierung $\vec{M}$ um die $\vec{B}_0$ -Richtung mit der Larmorfrequenz ω_L (s. Gl. 2.18).

Anschaulich wird dies in Analogie zu der Kreiselbewegung der klassischen Mechanik. Ist die Magnetisierung der Probe nicht entlang der $\vec{B}_0$ -Richtung (z -Richtung) ausgerichtet ($\vec{M} \times \vec{B}_0 \neq 0$), wirkt auf den Magnetisierungsvektor eine Kraft, die ihn in z -Richtung zurückdrehen will. Da alle beteiligten Kernspins ein Gesamtdrehmoment darstellen, reagiert der Magnetisierungsvektor wie der Drehmomentvektor eines

¹Im Detail nachzulesen z.B. in Callaghan (1991).

2. Theoretische Grundlagen

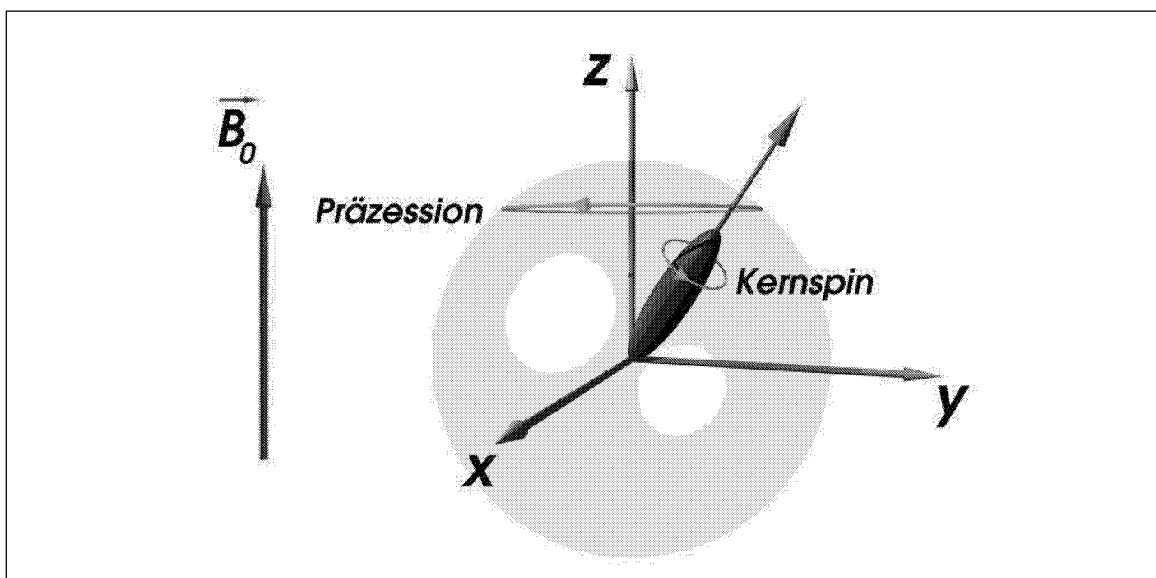


Abbildung 2.3.: Kernspinresonanz (NMR): Präzession der Magnetisierung um die $\vec{B}_0$ -Richtung mit der Larmorfrequenz ω_L .

Kreisels auf diese Kraft und präzessiert um die z -Achse (s. Abb. 2.3). Die Präzessionsfrequenz heißt Larmorfrequenz ω_L und ergibt sich zu:

$$\omega_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.18)$$

mit dem gyromagnetischen Moment γ (Materialkonstante für den jeweiligen Kern).

Schon allein eine Analyse der Larmorfrequenzen in einer Probe liefert Informationen über die H-Kerne (oder allgemein die präzessierenden Kerne) und deren chemische Umgebung, da die umgebenden Atome lokal das Gesamtmagnetfeld beeinflussen. Um aber eine kohärente Präzession aller Spins mit der gleichen Phasenlage in einer Probe zu erzeugen, wird noch eine Methode zum gezielten Auslenken der Spins bzw. der Probenmagnetisierung benötigt.

2.2.2. Spinanregungen

Zur gezielten Auslenkung (Anregung) der Magnetisierung einer Probe wird ein externes Radiosignal mit $\omega = \omega_L$ in die Probe eingestrahlt. Hierbei ist das Magnetfeld des Radiosignals (engl. Radio Frequency, kurz RF) in der x - y -Ebene zirkular polarisiert. Abbildung 2.4 zeigt diesen Vorgang in einem mit der Frequenz ω_L um $z = z'$ rotierenden Koordinatensystem S' . In diesem rotierenden Koordinatensystem verschwinden das Hauptmagnetfeld $\vec{B}_0$ und die Präzessionsbewegung. Der $\vec{B}_{RF}$ -Vektor der zirkular polarisierten Radiofrequenz erscheint in diesem rotierenden Koordinatensystem als ruhender Vektor $\vec{B}_{RF}$. Die Phasenlage der Radiofrequenz und damit die Richtung

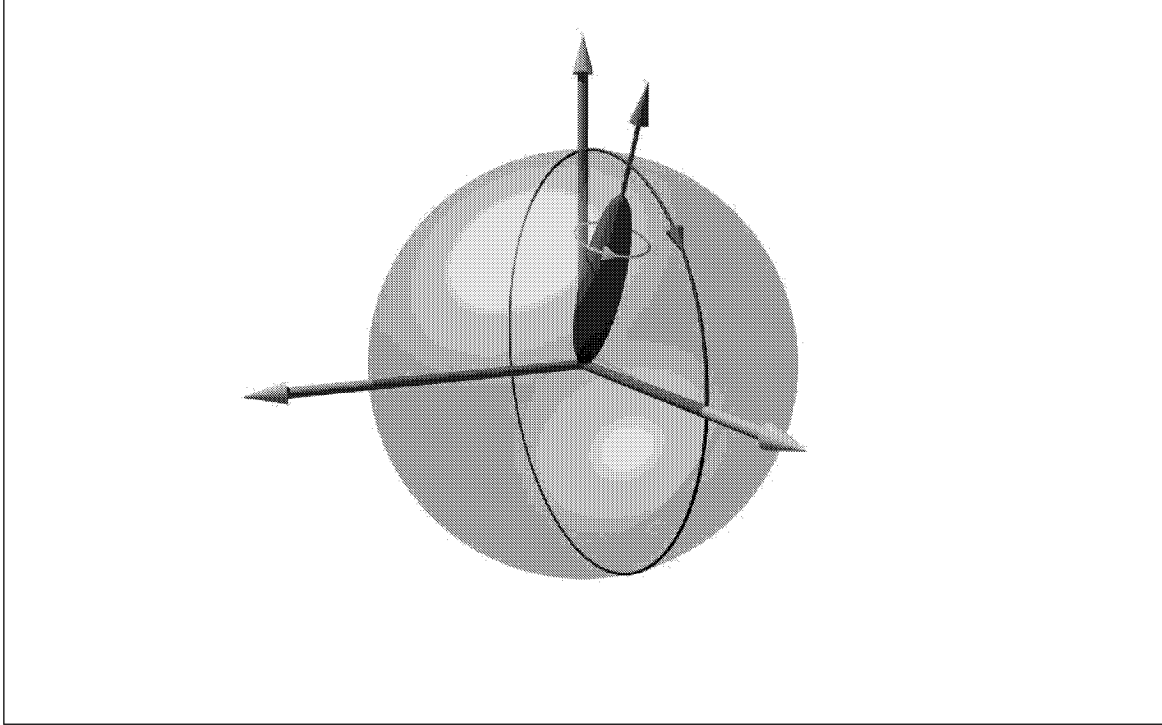


Abbildung 2.4.: Kernspinresonanz (NMR) im rotierenden Koordinatensystem S' : Ein Radiosignal, mit $\omega = \omega_L$ und der magnetischen Komponente zirkular in der x - y -Ebene polarisiert, wird in die Probe eingestrahlt. Das Koordinatensystem S' in der Abbildung rotiert mit der Frequenz ω_L um die $z = z'$ -Achse. In diesem erscheinen sowohl die präzessierende Magnetisierung $\vec{M}$ als auch der $\vec{B}_{RF}$ -Vektor als statische Vektoren, das Magnetfeld $\vec{B}_0$ verschwindet. Der $\vec{B}_{RF}$ -Vektor in x' -Richtung verursacht eine Drehung der Magnetisierung $\vec{M}$ um die x' -Achse und dreht somit die Magnetisierung von der $z = z'$ -Richtung weg.

von $\vec{B}_{RF}$ innerhalb der x' - y' -Ebene kann durch die Wahl der x' -Richtung festgelegt werden.

Das, in S' statische, $\vec{B}_{RF}$ -Feld verursacht eine Drehung der Magnetisierung $\vec{M}$ um die x' -Achse. Diese Rotation geschieht für alle Einzelspins gleichzeitig und in Phase, so dass die resultierende Gesamtmagnetisierung $|\vec{M}| = M_0$ der Probe gleich stark bleibt und sich nur die Richtung ändert. Wird die Radiofrequenz genau so lange eingestrahlt, bis die Magnetisierung $\vec{M}$ in der y' -Richtung steht, hat man einen sogenannten 90° -Puls durchgeführt. Im Laborsystem ist $\vec{M}$ jetzt in der x - y -Ebene und präzessiert mit der Larmorfrequenz ω_L . Die rotierende Magnetisierung der Probe kann mit einer Empfangsantenne gemessen werden. Dabei kann sowohl die Amplitude als auch die Phase des Signals bestimmt werden.

Durch Anpassen der Dauer des Radiosignals ist jede Drehung („Flip“) realisierbar, von sehr kleinen Flipwinkeln ϕ bis zu $\phi = 180^\circ$. Die Amplitude des Radioempfangssignals ist dabei proportional zu $\sin(\phi) \cdot M_0$. Nach erfolgter Auslenkung unterliegen die Spins, und damit die Probenmagnetisierung, Relaxationsprozessen, die zu einem

2. Theoretische Grundlagen

Abklingen des Radioempfangssignals führen, was auch als „Free Induction Decay“ (FID) bezeichnet wird.

2.2.3. Relaxationsprozesse

Die gedrehte Probenmagnetisierung nach einem 90°-Puls und das empfangene Radiosignal (FID) bleiben nicht bestehen, sondern durch zwei von einander unabhängige Relaxationsprozesse kommt es zu einem Abklingen des Radiosignals. Dabei beschreibt ein Relaxationsprozess die Rückkehr der Kernspins und der Magnetisierung $\vec{M}$ in den Gleichgewichtszustand entlang der z -Achse (Spin-Gitter-Relaxation), der andere beschreibt den Signalverlust durch Dephasierung der Spins in der Präzessionsebene (Spin-Spin-Relaxation).

2.2.3.1. Spin-Gitter-Relaxation (T_1)

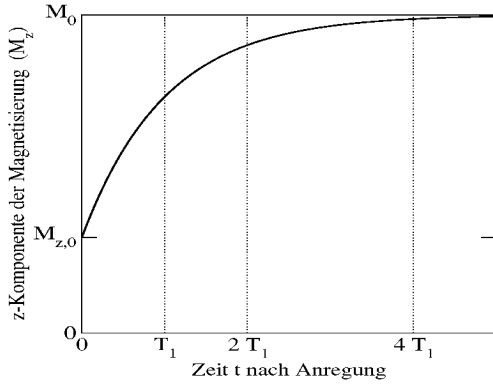


Abbildung 2.5.: Zeitverlauf der z -Komponente (M_z) der Magnetisierung einer Probe nach einem Anregungs-RF-Puls (T_1 -Relaxation).

Die aus der z -Achse gekippten Spins werden nach und nach durch Wechselwirkung mit dem thermodynamischen Bad der Umgebung („Gitter“) wieder in den thermischen Gleichgewichtszustand entlang der z -Richtung zurückgebracht. Eine phänomenologische Beschreibung dieses Prozesses ist durch folgende Gleichung (s. Callaghan 1991, Kap. 2.3.2) gegeben:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{-(M_z - M_0)}{T_1} \quad (2.19)$$

Die allgemeine Lösung mit den Randbedingungen $M_z(t \rightarrow \infty) = M_0$ und $M_z(t = 0) = M_{z,0}$ ergibt sich zu:

$$M_z(t) = M_0 + (M_{z,0} - M_0) \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \quad (2.20)$$

$M_{z,0}$ steht hierbei für die Magnetisierung in z -Richtung, die unmittelbar nach dem Anregungs-RF-

Puls vorhanden ist. Für einen 90°-Puls ist $M_{z,0} = 0$. M_0 ist die Magnetisierung in z -Richtung im thermischen Gleichgewicht, T_1 wird als Spin-Gitter (oder longitudinale) Relaxations-Zeitkonstante bezeichnet.

2.2.3.2. Spin-Spin-Relaxation (T_2)

Ein weiterer Relaxationsprozess ist das Dephasieren der Spins in der Präzessionsebene. Dieser Vorgang wird durch die Relaxationszeitkonstante T_2 charakterisiert. Die Kernspins relaxieren zum thermischen Gleichgewicht untereinander und verteilen sich dabei isotrop in der x' - y' -Ebene. Die Gleichung:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \frac{-M_{x,y}}{T_2} \quad (2.21)$$

mit der Lösung:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.22)$$

ist hierfür die phänomenologische Beschreibung. Das gemessene Signal (FID) ist dabei proportional zu $M_{x,y}(t)$. T_1 ist abhängig von der spektralen Leistungsdichte im Bereich der Larmorfrequenz, weil Energien in diesem Bereich besonders häufig zu Spinübergängen von einem Energieniveau zum anderen führen. T_2 -Relaxation wird durch die gleiche Wechselwirkung verursacht wie die T_1 -Relaxation und enthält somit die T_1 -Effekte bereits in der in Gl. (2.21) gegebenen Beschreibung, es gibt aber noch verschiedene direkte Wechselwirkungen mit den Kernspins und es gilt:

$$T_2 \leq T_1 \quad (2.23)$$

2.2.3.3. Inhomogene Spin-Spin-Relaxation (T_2^*)

Die Spin-Spin-Relaxation T_2 ist nicht die einzige Ursache für ein Dephasieren der Spins in der x - y -Ebene. Sie wird in der Regel von der deutlich stärkeren sogenannten inhomogenen Spin-Spin-Relaxation T_2^* überlagert. Die T_2 -Relaxation ist ein statistischer Prozess, der nicht reversibel abläuft: Die Spins können nicht mehr refokussiert werden. Im Gegensatz dazu wird die T_2^* -Relaxation von den immer vorhandenen kleinen Magnetfeldinhomogenitäten verursacht. Spins, die sich in einem lokal erhöhten Magnetfeld befinden, präzessieren schneller als Spins in einem lokal verringerten Magnetfeld. Dies führt zu einer Dephasierung der Spins und zu Signalverlust genau wie die T_2 -Relaxation. Da hier die Zugehörigkeit der Spins zu den *statisch* lokal veränderten Magnetfeldern aber erhalten bleibt, kann dieser Prozess umgekehrt werden.

2.2.4. Bildgebung

Alle bisher beschriebenen NMR Grundlagen betreffen die gesamte Probe im B_0 -Feld. Für die Ortsauflösung der bildgebenden Verfahren² werden zusätzliche Techniken – am Gerät genauso wie in der Auswertung – benötigt.

2.2.4.1. Magnetfeldgradienten

Für bildgebende Verfahren, wie auch für spezielle NMR-Sequenzen (siehe Abschnitt 2.3.2), werden definierte Magnetfeldgradienten im Probenbereich verwendet, die dem homogenen B_0 -Feld ein inhomogenes Magnetfeld überlagern. Diese Gradienten modifizieren das Magnetfeld *nur* in der z -Komponente. Die Ortsabhängigkeit dieser zusätzlichen z -Komponente des Magnetfelds kann in allen 3 Raumrichtungen, auch in Kombinationen, gewählt werden. Die Ortsabhängigkeit der z -Komponente des Magnetfeldgradienten $\vec{G}$, in den 3 kartesischen Raumrichtungen, wird im folgenden mit G_x , G_y oder G_z bezeichnet.

²Eine allg. Einführung zur NMR-Bildgebung ist unter (Hornak 1996-2000) zu finden. Eine vollständige Darstellung der Bildgebung inklusive aller mathematischer und quantenmechanischer Grundlagen ist in (Callaghan 1991) zu finden.

2. Theoretische Grundlagen

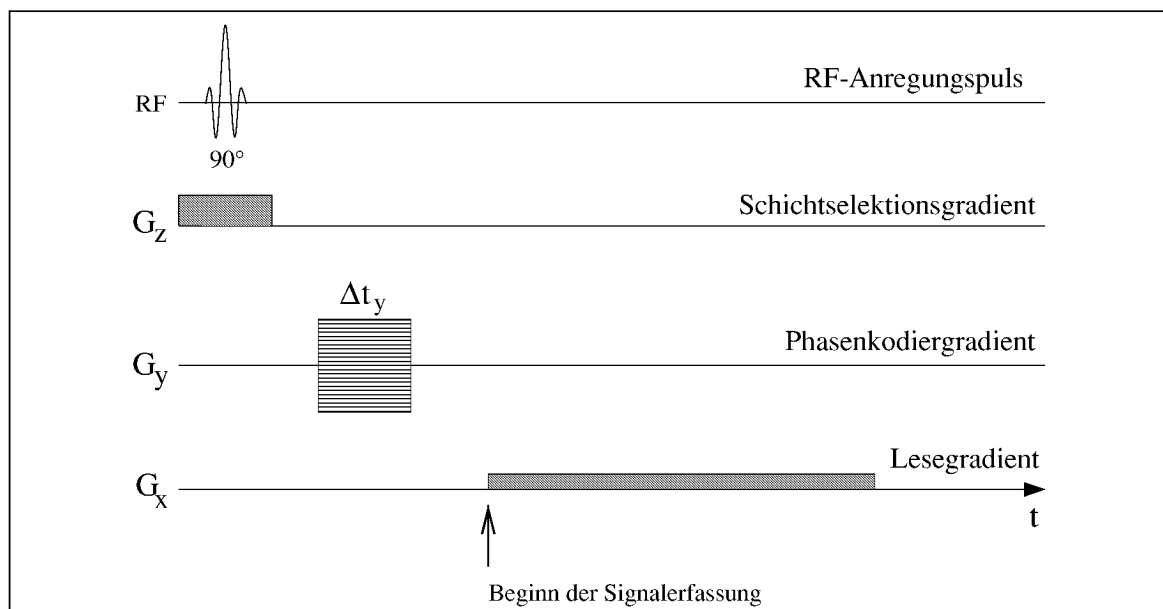


Abbildung 2.6.: NMR-Pulsdiagramm für eine orts aufgelöste bildgebende Messung. G_z ist der Schichtselektionsgradient, G_y der Phasenkodiergradient und G_x der Lesegradient. Die Höhe der Kästchen für die Gradientenpulse entspricht deren Intensität und Richtung, Δt_y ist die Dauer des G_y Pulses. Das dargestellte Pulsdiagramm liest für jede Anregung eine halbe Zeile des $\vec{k}$ -Raumes aus (s. Abb. 2.7). Um die ganze Schicht zu erfassen muss das Pulsdiagramm mit variiertem $|G_y|$ (durch die waagrechten Linien angedeutet) und $\pm G_x$ wiederholt werden.

2.2.4.2. Schichtselektion

Eine wichtige Anwendung von Magnetfeldgradienten sind die orts aufgelösten bildgebenden Verfahren (Magnetic Resonance Imaging, kurz MRI). Anstatt die ganze Probe mit einem RF-Puls anzuregen, wird vor dem RF-Puls ein Magnetfeldgradient G_z eingeschaltet (siehe Abb. 2.6). Dadurch wird die Larmorfrequenz der Kernspins in der Probe ortsabhängig, und mit einem monofrequenten RF-Puls wird nur noch eine genau definierte Schicht³ in der Probe angeregt.

2.2.4.3. $\vec{k}$ -Raum

Die Ortsinformation innerhalb einer selektierten Schicht wird durch Frequenz- und Phasenkodierungen ermöglicht, die sich am einfachsten im $\vec{k}$ -Raum beschreiben lassen. Die Datenerfassung in einem reziproken Raum ($\vec{k}$ -Raum) ist ein wichtiges Prinzip, das nicht nur in der NMR-Bildgebung auftritt, sondern auch in allen anderen Abbildungstechniken eine Rolle spielt. Das gemessene Signal einer NMR-Messung besteht aus einer Signalamplitude und einer Signalphase, die von vielen verschiedenen

³Auch hier tritt wieder eine Fouriertransformation auf: Um eine scharf begrenzte rechteckige Schicht zu selektieren, muss ein $\text{sinc}(\omega) = \sin(\omega)/\omega$ -förmiger RF-Puls verwendet werden.

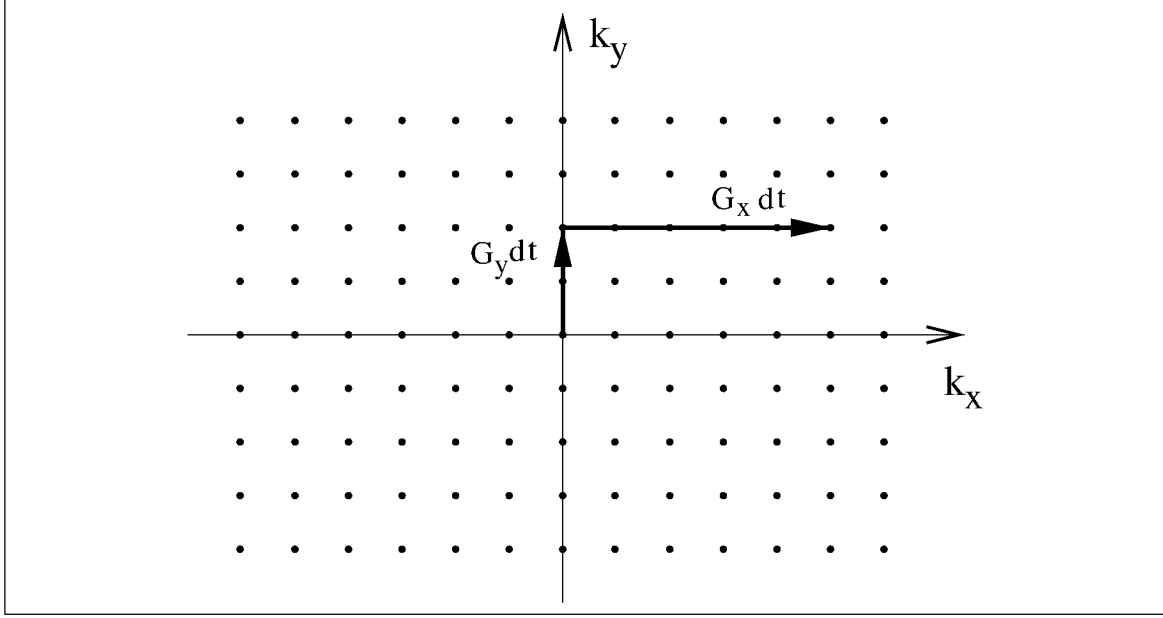


Abbildung 2.7.: $\vec{k}$ -Raum Darstellung der NMR-Bildgebung. Durch Einschalten von Magnetfeldgradienten G_y und G_x kann das Signal $S(\vec{k})$ für alle diskreten $\vec{k}$ -Raum Punkte abgetastet werden.

Signalquellen in der Probe stammen. Analog zu Streu- oder Absorptionsexperimenten kann auch bei der NMR Bildgebung das Signal $S(\vec{k})$ als Fouriertransformierte der Ortsraum-Signalquellendichte $\rho(\vec{r})$ aufgefasst werden:

$$S(\vec{k}) = \iiint \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.24)$$

Die Signalquellendichte kann aus dem gemessenen Signal rekonstruiert werden, durch die Umkehrung der Fouriertransformation:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \iiint S(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k} \quad (2.25)$$

Im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse, die nur die Signalintensität messen kann, liefert ein NMR Scanner Amplitude und Phase der Signale. Dadurch ist die Umkehrung und damit die Bestimmung der Signalquellendichte $\rho(\vec{r})$ eindeutig möglich. Mansfield und Grannell (1973) führen das Konzept des reziproken Raumvektors $\vec{k}$ in diesem Zusammenhang ein, dessen zeitliche Entwicklung gegeben ist durch:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{-1}{2\pi} \gamma \vec{G} \quad (2.26)$$

Wird das Signal von einer einheitlich magnetisierten und präparierten Probe (z.B. 90°-Puls) ausgesandt, ist nur ein einziger Punkt im $\vec{k}$ -Raum bekannt. Um eine Ortsauflösung für die H-Kerndichte zu erzielen, muss also der $\vec{k}$ -Raum abgetastet werden.

2. Theoretische Grundlagen

Aus Gl. (2.26) wird klar, dass der $\vec{k}$ -Raum durch Verwendung von Magnetfeldgradienten abgetastet werden kann. Dabei werden Magnetfeldgradienten G für die Zeit dt eingeschaltet und dann ein Messsignal an dem gerade erreichten Punkt im $\vec{k}$ -Raum aufgenommen (s. Abb. 2.7). Mit Hilfe des Phasengradienten G_y und des Lesegradienten G_x (siehe Abb.2.6) kann jeder Punkt im $\vec{k}$ -Raum angesteuert und der entsprechende Messwert ausgelesen werden. Die Messsequenzen nutzen dabei vielfach einen Gradienten, um eine ganze Zeile (siehe Abb. 2.7) mit konstanter $\vec{k}$ -Geschwindigkeit abzutasten und dabei in regelmäßigen Zeitintervallen die Messwerte zu ermitteln. Die schnellsten Sequenzen lesen mit einer einzigen Anregung die gesamte $\vec{k}$ -Ebene in einem Lesevorgang aus. Die verwendete FLASH-Sequenz liest für eine Anregung jeweils eine neue Zeile aus. Sobald die Messwerte im gesamten $\vec{k}$ -Raum auf dem vorgegebenen diskreten Gitter vorliegen, wird der Datensatz fouriertransformiert und ergibt das Messbild (z.B. die Protonendichteverteilung) der Probe.

Im Ortsraum kann man sich den Phasengradient G_y folgendermaßen veranschaulichen: Nach der Schichtselektion, aber noch vor dem Auslesen der Signale, wird G_y für die Zeit Δt_y eingeschaltet. Das hat zur Folge, dass die angeregten Kernspins, abhängig von ihrer y -Koordinate, eine Phasenlage aufgeprägt bekommen, anhand der sich ihre y -Position bestimmen lässt. Für die eigentliche Signalerfassung wird nach dem Phasengradienten dann der sogenannte Lesegradient eingeschaltet. Das ist ein Magnetfeldgradient G_x , der während des Auslesens der Signalinformation eingeschaltet ist (daher Lesegradient). Durch den Lesegradienten wird eine Frequenzkodierung in Abhängigkeit von der x -Koordinate der Signalquelle erreicht.

Für zweidimensionale Schichtaufnahmen (Tomographie) wird nach einer Schichtselektion einmal der gesamte $\vec{k}$ -Raum ausgelesen und dann durch Fourierrücktransformation gemäß Gl. (2.25) ausgewertet. Für dreidimensionale Bildgebung wird das zweidimensionale Verfahren so oft wiederholt, bis man die gewünschte Anzahl Schichten in der z -Richtung angesammelt hat.

2.3. Messsequenzen im Detail

2.3.1. T_1 -gewichtete FLASH

Für die dreidimensionale Erfassung des Transports einer Tracersubstanz (Ni^{2+}) in einem porösen Medium wird eine „Fast Low Angle Shot“ (FLASH) Sequenz eingesetzt. Diese Sequenz ist besonders für schnelle Erfassung von dreidimensionalen Volumina geeignet und dabei sehr robust gegenüber Störungen wie z.B. Suszeptibilitätsartefakten. Außerdem kann mit Hilfe einer speziellen Präparation eine hohe T_1 -Sensitivität erzielt werden, die gerade zum Nachweis des paramagnetischen Tracers Ni^{2+} nötig ist.

Bei den herkömmlichen NMR-Sequenzen wird, um den ganzen $\vec{k}$ -Raum abzutasten, oft für jeden Punkt oder eine Zeile des $\vec{k}$ -Raums eine 90° -Anregung benötigt. Das ist sehr zeitaufwendig, da nach der letzten Anregung gewartet werden muss, bis sich die T_1 -Relaxation die Magnetisierung entlang der z -Richtung wieder regeneriert

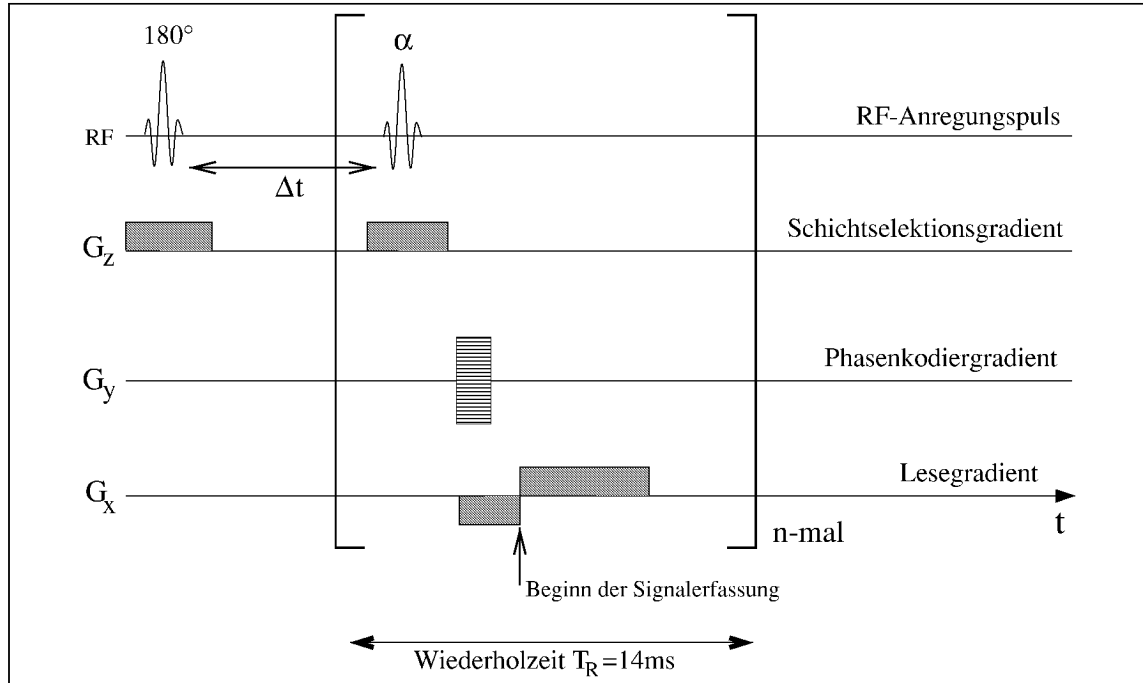


Abbildung 2.8.: „Fast Low Angle Shot“ (FLASH) Pulsdiagramm: Der 180° -RF-Puls am Anfang bewirkt eine Inversion der Magnetisierung und ist für die T_1 -Sensitivität verantwortlich. Danach erfolgt für jede Zeile des $\vec{k}$ -Raums eine Anregung (Flipwinkel $\alpha = 10^\circ$) mit nachfolgendem Auslesen der jeweiligen Zeile.

hat. Ist die Wartezeit zu kurz gewählt und die z -Magnetisierung noch nicht wieder auf ihrem Gleichgewichtswert, ist das gemessene Antwortsignal auf die Anregung schwächer als normal. In destilliertem Wasser kann diese notwendige Wartezeit einige Sekunden betragen. Bei der „Fast Low Angle Shot“ Methode (siehe Haase et al. 1986) wird deshalb nicht eine 90° -Anregung benutzt sondern nur ein kleiner Flipwinkel α von einigen wenigen Grad. Bei den durchgeführten Messungen beträgt der Flipwinkel $\alpha = 10^\circ$. Die zu erwartende Signalstärke ist dann proportional zur Magnetisierung $M_{x,y} = M_0 \sin \alpha$ (17% des Signals nach einem 90° -Puls), die in z -Richtung verbleibende Magnetisierung entsprechend $M_0 \cos \alpha$ (98% der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0). Dies hat zur Folge, dass unmittelbar nach der letzten Anregung fast die Gleichgewichts- z -Magnetisierung M_0 für die nächste Anregung zur Verfügung steht und sich die notwendige Wartezeit drastisch verkürzt. Abbildung 2.8 zeigt das schematische Pulsdiagramm der FLASH-Sequenz. Zum Auslesen der $\vec{k}$ -Raumzeilen werden gleichzeitig ein variabler (angedeutet durch die Linien im Pulsdiagramm) Phasenkodiergradient G_y und ein Lesegradient G_x eingeschaltet.

Abbildung 2.9 zeigt wie der $\vec{k}$ -Raum systematisch abgetastet wird. Nach jeder neuen Anregung befindet man sich wieder im Ursprung des $\vec{k}$ -Raums und, von dort ausgehend, führt der variable G_y -Gradient jeweils zu einer neuen Zeile, während der invertierte G_x -Gradient vor dem Auslesen die $\vec{k}$ -Position ganz nach links bewegt.

2. Theoretische Grundlagen

Nach Abschalten des Phasengradienten G_y und Invertieren des Lesegradienten G_x wird das NMR-Signal einer gesamten Zeile abgetastet. Dies wird für n Zeilen wiederholt, und aus dem dann vollständig bekannten Signal im $\vec{k}$ -Raum wird durch Fouriertransformation das Bild im Ortsraum rekonstruiert.

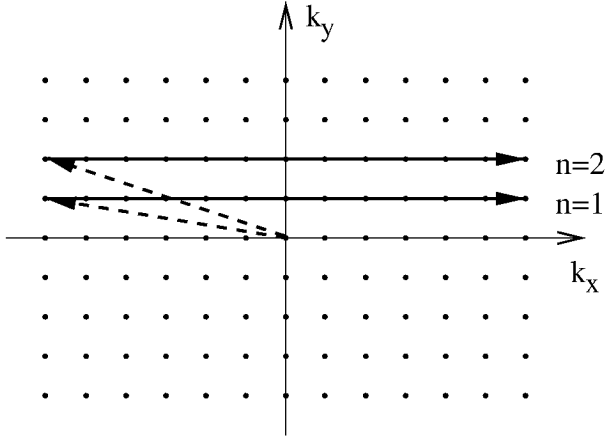


Abbildung 2.9.: $\vec{k}$ -Raum Schema für die FLASH-Sequenz: Nach jeder neuen Anregung (RF-Puls mit Flipwinkel α) befindet man sich am Ursprung des $\vec{k}$ -Raums. Mit Hilfe von Magnetfeldgradienten (G_y, G_x) wird dann eine Zeile nach der anderen abgetastet, nach jeder Zeile erfolgt eine neue Anregung.

Würde die Sequenz genau so starten und n -mal wiederholt, käme es, nach einigen Wiederholungen, zu einem Gleichgewicht der z -Magnetisierung. Innerhalb der Messzeit einer Wiederholung relaxieren Spins mit der Relaxationszeit T_1 zurück in die z -Richtung. Das Gleichgewicht während der Messung ist dann erreicht, wenn gleich viele Spins neu angeregt werden wie in der gleichen Zeit relaxieren. Dies führt zu einer leichten T_1 -Gewichtung der Messung, da eine kürzere Relaxationszeit T_1 zu einer höheren Magnetisierung während der Messung führt. Dieser Effekt lässt sich noch deutlich verstärken, indem vor den ersten Anregungen eine Spininversion durch einen 180° -Puls hervorgerufen wird. Nach der Spininversion wird eine Wartezeit von Δt eingehalten die die M_z Magnetisierung für Wasser ohne Tracer in etwa Null werden lässt. Führt man jetzt die schnelle Serie an FLASH-Messungen aus, erhält man bei reinem Wasser annähernd

kein Signal. An Stellen mit Tracer findet man, durch die verkürzte T_1 -Relaxationszeit, eine deutliche z -Magnetisierung die nach der α -Anregung zu einem entsprechend starken Signal führt. Die gemessene Signalintensität ist direkt proportional zur z -Magnetisierung (siehe Gl. (2.20)) unmittelbar vor der α -Anregung, die Zeit T_R nach der letzten Anregung. Geht man von der Situation aus, in der die z -Magnetisierung für reines Wasser grade Null ist, gilt näherungsweise:

$$I \propto M_z(T_R) \approx M_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right) \quad (2.27)$$

$$I = I_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right) \quad (2.28)$$

I_0 entspricht dem maximalen Signal bei vollständiger Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z = M_0$.

Bei ausreichend niedrigen Konzentrationen des Tracers C_{Ni} , in denen sich die magnetischen Störungen der paramagnetischen Ni^{2+} -Ionen noch nicht gegenseitig überlappen, gilt folgende Beziehung zwischen der Tracerkonzentration und T_1 (siehe Grant und Harris 1996):

$$T_1 = \frac{\text{const.}}{C_{Ni}} \quad (2.29)$$

Damit ergibt sich das gemessene Signal zu:

$$\ln(I_0 - I) = \ln(I_0) - \frac{T_R C_{Ni}}{\text{const.}} \quad (2.30)$$

Mit Hilfe der T_1 -gewichteten FLASH-Sequenz wird also ein Intensitätssignal gemessen, dessen Logarithmus nach Normierung auf die maximale Konzentration I_0 proportional zur Tracerkonzentration ist. Damit ist die Verfolgung der Tracersubstanz auf ihrem Transport durch das poröse Medium möglich.

2.3.2. Diffusionssensitives Spin-Echo mit PGSE

Die verwendete diffusionssensitive NMR-Sequenz gehört zu den „pulsed gradient spin echo“ (PGSE) Sequenzen. Abgesehen von den Magnetfeldgradienten zum Auslesen der räumlichen Signalverteilung werden in dieser Sequenz zusätzliche Magnetfeldgradientenpulse geschaltet. Die Idee ist, eine gezielte Dephasierung durch einen Magnetfeld-Gradientenpuls $\vec{G}$ hervorzurufen, und diese dann wieder durch einen 180° RF-Puls und erneutes Einschalten des identischen Magnetfeld-Gradienten $\vec{G}$ rückgängig zu machen. Für stationäre Protonen, die sich die ganze Zeit nicht bewegt haben, führt dies zu einer vollständigen Refokussierung. Haben sich jedoch die Protonen in der Zwischenzeit aufgrund von konvektivem oder diffusivem Transport bewegt, wird die Refokussierung nicht vollständig erfolgen, und die Phasenlage des Echo-Signals kann verschoben sein. Die hier beschriebene diffusionssensitive Sequenz zur Bestimmung von Fließgeschwindigkeiten in porösen Medien wird im weiteren Text als „DIFF-FLOW“-Messung bezeichnet.

Abbildung 2.10 zeigt eine schematische Darstellung der Pulssequenz in einer DIFF-FLOW-Messung. Nach einem 90° -Puls wird für eine kurze Zeit δ ein Magnetfeldgradient $\vec{G}$ in einer beliebigen Richtung eingeschaltet. Nach einer Wartezeit τ verursacht ein 180° -Puls eine vollständige Spininversion. Das heisst, dass alle Spins, die durch den Gradienten $\vec{G}$ wegen einer erhöhten Präzessionsgeschwindigkeit vorausgeeilt sind, jetzt hinter den anderen Spins herlaufen. Die Spins, die durch $\vec{G}$ verlangsamt wurden, sind nach der Inversion vor allen anderen in ihrer Phasenlage auf ihrer Rotation um B_0 . Nach dem 180° -Puls, die Zeit Δ nach dem ersten Magnetfeldgradientenpuls $\vec{G}$, wird der Gradientenpuls $\vec{G}$ wiederholt. Die vorher schneller präzessierenden Spins werden jetzt die genau gleiche Phasenverschiebung nochmals erfahren. Durch die vorherige Spininversion hebt die zweite Phasenverschiebung die erste wieder auf, vorausgesetzt, dass sich die Kernspins beide Male an derselben Stellen befanden, und damit dem identischen Magnetfeldgradienten ausgesetzt waren. Nach der Zeit 2τ wird dann ein Echosignal der refokussierten Spins registriert. Wenn alle Spins bei der Dephasierung und der Rephasierung die exakt gleiche Phasenverschiebung erfahren, ist das Echo eine vollständige Refokussierung (abgesehen von T_2^* -Relaxation). Da aber alle Spins eine diffusive Bewegung ausführen, bleiben sie nicht genau an der gleichen Position und damit auch nicht in der gleichen Gradientenfeldstärke. Je stärker die diffusive Bewegung ist, desto schlechter ist die Refokussierung und umso niedriger

2. Theoretische Grundlagen

das gemessene Echosignal. Das Echosignal wird dann durch eine Bildgebungssequenz ausgelesen.

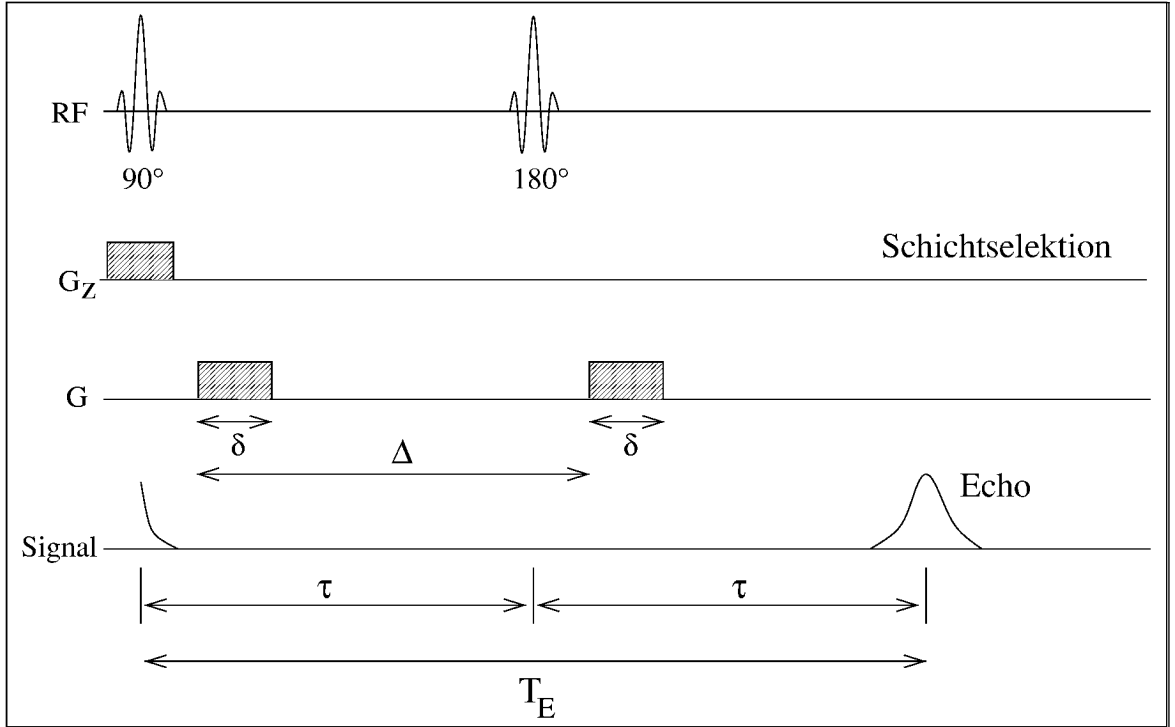


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs von RF-Pulsen und Gradientenpulsen für die diffusionssensitive NMR-Sequenz. Nach einer Nullmessung mit abgeschaltetem Gradienten wird der Gradient $\vec{G}$ nacheinander für alle drei Richtungen x, y und z angelegt.

Eine ausführliche Herleitung der mathematischen und physikalischen Grundlagen der diffusionssensitiven Messung findet sich in Callaghan (1991). Die folgende Darstellung soll nur eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Konzepte sein.

Die interessierende Größe ist die Selbstdiffusion der ^1H -Kerne der Wassermoleküle. Die statistischen Prozesse der Diffusion können z.B. durch „Random Walk“ beschrieben werden. Dabei wird zur Selbstdiffusion die Selbstkorrelationsfunktion definiert:

$$P_s(\vec{r}|\vec{r}', t) \quad (2.31)$$

Dies ist die bedingte Wahrscheinlichkeit P_s , dass ein Teilchen sich zur Zeit t am Ort $\vec{r}$ aufhält, unter der Bedingung dass es sich zur Zeit $t = 0$ an der Stelle $\vec{r}'$ befunden hat. Verwendet man statt des normalen Konzentrationsgradienten, der bei Selbstdiffusion nicht anwendbar ist, die über das Ensemble gemittelte Wahrscheinlichkeitsdichte für ein einzelnes Teilchen, kann man, analog zur molekularen Diffusion mit einem Konzentrationsgradienten, das zweite Ficksche Gesetz für P_s ableiten:

$$\frac{\partial P_s}{\partial t} = D \nabla'^2 P_s \quad (2.32)$$

Hierbei ist D der molekulare Selbstdiffusionskoeffizient. Superpositioniert man diese diffusive Bewegung noch mit einer konvektiven Bewegung mit der mittleren Geschwindigkeit ν , so erhält man:

$$\frac{\partial P_s}{\partial t} = \nabla' \cdot \vec{\nu} P_s + D \nabla'^2 P_s \quad (2.33)$$

P_s hängt hierbei nicht von der Absolutposition $\vec{r}$ ab, sondern nur von dem relativen Abstand $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$ und man erhält als Lösung für P_s :

$$P_s(\vec{R}, t) = (4\pi Dt)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{\nu}t)^2}{4Dt}\right) \quad (2.34)$$

Die folgende Betrachtung gilt nur für den Fall, dass die Gradientenpulsbreite δ sehr klein gegenüber dem Pulsabstand Δ ist. Aus der Diffusionstheorie lässt sich dann das NMR-Signal $E_\Delta(\vec{G})$ berechnen, das für Wassermoleküle unter dem Einfluss der Selbstdiffusion bei einer DIFFFLOW-Messung mit dem Gradienten $\vec{G}$ zu erwarten ist:

$$E_\Delta(\vec{G}) = \int \rho(\vec{r}) \int P_s(\vec{r}|\vec{r}', \Delta) \exp(i\gamma\delta\vec{G} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})) d\vec{r}' d\vec{r} \quad (2.35)$$

mit:

$$\vec{q} = \frac{1}{2\pi} \gamma \delta \vec{G} \quad (2.36)$$

Den resultierenden, einfachen Zusammenhang der gemessenen Signalintensität E und der Selbstkorrelation erhält man durch Einsetzen und Umschreiben auf die relativen Ortskoordinaten $\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r}$:

$$E_\Delta(\vec{q}) = \int \overline{P_s}(\vec{R}, \Delta) \exp(i2\pi\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R} \quad (2.37)$$

d.h. $E_\Delta(\vec{q})$ ist die Fouriertransformierte der Selbstkorrelationsfunktion $\overline{P_s}(\vec{R}, \Delta)$. Unter Berücksichtigung des zweiten Fickschen Gesetzes (2.33), (2.34) kann daraus die Signalintensität E in Abhängigkeit von den Messparametern $\vec{G}$, δ , Δ und dem Diffusionskoeffizienten D berechnet werden:

$$E_\Delta(\vec{q}) = \exp(-\gamma^2 \delta^2 G^2 D \Delta + i\gamma \delta G \nu \Delta) \quad (2.38)$$

Dabei sind γ das gyromagnetische Moment der betrachteten Kerne und ν der konvektive Flussanteil. Das Echosignal wird durch Phasen- und Lesegradienten (siehe Abb. 2.6) für die ganze $\vec{k}$ -Ebene aufgenommen, und man erhält durch Fouriertransformation des Intensitätsbildes daraus direkt die Größe $\gamma^2 \delta^2 G^2 D \Delta$ und damit D für das jeweilige Voxel.

Aus der Gleichung (2.38) geht hervor, dass ein konvektiver Fluss eine Phasenverschiebung bewirkt, ein diffusiver Prozess ein Abklingen des Signals. Dies gilt allerdings nur in einer Umgebung, in der das Wasser sich ungehindert bewegen kann. In einem porösem Medium erzeugt ein konvektiver Fluss eine Dispersion, die zusätzlich

2. Theoretische Grundlagen

zur molekularen Diffusion eine zufällige Bewegung der Wassermoleküle bewirkt. In einem porösen Medium ist D in Gleichung (2.38) mit einem lokalen D_{eff} gleichzusetzen. Dabei kann dieser effektive Dispersionskoeffizient allerdings nur Strukturen erfassen, die innerhalb der Messeit von 100ms auch eine Rolle spielen. Strukturen der porösen Matrix, die wesentlich grossräumiger sind als etwa ein hundertstel mm werden in dem „effektiven“ Dispersionskoeffizienten nicht erfasst.

Die Auswertung der Phasenverschiebung für dreidimensionale Daten ist problematisch (siehe Hedley und Rosenfeld 1991), da in aller Regel Phasensprünge auftreten, die nicht mehr eindeutig eingeordnet werden können. Der Umweg über die Bestimmung der effektiven lokalen Dispersion (siehe auch Baumann et al. 2000) führt allerdings auch zu einer Möglichkeit, die lokalen Fließgeschwindigkeiten zu bestimmen. Die Überprüfung der obigen Theorie für die verwendeten Messsysteme und die ausführliche Erläuterung, wie über die Dispersion die Fließgeschwindigkeiten bestimmt werden, ist im Ergebnisteil, Abschnitt 4.4.1, zu finden.

3. Experimente

3.1. Aufbau

Alle Experimente wurden als Säulenversuche im Labor bzw. NMR-Scanner unter gesättigten Fließbedingungen durchgeführt. Dabei wurde Wert darauf gelegt, die gleichen Säulen für die verschiedenen Experimente verwenden zu können, weshalb alle Säulen wegen der Experimente im Kernspintomographen metallfrei konstruiert sind. Auch der Laboraufbau für die Durchbruchkurven und der Aufbau für die NMR-Messungen wurde weitestgehend identisch gehalten. Die NMR Messungen wurden in zwei getrennten Messperioden durchgeführt, und die Erfahrungen während der ersten führten zu einem Umbau mit Vergrößerung der Säulen, um mehr Wasservolumen im NMR-Scanner zu haben.

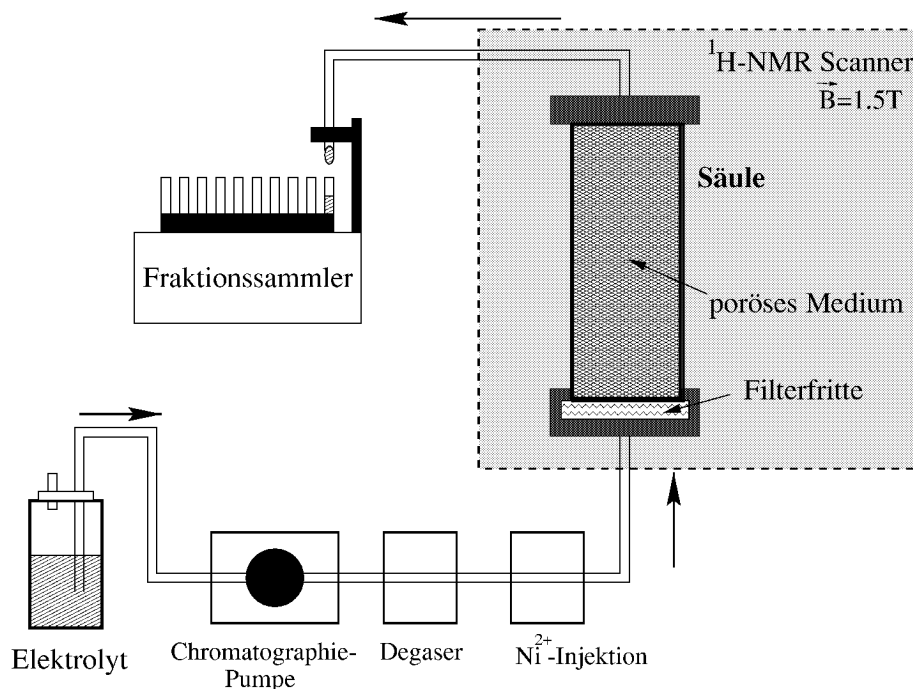


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Messaufbaus. Für NMR-Messungen ist die Säule (grau unterlegter Bereich) mit 10m langen Teflonschläuchen in den NMR-Scanner verlegt.

3. Experimente

Der Gesamtaufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt. Bei der Pumpe handelt es sich um eine Chromatographiepumpe, um eine möglichst gleichmäßige und stationäre Strömung in der Säule zu erreichen. Der Degaser (Firma Degasys) wird eingesetzt, um Luftblasenbildung an der Filterfritte und in der Säule zu vermeiden. Die Tracer-Injektion erfolgt über ein Mehrwegventil, mit dem eine vorher mit dem Tracer befüllte Probenschleife in den Transportweg geschaltet werden kann. Das geschieht hinter dem Degaser, der ein relativ hohes Totvolumen enthält, damit die Tracerlaufzeit bis zur Säule möglichst genau bekannt ist, und der Tracerpuls nicht schon vor der Säule unnötig stark verdünnt wird. Um gesättigte Bedingungen in der Säule garantieren zu können, wird der Fluss in der Säule von unten nach oben angelegt, die Filterfritte am Einlass sorgt für eine gleichmäßige Flussverteilung. Die Teflonschläuche haben einen Innendurchmesser von 1/16 Zoll und sind für die NMR-Messungen 10m lang, um die Pumpe und Elektronik ausserhalb des Kernspintomographen betreiben zu können (abgeschirmter Nachbarraum). Für Labormessungen (Durchbruchskurven) werden die gleichen Schlauchleitungen verwendet, damit die Ergebnisse vergleichbar bleiben. Der Fraktionssammler dient zur Probennahme für Durchbruchskurven und kann (wieder an einem 10m langen Teflonschlauch) auch bei NMR-Tracer-Messungen mit betrieben werden.

3.1.1. Säulen

Für die Messungen werden zwei verschiedene Typen von Säulen eingesetzt, da sich bei der ersten Messreihe im NMR-Tomographen herausstellte, dass möglichst viel Wassertervolumen die Justage der Magnetfelder für die Messung erheblich erleichtert. Die zweite Generation von Säulen ist deshalb 1 cm dicker als die erste Version und nutzt mit der Höhe von 18 cm den Platz, den die Kopfspule des Kernspintomographen in vertikaler Richtung bietet. Für die Messungen im NMR-Scanner darf kein Metall in unmittelbarer Nähe des Tomographen verwendet werden, da dadurch erhebliche Verzerrungen im Magnetfeld verursacht werden, die zu Bildverzerrungen und Artefakten führen. Die Säulen sind deshalb aus Plexiglas aufgebaut und mit Plastikschrauben verschraubt. Die Filterfritte am Einlass der Säule (unten) ist aus Glas in Sintertechnik hergestellt.

Als Elektrolytlösung wird für die nichtreaktiven Säulenfüllungen (Glaskugeln, Quarzsand) für die NMR-Diffusionsmessungen reines destilliertes Wasser verwendet. Für die NMR-Tracermessungen (nichtreaktiv) mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ wird als Elektrolyt die gleiche Konzentration an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ verwendet, um Dichtegradienten in der Säule zu minimieren. In der ersten Messzeitperiode, in der zwei NMR-Tracer Messungen durchgeführt wurden, wurde eine Ni^{2+} Konzentration von 4 mmol l^{-1} verwendet. Im zweiten Messzeitblock wurde die Konzentration auf $8 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ erhöht, um einen etwas höheren Kontrast in den NMR-Bildern zu erreichen. Alle Säulen wurden vor den Messungen mit mehreren Porenvolumen Elektrolytlösung konditioniert.

Für die Aufnahme von Durchbruchskurven werden als inerte Tracer D_2O und Cl^- -Ionen verwendet. Ni^{2+} wurde als reaktiver Tracer verwendet. Dabei hat Ni^{2+} in einem Quarzsand/Goethit bzw. Al_2O_3 System den großen Vorteil, dass man mit

Hilfe des pH-Wertes das Gleichgewicht der Sorption beliebig einstellen kann. Ni^{2+} kann deshalb bei $\text{pH} < 5$ auch als inerter Tracer verwendet werden.

Tabelle 3.1.: Verwendete Säulen und poröse Medien

Erste Messperiode			
Glaskugelsäule	Abmessungen:	Innendurchmesser	$\varnothing = 5 \text{ cm}$
		Höhe	$h = 15 \text{ cm}$
	FLASH	Tracer	$4 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$
		Pulslänge	30ml
		Zeitauflösung	170s
		Auflösung (x,y,z)	$1.56 \times 1.56 \times 1.00\text{mm}$
		Bildausschnitt	200mm
	Medium:	Glaskugeln	$\varnothing = 2 \text{ mm}$
		Wassergehalt	$\theta = 0.4$
Quarzsand	Abmessungen:	Innendurchmesser	$\varnothing = 5 \text{ cm}$
		Höhe	$h = 15 \text{ cm}$
	FLASH	Tracer	$4 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$
		Pulslänge	30ml
		Zeitauflösung	170s
		Auflösung (x,y,z)	$1.56 \times 1.56 \times 1.00\text{mm}$
		Bildausschnitt	200mm
	Medium:	Quarzsand	
		max. Korngröße	$\lesssim 0.1\text{mm}$
		Wassergehalt	$\theta = 0.4$
	Teco-Sil tm Fused Silica, -50+100, C-E Minerals, Greeneville, USA. Erhebliche Verunreinigungen mit magnetischen Bestandteilen durch wiederholtes Sieben über Permanentmagneten entfernt.		
Zweite Messperiode			
Glaskugelsäule	Abmessungen:	Innendurchmesser	$\varnothing = 6 \text{ cm}$
		Höhe	$h = 18 \text{ cm}$
	DIFFFLOW	Voxelauflösung (real)	96×128
		interpoliert auf	256×256
		Auflösung (x,y,z)	$1.125 \times 1.125 \times 4.00\text{mm}$
	Medium:	Schichten	19
		Glaskugeln	$\varnothing = 2 \text{ mm}$
		Wassergehalt	$\theta = 0.4$
Quarzsand	Abmessungen:	Innendurchmesser	$\varnothing = 6 \text{ cm}$
		Höhe	$h = 18 \text{ cm}$
	DIFFFLOW	Voxelauflösung (real)	96×128
		interpoliert auf	128×128

3. Experimente

Tabelle 3.1.: Verwendete Säulen und poröse Medien

		Auflösung (x,y,z)	$2.25 \times 2.25 \times 4.00\text{mm}$
		Schichten	19
	FLASH	Tracer	$8 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$
		Pulslänge	30ml
		Zeitauflösung	60s
		Auflösung (x,y,z)	$3.1 \times 1.56 \times 3.1\text{mm}$
		interpoliert auf	$1.56 \times 1.56 \times 1.00\text{mm}$
		Bildausschnitt	200mm
	Medium:	Quarzsand	
		max. Korngröße	$\lesssim 0.1\text{mm}$
		Wassergehalt	$\theta = 0.4$
	Teco-Sil tm Fused Silica, -50+100, C-E Minerals, Greeneville, USA. Erhebliche Verunreinigungen mit magnetischen Bestandteilen durch wiederholtes Sieben über Permanentmagneten entfernt.		
Quarzsand/ Glaskugeln	Abmessungen:	Innendurchmesser	$\varnothing = 6 \text{ cm}$
		Höhe	$h = 18 \text{ cm}$
	DIFFFLOW	Voxelauflösung (real)	96×128
		interpoliert auf	128×128
		Auflösung (x,y,z)	$2.25 \times 2.25 \times 4.00\text{mm}$
		Schichten	19
	FLASH	Tracer	$8 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$
		Pulslänge	30ml
		Zeitauflösung	60s
		Auflösung (x,y,z)	$3.1 \times 1.56 \times 3.1\text{mm}$
		interpoliert auf	$1.56 \times 1.56 \times 1.00\text{mm}$
		Bildausschnitt	200mm
	Medium:	Quarzsand (wie oben)	
		20% Glaskugeln	$\varnothing = 2 \text{ mm}$
		Wassergehalt	$\theta = 0.4$
Quarzsand mit Al ₂ O ₃	Abmessungen:	Innendurchmesser	$\varnothing = 6 \text{ cm}$
		Höhe	$h = 18 \text{ cm}$
	DIFFFLOW	Voxelauflösung (real)	96×128
		interpoliert auf	128×128
		Auflösung (x,y,z)	$2.25 \times 2.25 \times 4.00\text{mm}$
		Schichten	19
	FLASH	Tracer	$8 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$
		Pulslänge	30ml
		Zeitauflösung	60s
		Auflösung (x,y,z)	$3.1 \times 1.56 \times 3.1\text{mm}$

Tabelle 3.1.: Verwendete Säulen und poröse Medien

		interpoliert auf Bildausschnitt	$1.56 \times 1.56 \times 1.00\text{mm}$ 200mm
	Medium:	Quarzsand (wie oben) 5% Al_2O_3 Wassergehalt	$\theta = 0.4$
	Elektrolyt:	Al_2O_3 Anteil wurde trocken 24h auf Rollltisch mit Quarzsand gemischt. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 8 mmol l^{-1} , pH=5	
Quarzsand mit Goethit	Abmessungen:	Innendurchmesser Höhe NMR-Sequenz:	$\varnothing = 5\text{ cm}$ $h = 15\text{ cm}$ nicht messbar
	Medium:	Quarzsand (wie oben) 1% Goethit Goethit Anteil wurde trocken 24h auf Rollltisch mit Quarzsand gemischt. Wassergehalt	$\varnothing = 2\text{ mm}$ $\theta = 0.4$
	Elektrolyt	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 8 mmol l^{-1} , pH=5	
Aquifermaterial	Abmessungen:	Innendurchmesser Höhe	$\varnothing = 6\text{ cm}$ $h = 18\text{ cm}$
	NMR-Sequenz:	nicht messbar	
	Medium:	Natürliches Aquifermaterial, ca. 7m Tiefe, gesiebt Versuchsfeld Eisenanteil max. Korngröße	Krauthausen 3% $\lesssim 0.1\text{mm}$

3.1.2. Durchbruchskurven

Der Labormessplatz für die Bestimmung der Durchbruchskurven ist wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Es werden im Abschnitt 4.1 auf Seite 33 Durchbruchskurven von Säulen benutzt, die von Herrn Rützel (ICG-IV, Forschungszentrum Jülich) freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. Die Säulen bei diesen Experimenten sind mit 5cm Höhe und 2cm Durchmesser deutlich kleiner und die Füllung entspricht dabei dem oben beschriebenen Quarzsand-Goethit Material.

3.1.3. NMR

Für die Kernspintomographischen Messungen wurde ein Siemens Magnetom Vision 1.5T am Institut für Medizin (IME), Forschungszentrum Jülich, eingesetzt. Dieser Scannertyp verfügt über eine zusätzliche Spulenordnung, die normalerweise für

3. Experimente

Kopfuntersuchungen eingesetzt wird. Für die relativ kleinen Säulen wurde, um eine maximale Auflösung zu erreichen, für alle Messungen diese Kopfspule verwendet. Die Chromatographiepumpe, der Degaser, die Probenschleife mit dem Mehrwegventil und der Fraktionssammler standen während der Messungen in einem abgeschirmten Nebenraum (Elektronikraum des NMR-Scanners), und die Teflonschläuche wurden durch einen vorhandenen Kabelschacht in den NMR-Messraum gelegt.

3.1.3.1. FLASH-Sequenz

Die verwendete NMR-Sequenz ist eine von Siemens auf dem Gerät vorinstallierte Sequenz mit der Bezeichnung „head/High_res/t1_mpr3d_tra_smallFOV“. Bei dieser Sequenz handelt es sich um eine auf kleine Messvolumen und hohe Auflösung optimierte FLASH-Sequenz (zu FLASH siehe 2.3.1 auf Seite 20) mit T_1 -Gewichtung.

3.1.3.2. DIFFFLOW-Sequenz

Für die diffusionssensitiven NMR-Messungen wird eine von Daniel Gembris (IME, Forschungszentrum Jülich) modifizierte Siemenssequenz eingesetzt, die speziell an die Anforderungen der Säulenmessungen angepasst wurde (größere b -Faktoren). Die Grundlagen der Sequenz sind in 2.3.2 auf Seite 23 dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Durchbruchskurven

4.1.1. CDE-Anpassungen an Durchbruchskurven

Am Beispiel der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 -Anteil werden die gemessenen Durchbruchskurven dargestellt und mit dem CDE-Modell angepasst. Der aufgegebene Tracerpuls ist bei allen Messungen ein 30ml Puls, der bei $t = 0\text{s}$ in einer Probenschleife in den Zulauf geschaltet wird. Das Ergebnis einer Durchbruchkurvenbestimmung mit konventioneller Analytik, mit Ni^{2+} als Tracer, ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Konzentrationsbestimmung ist mit Hilfe der „Atom Absorptions Spektrometrie“ (AAS) durchgeführt. An diese Durchbruchskurve ist eine Durchbruchskurve angepasst, die mit dem Programm CXTFIT (siehe Toride et al. 1995), einer Implementierung die analytische Lösungen des CDE-Modells benutzt, angepasst worden. Die Verwendung CXTFIT bietet sich an, da Finite-Differenzen Programme in diesem Fall, aufgrund des konvektiv dominierten Transports, numerisch problematisch sind. Aus der Anpassung erhält man die mittlere Porenfließgeschwindigkeit in guter Übereinstimmung mit der bekannten Pumpgeschwindigkeit von $\nu_p = 0.022\text{ mm s}^{-1}$. Der effektive Dispersionskoeffizient ergibt sich zu $D_{\text{eff}} = 1.4 \cdot 10^{-8}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$. Am Auslauf der Säule entstand durch die nachträgliche, selbsttätige Verdichtung des Quarzsands eine 8mm lange Wasserzone, die vermutlich für das schwache Tailing verantwortlich ist.

Die Abbildung 4.2 zeigt an der gleichen Säule bei gleicher Pumpgeschwindigkeit $\nu_p = 0.022\text{ mm s}^{-1}$ eine Reihe von Durchbruchskurven die mit Hilfe der NMR-Tracermessung aufgenommen wurden. Dabei kann die y -Position (Transportrichtung) beliebig innerhalb der Säule gewählt werden. Die dargestellte Serie von Durchbruchskurven weist nahezu identische Gesamtkonzentrationen auf. Es ist ein leichter, gleichmäßiger Rückgang ($\leq 8\%$ zwischen den zwei äußersten Durchbruchskurven) zu erkennen, der darauf zurückzuführen ist, dass ganz niedrige Konzentrationen unter die Nachweisgrenze der verwendeten NMR-Sequenz gelangen, was dann zu der beobachteten Abnahme der gemessenen Gesamtkonzentration führt.

Die CDE-Anpassung einer NMR-Durchbruchskurve für eine Fließstrecke von 12cm in der Säule ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die ermittelte Porenfließgeschwindigkeit stimmt auch hier sehr gut mit der Pumpgeschwindigkeit überein. Der effektive Dispersionskoeffizient ergibt sich zu $D_{\text{eff}} = 5.8 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$. Dass der über chemische Analyse am Auslauf der Säule ermittelte Dispersionskoeffizient höher liegt, ist auf die zusätzliche Vermischung durch die Wasserzone am Säulenauslauf und auf dem Weg zum Fraktionssammler zurückzuführen.

4. Ergebnisse und Diskussion

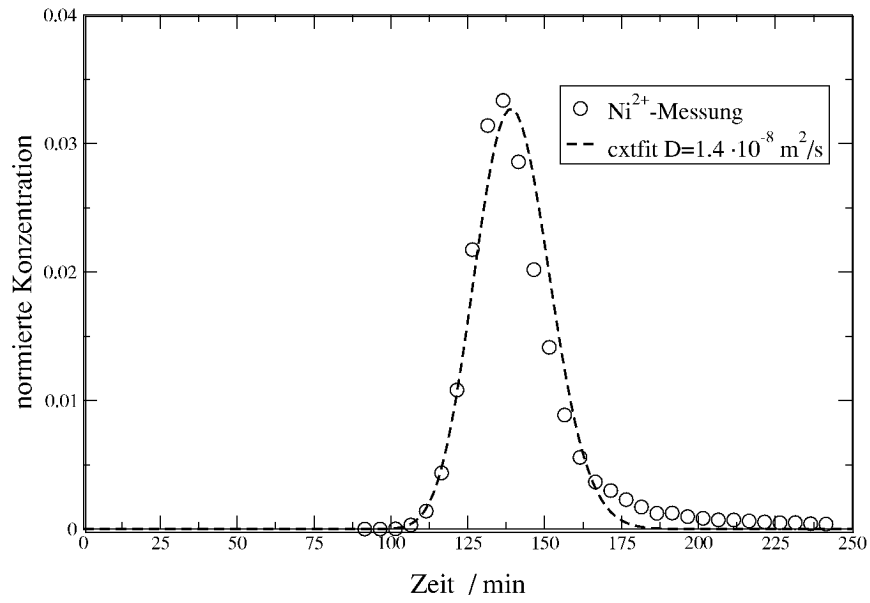


Abbildung 4.1.: Durchbruchkurven des Ni^{2+} -Tracers in der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 . Die Pumpgeschwindigkeit (mittl. Porengeschwindigkeit) beträgt $\nu_p = 0.022 \text{ mm s}^{-1}$, die Ni-Konzentration wurde mit Atom Absorptions Spektrometrie bestimmt. Sorptionsprozesse und Retardierung sind kaum zu erkennen. Die Anpassung ist mit CXTFIT durchgeführt.

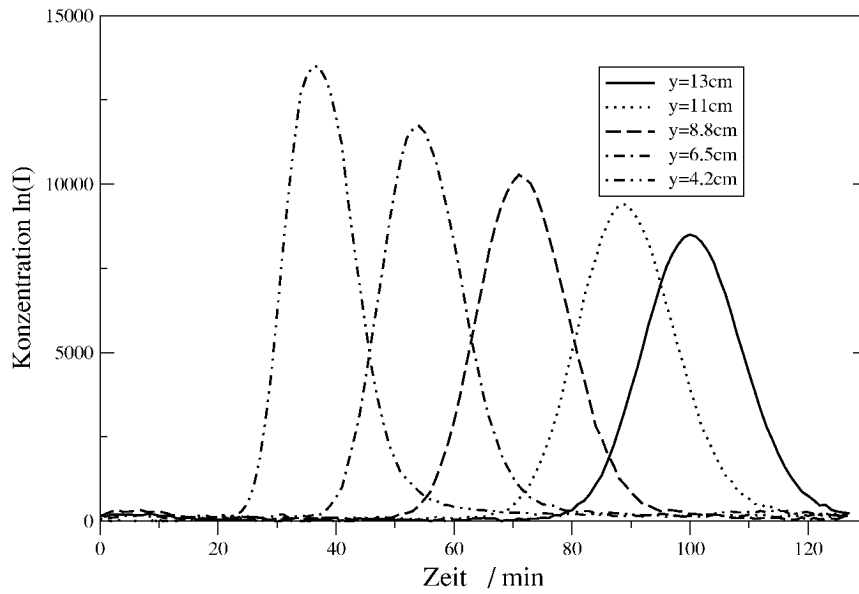


Abbildung 4.2.: Durchbruchkurven des Ni^{2+} -Tracers in der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 aus den NMR-Tracermessungen: Sorptionsprozesse und Retardierung sind kaum zu erkennen. Die Gesamtkonzentration in den Durchbruchkurven nimmt nur geringfügig mit der Laufzeit des Tracers ab ($\leq 8\%$).

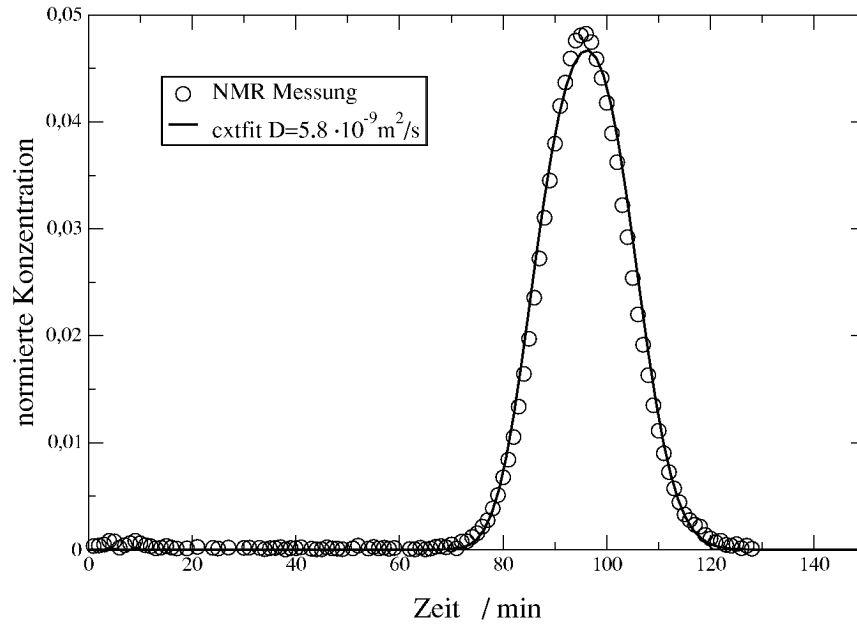


Abbildung 4.3.: CDE-Anpassung einer Durchbruchskurve des Ni^{2+} -Tracers in der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 aus den NMR-Tracermessungen. Die Durchbruchskurve wurde nach einer Fließstrecke von 12cm in der Säule berechnet.

4.1.2. CDE-Modellierung immoblier Phasen

Ein genauerer Blick auf die Durchbruchskurven in Abbildung 4.2 zeigt, vor allem bei den kurzen Fließstrecken, ein deutliches Tailing. Die Animation Herrmann (1999-2001) bzw. die Abbildung 4.7(a) zeigen eine Verzögerung der Tracersubstanz in der Filterfritte am Einlass der Säule. Das Wasser in diesem Bereich der Säule ist selbst nicht am konvektiven Fluss beteiligt, ist aber diffusiv an die mobile Phase gekoppelt und kann als immobile Phase mit einem entsprechenden Zwei-Phasenmodell angepasst werden. Dass in den einfachen Quarzsandsystemen bereits deutliche Tailing-Effekte durch immobile Phasen verursacht werden, zeigt auch Abbildung 4.4. Dabei handelt es sich um eine mit konventioneller Analytik bestimmte Durchbruchskurve¹ mit D_2O als Tracer. Das poröse Medium ist Quarzsand mit 1% Goethit Anteil. Das deutliche Tailing kann in diesem Falle nicht durch durch Sorptionsprozesse verursacht werden. Die zwei dargestellten Anpassungen sind einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der immobilen Phase berechnet. Die Modellrechnung ohne immobile Phase ist mit dem voll-impliziten Finite-Volumen Programm `FREUND_IMPL` von H. Vereecken berechnet. Das Programm wurde, in Anlehnung an van Genuchten und Wierenga (1976), um die immobile Phase erweitert und für die Anpassung mit mobiler Phase in Abb. 4.4 verwendet. Der diffusive Transport in die immobilen Phase ist dabei in einem expliziten Berechnungsschritt um den Löser für den Konvektiv-Dispersiven Transport herum implementiert. Da das Vorhandensein einer immobilen

¹Die Messwerte wurden von Herrn Rützel, ICG-IV, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Phase das für den Fluss zur Verfügung stehende Volumen verkleinert, erhöht sich die mittlere Porenfließgeschwindigkeit entsprechend. Diese Verschiebung der Durchbruchkurven wurde für die zwei Anpassungen berücksichtigt. Aus der Anpassung mit immobilisierter Phase ergibt sich ein 11%-iger Volumenanteil an immobilisiertem Wasser in der Säule. In wie weit diese 11% immobilisiertes Wasser im eigentlichen porösen Medium auftreten oder, wie im Falle der Durchbruchkurven aus der NMR-Messung (siehe Abb. 4.2), auf Artefakte im Zulauf der Säule oder Mischzonen am Auslauf zurückzuführen sind, kann bei den Durchbruchkurven, die mit konventioneller Analytik bestimmt wurden, nicht mehr festgestellt werden.

Die Visualisierung der NMR-Messung zeigt die Ursache der immobilisierten Phase, die in den Durchbruchkurven auftritt. Die aus der NMR-Messung bestimmten Durchbruchkurven beinhalten zwar auch die Artefakte, die am Einlass der Säule auftreten, aber durch die freie Wahl der Position, an der die Durchbruchkurve berechnet wird, kann man Artefakte, die am Auslauf der Säule entstehen, ausschließen. Der geringfügige Gesamtsignalverlust, der im Verlauf des Transports durch die Säule auftritt, kann mit Hilfe der einfach zu bestimmenden Serie von Durchbruchkurven aus derselben Messung korrigiert werden. Wenn man für eine Momentenanalyse und visuelle Transportbeobachtung ohnehin eine NMR-Tracermessung durchführt, kann man die daraus berechneten Durchbruchkurven den mit konventioneller Analytik gemessenen an Qualität sicherlich gleichstellen.

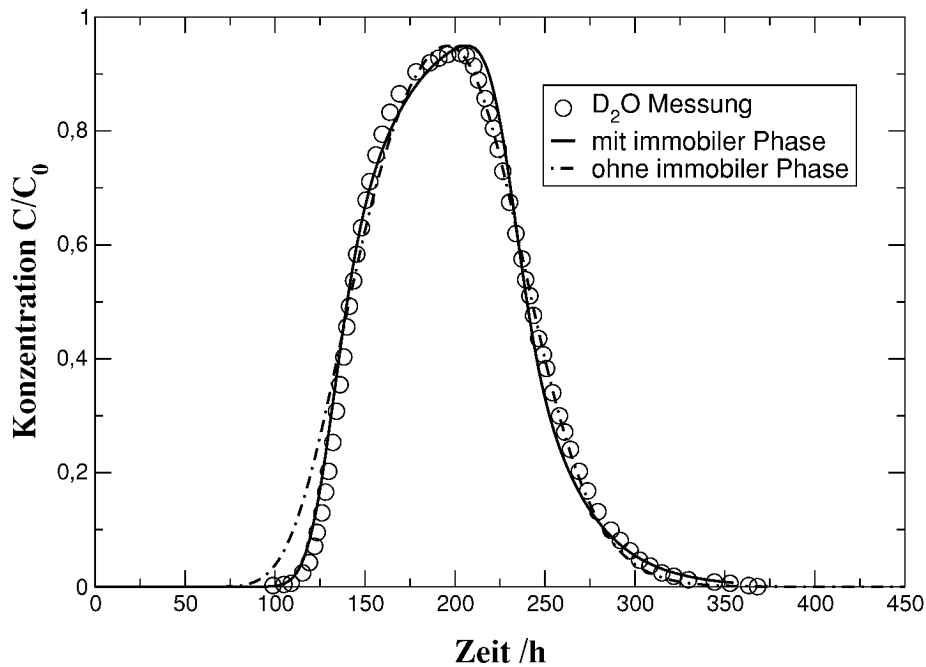


Abbildung 4.4.: Durchbruchkurven von D₂O in einer Quarzsandsäule (Innendurchmesser 2cm, Höhe 5cm). Der inerte Tracer weist ein deutliches Tailing auf. Die Anpassungen mit normaler CDE-Modellierung und mit immobilisiertem Anteil sind dargestellt.

4.2. NMR: Tracer Experimente

Für die NMR Experimente mit Tracer wird die in Kapitel 2.3.1 auf Seite 20 beschriebene „Fast Low Angle Shot“-Sequenz (FLASH) benutzt. Diese Sequenz hat vor allem eine hohe Ortsauflösung und ist, durch die Möglichkeit sehr dünne Schichten zu wählen, gut geeignet für dreidimensionale Experimente an Bodensäulen. Bei den Tracermessungen wird nicht der Tracer direkt durch Kernspinresonanz nachgewiesen, sondern es wird der Effekt einer paramagnetischen Substanz auf die T_1 Relaxationszeit der Wasserstoffkerne im Wasser zur Darstellung der Tracerkonzentration benutzt. Die FLASH Sequenz kann durch Präparationspulse vor dem eigentlichen Auslesen des NMR Signals (siehe Abbildung 2.8 auf Seite 21) besonders sensitiv für diese lokalen Unterschiede der T_1 Relaxation gemacht werden. Der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Signal I und der Tracerkonzentration C ist über einen weiten Konzentrationsbereich gegeben durch:

$$\ln(I_0 - I) = -\frac{T_R C_{\text{Ni}}}{\text{const.}} + \text{offset} \quad (4.1)$$

Als paramagnetischer Tracer werden in allen Messungen Ni^{2+} -Ionen verwendet, da sie nicht nur über einen ausgeprägten Paramagnetismus verfügen, sondern auch gleichzeitig als umweltrelevantes Schwermetall besonders interessant sind. Die verwendeten Konzentrationen, Säulenmaterialien und genauen Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 3.1 auf Seite 29 zusammengefasst.

4.2.1. Visualisierung

Das erste und augenfälligste Ergebnis der Tracermessungen ist die vollständige Visualisierung des dreidimensionalen Tracertransports. Es ist möglich, mit einer Auflösung von ca. $(1 \text{ mm})^3$ die aktuelle Tracerverteilung in der Säule zu messen und darzustellen. Je höher die räumliche Auflösung jedoch in den Messungen ist, desto länger dauert ein einzelner Scan des gesamten Säulenvolumens, und die Zeitauflösung ist entsprechend grob, bei den $(1 \text{ mm})^3$ räumlicher Auflösung ca. 5 min. Für spätere Auswertungen der Fließgeschwindigkeit aus den Tracerdaten, für die eine gute Zeitauflösung wichtig ist, wurde eine räumliche Auflösung von $3.13 \text{ mm} \times 1.56 \text{ mm} \times 3.18 \text{ mm}$ gewählt, bei einer Messzeit von 52 s für das ganze Säulenvolumen. Die Schichtdicke von 3.18 mm in der z -Richtung wird auch so von der Software des NMR-Scanner belassen, aber die Auflösung in x -Richtung wird automatisch noch im Fourierraum, durch Hinzufügen von Null-Werten, auf die doppelte Anzahl an Stützstellen ergänzt. Die Rücktransformation ergibt dann ebenfalls eine Auflösung von 1.56 mm in x -Richtung. Die Interpolation im Fourierraum führt dabei zu wesentlich besseren Ergebnissen als eine spätere Interpolation im Ortsraum sie liefern könnte.

Zur Visualisierung des Tracertransports wird das Visualisierungsprogrammpaket IDL (Research Systems, Inc. 2000) benutzt. Insbesondere Schnitte durch die Säule, aber auch dreidimensionale Darstellungen von Isokonzentrationsflächen, wie in Abbildung 4.5 auf der nächsten Seite und 4.6, geben einen guten qualitativen Einblick

4. Ergebnisse und Diskussion

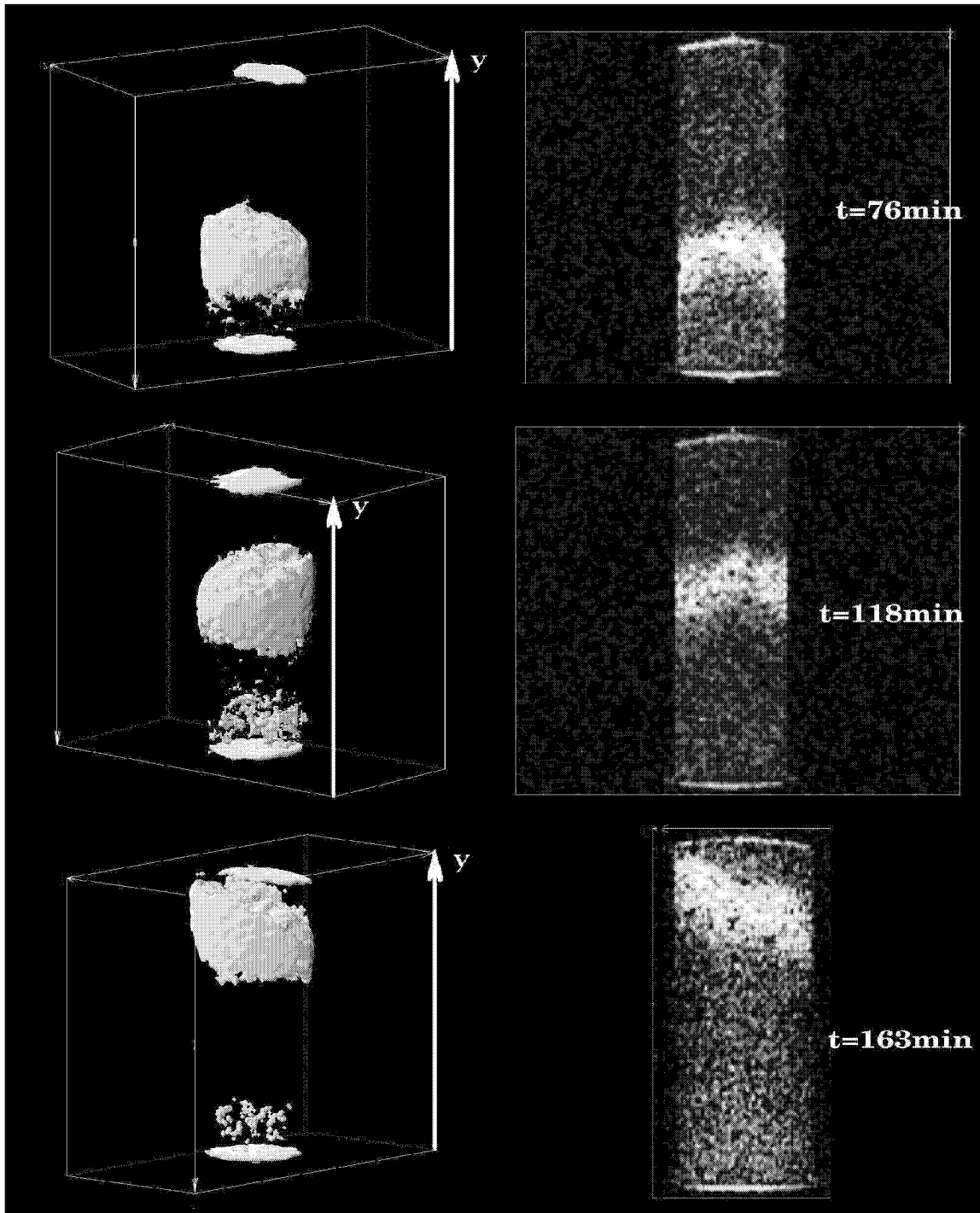


Abbildung 4.5.: Isokonzentrationsoberflächen (links) und Schnitte durch eine Quarzsandsäule (rechts) zu den Zeiten $t = 76 \text{ min}$, 118 min , 163 min aus unterschiedlichen Blickrichtungen. Es zeigt sich ein relativ glattes Strömungsmuster mit nur geringen Wandeffekten. Eine Animation (Herrmann 1999-2001) aller Zeitschritte zeigt außerdem viele kleine Fluktuationen des Frontverlaufs, die sich aber über längere Zeit wieder ausgleichen.

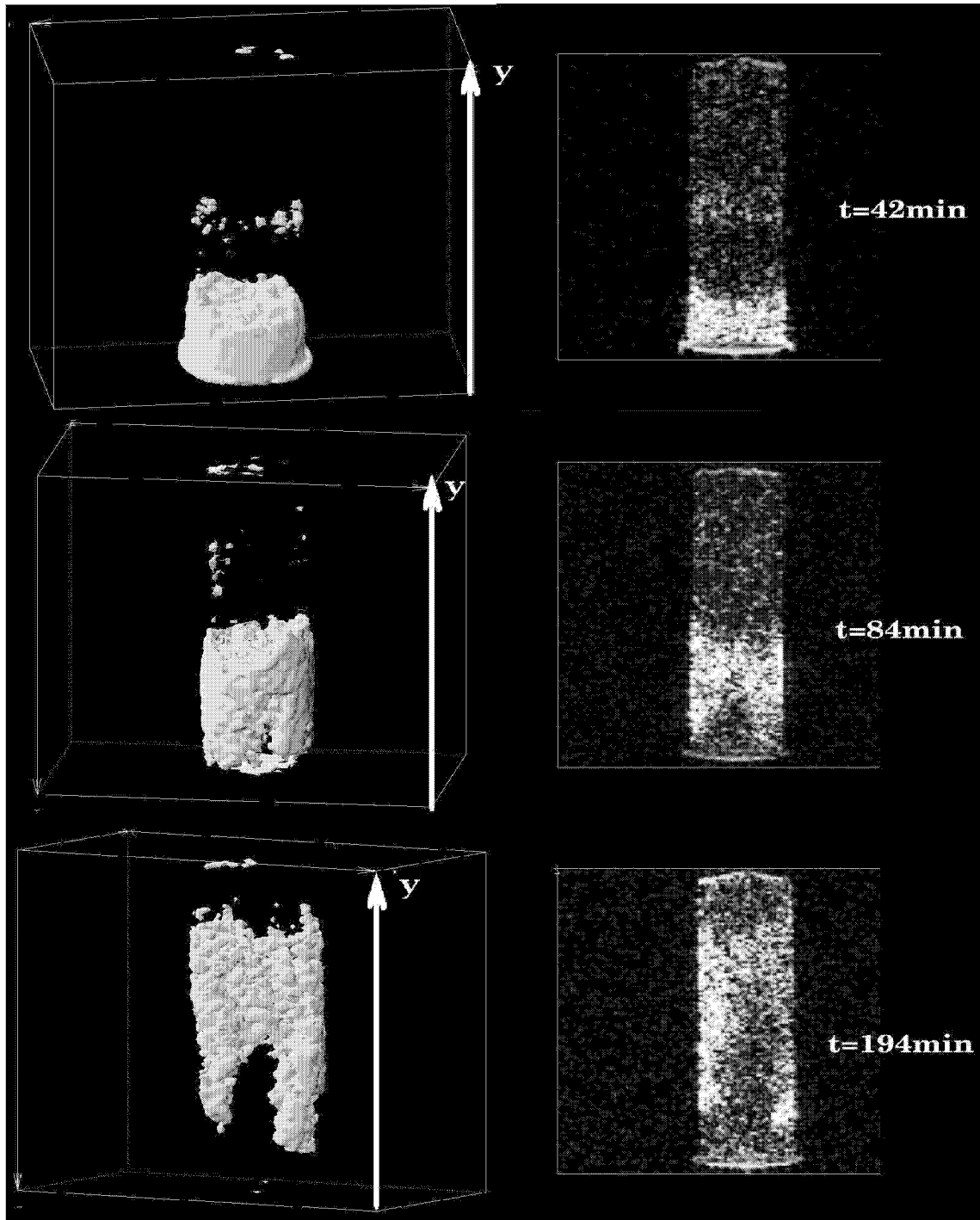
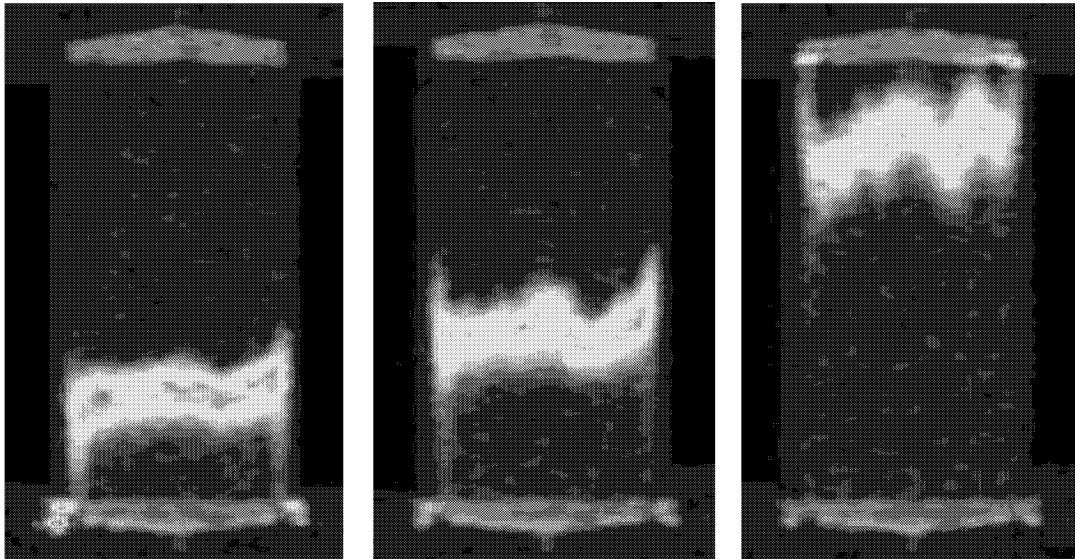
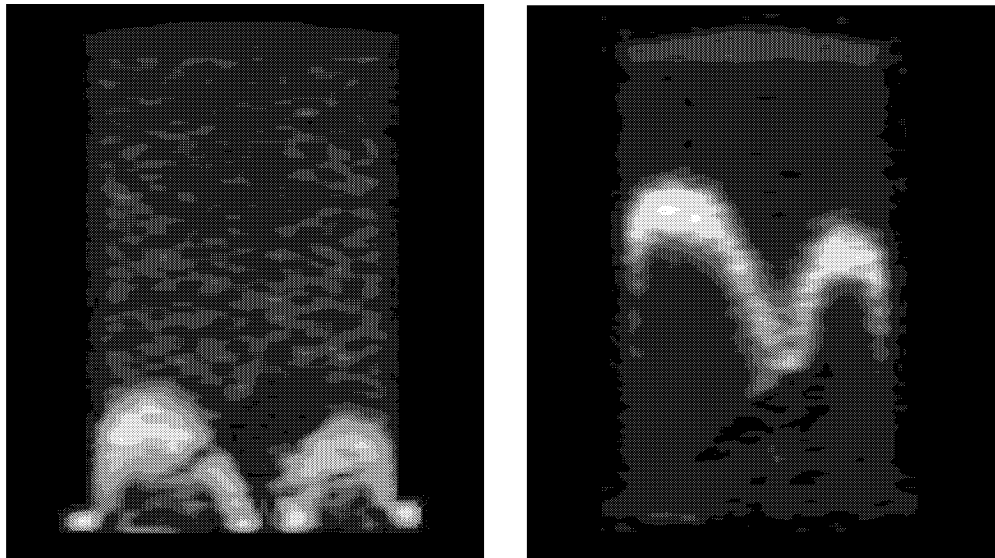


Abbildung 4.6.: Isokonzentrationsoberflächen (links) und Schnitte (rechts) durch eine Glaskugelsäule (Kugeldurchmesser 2mm) zu den Zeiten $t = 42\text{ min}$, 84 min , 194 min . Die Darstellung zeigt einen deutlich unregelmässigen Fluss mit Zonen hoher Fließgeschwindigkeit, aber auch Zonen mit stagnierendem Fluss, in denen sich über längere Zeit Tracersubstanz aufhält. Eine Animation ist unter (Herrmann 1999-2001) zugänglich.

4. Ergebnisse und Diskussion



(a) Schnittbild der Quarzsandäule mit Al_2O_3 zur Zeit $t=35\text{min}$, 50min und 95min . Der heterogene Fluss verursacht eine dispersive Verbreiterung des Tracerpulses. Im linken Bild (nach 35min) ist immer noch eine Restkonzentration des Tracers in der Filterfritte. Zwischen 35min und 50min bildet sich eine deutliche Verzögerung des Tracers im rechten Drittel der Säule aus.



(b) Schnittbild der Quarzsandäule (2. Messperiode): Im unteren Teil der Säule ist eine schwarze Zone zu erkennen die von einem grossen luftgefüllten Bereich in der Säule verursacht wird. Der Tracer (weiss) umfließt diesen Bereich, wird an den Grenzen aber zeitweilig zurückgehalten, was sich auch einige Zeit nachdem die Front den Luftbereich passiert hat, noch auswirkt (rechtes Bild).

Abbildung 4.7.: NMR Tracerexperimente: Visualisierung des Tracerflusses durch die Quarzsandsäule mit Al_2O_3 und die reine Quarzsandsäule.

in die Transportvorgänge in der Säule. Die Isokonzentrationsflächen sind dabei als rekonstruierte Oberfläche um den Bereich höherer Konzentration zu verstehen. Im regelmäßig gepackten feinkörnigen Quarzsand finden sich dabei keine großen Überraschungen, der Wandeffekt ist äußerst schwach ausgeprägt. Insgesamt findet sich aber auch in dieser sehr regelmäßigen Sandpackung ein erhöhter Fluss auf einer Seite der Säule. Die Abbildung 4.5 auf Seite 38 zeigt links in der Isokonzentrationsdarstellung die Tracerkonzentration aus unterschiedlichen Richtungen, die etwas schneller fließende Seite ist immer an der gleichen Seite der Säule. Die kleinen Kappen am oberen und unteren Rand der Säule sind die nur mit Wasser gefüllten Zonen am oberen Ende der Säule und unter der Filterfritte am Einlass. Das NMR Signal in den rein wassergefüllten Zonen ist aufgrund des 2.5-fach höheren Wassergehaltes und der daraus folgenden 2.5-fach höheren Dichte an H-Kernen höher und wird von der Isokonzentrationsdarstellung fälschlich als hohe Tracerkonzentration dargestellt. Die Wasserzonen sind in der Darstellung nicht unterdrückt worden, weil sie einen Eindruck der Geometrie der Säule vermitteln. In einer animierten Darstellung (Herrmann 1999-2001) aller Zeitschritte erkennt man noch viele kleine Fluktuationen der Tracerkonzentration, die sich aber im Laufe der Zeit wieder ausmitteln und keinen richtigen Trend erkennen lassen. Diese kleinen Fluktuationen in der lokalen Transportgeschwindigkeit sind letztlich die Ursache der Dispersion in der Säule und werden in Abschnitt 4.2.2 auf der nächsten Seite quantitativ ausgewertet.

Abbildung 4.7(a) auf der vorherigen Seite zeigt eine Schnittaufnahme der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 Anteil. Hier ist sehr gut zu erkennen, wie vergleichsweise großräumige Flussunterschiede während des Tracertransports zu einer Verbreiterung der Tracerfront – und damit flussinduzierter Dispersion – führen. Man sieht auch, dass die molekulare Diffusion und die Dispersion nicht ausreichen, um eine vollständige Durchmischung quer zur Transportrichtung, und damit eine glatte Frontkante, zu erzeugen. Abbildung 4.7(b) zeigt das Schnittbild einer reinen Quarzsandsäule, die unbeabsichtigt einen großen luftgefüllten Bereich (schwarze Zone) am Anfang der Säule und in der Filterfritte hatte. Diese große Luftblase war von außen trotz der durchsichtigen Plexiglassäule nicht zu erkennen, die NMR-Messung war der erste Hinweis, dass sich bei der Konditionierung eine so massive Luftblase gebildet hatte. Man sieht sehr schön, wie der Tracer um den Luftbereich herumfließt und an den Rändern durch die niedrigeren Fließgeschwindigkeiten deutlich zurückgehalten wird. Hier sind direkt die Effekte von immobilem Wasser, in das der Tracer hineindiffundiert und dann nur langsam wieder freigegeben wird, zu beobachten. Da durch die Luft ein Bereich der Säule keinerlei Tracer enthält, kann in diesem Bereich auch kein Fronttracking benutzt werden um Fließgeschwindigkeiten zu berechnen. Diese Säule wurde aus diesem Grunde in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

4.2.2. Detektion der Frontbewegung

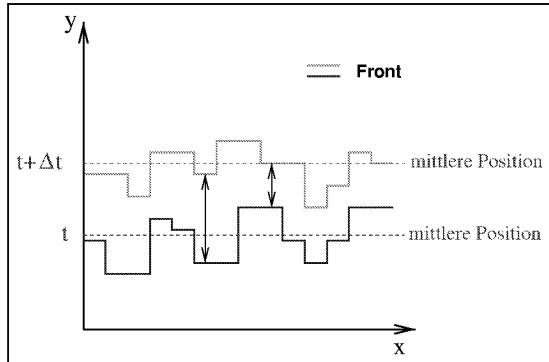


Abbildung 4.8.: Der Fronttracking Algorithmus: Aus der Position der Tracerfront zur Zeit t und $t + \Delta t$ wird die Bewegungsweite im Zeitschritt Δt berechnet. Daraus lässt sich dann direkt die lokale Geschwindigkeit an der Position der Front zur Zeit t berechnen.

Für die weitere Auswertung der Tracermessungen können einmal die statistischen räumlichen Momente der Tracerkonzentration, wie in Abschnitt 4.2.3 vorgestellt, verwendet werden. Für weitere quantitative Auswertungen der Tracerbewegung selbst wird aus der Bewegung der Tracerfront eine Fließgeschwindigkeit am jeweiligen Ort der Säule rekonstruiert.

Der dafür entwickelte Fronttracking Algorithmus (s. Abbildung 4.8) erkennt hierfür in einem ersten Durchgang die Position der Front (getrennt für Vorder- und Hinterkante), indem er nach den signifikanten Signalanstiegen über das Hintergrundrauschen sucht. Der Algorithmus geht dabei für einen Zeitpunkt t für jede x - z Position in der Säule gegen die Fließrichtung über die Datenpunkte, bis ein signifikanter Signalanstieg gefunden wird. Diese y Position wird zusammen mit der Zeitinformation t

für die weitere Bearbeitung gespeichert. Nach Auswerten aller Zeitschritte liegt ein fast lückenloser Datensatz vor, der die Frontposition an jeder x - z -Stelle der Säule zu jedem Zeitpunkt t enthält. Die Lücken resultieren aus dem Rauschen des Messsignals, so dass es nicht immer möglich ist, die Frontposition einwandfrei zu erkennen. In diesen Fällen wird der Punkt als fehlend markiert.

Als Indiz, dass die ermittelten Frontpositionen in der Tat geeignet sind, die Tracerbewegung in der Säule zu beschreiben, wird in Abbildung 4.9 die ermittelten Frontpositionen zu jeder Zeit t gemittelt und dann gegen t aufgetragen. Die Bewegung der mittleren Frontposition entspricht genau der eingestellten Fließgeschwindigkeit. In Abb. 4.9 erscheint die Säule nur 145mm lang zu sein. Das wird zum Einen durch Abschneiden einiger Millimeter am Einlass verursacht, weil direkt an der Filterfritte oft kleine Verzerrungen in NMR-Bild vorhanden sind, zum Anderen ist am Auslass der Säule, nachdem sich die Füllung einige Tage gesetzt hat, meist eine 1cm lange Wasserzone, die ebenfalls bei der Auswertung abgeschnitten wird.

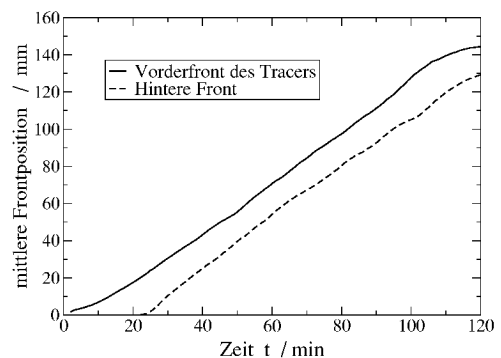


Abbildung 4.9.: Quarzsand/Glaskugelsäule: Die mittlere Frontposition zur Zeit t als Funktion der Zeit t .

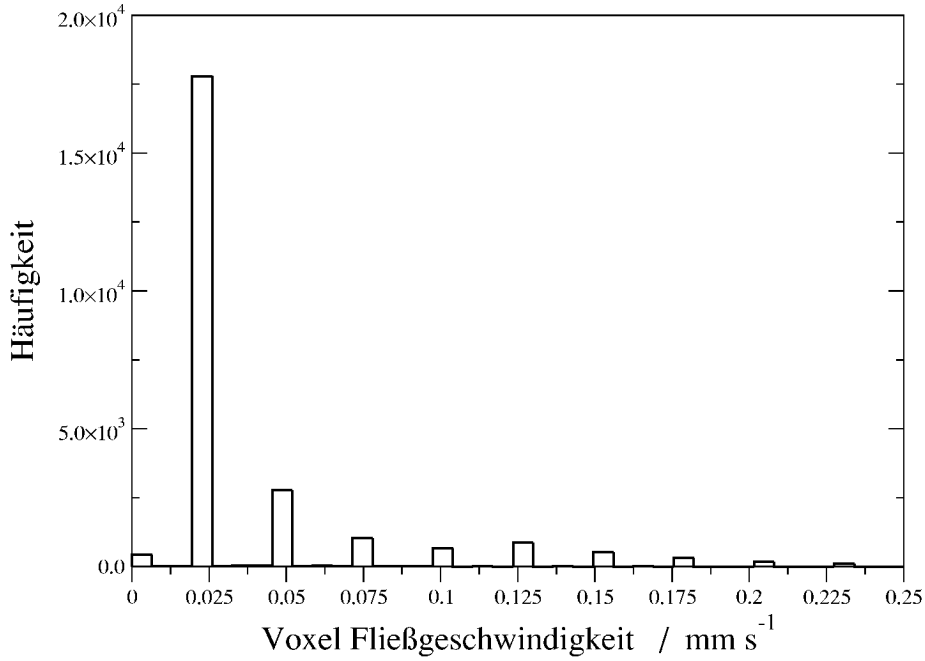


Abbildung 4.10.: Häufigkeitsverteilung der mit Frontracking berechneten Geschwindigkeiten für die Quarzsandsäule mit Glaskugeln. Die wenigen diskreten V_y -Werte sind deutlich zu erkennen.

Im nächsten Schritt wird jetzt für alle Zeitpunkte t aus der dazugehörigen Frontposition y_t und der Position $y_{t+\Delta t} = y_t + \Delta y$ zur Zeit $t + \Delta t$ eine Geschwindigkeit $\Delta y / \Delta t$ berechnet. Da in allen Tracermessungen die mittlere Fließgeschwindigkeit in der Größe eines Voxels² pro Zeitschritt liegt, führt das in der Auswertung zu einem eingeschränkten Ergebnisraum, da die sich Front in einem Zeitschritt in den meisten Voxeln genau ein Voxel weit bewegt und damit das Ergebnis für den V_y -Wert sehr oft 1.56 mm min^{-1} beträgt. Damit sich in Voxeln, in denen sich die Front innerhalb eines Zeitschrittes nicht bewegt hat, nicht immer eine Geschwindigkeit von 0 mm min^{-1} ergibt, wird in diesem Falle noch einige Zeitschritte weiter gesucht, bis sich die Front bewegt hat. Die Ortsdifferenz durch die Gesamtzeit wird dann dem Voxel als lokale Geschwindigkeit zugeschrieben. Abbildung 4.10 zeigt eine typische Verteilung der berechneten Geschwindigkeitswerte (Quarzsandsäule mit Glaskugeln). Deutlich ist die diskrete Verteilung der V_y -Werte auf einige wenige Geschwindigkeitswerte zu erkennen. Die Verteilung insgesamt zeigt eine deutliche Asymmetrie, die auf eine log-normale Verteilung hindeutet. Der Mittelwert der Verteilung entspricht mit 0.3 mm s^{-1} relativ gut der mittleren Porenfließgeschwindigkeit von 0.22 mm s^{-1} , die bei der Messung verwendet wurde.

Die Verteilung der Messergebnisse auf so wenige, diskrete V_y -Werte könnte durch

²„Voxel“ beschreibt das Volumenelement, das bei einer NMR-Messung zum Signal beiträgt. Da dieses Signal dann als Helligkeitswert eines Pixels (Bildpunktes) dargestellt wird, ist im Zusammenhang mit NMR das Kunstwort „Voxel“ üblich.

4. Ergebnisse und Diskussion

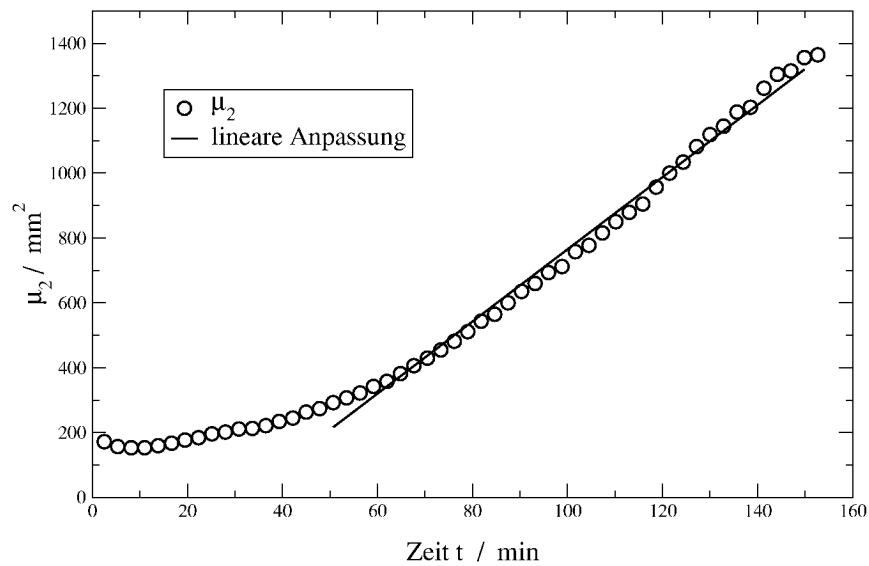
entsprechend lange Messungen und reduzierte Fließgeschwindigkeit deutlich verbessert werden, war aber im Rahmen der verfügbaren Messzeit für diese Studie nicht möglich.

4.2.3. Konzentrations-Statistik

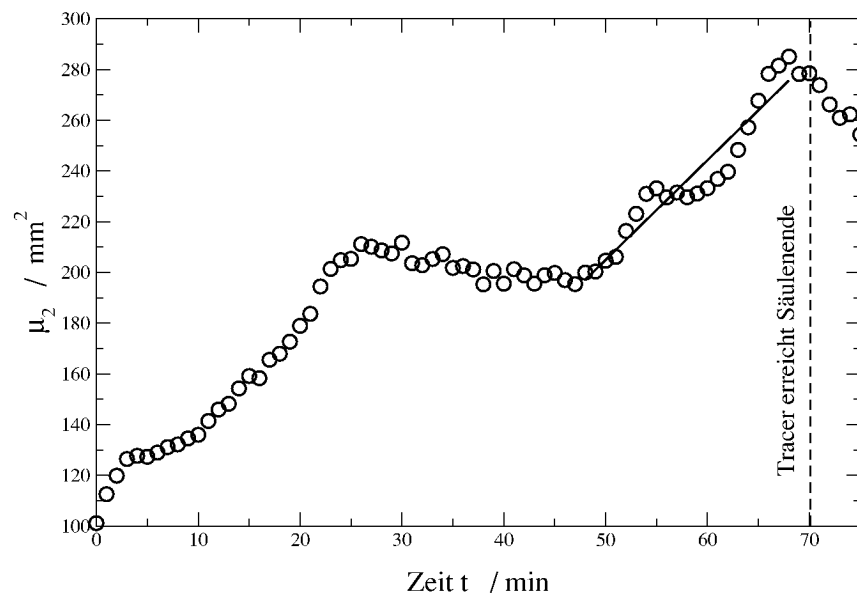
Wie in Abschnitt 2.1.3.1 auf Seite 9 beschrieben, kann aus einer Analyse der zentralen räumlichen Momente der Tracerkonzentration der effektive Dispersionskoeffizient D_{eff} berechnet werden. D_{eff} ist dabei proportional zur Ableitung des zweiten zentralen räumlichen Moments der Tracerverteilung. Für die Glaskugelsäule, die Quarzsandsäule, die Quarzsandsäule mit Glaskugeln und die Quarzsandsäule mit Al_2O_3 wurde das zweite Moment nach Gleichung (2.8) für jeden Zeitschritt berechnet und dann gegen die Zeit t aufgetragen. Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen das Ergebnis. Allen Ergebnissen gemeinsam ist, dass am Anfang das zweite zentrale Moment nicht sonderlich ansteigt. Erst wenn sich über längere Zeit – und damit auch über eine gewisse Fließstrecke – die verschiedenen Porenfließgeschwindigkeiten auf die Tracerpulsbreite auswirken, steigt das zweite Moment, und damit der effektive Dispersionskoeffizient, an. Nach einer, für die Säule charakteristischen, Fließstrecke geht die Kurve in einen Bereich konstanter Steigung über, und D_{eff} ändert sich nicht mehr. In diesem Fall existiert in den Säulen eindeutig ein repräsentatives Elementarvolumen, das aber mindestens so groß gewählt werden muss, dass die Kurven der jeweiligen Säule in diesen konstanten Bereich übergehen. Hier lässt sich dann ein repräsentatives D_{eff} definieren.

Die Abbildung 4.11(b) für die Ergebnisse der Quarzsandsäule mit Glaskugeln weicht davon etwas ab. Hier verändert sich die Steigung von $\frac{\partial \mu_2}{\partial t}$ erheblich über fast die ganze Säulenlänge. Die Glaskugeln in der Säule sind zwar gut gemischt, aber beim Packen lässt sich nicht ausschließen, dass es teilweise zu Zusammenlagerungen der Glaskugeln und Schichtbildungen kommt. Die Abb. 4.11(b) ist ein deutlicher Hinweis, dass in dieser Säule eigentlich kaum von einem einheitlichen effektivem Dispersionskoeffizienten gesprochen werden kann. Interpretiert man den letzten Teil (die lineare Anpassung) des μ_2 - t -Plots als konstante effektive Dispersion, muss die Mindestfließstrecke für diesen konstanten effektiven Dispersionskoeffizienten in etwa 7cm betragen. Die Ableitung des zweiten zentralen Moments μ_2 ist dort aber nicht wirklich konstant, und bei 70 min (entspricht einer mittleren Fließstrecke von 10cm) verlässt bereits Tracersubstanz die Säule und verhindert eine weitere Auswertung der Momente.

Die Resultate für die jeweils bestimmten D_{eff} zeigen einen eindeutigen Trend. Je gröber die Struktur des porösen Mediums ist, desto höher ist auch der effektive Dispersionskoeffizient D_{eff} . Das ist auch anschaulich verständlich, da gröbere Strukturen zu langreichweitigeren Trennungen der Fließpfade und damit einer weitreichenderen Verteilung (Dispersion) des Tracers führen. Dabei spiegelt sich eine Änderung der Porengröße von einer Größenordnung in einer Änderung von D_{eff} über ebenfalls eine Größenordnung wieder.



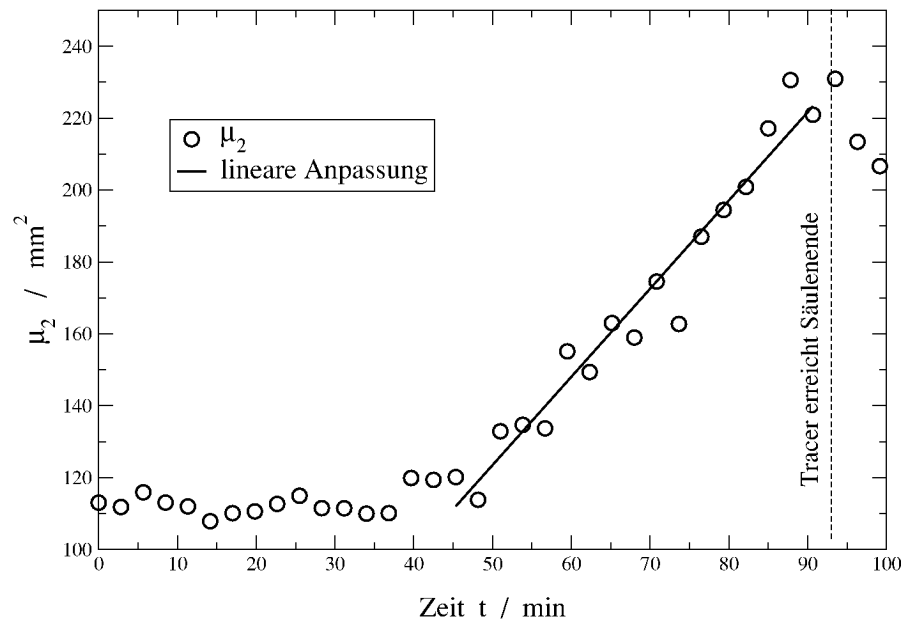
(a) Glaskugelsäule: Der Dispersionskoeffizient aus der Steigung ist $D_{\text{eff}} = 9.8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, die Mindestfließstrecke bis sich eine konstante Ableitung ergibt beträgt 6cm.



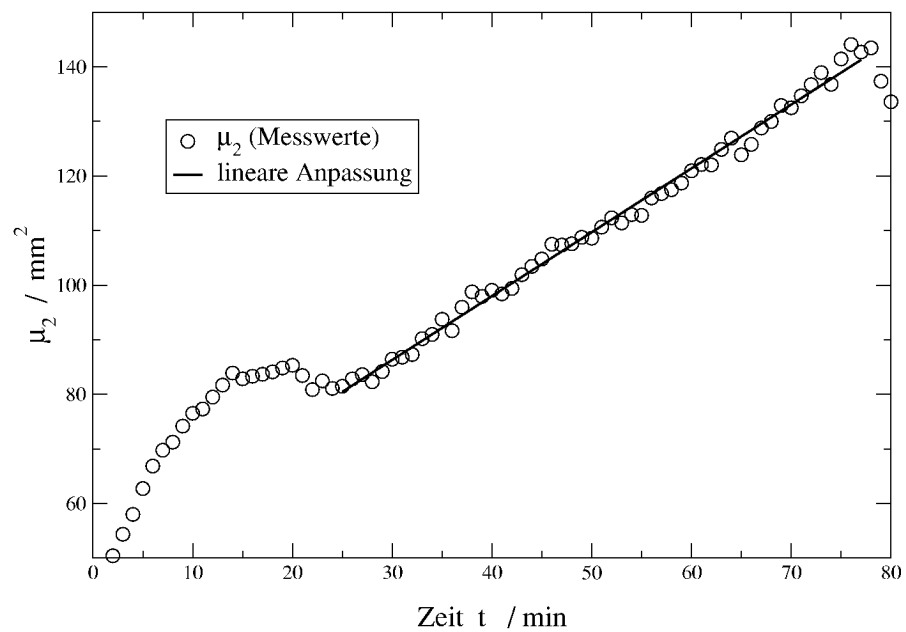
(b) Quarzsandsäule mit Glaskugeln: Dispersionskoeffizient aus der Steigung ist $D_{\text{eff}} = 3.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, die Mindestfließstrecke beträgt 7cm (50min), aber auch dort ist die Ableitung des zweiten zentralen Moments noch nicht konstant. Bei 70min (10cm) verläßt bereits Tracersubstanz die Säule und verhindert eine weitere Auswertung.

Abbildung 4.11.: Analyse der zweiten zentralen räumlichen Momente der Tracerkonzentration. Aus der Steigung kann der effektive Dispersionskoeffizient D_{eff} berechnet werden (s. Text).

4. Ergebnisse und Diskussion



(a) Quarzsandsäule: Der Dispersionskoeffizient aus der Steigung ist $D_{\text{eff}} = 1.9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, die Mindestfließstrecke beträgt 5cm.



(b) Quarzsandsäule mit Al_2O_3 : Der Dispersionskoeffizient aus der Steigung ist $D_{\text{eff}} = 9.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, die Mindestfließstrecke beträgt 4cm.

Abbildung 4.12.: Analyse der zweiten zentralen räumlichen Momente der Tracerkonzentration. Aus der Steigung kann der effektive Dispersionskoeffizient D_{eff} berechnet werden (s. Text).

4.3. NMR Messungen an reaktiven, sorbierenden Systemen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht die NMR-Methoden auch auf reaktive Systeme anzuwenden. Das Zusammenspiel von Modellsubstanzen wie Goethit und Al_2O_3 mit Schwermetallionen wie Ni^{2+} bietet den Vorteil, die Reaktivität über den pH-Wert einstellen zu können. Die eisenhaltigen Modellsäulen, Quarzsand mit 1% Goethit und das Aquifermaterial aus Krauthausen (3% Eisenanteil), führten im NMR-Scanner zu einer extrem kurzen T_2^* -Relaxationszeit. Unter Fließbedingungen wird dieser stark beschleunigte Signalverlust irreversibel (s. Diskussion in Abschnitt 4.4.5) und kann auch durch eine Spinechsequenz nicht mehr refokussiert werden. Dies hat zur Folge, dass schon nach ca. 2ms keine Signalantwort mehr aus der Probe zu messen ist. Unter diesen Bedingungen ist keine der beiden vorgestellten Methoden verwendbar.

Da Baumann et al. (2000) durchaus eisenhaltiges natürliches Material verwendet, spielt die Korngröße des Materials offenbar eine große Rolle. Wenn viele H-Kerne nicht in die Wandnähe und damit die magnetischen Störungen kommen, ist es möglich Messungen durchzuführen. Der feine Quarzsand mit einer Korngröße kleiner als 0.1mm erfüllt diese Bedingung jedoch nicht, und der enge Wandkontakt führt zu dem extrem schnellen Signalverlust.

Es ist möglich natürliche Materialien aufzureinigen und von den magnetischen Eisenbestandteilen zu befreien. Diese Reinigungsverfahren (siehe z.B. Dai und Johnson 1999) sind allerdings schwerwiegende Störungen an der Zusammensetzung des gesamten porösen Mediums.

Der Versuch Al_2O_3 als reaktiven Anteil in Quarzsand zu mischen, führte zu einer annähernd vollständigen Austragung des Al_2O_3 . Mit konventioneller Analytik bestimmte Durchbruchskurven zeigten keinerlei Retardierung bei pH-Werten, die eine deutliche Sorption von Ni-Ionen hätte zeigen müssen. Daraus bleibt nur zu schliessen, dass das verwendete feine Al_2O_3 nicht für Säulenversuche dieser Art geeignet ist. Eine Modellsäule mit grobkörnigerem Al_2O_3 -Material aus dem Chromatographiebereich, das trotzdem eine möglichst große reaktive Oberfläche aufweist, könnte ein reaktives System darstellen, dass auch für die vorgestellten NMR-Messungen verwendbar ist.

4.4. NMR: Diffusionssensitive Flussmessung

4.4.1. Kurze Beschreibung der NMR Sequenz

NMR Sequenzen, die ursprünglich zur Diffusionsmessung entwickelt wurden, eröffnen eine weitere Methode zur Flussmessung in Bodensäulen. Die ausführliche Beschreibung der diffusionssensitiven NMR Sequenzen befindet sich in Kapitel 2.3.2 auf Seite 23. Die folgende kurze Funktionsbeschreibung dient lediglich als Zusammenfassung aller Grundlagen, die für die Auswertung benötigt werden.

Diffusionssensitive NMR Sequenzen (Pulsdiagramm siehe 2.10 auf Seite 24) benötigen keine Tracer, sondern die H-Kerne der Wassermoleküle selbst werden durch eine 90° Radiofrequenz (RF) Anregung in einen phasensynchronisierten Zustand gebracht. Danach wird ein Magnetfeldgradient angelegt, der eine gezielte Dephasierung der Kernspins in der gewählten Gradientenrichtung erzeugt. Eine Spininversion durch einen 180°RF-Puls und Anlegen des gleichen Magnetfeldgradienten refokussiert alle Spins wieder und verursacht ein scharfes Spinecho (Gradientenecho). Wenn die Protonen während der Messzeit durch Diffusions- oder Dispersionseffekte nicht an der gleichen Stelle verbleiben, wird ihre Refokussierung durch die Ortsabhängigkeit des Magnetfeldgradienten nicht exakt sein, und eine Verschmierung (Dephasierung) der Spinrichtungen erzeugt einen Signalverlust des Spinechos³:

$$I = I_0 \cdot \exp(-bD) \quad (4.2)$$

Hier sind I die gemessene Spinechoantwort, I_0 maximale Spinechoantwort ohne Dephasierung, b ein Empfindlichkeitsfaktor und D der Diffusionskoeffizient. Die Empfindlichkeit b lässt sich aus dem Magnetfeldgradienten $\vec{G}$ der Sequenz berechnen:

$$b = \gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta \quad (4.3)$$

wobei γ das gyromagnetische Moment der Protonen ist, δ die Dauer des Gradientenpulses, G dessen Stärke und Δ die Zeit zwischen den zwei Diffusionsgradientenpulsen (siehe Abb. 2.10). Der Magnetfeldgradient $\vec{G}$ kann dabei in beliebiger Richtung angelegt werden. In den vorliegenden Ergebnissen wurde eine Sequenz benutzt, die immer eine Messung bei abgeschalteten Gradienten ($G = 0 \Rightarrow b = 0$) ausführt, und dann je eine Messung mit Gradienten für den gewünschten b -Faktor in der x, y u. z -Richtung (y : Transportrichtung, z : Richtung des Hauptmagnetfeldes des NMR Scanners).

Die Sequenz ist dabei so aufgebaut, dass in einer Messung jeweils vier „Amplitudenbilder“, die die orts aufgelösten Intensitätswerte enthalten, aufgenommen werden. Das erste der vier Amplitudenbilder entspricht einer Referenzmessung mit abgeschalteten Dephasierungsgradienten und ansonsten identischem Zeitablauf der Sequenz (Details siehe Abb. 2.10 auf Seite 24). Die weiteren drei Amplitudenbilder enthalten dann die Intensitätswerte für eingeschaltete Dephasierungsgradienten in den drei kartesischen Richtungen x, y, z . Je nach Auslegung der Sequenz können verschieden große b -Faktoren realisiert werden.

³Eine Kurzfassung der Herleitung ist in Abschnitt 2.3.2, eine ausführliche Herleitung z.B. in (Callaghan 1991) zu finden.

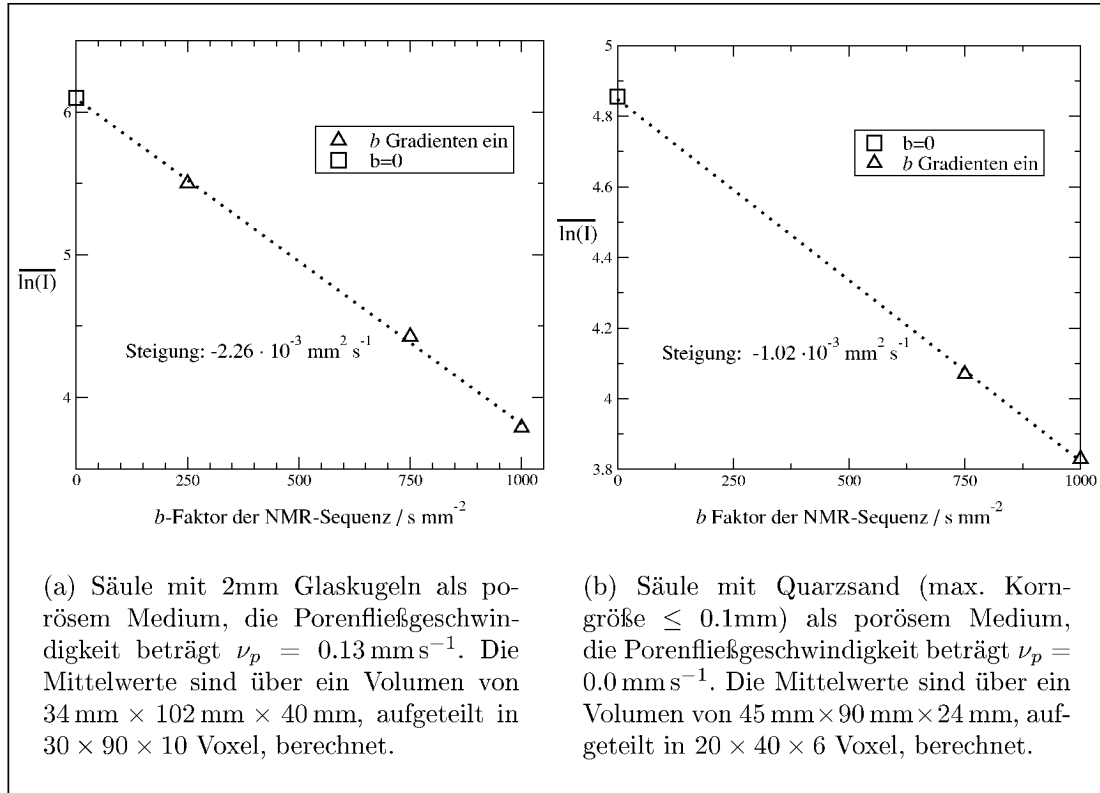


Abbildung 4.13.: Diffusionssensitive Messung an Säulen. Dargestellt ist die über das Säuleninnere gemittelte, logarithmierte Signalintensität in Abhängigkeit des b -Faktors, der in der NMR Sequenz eingestellt wurde. $\square$: $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$, $\triangle$: $b = \text{variabel}$

4.4.2. Test der Intensitätsabhängigkeit

Die Gültigkeit von Gleichung (4.2) hinsichtlich der b -Abhängigkeit wird anhand zweier Testmessungen an verschiedenen Säulen, eine mit 2mm Glaskugeln als porösem Medium, die andere mit Quarzsand mit einer Korngröße $\leq 0.1 \text{ mm}$, überprüft. Die Messung an der Glaskugelsäule erfolgte dabei bei einer Porenfließgeschwindigkeit von $\nu_p = 0.13 \text{ mm s}^{-1}$, die Messung an der Quarzsandsäule ohne Durchfluss.

In Abb. 4.13(a) ist die über $30 \times 90 \times 10$ Voxel á $1.13 \text{ mm} \times 1.13 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ gemittelte, logarithmierte Intensität $\overline{\ln(I)}$ gegen den Faktor b (Gl. 4.3) aufgetragen ($\triangle$). Da in jeder Messung automatisch eine Messung mit $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ durchgeführt wird, ist deren mittlere, logarithmierte Intensität mit aufgetragen ($\square$). In Abb. 4.13(b) sind die Ergebnisse für die Quarzsandsäule dargestellt. Die logarithmierte Intensität ist über $20 \times 40 \times 6$ Voxel á $2.25 \text{ mm} \times 2.25 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ gemittelt. Wie nach Gl. (4.2) erwartet, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\overline{\ln(I)}$ und b . Aus der Steigung erhält man in der Glaskugelsäule $D_{\text{H}_2\text{O}, \text{Glaskugeln}} = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, was sehr gut mit dem Literaturwert⁴ $D_{\text{Lit}} = 2.47 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für freies Wasser (Borchers et al.

⁴Spin-Echo Messung, extrapoliert aus H_2O Diffusion in HNO_3 , 23°C

4. Ergebnisse und Diskussion

1969) übereinstimmt. Aus Abb. 4.13(b) kann man den Diffusionskoeffizienten für die Quarzsandsäule $D_{H_2O, \text{Quarzsand}} = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ entnehmen. Diese Erniedrigung der Diffusionskonstanten wird durch eingeschränkte Diffusionsreichweite in dem feinporeneren Material hervorgerufen, eine detailliertere Diskussion dieses Effektes befindet sich in Abschnitt 4.4.5 auf Seite 55. Das Auswerten von D aus Abb. 4.13(a) ist für die Glaskugelsäule zulässig obwohl die Messung nicht bei einer Porenflussgeschwindigkeit von $\nu_p = 0 \text{ mm s}^{-1}$ durchgeführt wurde. Der Einfluss einer konstanten Fließgeschwindigkeit verursacht nur eine Verschiebung der $\ln(I)$ - ν_p -Kurve, ohne deren Steigung zu ändern. Außerdem ist die $\ln(I)$ Änderung mit der Geschwindigkeit wesentlich kleiner als die Änderung mit dem Empfindlichkeitsfaktor b (vergleiche Abb. 4.13(a) und 4.15). Aus diesem Grunde passt auch der Wert für $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ noch zu den Werten für $b \gg 0 \text{ s mm}^{-2}$, obwohl die $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messung nicht von ν_p abhängt (siehe Abb. 4.15 auf Seite 53).

Für die Messung möglichst niedriger Geschwindigkeiten ist ein möglichst großer b -Faktor wünschenswert, aber der Rauschanteil des Signals, der ebenfalls mit b steigt, muss dabei noch niedrig genug gehalten werden, damit Messwerte eines einzelnen Voxels noch eine zuverlässige Geschwindigkeitsmessung erlauben. Alle folgenden Messungen werden daher nur bei der Empfindlichkeit $b = 1000 \text{ s mm}^{-2}$ durchgeführt, da sie diesen Anforderungen am besten entspricht.

4.4.3. Erfassung des konvektiven Transports

Die diffusionssensitive NMR Sequenz ist in der Lage, die Diffusionskoeffizienten in einfachen porösen Medien wie Glaskugeln und Quarzsand direkt zu messen. Die Messergebnisse für eine wassergefüllte Säule ohne poröses Medium sind in Abb. 4.14 dargestellt. Die gemittelten, logarithmierten Signalintensitäten sind über der Porenflussgeschwindigkeit, die aus der externen Volumen-Pumpgeschwindigkeit und dem Wassergehalt $\theta = 1.0$ berechnet ist, aufgetragen. Es zeigt sich keine Abhängigkeit der gemessenen Intensitäten von der Porenfließgeschwindigkeit, wie auch zu erwarten ist, da sich der Diffusionskoeffizient in dem Wasser der Säule durch den konvektiven Transport nicht verändert und in Gl. (4.2) ein konvektiver Transport keinen Einfluss auf die Intensität hat. Ein laminarer Fluss, wie er bei den niedrigen Porenfließgeschwindigkeiten von max. $\nu_p = 0.1 \text{ mm s}^{-1}$ in einer leeren Säule auftritt⁵, verursacht also auch keine Dispersion, so dass keine Änderung des Dispersionskoeffizienten stattfindet. Die benutzte Sequenz ist aber dispersionssensitiv. Dass $\ln(I)$ keine Abhängigkeit von ν zeigt (s. Abb. 4.14) bestätigt diese Aussage.

Aus der Differenz der gemittelten, logarithmierten Intensitäten mit $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ und $b = 1000 \text{ s mm}^{-2}$ und Gl. (4.2) kann man den Diffusionskoeffizienten von freiem Wasser berechnen:

$$D = \frac{\ln(I_{b=0}) - \ln(I_{b=1000})}{b} \quad (4.4)$$

und man erhält, durch Einsetzen von $b = 1000 \text{ s mm}^{-2}$, $D = 2.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, was

⁵Reynolds Zahl $Re \approx 6$

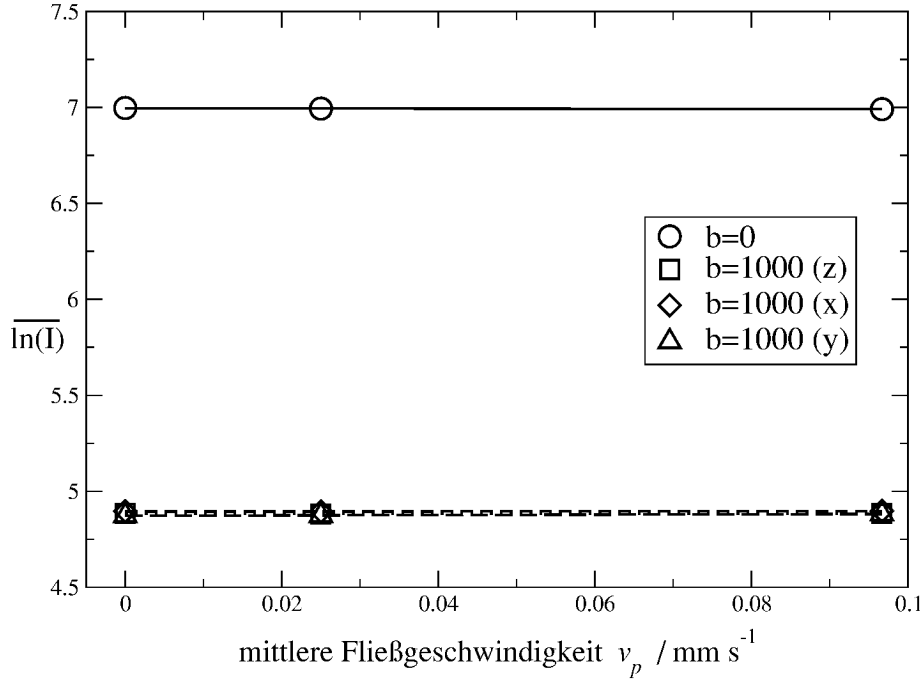


Abbildung 4.14.: Diffusionsmessung an einer wassergefüllten Säule ohne poröses Medium. Dargestellt ist die gemittelte, logarithmierte Signalintensität über der mittleren Porenflussgeschwindigkeit, die sich aus den externen Pumpdaten und dem Wassergehalt $\theta = 1.0$ ergibt. Die $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Kurve ist ohne die Diffusionssensitivität, die Kurven für die 3 Raumrichtungen jeweils mit $b = 1000 \text{ s mm}^{-2}$ gemessen.

wieder sehr gut mit dem Literaturwert übereinstimmt. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit Abb. 4.13(a) belegt erneut, dass in der Glaskugelsäule keine Beschränkung der Diffusionsreichweite durch die Porengröße gegeben ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Steigung der ($\triangle$) Kurve in Abb. 4.13(b) bereits eine deutliche Verringerung des Diffusionskoeffizienten in der Quarzsandsäule auf $D = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und weist damit eine durch das poröse Medium eingeschränkte Diffusion nach.

Vergleicht man die absoluten Intensitäten in Abb. 4.13(a) mit den Werten der leeren Säule in Abb. 4.14, fällt eine Abnahme von $0.9 \ln(I)$ in der Glaskugelsäule auf. Dieser Signalverlust bei der Glaskugelsäule im Vergleich zur wassergefüllten, leeren Säule lässt sich direkt auf den unterschiedlichen Wassergehalt ($\theta_{\text{Glas}} = 0.4$, $\theta_{\text{leer}} = 1.0$) zurückführen.

Vergleicht man auch die Intensitäten der Quarzsandsäule (Abb. 4.13(b)) mit der Glaskugelsäule, stellt man ebenfalls eine deutliche Differenz der Signalstärke fest. Diese Signalabnahme der gesamten Intensität bei der Quarzsandsäule im Vergleich zur Glaskugelsäule wird durch die kleinere Porengröße verursacht. Der Diffusionskoeffizient in der Quarzsandsäule entspricht bereits nicht mehr dem des freien Wassers und viele Wasserprotonen (H-Kerne) wechseln vom Poreninneren in den wandnahen Bereich und zurück. In der Wandnähe verursachen Unterschiede in der magnetischen

4. Ergebnisse und Diskussion

Suszeptibilität von Wasser und Glas kleine Magnetfeldgradienten. Protonen spüren diese kleinen Gradienten während ihrer Brownschen Bewegungen als kleine statistische Magnetfeldschwankungen. Das führt zu einer T_2 Relaxation (siehe Kap. 2.2.3 auf Seite 16) und dem daraus resultierenden Signalverlust. Diese Signalabhängigkeit von der Porengröße des porösen Mediums wird detailliert in Abschnitt 4.4.5 auf Seite 55 diskutiert.

4.4.4. Anwendung auf poröse Medien

Für die Säule ohne poröses Medium ist es unmöglich, mit der diffusionssensitiven NMR Sequenz konvektiven Fluss zu messen. Aber in einer Säule mit porösem Medium liegt nicht eine einzelne Transportgeschwindigkeit vor, sondern eine stochastische Geschwindigkeitsverteilung, die als dispersiver Effekt verstanden werden und formal auch wie eine Diffusion behandelt werden kann. Aus diesem Grunde wird in porösen Medien auch für den konvektiven Transport eine Abschwächung des Spinechos erwartet. Der effektive Diffusionskoeffizient, d.h. der Dispersionskoeffizient, ist von der konvektiven Transportgeschwindigkeit abhängig und kann somit durch die diffusionssensitiven Messungen bestimmt werden. Der gemessene Dispersionskoeffizient erfasst dabei nur dispersive Strukturen auf einer Zeitskala von 100ms, also auch nur räumliche Strukturen, die in dieser Zeit durchflossen werden ($\lesssim 1/100$ mm, siehe 4.4.5).

Abbildung 4.15 zeigt die Ergebnisse einer Diffusionsmessung für die Glaskugelsäule. Die Signalintensität für die Messung mit $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ zeigt wie erwartet keine Abhängigkeit von der Flussgeschwindigkeit, wogegen die Messungen mit eingeschalteten Diffusionsgradienten ($b = 1000 \text{ s mm}^{-2}$) eine Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit aufweisen. Normiert man die Intensitäten auf $I_{b=0}$, und berechnet man eine lineare Näherung (Regressionsmethode) für jede der drei Richtungen, erhält man Abb. 4.16. Hier erkennt man eine deutliche, näherungsweise lineare Abhängigkeit der Intensität von der Fließgeschwindigkeit.

Für gesättigten Transport in porösen Medien kann für den Zusammenhang zwischen dem Dispersionskoeffizienten D und der Porenfließgeschwindigkeit ν_p folgender Zusammenhang (s. Roth (1996)) angenommen werden:

$$D_{\text{eff}} = D_0 + \lambda |\nu_p| \quad (4.5)$$

mit D_0 als Diffusionskonstante der molekularen Diffusionseffekte und der Dispersivität λ , die bei gesättigtem Fluss als Materialkonstante des porösen Mediums betrachtet werden kann. Der lineare Zusammenhang (4.5) von D_{eff} und ν_p , der sich auch aus den Messungen (z.B. Abb. 4.16) ergibt, erlaubt es, Gleichung (4.2) umzuschreiben in einen diffusiven und einen konvektiven Anteil:

$$\begin{aligned} I &= I_0 \cdot \exp(-b D_{\text{eff}}) \\ &= I_0 \cdot \exp(-b D_0 - b \lambda |\nu_p|) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Dabei kann die Größe $b\lambda$ aus dem Betrag der Steigung in Abb. 4.16 und der bekannten mittleren Porenfließgeschwindigkeit bestimmt werden. Die Dispersivität ergibt

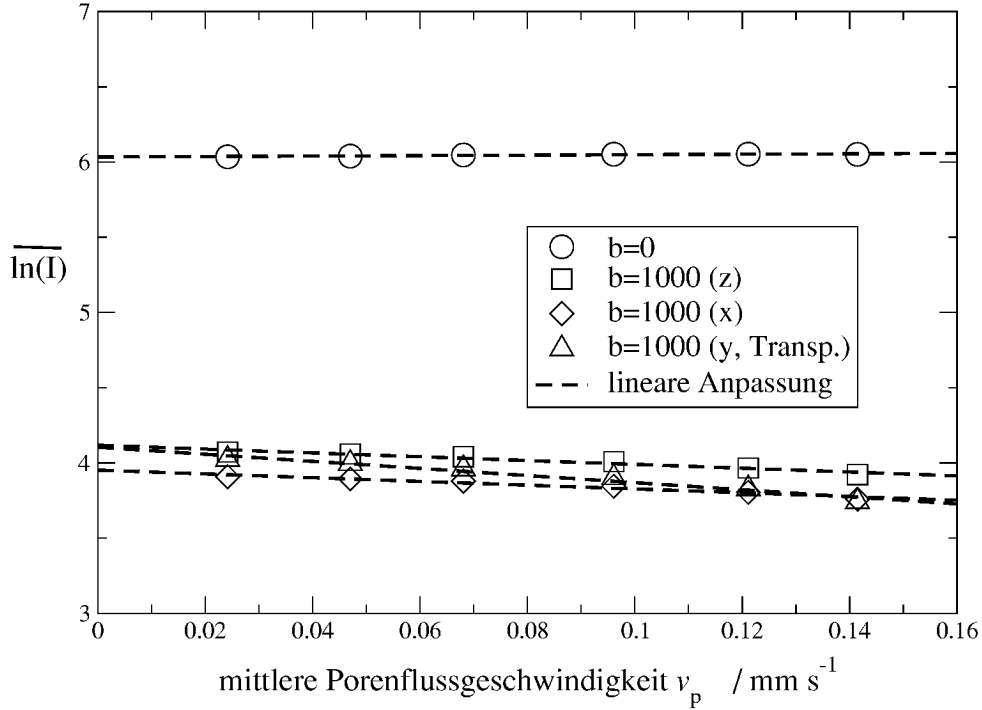


Abbildung 4.15.: Diffusionssensitive NMR Messung an der Glaskugelsäule. Dargestellt sind die gemittelten, logarithmierten Signalintensitäten, aufgetragen über der Porenfließgeschwindigkeit v_p . Die Mittelwerte sind über ein Volumen von $34 \text{ mm} \times 102 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$, aufgeteilt in $30 \times 90 \times 10$ Voxels, berechnet.

sich damit zu $\lambda = 0.018 \text{ mm}$. Grund für diesen sehr niedrigen Dispersivitätswert, ist die äußerst lokale Messung der Dispersion und Dispersivität. Auf der Messskala der DIFFFLOW-Sequenz, unterhalb $\frac{1}{100} \text{ mm}$, welche sich durch die kurze Messzeit von 100ms der DIFFFLOW-Sequenz ergibt (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 23), haben die groben Strukturen der 2mm Glaskugeln keinen großen Einfluss.

Die niedrigere Steigung für die x, z -Richtungen entsteht durch ein Eichproblem. Nur die mittlere Porenfließgeschwindigkeit in Transportrichtung (y) ist bekannt, die mittleren Geschwindigkeiten in x - und z -Richtung in der Säule sind unbekannt. In der Abb. 4.16 werden aber alle 3 Richtungen mit der mittleren Transportgeschwindigkeit in y -Richtung, v_p , berechnet aus der Pumpgeschwindigkeit und dem Wassergehalt θ , aufgetragen. Dies impliziert, dass von einer isotropen Empfindlichkeit des effektiven Dispersionskoeffizienten bezüglich der wahren Fließgeschwindigkeit ausgegangen wird. Die auftretenden x und z Geschwindigkeiten sind aber sicherlich kleiner als die in Transportrichtung. Die niedrigere Steigung ist als niedrigere mittlere Porenfließgeschwindigkeit in der x - und z -Richtung zu interpretieren. Durch Skalierung der v_x - und v_z -Werte können die x - und z -Steigung an die y -Steigung angepasst werden (siehe Abb. 4.17). Dabei ergeben sich für die x - und z -Richtung neue Geschwindigkeitswerte, ca. halb so groß wie in Transportrichtung, die zumindest in der NMR Messung

4. Ergebnisse und Diskussion

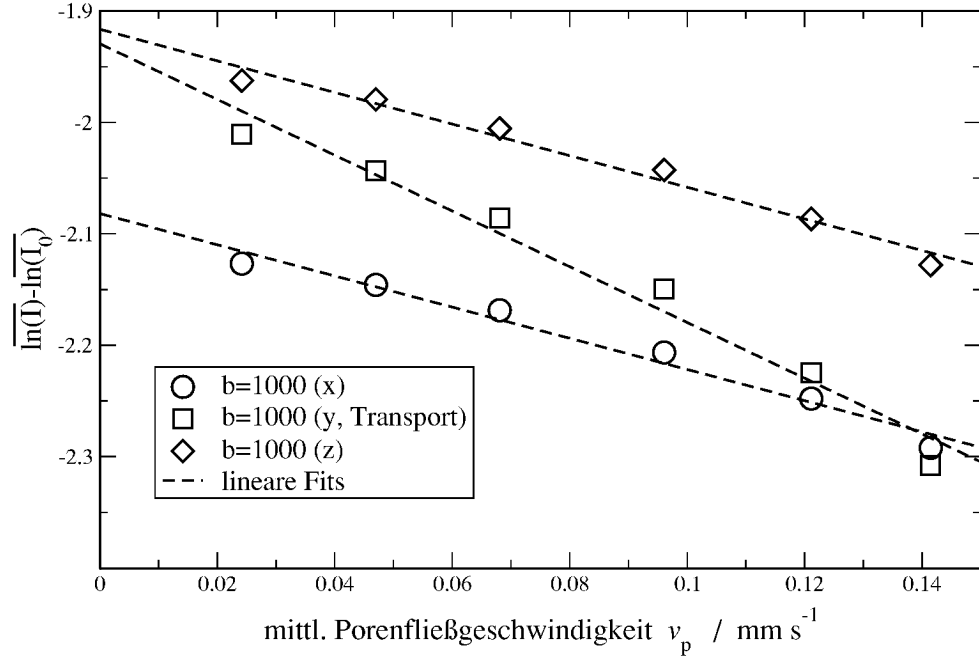


Abbildung 4.16.: Diffusionssensitive NMR Messung an der Glaskugelsäule. Dargestellt sind die auf $I_{b=0}$ normierten, gemittelten Signalintensitäten, aufgetragen über der Porenfließgeschwindigkeit ν_p . Die Mittelwerte $\ln(I_{b=0})$ und $\ln(I_{b=1000})$ sind gegen ein Volumen von $34 \text{ mm} \times 102 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$, aufgeteilt in $30 \times 90 \times 10$ Voxels, berechnet.

die gleichen dispersiven Signalverluste verursachen wie eben diese Fließgeschwindigkeit in Transportrichtung y . Diese skalierten x - und z -Fließgeschwindigkeiten sind somit ein relatives Maß für die in der Säule tatsächlich auftretenden x - und z -Geschwindigkeiten. Im Vergleich mit Ergebnissen von de Marsily (1986) erscheinen diese Ergebnisse für die Quergeschwindigkeiten zu hoch. Die Ursache hierfür ist, dass die gemessenen Dispersionen so stark lokalisiert sind und nicht der effektiven Dispersion für die ganze Säule entsprechen. In Abschnitt 4.6.1.2 wird eine Methode vorgestellt einen Korrekturfaktor für die Quergeschwindigkeiten abzuschätzen.

In Abbildung 4.17 fällt auf, dass die $\ln(I)$ -Werte bei $\nu_p = 0 \text{ mm s}^{-1}$ für die y und z Richtung jetzt sehr nahe aneinander liegen, der Wert für die x -Richtung hingegen deutlich abweicht. Da diese Abweichung in allen Messungen auftritt und ein anisotroper Diffusionskoeffizient (keine Dispersion weil $\nu_p = 0 \text{ mm s}^{-1}$) bei den verwendeten simplen und überwiegend homogenen porösen Medien unwahrscheinlich ist, ist anzunehmen, dass es sich dabei um einen systematischen Geräteeffekt handelt, der zur Zeit noch nicht erklärt werden kann. Da es sich um kleine und wiederholbare Abweichungen handelt, werden sie für die weitere Auswertung der Diffusionsdaten als konstante Geräteabweichung behandelt. Die $\ln(I)$ - ν_p -Eichkurven, die aus den $\ln(I/I_0)$ - ν_p -Plots entnommen sind, werden mit den jeweils zur Richtung gehörenden Nullpunkt $\ln(I(\nu_p = 0)/I_0(\nu_p = 0))$ -Werten, aber der Steigung der y -Richtung gewählt.

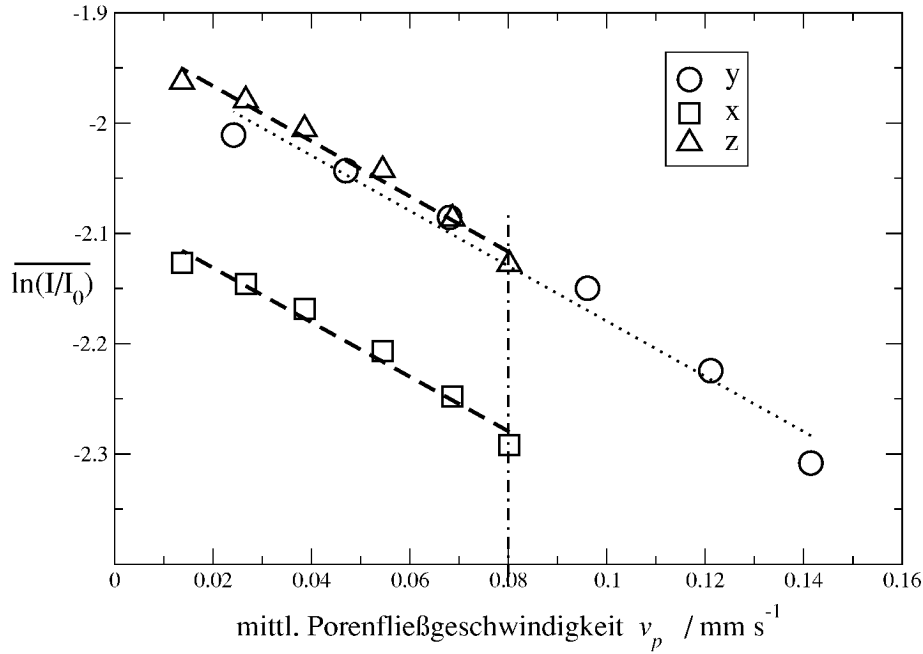


Abbildung 4.17.: Diffusionssensitive NMR Messung an der Glaskugelsäule. Dargestellt sind die auf $I_{b=0}$ normierten, gemittelten Signalintensitäten, aufgetragen gegen die Porenfließgeschwindigkeit v_p . Die Mittelwerte $\overline{\ln(I_{b=0})}$ und $\overline{\ln(I_{b=1000})}$ sind über ein Volumen von $34 \text{ mm} \times 102 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$, aufgeteilt in $30 \times 90 \times 10$ Voxel, berechnet. Hier sind die Porenfließgeschwindigkeiten in x und z Richtung auf die gleiche Steigung skaliert worden wie in der y -Richtung.

Eine diffusionssensitive Messung an einer Säule, die mit einer Mischung aus Quarzsand der Korngröße $\leq 0.1 \text{ mm}$ und ca. 20% Glaskugeln (2mm) gefüllt ist, führt zu unerwarteten Ergebnissen (siehe Abb. 4.18). Hier ist auch bei abgeschalteten Diffusionsgradienten ($b=0 \text{ s mm}^{-2}$) eine deutliche Abhängigkeit der Signalintensität von der Porenfließgeschwindigkeit vorhanden. Bei den Messungen mit eingeschalteten Gradienten ergibt sich keine wesentlich andere Steigung, und die Signalerniedrigung durch die Diffusionsgradienten (Differenz $\ln(I) - \ln(I_0)$) ist vergleichsweise klein gegenüber dem Effekt, der hier offensichtlich stark zum Tragen kommt. Um diesen unerwarteten Signalabfall zu erklären, muss eine detaillierte Betrachtung der Diffusionsreichweiten und ein Vergleich mit den konvektiven Transportstrecken durchgeführt werden.

4.4.5. Abschätzung der Diffusionsreichweite

Mit Hilfe des Einsteinschen Verschiebungsquadrats kann eine Abschätzung der Diffusionsstrecken und ein Vergleich zwischen der konvektiven Dispersion und molekulardiffusiven Effekten gemacht werden:

$$\overline{R^2} = 6Dt \quad (4.7)$$

4. Ergebnisse und Diskussion

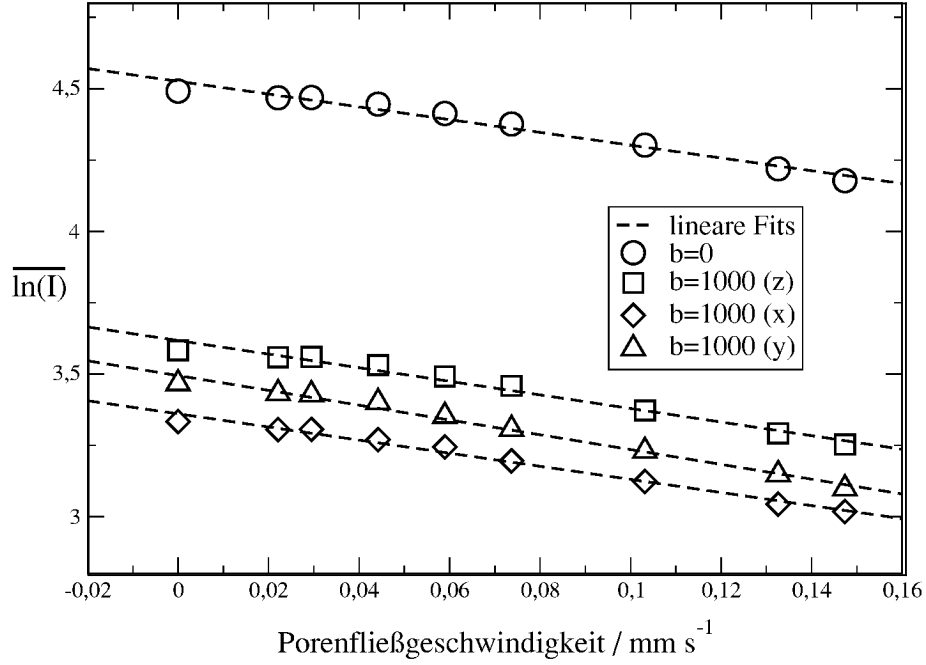


Abbildung 4.18.: Diffusionssensitive NMR Messung an einer Säule gefüllt mit einer Quarzsand-Glaskugelmischung. Die Korngröße des Quarzsands ist $\leq 0.1\text{mm}$, die Glaskugeln haben einen Durchmesser von 2mm . Der Gewichtsanteil der Glaskugeln ist ca. 20%. Die logarithmierten Intensitätswerte sind über $17 \times 50 \times 6$ Voxel $\hat{=} 2.25\text{mm} \times 2.25\text{mm} \times 4\text{mm}$ gemittelt und gegen die mittlere Porenfließgeschwindigkeit in y -Richtung aufgetragen.

wobei $\overline{R^2}$ das mittlere Verschiebungsquadrat für Brownsche Molekularbewegungen ist, D der Diffusionskoeffizient und t die Diffusionszeit. In diesem Fall ist die relevante Diffusionszeit die Echozeit T_E (siehe Abb. 2.10 auf Seite 24) der NMR Sequenz, die in allen Messungen 100ms beträgt. Einsetzen des gemessenen Diffusionskoeffizienten $D = 2.3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ von freiem Wasser führt zu folgender Abschätzung der mittleren Diffusionsreichweite von freiem Wasser:

$$|R| = \sqrt{6Dt} = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad \text{in } 100\text{ms} \quad (4.8)$$

Eine typische Porengröße in einer annähernd dichten Kugelpackung von 2mm großen Glaskugeln ist in der Größenordnung von $1/3$ der Korngröße. Mit anderen Worten, in einer Säule mit 2mm Glaskugeln ist die mittlere Diffusionsstrecke in 100ms mehr als eine Größenordnung kleiner als der Porendurchmesser, und das Wasser unterliegt somit im Wesentlichen freier Diffusion, wie auch schon in Abschnitt 4.4.2 auf Seite 49 gezeigt wurde.

Für Quarzsand mit einer mittleren Korngröße von 0.1mm und feiner, was einer geschätzten mittleren Porengröße von höchstens 0.03mm entspricht, ergibt die gleiche Betrachtung eine Diffusionsstrecke in der gleichen Größe wie die Porengröße. Dies hat zur Konsequenz: Es werden viele H_2O Moleküle während des Messintervalls in

die Nähe einer Porenwand bzw. in enge Poren gelangen. Dadurch kommt es zu Einengungseffekten der molekularen Diffusion, und im Quarzsand zeigt sich dies bereits am erniedrigten Diffusionskoeffizienten. Der Diffusionskoeffizient aus der Steigung des $\ln(I)$ -über- b Graphen (Abb. 4.13(b) auf Seite 49 ($\triangle$)) von Quarzsand ist mit einem Wert von $D_{H_2O, \text{Quarzsand}} = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ etwa halb so groß wie der Diffusionskoeffizient von freiem Wasser, $D = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Der Diffusionskoeffizient für das feinste Material, Quarzsand mit Al_2O_3 -Anteil, beträgt $D_{H_2O, \text{Al/Quarz}} = 7.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

In Wandnähe tritt ein weiterer Effekt auf: Die unterschiedliche magnetische Suszeptibilität von Wasser und der porösen Matrix erzeugt lokale Magnetfeldgradienten, die eine T_2 Relaxation (s. Abschnitt 2.2.3 auf Seite 16) der Protonenspins und den entsprechend starken Signalabfall der max. Intensität $\ln(I)$ verursachen (6 für die Glaskugeln und 4.8 für Quarzsand, s. Abb. 4.13(a) auf Seite 49). Die verwendete DIFFFLOW-Sequenz ist eine Spin-Echo Sequenz, die Signalverluste, die durch statische lokale Magnetfeldstörungen erzeugt werden, durch die 180° -Spinumkehr beseitigt. Durch den konvektiven Fluss werden die H-Kerne aus den stationären Magnetfeldabweichungen wegtransportiert, und aus der ursprünglichen reversiblen T_2^* -Relaxation wird mit steigender Fließgeschwindigkeit zunehmend eine irreversible T_2 -Relaxation. Die verstärkte T_2 -Relaxation hat auch Auswirkungen auf die Messung der konvektiven Dispersionseffekte. Die konvektiven Transportgeschwindigkeiten bei den Messungen wurden von 0 ml min^{-1} bis 10 ml min^{-1} Pumpgeschwindigkeit variiert. Die maximale Porenfließgeschwindigkeit $\nu = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$ ($1.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ in 100 ms) entspricht hierbei in Quarzsand in etwa dem halben Porendurchmesser der großen Poren. Da an den Engstellen lokal auch höhere Geschwindigkeiten auftreten, können die Wasserprotonen durch den konvektiven Fluss während der Echozeit $T_E = 100 \text{ ms}$ durchaus mehr als eine Pore durchqueren und sind dabei starken magnetischen Fluktuationen ausgesetzt. Da eine niedrigere Fließgeschwindigkeit durch die kürzeren Wegstrecken auch weniger Magnetfeldfluktuationen für die Protonen verursacht, ist dieser T_2 -bedingte Signalverlust von der Fließgeschwindigkeit abhängig, wie in Abb. 4.18 zu erkennen ist. Dieser Effekt ist dabei im Wesentlichen linear, und die Messung an der Quarzsand/Glaskugelmischung (Abb. 4.18) weist nur bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten für $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ eine leichte Abflachung auf. Hier sind die Fließgeschwindigkeiten bereits so niedrig, dass der konvektive T_2 Effekt nicht mehr voll zum Tragen kommt. Dieses Verhalten, dass die gemessene gemittelte Intensität für $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ linear von der mittleren Fließgeschwindigkeit abhängt, tritt genauso bei den anderen feinkörnigen porösen Medien auf, die Darstellungen werden hier aber nicht mehr im Einzelnen gezeigt.

Bei feinporigen (d.h. Porendurchmesser $\lesssim$ konvektive Transportstrecke in 100 ms) porösen Medien überlagert also eine starke T_2 -Relaxation die Signalabschwächung durch die Diffusionsgradienten der NMR Sequenz. Um die Flussmessung unabhängig von der Porengröße zu erhalten, muss die gemessene Intensität mit Diffusionsgradient also immer auf die Intensität der Referenzmessung mit $b=0 \text{ s mm}^{-2}$ normiert werden. Eine $\ln(I/I_0)$ - ν_p -Eichung, die für beliebige Säulenmaterialien gilt, lässt sich, wegen der starken T_2 Effekte, die die Messempfindlichkeit stark reduzieren, in feinporigen Materialien nicht realisieren (siehe Abschnitt 4.4.5 auf Seite 55). Als alternative

4. Ergebnisse und Diskussion

Auswertemethode kann die in Abschnitt 4.4.6.1 auf Seite 62 dargestellte Auswertung der gleichen Messung über die T_2 -Abhängigkeit der Signalintensität benutzt werden, was zu einer höheren Empfindlichkeit der Messung führt, aber die Eichung muss in diesem Falle für jedes Medium erneut bestimmt werden.

4.4.6. Geschwindigkeitsfelder

Ein Ziel der dreidimensionalen Messungen ist die Bestimmung eines dreidimensionalen V -Feldes innerhalb der ganzen Säule. Um aus den Diffusionsmessungen für jedes Voxel einen Geschwindigkeitswert $\vec{V} = (V_x, V_y, V_z)$ zu berechnen, werden zur Eichung der Intensitätswerte die $\ln(I/I_0)$ - ν_p -Plots verwendet. Die linearen Anpassungsgeraden in diesen Plots werden dabei als Eichgerade für den Zusammenhang der gemessenen Intensität mit der Fließgeschwindigkeit genutzt. Da die Steigung nur für die Transportrichtung y eichbar ist – die mittleren Quergeschwindigkeiten ν_x und ν_z sind nicht bekannt –, wird die Steigung der y -Richtung für alle 3 Richtungen verwendet. Die richtungsspezifischen $\ln(I)$ -Werte für $\nu_p = 0 \text{ mm s}^{-1}$ (Achsenabschnitt der Eichgeraden) werden dabei für alle drei Richtungen berücksichtigt, um die kleine Intensitätsabweichung, die für die jeweilige Richtung auftritt, zu kompensieren. Die Berechnung der einzelnen V -werte jedes Voxels wird auch nicht mit dem mittleren $\ln(I_0)$ -Wert, sondern mit dem $\ln(I_0)$ -Wert des gleichen Voxels für $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ korrigiert. Dies berücksichtigt nicht nur den richtungsabhängigen Offset, sondern auch die statischen Intensitätsschwankungen von Voxel zu Voxel, die durch die inhomogene Struktur (z.B. Wassergehalt) des porösen Mediums verursacht wird.

Tabelle 4.1.: Tabellarische Übersicht der Mittelwerte und Standardabweichungen für die Glaskugelsäule für alle gemessenen Pumpgeschwindigkeiten ν_p .

$\nu_p /$ mm s^{-1}	$\bar{V}_y /$ mm s^{-1}	$s_{V_y} /$ mm s^{-1}	$\bar{V}_x /$ mm s^{-1}	$s_{V_x} /$ mm s^{-1}	$\bar{V}_z /$ mm s^{-1}	$s_{V_z} /$ mm s^{-1}
0.14	0.16	0.093	0.088	0.074	0.089	0.063
0.12	0.12	0.079	0.068	0.070	0.070	0.057
0.096	0.086	0.067	0.049	0.066	0.050	0.054
0.068	0.057	0.056	0.032	0.061	0.033	0.050
0.047	0.038	0.049	0.022	0.058	0.022	0.047
0.024	0.023	0.046	0.013	0.057	0.014	0.045

Um Zehntausende von gemessenen V -Werten bei der Glaskugelsäule beurteilen zu können, zeigt Abbildung 4.19 die Häufigkeitsverteilung der berechneten Geschwindigkeiten für die höchste Pumpgeschwindigkeit $\bar{\nu}_p = 0.14 \text{ mm s}^{-1}$. Die Verteilung ist sehr breit verschmiert, lässt aber eine leichte Asymmetrie erkennen, was auf eine log-normal-Verteilung schließen lässt. Der Mittelwert der Geschwindigkeitsverteilung beträgt $\bar{V}_y = 0.16 \text{ mm s}^{-1}$, was sehr gut mit der mittleren Pumpgeschwindigkeit übereinstimmt. Die Ergebnisse für Messungen bei anderen mittleren Flussgeschwindigkeiten sind in Abb. 4.20 und in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Man erkennt, dass

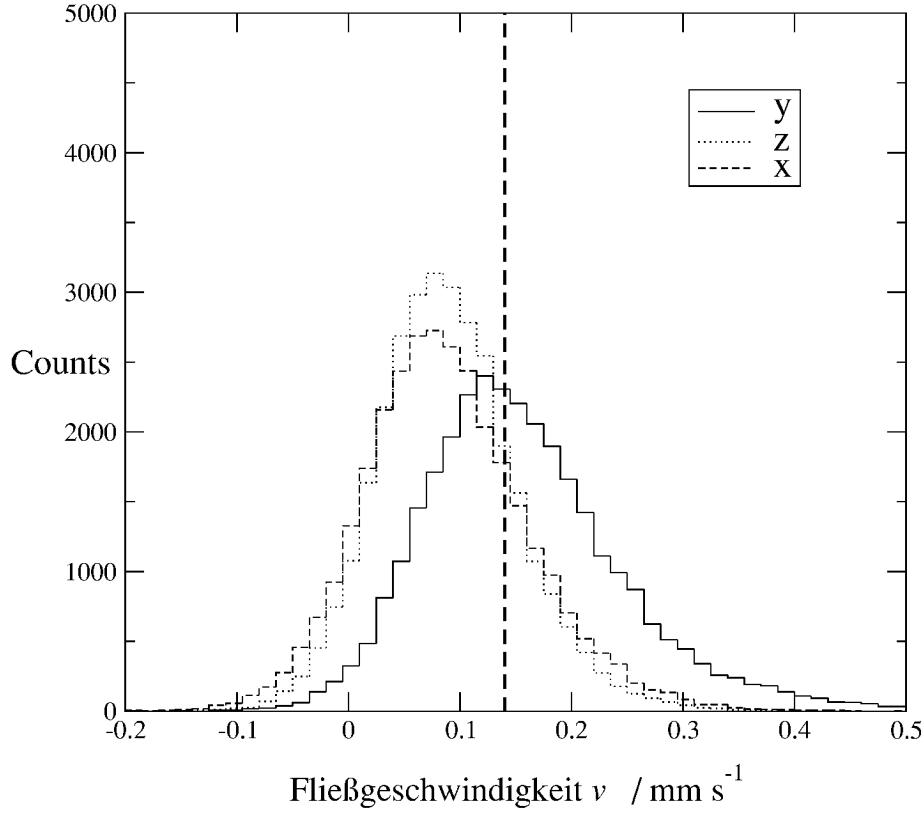
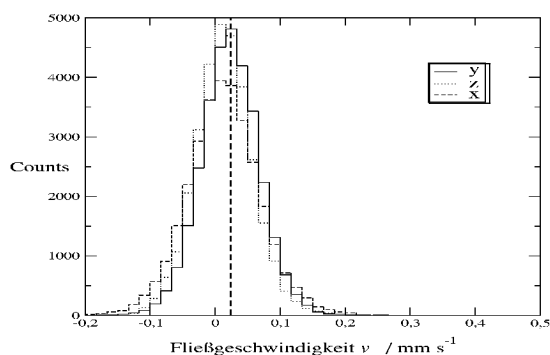


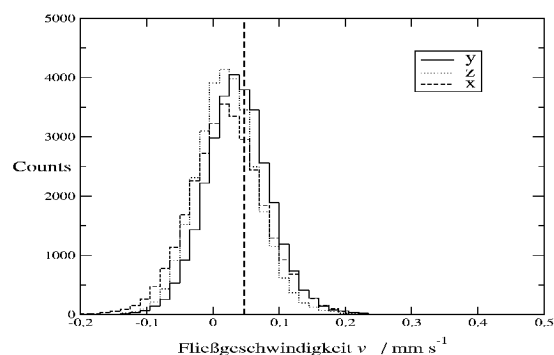
Abbildung 4.19.: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeiten für die Glaskugelsäule (2mm Kugeln). Für jedes Voxel in einem Quader, der vollständig im Säuleninneren liegt, wird aus dem Intensitätswert $\ln(I(x, y, z)/I_0(x, y, z))$ mit Hilfe der EichAnpassungen aus den $\ln(I/I_0)$ - ν_p -Plots ein $\vec{V}$ berechnet. Die mittlere Porenfließgeschwindigkeit beträgt $\nu_p = 0.14 \text{ mm s}^{-1}$. Der Mittelwert der V_y -Häufigkeitsverteilung beträgt $\overline{V_y} = 0.16 \text{ mm s}^{-1}$, die Standardabweichung $s_{V_y} = 0.093 \text{ mm}$. Die mittlere Porenfließgeschwindigkeit, aus der Pumpgeschwindigkeit und dem Wassergehalt θ berechnet, beträgt $\nu_p = 0.14 \text{ mm s}^{-1}$.

für alle Pumpgeschwindigkeiten $\overline{V_y}$ mit diesen übereinstimmt. Die auftretenden negativen Werte (z.B. in Abb. 4.20(a)) sind Artefakte der Berechnung, die von den relativ großen Streuung der Intensitätswerte hervorgerufen werden. Vor allem die Signalintensität in Voxeln mit kleinen Flussgeschwindigkeiten wird durch diese große Streuung überlagert und führt dadurch zu einer Verschmierung der V -Werte in den negativen Bereich. Die Diffusionsmessung an sich kann nur Aussagen über den Betrag der Geschwindigkeit machen und nicht über deren Vorzeichen, die negativen Werte sind folglich keine echte Information über die Säule. Es gibt durchaus NMR-Messequenzen, mit denen auch die Richtung (Vorzeichen) der Geschwindigkeiten gemessen werden können, aber z.B. Sedermann et al. (1998) benutzen dafür keinen medizinischen NMR-Scanner, sondern ein Gerät mit sechsfach stärkeren Gradientenfeldern und höhere Fließgeschwindigkeiten, um eine ausreichende Empfindlichkeit der Messung zu erzielen.

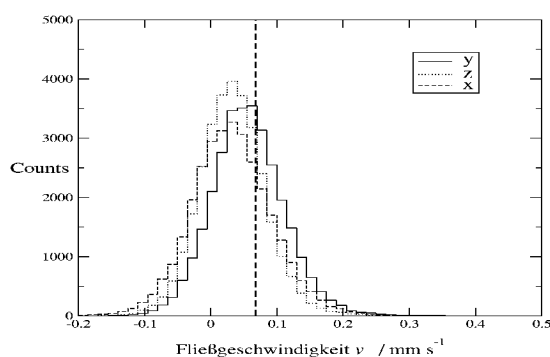
4. Ergebnisse und Diskussion



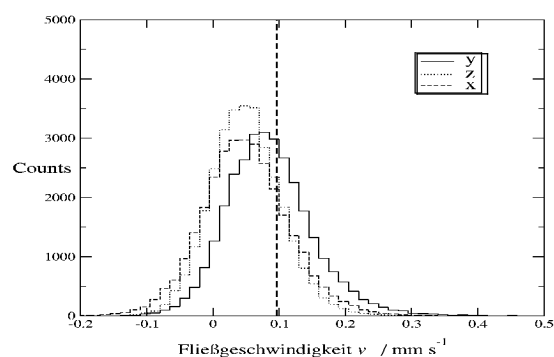
(a) Fließgeschwindigkeit: 0.024 mm s^{-1}



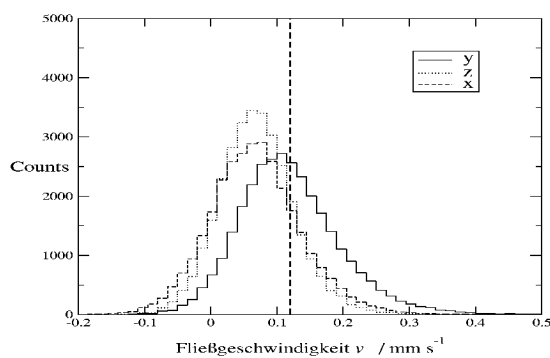
(b) Fließgeschwindigkeit: 0.047 mm s^{-1}



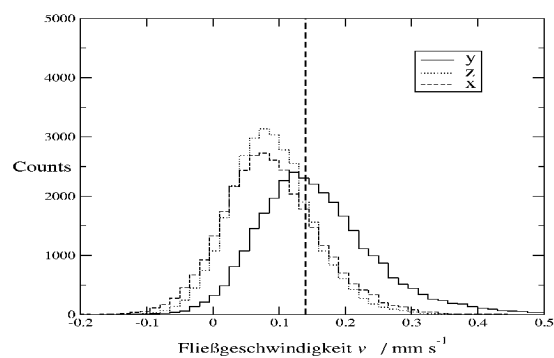
(c) Fließgeschwindigkeit: 0.068 mm s^{-1}



(d) Fließgeschwindigkeit: 0.096 mm s^{-1}



(e) Fließgeschwindigkeit: 0.12 mm s^{-1}



(f) Fließgeschwindigkeit: 0.14 mm s^{-1}

Abbildung 4.20.: Diffusionsmessung an der Glaskugelsäule: V -Häufigkeitsverteilung für die verschiedenen Pumpgeschwindigkeiten $0.024 \text{ mm s}^{-1}, \dots, 0.14 \text{ mm s}^{-1}$. Die senkrechte gestrichelte Linie gibt dabei die mittlere Fließgeschwindigkeit aus den Pumpdaten an.

An den Geschwindigkeitsverteilungen fallen die vergleichsweise hohen mittleren Quergeschwindigkeiten $\overline{V_x}$ und $\overline{V_z}$ auf. Die Interpretation der gemessenen, diffusionsabhängigen Signalintensität für diese Querrichtungen ist sehr stark von der angenommenen $\ln(I)-\nu_p$ -Eichung abhängig. Die zu hoch erscheinenden Quergeschwindigkeiten könnten z.B. darauf zurückzuführen sein, dass die Dispersion, bei einem mittleren Fluss $\overline{V_y}$, in den Querrichtungen stärker ist als in der Transportrichtung. de Marsily (1986) zeigt aber aus der Auswertung vieler Feldexperimente, dass die Dispersivität in Querrichtung einen Faktor $\frac{1}{5}$ bis zu $\frac{1}{100}$ kleiner ist als in Transportrichtung. Andererseits haben Sedermann et al. (1998) Quergeschwindigkeiten gemessen, die annähernd gleich gross sind, wie die mittl. Transportgeschwindigkeiten. Eine Erklärung für diese Diskrepanz in den Ergebnissen liegt in der extrem lokalisierten Messung durch die DIFFFLOW-Messung. Die Zeitskala ist 100ms und der konvektive und Diffusive Transport in dieser Zeitspanne beträgt maximal $\frac{1}{100}$ mm. Die effektive Dispersion, insbesondere in einem porösen Medium mit 2mm großen Glaskugeln, kann damit nicht vollständig erfasst werden. Die gemessenen lokalen Dispersivitäten haben aber Nichtsdestotrotz einen linearen Zusammenhang mit der mittleren Fließgeschwindigkeit ν_p . Findet man eine geeignete Eichung, kann man die Messung auch für die Quergeschwindigkeiten auswerten.

Ein Ansatz zur korrekten Eichung der Quergeschwindigkeiten ist das Programm TRACE. In Abschnitt 4.6.1.2 auf Seite 77 werden die V_y -Geschwindigkeiten als lokale hydraulische Leitfähigkeiten interpretiert, und TRACE berechnet daraus ein neues Geschwindigkeitsfeld. Die Quergeschwindigkeiten in diesem Fall sind deutlich niedriger (siehe Abbildung 4.31 auf Seite 78 im Vergleich zu 4.19), etwas $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ der mittleren Vorwärtskomponente $\overline{V_y}$.

Die Interpretation der gemessenen Dispersionswerte als lokale Fließgeschwindigkeiten ist durchaus glaubwürdig bei der Glaskugelsäule, wird aber bei Messungen an feinerem Füllmaterial sehr fragwürdig. Abbildung 4.21(b) zeigt die V -Häufigkeitsverteilung für die Quarzsand/Glaskugelmischung. Der Mittelwert der V -Häufigkeitsverteilung mit $\overline{V_y} = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$ stimmt dabei noch mit der mittleren Porenfließgeschwindigkeit von $\nu_p = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$ in der Säule überein, die Standardabweichung beträgt aber $s_{V_y} = 1.1 \text{ mm s}^{-1}$. Wie Abb. 4.21(a) zeigt, sind die Steigungen nach Normierung auf die $\ln(I_0)$ -Werte bis zu einem Faktor 10 kleiner als bei der Glaskugelsäule. Diese flachen Eichkurven sind das Resultat einer reduzierten Empfindlichkeit der Messung gegenüber dem Wasserfluss. Der Grund für diese Empfindlichkeitsreduktion bei feinporigem porösem Material in der Diffusionsmessung, ist der stark angestiegene Signalverlust aufgrund der T_2 -Relaxation der in Abschnitt 4.4.5 auf Seite 55 näher dargestellt wird. Das Intensitätsrauschen, das dem eigentlichen Messsignal überlagert ist, bleibt in der gleichen Größenordnung und verstärkt so die Streuung der berechneten V -Werte auf ca. das Zehnfache der mittleren Geschwindigkeit und die V -Felder können so nicht ausgewertet werden.

Wiederholtes Messen und Mitteln würde sicherlich eine Verringerung des Rauschens ermöglichen, aber die nötige Anzahl an Wiederholungen (> 1000) würde einen enormen Aufwand an Messzeit mit sich bringen. Aus diesem Grunde bietet sich in feinporigen Medien eine andere Auswertung an.

4. Ergebnisse und Diskussion

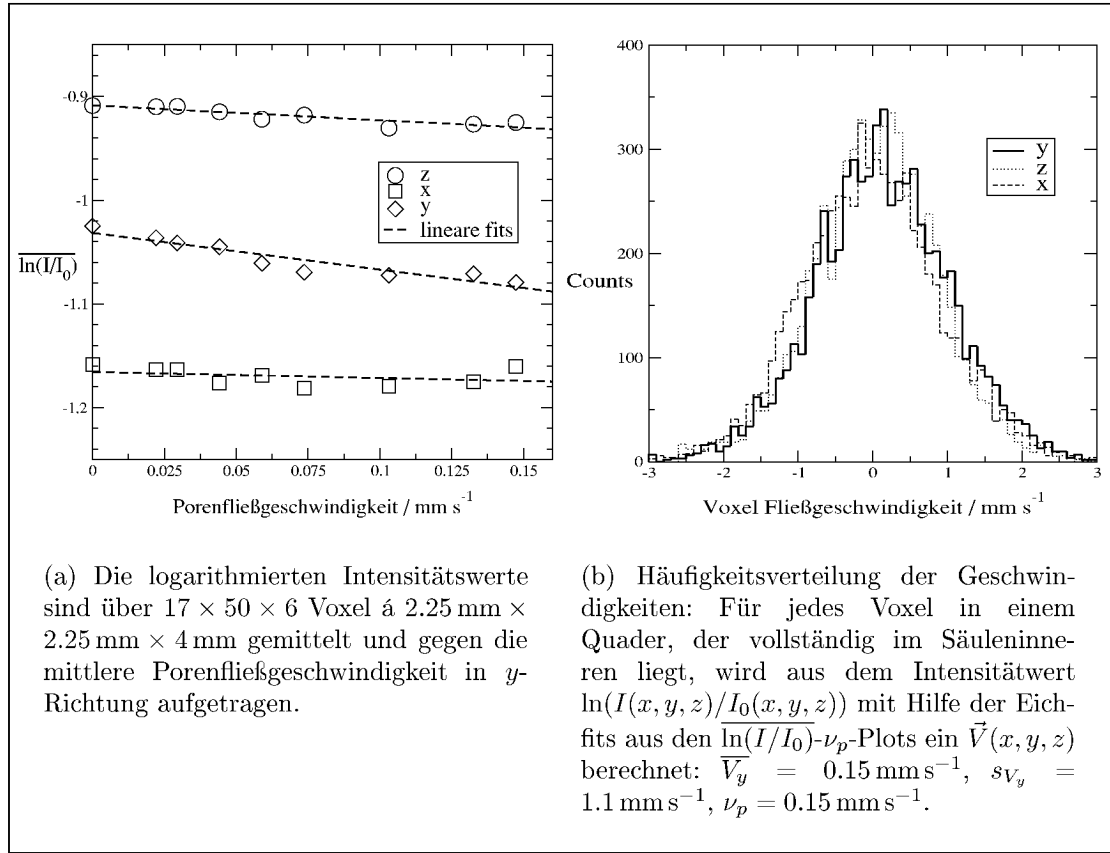


Abbildung 4.21.: Diffusionssensitive NMR Messung an einer Säule gefüllt mit einer Quarzsand-Glaskugelmischung. Die Korngröße des Quarzsands ist $\leq 0.1 \text{ mm}$, die Glaskugeln haben einen Durchmesser von 2 mm . Der Anteil der Glaskugeln ist ca. 20%.

4.4.6.1. Geschwindigkeitsfeld über T_2 Effekt

Da wegen der starken T_2 Effekte in feinporigen Materialien, wie in 4.4.5 auf Seite 55 diskutiert, die Auswertung der Fließgeschwindigkeiten aus der Diffusionsabhängigkeit der NMR-Signale mit sehr grossen Fehlern behaftet ist, wird für solche feinporigen Materialien die geschwindigkeitsabhängige Signalreduktion, die durch T_2 -Relaxation verursacht wird, zur Ermittlung der Geschwindigkeiten in jedem Voxel verwendet. Der T_2 -Effekt ist wesentlich empfindlicher gegenüber der Porenfließgeschwindigkeit als bei der Dispersionsauswertung an feinporigem Material (s. Steigung in Abb. 4.18). Die Ausnutzung des T_2 -Effekts verbessert das Signal-Rauschverhältnis und die mit Rauschen überlagerten $\ln(I)$ Messwerte in den Voxeln lassen sich mit wesentlich geringerer Streuung in $\vec{V}$ -Werte umrechnen. Verwendet man die völlig unnormierten $\ln(I)$ -Werte mit der Eichung aus Abb. 4.18, erhält man eine wesentlich geringer verschmierte V_y -Häufigkeitsverteilung, die Standardabweichung σ_{V_y} ist wieder auf die Größenordnung von V_y reduziert. Die V -Häufigkeitsverteilungen sind für diese Auswertung im Anhang in Abbildung B.1 auf Seite 92 dargestellt.

Tabelle 4.2.: Tabellarische Übersicht der Mittelwerte und Standardabweichungen für die Quarzsand/Glaskugel-Säule für alle Pumpgeschwindigkeiten ν_p . Die angegebenen Werte sind mit einer Normierung auf die $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messung bei $\nu_p = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ berechnet.

$\nu_p /$ mm s^{-1}	$\overline{V}_y /$ mm s^{-1}	$s_{V_y} /$ mm s^{-1}	$\overline{V}_x /$ mm s^{-1}	$s_{V_x} /$ mm s^{-1}	$\overline{V}_z /$ mm s^{-1}	$s_{V_z} /$ mm s^{-1}
0.15	0.15	0.12	0.13	0.12	0.14	0.11
0.10	0.10	0.11	0.091	0.11	0.095	0.10
0.074	0.072	0.10	0.064	0.11	0.061	0.093
0.044	0.036	0.097	0.035	0.11	0.033	0.088
0.022	0.024	0.095	0.021	0.10	0.023	0.084
0.0	0.011	0.092	0.010	0.10	0.013	0.083

Die Messwertstreuung stammt dabei zum Teil aus der statischen Streuung der Grundintensität in den Voxeln. Diese Intensitätsschwankungen sind auf den lokal unterschiedlichen Wassergehalt in den einzelnen Voxeln durch die Inhomogenitäten in dem porösen Medium zurückzuführen und somit von der Sequenz und Pumpgeschwindigkeit im Wesentlichen unabhängig. Durch eine Normierung aller Messungen auf die Messung mit $\nu_p = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ und $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ werden diese medienbedingten Intensitätsschwankungen beseitigt und die resultierenden V -Häufigkeitsverteilungen nochmals verbessert. Abbildungen 4.22 und 4.23 zeigen die Häufigkeitsverteilung für eine solche Auswertung für die Quarzsand/Glaskugelmischung. Die Streuung der V -Werte ist in der gleichen Größenordnung wie sie bei der Auswertung der Dispersionskoeffizienten für die Glaskugelsäule auftritt. Der Mittelwert der Häufigkeitsverteilung ist $\overline{V}_y = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$ und die Standardabweichung $s_{V_y} = 0.11 \text{ mm s}^{-1}$. Die mittlere Pumpgeschwindigkeit während der Messung betrug $\nu_p = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$. Diese Übereinstimmung beweist, dass diese Form der Auswertung zulässig ist.

Tabelle 4.3.: Tabellarische Übersicht der Mittelwerte und Standardabweichungen für die Quarzsand/ Al_2O_3 -Säule für alle Pumpgeschwindigkeiten ν_p . Die angegebenen Werte sind mit einer Normierung auf die $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messung bei $\nu_p = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ berechnet.

$\nu_p /$ mm s^{-1}	$\overline{V}_y /$ mm s^{-1}	$s_{V_y} /$ mm s^{-1}	$\overline{V}_x /$ mm s^{-1}	$s_{V_x} /$ mm s^{-1}	$\overline{V}_z /$ mm s^{-1}	$s_{V_z} /$ mm s^{-1}
0.074	0.085	0.15	0.11	0.16	0.070	0.13
0.059	0.068	0.15	0.092	0.16	0.053	0.12
0.044	0.045	0.15	0.078	0.16	0.031	0.13
0.029	0.024	0.14	0.061	0.15	0.019	0.12
0.015	0.013	0.13	0.005	0.16	0.007	0.12
0.0	0.005	0.14	0.041	0.15	0.004	0.12

4. Ergebnisse und Diskussion

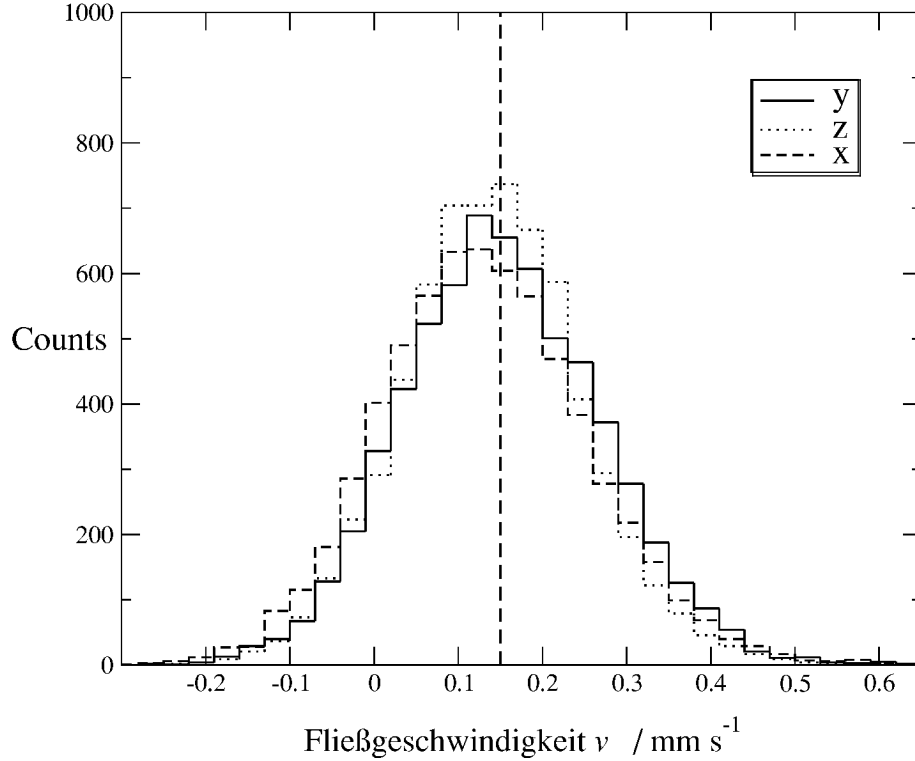


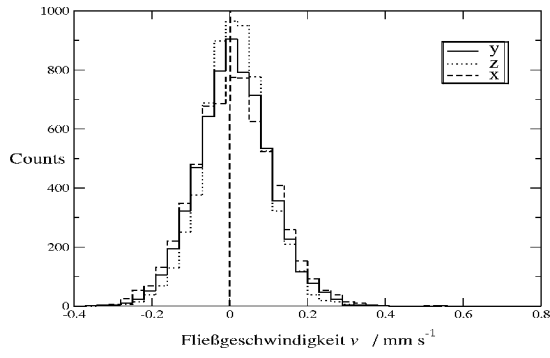
Abbildung 4.22.: Häufigkeitsverteilung der Voxel Fließgeschwindigkeiten in der Säule mit Quarzsand/Glaskugel Füllung. Die bei der V -Berechnung verwendeten $\ln(I)$ -Werte sind auf die $\ln(I_0)$ der $V = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ Messung an der selben Säule normiert. Die ≈ 10 -fach größere Steigung dieser Eichkurven reduziert die V -Streuung: $\overline{V}_y = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$, $s_{V_y} = 0.11 \text{ mm s}^{-1}$, die mittlere Porenfließgeschwindigkeit $\nu_p = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$.

Abbildung B.2 auf Seite 93 zeigt die V -Häufigkeitsverteilungen für die Quarzsand-säule mit Al_2O_3 Anteil. Die Geschwindigkeitswerte wurden ebenfalls mit der Normierung auf die $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messung bei der Pumpgeschwindigkeit $\nu_p = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ berechnet. Die Ergebnisse für die mittleren Geschwindigkeiten und die Standardabweichung für die gemessenen Fließgeschwindigkeiten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Hier zeigt sich deutlich, dass bei diesem feinporigen Material selbst die Mittelwerte der Geschwindigkeiten erheblich mit Fehlern behaftet sind. Die Quergeschwindigkeiten sind teilweise größer als die gemessene Transportgeschwindigkeit und die Standardabweichung ist größer als der Mittelwert. Die Unsicherheit in dieser Messung ist auch in den breiten Verteilungen der Häufigkeitsverteilung (s. Abb. B.2 im Anhang) zu erkennen.

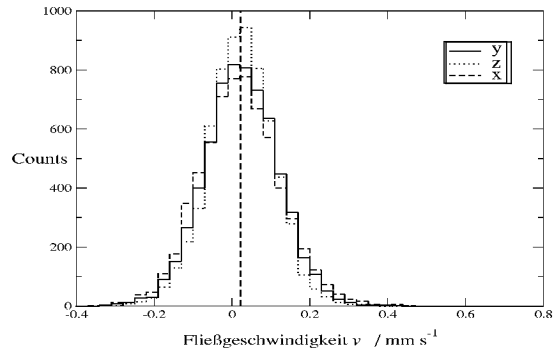
4.4.6.2. Fehlerabschätzung für die Geschwindigkeiten

Bei allen Messungen konnte durch Normieren mit einer Messung mit dem Empfindlichkeitsfaktor $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ bei der mittleren Pumpgeschwindigkeit $\nu_p = 0 \text{ mm s}^{-1}$

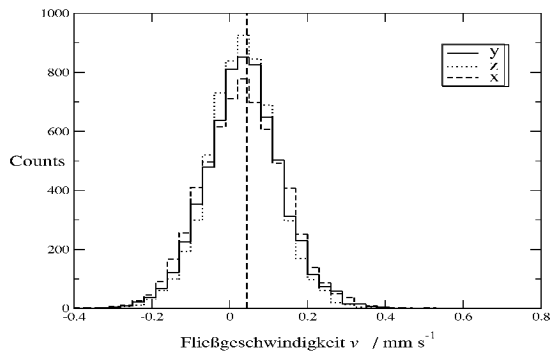
4.4. NMR: Diffusionssensitive Flussmessung



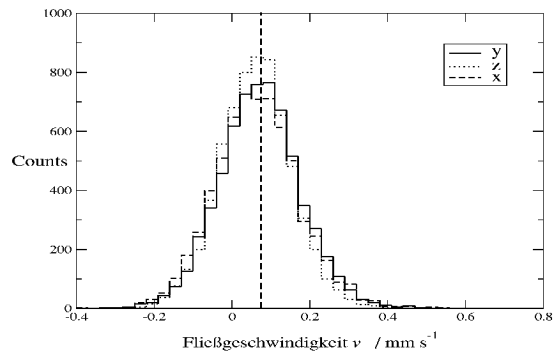
(a) Fließgeschwindigkeit: 0.0 mm s^{-1}



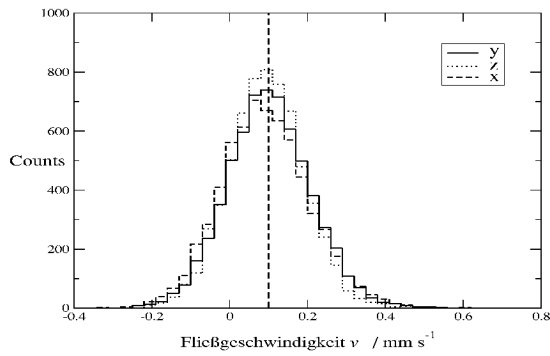
(b) Fließgeschwindigkeit: 0.022 mm s^{-1}



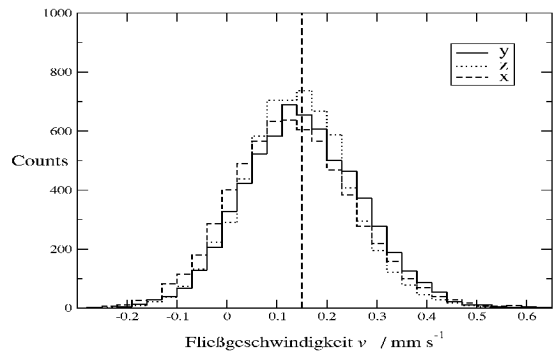
(c) Fließgeschwindigkeit: 0.044 mm s^{-1}



(d) Fließgeschwindigkeit: 0.074 mm s^{-1}



(e) Fließgeschwindigkeit: 0.10 mm s^{-1}



(f) Fließgeschwindigkeit: 0.15 mm s^{-1}

Abbildung 4.23.: Diffusionsmessung an der Quarzsand/Glaskugelmischung: Häufigkeitsverteilung der Fließgeschwindigkeiten V in der Säule für die verschiedenen Pumpgeschwindigkeiten 0.0 mm s^{-1} , ..., 0.15 mm s^{-1} . Die V -Werte sind mit einer Normierung auf die $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messung bei der Pumpgeschwindigkeit $\nu_p = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ berechnet. Die senkrechte gestrichelte Linie gibt dabei die mittlere Fließgeschwindigkeit aus den Pumpdaten an.

4. Ergebnisse und Diskussion

das Messergebnis vom Untergrundrauschen, das durch die nicht ganz gleichen Wasseranteile in jedem Voxel verursacht wird, befreit werden. Bei der Glaskugelsäule hängt die Messung bei $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ nicht von der mittleren Pumpgeschwindigkeit ab und die Messungen $b = 1000 \text{ s mm}^{-2}$ werden mit der $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messung aus derselben Sequenz korrigiert.

Die dabei trotzdem noch auftretenden Messfehler werden an der Breite der Geschwindigkeitsverteilungen deutlich. Bei $\nu_p = 0 \text{ mm s}^{-1}$ liegt in der Säule keine Geschwindigkeitsverteilung mehr vor, sondern alle Geschwindigkeiten sollten Null sein. Die Geschwindigkeitsverteilung bei $\nu_p = 0 \text{ mm s}^{-1}$ ist also direkt die Fehlerbreite der DIFFFLOW-Messung.

Die Messung an der Glaskugelsäule weist dabei noch die zu erwartenden asymmetrischen Verteilungen auf, wohingegen bei den feinporigen Materialien die Fehler überhand nehmen und die eigentliche Geschwindigkeitsverteilung verdecken. Der Versuch, die Messergebnisse, die eine Faltung aus der wahren Geschwindigkeitsverteilung und der Fehlerverteilung darstellen, zu entfalten, schlug fehl.

4.4.7. Vergleich und Diskussion der Diffusionsmessung mit der Tracermessung

Beide getesteten NMR-Methoden sind in der Lage, lokale Fließgeschwindigkeiten zu bestimmen. Der Mittelwert der ermittelten Geschwindigkeiten stimmt bei beiden Methoden mit der Pumpgeschwindigkeit überein, die Form der Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeiten ist ähnlich und entspricht der zu erwartenden log-normal-Verteilung. Bei feinporigen Materialien ist die Asymmetrie der Verteilung vom Gaußförmigen Messrauschen verdeckt.

Die DIFFFLOW-Messungen liefern nur für poröse Medien mit einer Korngröße größer als 1 mm gute Geschwindigkeitsdaten, sind dafür aber sehr schnell. Eine Messung des gesamten V -Feldes der Säule dauert etwa 2 min. Die Tracermessung hat keine Beschränkung hinsichtlich der Korn- bzw. Porengröße, ist aber schlecht auswertbar, wenn die Tracerfront in der Säule zerreißt (z.B. die Quarzsandsäule mit dem Luft-einschluss). Die Messzeit für Tracermessungen beträgt mindestens 2 Stunden, bis der Tracer durch die ganze Säule transportiert ist. Für eine bessere Zeitauflösung, und damit einer feineren „Diskretisierung“ der V -Werte, müsste sie aber deutlich verlängert werden.

Die DIFFFLOW-Messung liefert direkt die molekularen Diffusionskoeffizienten und misst in feinporigem Material die dort eingeschränkte Diffusionsreichweite gegenüber freiem Wasser. Die ermittelten Werte für die Dispersion D sind lokal und erfassen Strukturen im Bereich deutlich kleiner als Zehntelmillimeter. Man kann die Dispersivität des Materials direkt aus der $\ln(I)-\nu_p$ -Steigung der Messung berechnen, aber auch dieser Wert erfasst nur sehr kleine, lokale Effekte und ist nicht der makroskopisch beobachtete effektive Dispersionskoeffizient. Außerdem liefert die DIFFFLOW-Messung direkt die Dispersionswerte in den Querrichtungen x und z . Die Interpretation der entsprechenden Fließgeschwindigkeiten ist allerdings von einer geeigneten

Eichmöglichkeit abhängig. Dass die Quergeschwindigkeiten aus dem Lösen der Richardsgleichung (TRACE) für die gemessenen Geschwindigkeiten V_y deutlich niedriger sind als die mit der V_y -Eichung aus den gemessenen Dispersionen, legt nahe, dass die lokale, kurzreichweitige Dispersion, die mit der DIFFFLOW-Sequenz gemessen wird, in der Querrichtung bei gleicher mittlerer Transportgeschwindigkeit V_y stärker ist als die Dispersion in Transportrichtung. Die ausgewertete Messung ist an der Glaskugelsäule, und dort ist es glaubwürdig, dass bei einer festen Transportgeschwindigkeit in y -Richtung direkt vor den 2mm großen Glaskugeln stark diffusive Querkomponenten auftreten. Die Strukturgröße, die bei dieser Messung erfasst wird ist kleiner als $\frac{1}{10}$ mm, und die Unterschiede in den Fließgeschwindigkeiten in Transportrichtung wirken sich erst nach einer längeren Flussstrecke aus. Auf einer längeren Fließstrecke wird dann der Dispersionskoeffizient in Transportrichtung der dominierende Anteil (siehe de Marsily 1986, Seite 237f.).

Für die Tracer-Messungen bestätigt sich die Proportionalität $\ln(I_0 - I) \propto C_{\text{Tracer}}$ z.B. in den Durchbruchkurven die immer die gleiche Gesamtkonzentration aufweisen. Über die Analyse der räumlichen Momente der Tracerkonzentration kann der effektive Dispersionskoeffizient für langreichweitigen Transport bestimmt werden. Anhand der zeitlichen Veränderung des zweiten zentralen Moments μ_2 der Tracerkonzentration kann man die notwendige Fließstrecke bis zur Erreichung eines konstanten, effektiven Dispersionskoeffizienten ablesen. Weiterhin kann man Durchbruchkurven an beliebigen Punkten bzw. Schichten in der Säule extrahieren, die nicht durch Mischzonen am Auslauf der Säule verfälscht werden. Eine Anpassung dieser Durchbruchkurven mit Hilfe des CDE-Modells ergibt sehr ähnliche Werte für die effektive Dispersion wie die Momentenanalyse.

4.5. Geostatistik: Korrelationslängen

Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitsfelder enthalten die Heterogenitätsinformationen über die lokalen Leitfähigkeiten und Flussstrukturen. Die in Abschnitt 2.1.3.2 vorgestellten geostatistischen Analysemethoden werden im folgenden Abschnitt angewendet, um die räumlichen Korrelationen der Fließgeschwindigkeiten in den jeweiligen Säulen zu bestimmen.

Die geostatistische Analyse der Daten aus den Tracer-Messungen wird direkt an den berechneten Geschwindigkeitswerten des Fronttrackings (s. Abschnitt 4.2.2) durchgeführt. Für die Berechnung der Semivariogramme und Covariogramme ist es nicht notwendig, die Lücken, die in den Fronttrackingdaten auftreten, zu schließen. Ein Punktpaar im Abstand $\vec{h}$, zu dem ein Datenpunkt nicht existiert, wird in der Summe (siehe Gleichungen (2.12) und (2.14) auf Seite 10f.) nicht mitgezählt. Die Tracermessungen stellen als direkte Messergebnisse nur die Porenfließgeschwindigkeiten V_y in der Transportrichtung y zur Verfügung, die statistischen Auswertungen beziehen sich also immer auf die y -Komponente der Fließgeschwindigkeit, deren Korrelation in allen drei kartesischen Raumrichtungen untersucht wird.

Die Geschwindigkeitsdaten aus den DIFFFLOW-Messungen sind nur für die Glaskugelsäule mit der Korrelationsanalyse gut auswertbar. In allen Diffusionsmessungen an feinporigem Material überlagern die Messfehler die tatsächlichen Geschwindigkeiten so stark, dass die räumlichen Korrelationen recht schwer erkennbar und auswertbar werden.

Auf den folgenden Seiten sind für alle untersuchten Säulen einige exemplarische Korrelogramme dargestellt, eine vollständige Übersicht befindet sich im Anhang B.1 auf Seite 91. Die Ergebnisse der Anpassungen mit dem exponentiellen Modell (siehe Gleichung (2.13) auf Seite 10) sind, soweit die vorliegenden Daten eine Anpassung zulassen, in der Tabelle 4.4 auf Seite 74 zusammengefasst. Dieses Modell wird sowohl für die Semivariogramme als auch für die Covariogramme verwendet.

Quarzsand/ Al_2O_3 -Säule: Abbildung 4.25 zeigt, als Beispiel für diese Säule, das Semivariogramm in der Transportrichtung y . Die z -Richtung ist die Richtung mit der größten Auflösung, da die z -Auflösung der Schichtdicke von 4mm entspricht. Damit liegt die Auflösung in einer ähnlichen Größe wie die Korrelationslängen die zu bestimmen sind. Die Korrelogramme in der z -Richtung sind folglich oft auch bei den anderen Säulen nicht auswertbar oder zumindest mit großen Fehlern behaftet. Man erhält für die Quarzsand/ Al_2O_3 -Säule die Korrelationslängen $a_x = 4$ mm, $a_y = 7$ mm und $a_z = 5$ mm.

Quarzsandsäule: Abbildung 4.26 zeigt das Covariogramm für die z -Richtung. Die Tracermessung an der Quarzsandsäule stammt aus der ersten Messperiode und wurde mit einer Schichtdicke (z -Richtung) von 1mm gemessen. Aus diesem Grunde weisen die Korrelogramme für die z -Richtung hier einen wesentlich eindeutigeren Verlauf auf. Die Korrelationslängen ergeben sich zu $a_x = 1$ mm, $a_y = 2$ mm und $a_z = 1$ mm.

Quarzsand/Glaskugelsäule: Für diese Säule werden sowohl die Tracermessung als auch die DIFFFLOW-Messung ausgewertet. Die Abbildungen 4.27(a) und 4.27(b) zeigen die Semivariogramme für die Transportrichtung. Sie zeichnen sich durch eine langreichweitige Korrelation aus, aus der Tracermessung erhält man $a = 10$ mm.

Die Korrelogramme für die Quarzsand/Glaskugelsäule aus der DIFFFLOW-Messung zeigen in Transportrichtung eine deutliche Oszillation (Abb. B.9(b)). Es stellte sich heraus, dass der Wasserschlauch, der im NMR-Scanner um die Säule gewickelt ist, diese Oszillation verursacht. Der Wasserschlauch wird benutzt, damit der Scanner ausreichend Signal für die Magnetfeldjustage erhält, da der Wassergehalt in der Säule allein dafür zu niedrig ist. Ein kontrastverstärktes Bild (Abb. 4.24) der DIFFFLOW-Rohdaten zeigte ein Streifenmuster quer zur Transportrichtung. Der Abstand der Streifen beträgt etwas 5 Voxel und die Periodizität im Korrelogramm ebenfalls. Die Ursache ist offensichtlich der Wasserschlauch, da die Windungen auch ziemlich genau 5 Voxel breit sind. Bei der DIFFFLOW-Messung an der Quarzsandsäule sind auch die „Echos“ außerhalb der Säule wesentlich stärker aufgetreten als bei den anderen Messungen. Die Korrelationsoszillationen in Transportrichtung treten auch für die berechneten Geschwindigkeitswerte auf, die mit der Messung bei $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ und $\nu_p = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ normiert wurden. Die Streifen konnten also durch Abziehen des Untergrundes nicht vollständig kompensiert werden. Die genauen Ursachen können nicht mehr nachvollzogen werden, aber auf eine optimale Bildgebung ist bei den Experimenten unbedingt zu achten. Man erhält näherungsweise eine Korrelationslänge von 20 mm. Die Korrelogramme und Daten für die anderen Richtungen befinden sich im Anhang B.1 auf Seite 91 bzw. in Tabelle 4.4 auf Seite 74.

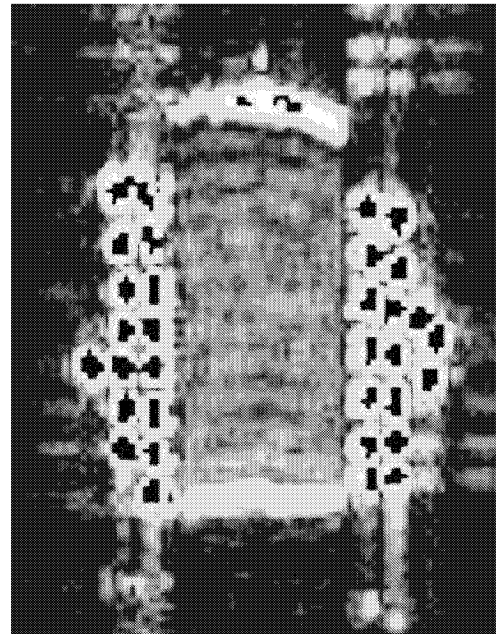


Abbildung 4.24.: x - y -Schnitt durch die Quarzsand/Glaskugelsäule: Die Streifen sind ein Messartefakt (Details im Text).

Glaskugelsäule: Die Glaskugelsäule hat einen zu großen Bereich ohne Tracerfront und kann nicht mittels Fronttracking ausgewertet werden. Die DIFFFLOW-Messungen dieses Systems zeigen hingegen die eindeutigsten Korrelationen der vorliegenden Auswertung. Abbildung 4.28(a) zeigt das Semivariogramm für die Transportrichtung. Die Anpassung des exponentiellen Modells ergibt für die Korrelationslänge $a = 5$ mm. Ein Vorteil der DIFFFLOW-Sequenz ist, dass die Querkomponenten der Geschwindigkeiten V_x und V_z ebenfalls gemessen werden können. Die Absoluteichung der Quergeschwindigkeiten ist zwar problematisch, aber eine Korrelationsanalyse ist auf jeden Fall möglich, da hierfür die Interpretation als Geschwindigkeit nicht notwendig ist – die Korrelation der Dispersivitäten enthält die gleiche Information und wird nur

4. Ergebnisse und Diskussion

durch eine lineare Eichung in Geschwindigkeiten umgerechnet. In Abbildung 4.28(b) ist die Kovarianz der V_x -Komponente der Voxelfließgeschwindigkeiten in y -Richtung dargestellt. Die ermittelte Korrelationslänge beträgt $a = 3$ mm.

Ein Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 4.4 auf Seite 74 zeigt eindeutige Tendenzen der Korrelationslänge für die verschiedenen porösen Medien auf. Zum Einen ist die Korrelationslänge der Geschwindigkeitskomponente V_y in der Transportrichtung bei allen Messungen größer als in den Querrichtungen. Hier wird offensichtlich, dass die Querströmungen nicht weit über die lokalen Korngrößen oder Porengrößen hinaus korreliertes Verhalten zeigen. Weiterhin weisen gröbere poröse Medien auch längere Korrelationen auf. Die Fließstrukturen, wie auch Abbildung 4.33 auf Seite 81 sehr schön zeigt, für grobe Medien sind ebenfalls großräumig und damit vor allem in Transportrichtung über lange Strecken korreliert. Obwohl die heterogenen Strukturen der feinkörnigen Medien an die Auflösungsgrenze der NMR-Messungen und damit die Auflösungsgrenze der Korrelationsanalyse kommen, zeigt sich dennoch bei den bestimmbar Korrelationslängen wieder die längere Korrelation in Transportrichtung.

Die Quarzsandsäule ist offensichtlich die homogenste Packung und zeigt wegen der Feinkörnigkeit des Mediums die niedrigste Korrelationslänge. Die Anpassungen hängen dabei in x -Richtung ausschließlich von einem Punkt für die Verschiebung $|\vec{h}| = 1$ Voxel ab, für größere Verschiebungen sind keine Korrelationen mehr feststellbar. Die z -Richtung ist in dieser Messung aus der ersten Messperiode, mit einer Schichtdicke von 1mm, sehr hoch aufgelöst und zeigt über drei Punkte eine gut auswertbare Korrelation (Abb. 4.26). Für Korrelationsmessungen wären also hohe Ortsauflösungen, bei entsprechend grober Zeitauflösung, vorzuziehen. Für die Auswertung der Geschwindigkeitsfelder wäre eine möglichst feine Zeitauflösung erstrebenswert, um die Beschränkung auf einige wenige diskrete Geschwindigkeitsbeträge aufzuheben.

Die Quarzsandsäule mit Al_2O_3 -Anteil sollte ähnliches Verhalten zeigen, insbesondere da das Al_2O_3 ohnehin zu einem großen Teil ausgetragen wurde. Wie sich aber schon in Abbildung 4.7(a) auf Seite 40 zeigt, existieren in dieser Säule großräumige Inhomogenitäten, die sich auch in deutlich größeren Korrelationslängen niederschlagen (Abb. 4.25).

Die Quarzsand-Glaskugelsäule ist über die Diffusionsmessung besonders schlecht auswertbar, aber dennoch zeigen sich sehr langreichweitige Strukturen. Hier ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die Glaskugeln beim Packen der Säule zusammengelagert haben und evtl. auch Schichten bilden. Diese sich wiederholenden Strukturen verursachen ebenfalls eine Korrelation über lange Strecken, die sogar langreichweitiger sind als in der reinen Glaskugelsäule. Bei der Glaskugelsäule ergeben sich die Korrelationslängen in der Größenordnung von zwei Glaskugeldurchmessern in der Querrichtung bzw. in etwa drei Durchmessern in der Transportrichtung. Für die Glaskugelsäule wurde auch die Korrelation einer anderen Geschwindigkeitskomponente untersucht. Das Ergebnis für die Korrelationslängen der V_x -Komponente ist insgesamt niedriger als das der V_y -Komponente.

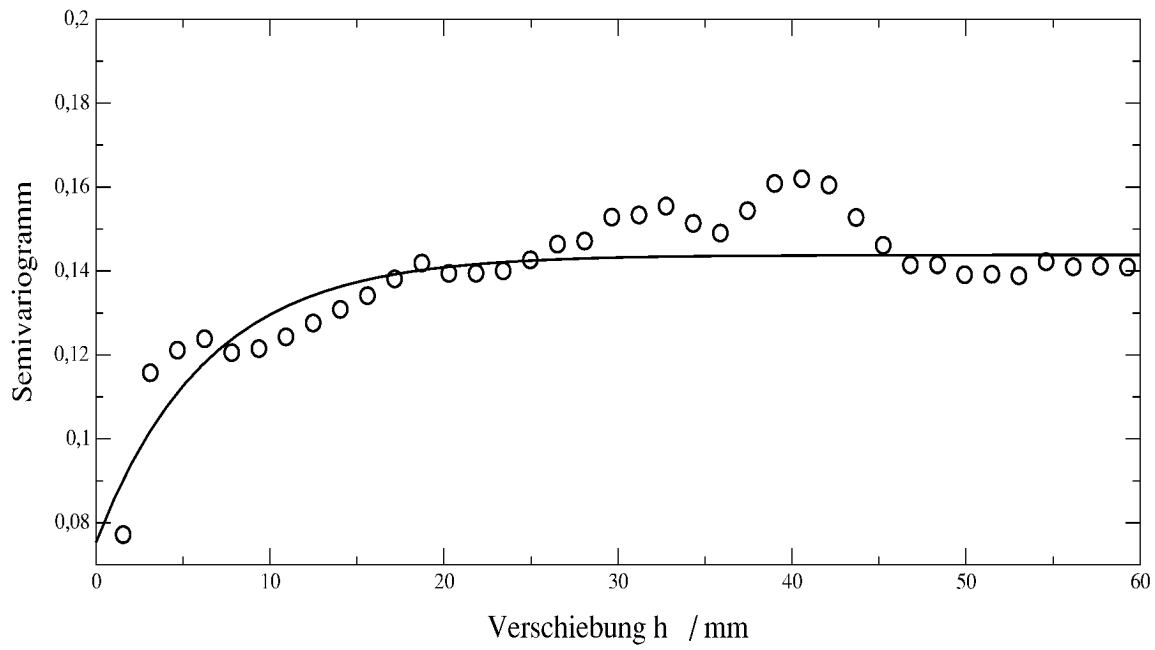


Abbildung 4.25.: Quarzsand/ Al_2O_3 -Säule: Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung.

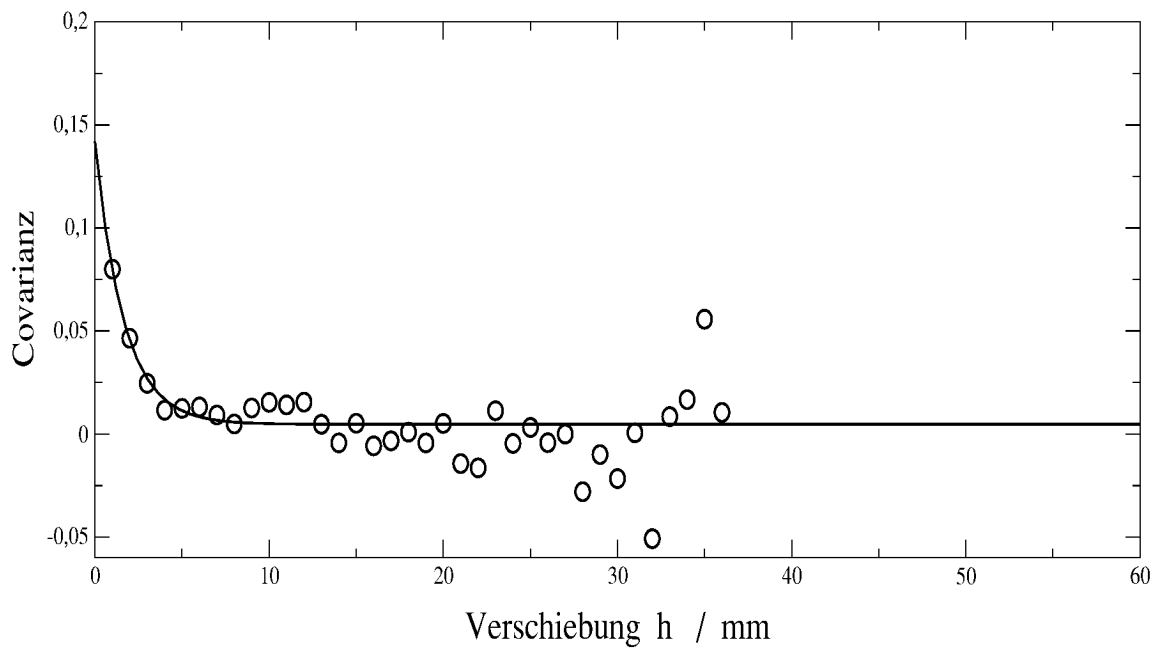
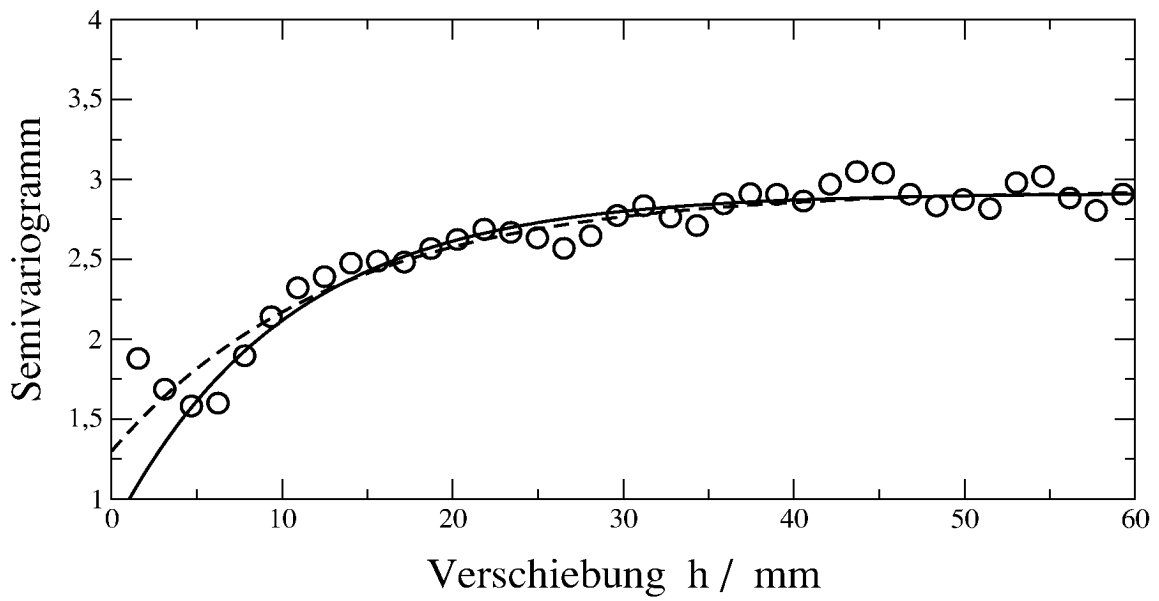
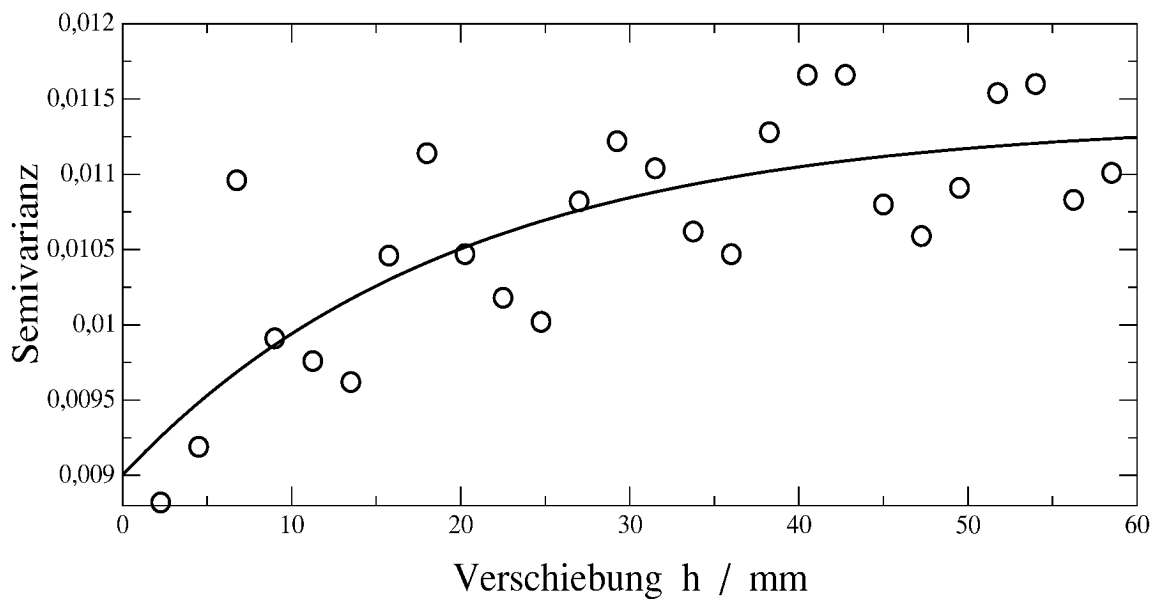


Abbildung 4.26.: Quarzsandsäule: Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in z -Richtung aus der Tracermessung (Fronttracking).

4. Ergebnisse und Diskussion

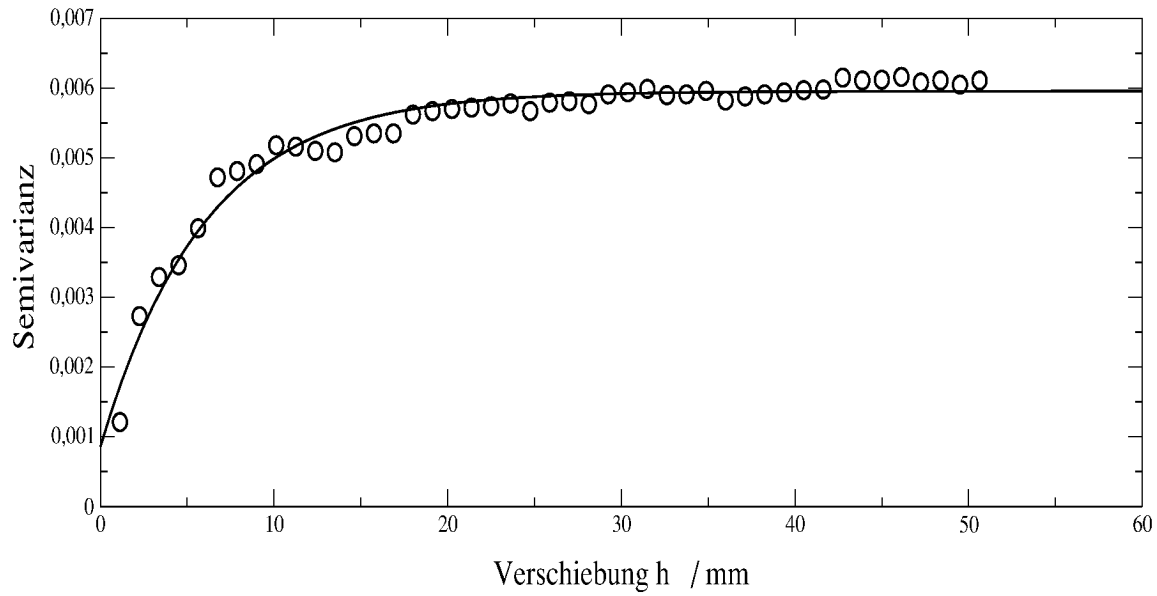


(a) Quarzsand/Glaskugelsäule: Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung aus der Tracermessung (Fronttracking).

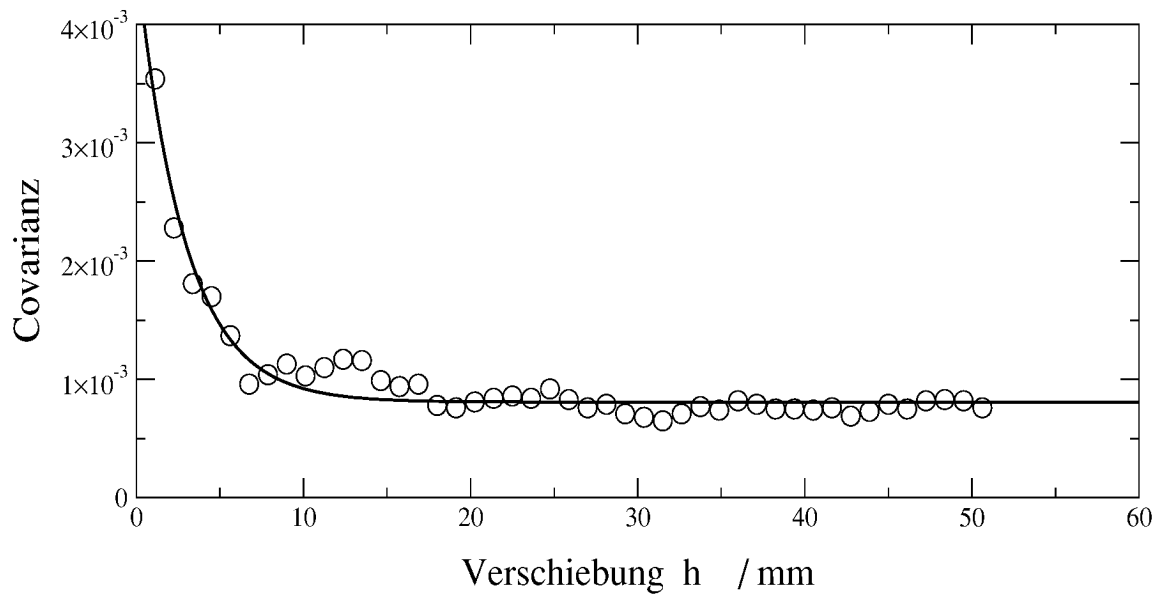


(b) Quarzsand/Glaskugelsäule: Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung aus der DIFFFLOW-Messung bei der höchsten Pumpgeschwindigkeit von $\nu_p = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$. Die Oszillationen sind ein Messartefakt (siehe Text).

Abbildung 4.27.: Quarzsand/Glaskugelsäule: Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung aus der Tracermessung (Fronttracking) und aus der DIFFFLOW-Messung.



(a) Glaskugelsäule: Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung aus der DIFFFLOW-Messung.



(b) Glaskugelsäule: Covariogramm der Geschwindigkeitskomponente (V_x) in y -Richtung aus der DIFFFLOW-Messung.

Abbildung 4.28.: Glaskugelsäule: Variogramme in y -Richtung der Geschwindigkeitskomponenten V_x und V_y aus der DIFFFLOW-Messung.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.4.: Tabellarische Übersicht der ermittelten Korrelationslängen a (exponentielles Modell) für die V_y -Komponente der Fließgeschwindigkeit, außer wenn explizit anders angegeben. Fehlende Angaben waren aus den Korrelogrammen nicht zu bestimmen, Werte in Klammern sind zweifelhafte Anpassungsergebnisse.

Säule	Messtyp	Variogrammtyp	Korrelationslänge in Richtung		
			x / mm	y / mm	z / mm
Quarz/Glas	DiffFlow	Covariogramm	9	20±10	7
		Semivariogramm	4	20±10	(20)
	Tracer	Covariogramm	2		2
		Semivariogramm		10±3	
Quarzsand	Tracer	Covariogramm	1		1
		Semivariogramm		2	
Quarz/Al ₂ O ₃	Tracer	Covariogramm	2		5
		Semivariogramm	4	7	
Glaskugeln	DiffFlow, V_y	Covariogramm	4	7	4
		Semivariogramm	2	5	(8)
	DiffFlow, V_x	Covariogramm	2	3	(8±3)

4.6. PARTRACE Modellierung

Zur Validierung der gemessenen Geschwindigkeitsfelder wird das Partikel-Tracking Programm PARTRACE verwendet. PARTRACE simuliert dabei ein Tracer Experiment, basierend auf den vorgegebenen, gemessenen Geschwindigkeitsfeldern. Das Ergebnis aus PARTRACE kann dann wieder mit den experimentellen Tracer-Ergebnissen verglichen werden.

4.6.1. Divergenzfreie Fließfelder

PARTRACE braucht einen vollständigen Satz von divergenzfreien Geschwindigkeitsdaten. Das bedeutet, dass für die Fronttracking Auswertung die Lücken in den V_y -Geschwindigkeitswerten aufgefüllt werden müssen und außerdem die 2 Quergeschwindigkeiten V_x und V_z berechnet werden müssen. Das Auffüllen der Lücken wird in einem ersten Schritt durch Interpolieren von direkten Nachbarpunkten erreicht. Falls zu viele Nachbarn fehlen, wird ein neuer Wert anhand der zuvor festgestellten Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeitswerte zufällig bestimmt. Der Prozentsatz an Lücken, die so aufgefüllt werden müssen, variiert von 25% bei der Messung an Quarzsand mit der Ni^{2+} -Konzentration von 4 mmol l^{-1} bis ca. 3% bei der Quarzsandsäule mit Al_2O_3 Anteil, da dort ein wesentlich besseres Signal-Rauschverhältnis vorliegt. Zum Einen war die Tracerkonzentration doppelt so hoch, aber auch die räumliche Auflösung wurde reduziert um eine bessere Zeitauflösung zu erhalten. Das verbesserte, durch die deutlich größeren Voxelvolumina, auch das Nutzsignal für jedes Voxel.

Nach dem Auffüllen der Lücken liegt ein vollständiges V_y -Feld an Geschwindigkeitswerten vor, allerdings nur die y -Komponenten in Transportrichtung. Für Modellrechnungen mit PARTRACE wird aber ein divergenzfreies $\vec{V}$ -Feld mit allen drei Richtungskomponenten benötigt. Es werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, um die Geschwindigkeitskomponenten in x - und z -Richtung so zu erhalten, dass das gesamte $\vec{V}$ -Feld divergenzfrei ist, d.h. es muss gelten:

$$\nabla \vec{V} = 0 \quad (4.9)$$

Diese Bedingung der Divergenzfreiheit lässt sich für eine Säule unter gesättigten Bedingungen unmittelbar aus der Kontinuitätsgleichung:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (4.10)$$

ableiten, da das Wasser in einer Säule bei gesättigtem Fluss inkompressibel ist, und dann keine Dichteänderungen berücksichtigt werden müssen:

$$\nabla \rho = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (4.11)$$

Daraus folgt sofort eine Bedingung an die y -Komponenten der Geschwindigkeit. Durch Raum-Integration und Anwendung des Gaußschen Integralsatzes ergibt sich:

$$\iiint_{\text{Volumen}} \nabla \vec{V} \, d\vec{r} = \iint_{\substack{\text{Oberfläche} \\ \text{des Volumens}}} \vec{V} \, d\vec{s} = 0 \quad (4.12)$$

4. Ergebnisse und Diskussion

Das bedeutet für jede x - z -Schicht quer durch die ganze Säule, die an den Rändern von undurchlässigen Säulenwänden begrenzt ist, dass der Abfluss aus der Schicht genau gleich dem Zufluss in die Schicht sein muss.

Da diese Bedingung aufgrund von Messfehlern nie exakt erfüllt ist, wird vor der weiteren Berechnung eines divergenzfreien $\vec{V}$ -Feldes der y -Fluss durch jede Schicht der Säule erst skaliert, um die Gl. (4.12) für jede Schicht der Säule (90° zur Transportrichtung) zu erfüllen.

4.6.1.1. Kästchen-Modell

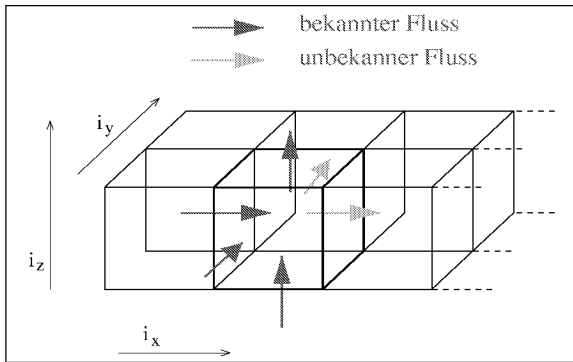


Abbildung 4.29.: Einfaches Kästchen-Berechnungsschema für die Berechnung divergenzfreier Geschwindigkeitsfelder. Für jedes Voxel werden die bekannten Flüsse aufaddiert und dann zu gleichen Teilen auf die noch unbekannten Flüsse aufgeteilt.

Ein sehr einfaches Bilanzmodell kann aus den so bereinigten V_y -Daten die zwei anderen Komponenten V_x und V_z generieren, indem es, als weitere Annahme wegen der generellen Zylindersymmetrie des Problems, davon ausgeht, dass in jedem Voxel die V_x -Komponente gleich der V_z -Komponente ist. Nimmt man noch die Randbedingung hinzu, dass seitlich (90° zur Transportrichtung) aus dem Berechnungsgebiet kein Fluss auftritt, ist das System vollständig bestimmt, und die Geschwindigkeitskomponenten V_x und V_z können mit einem einfachen Bilanzierungsansatz für jedes einzelne Voxel berechnet werden. Dabei werden zuerst aus den Geschwindigkeiten analog zu Gl. (4.12) die Flüsse über die Seitenflächen jedes Voxels berechnet. Da die Voxel über das gesamte Gebiet die gleichen Abmessungen behalten, sind diese Flächen A_x , A_y und A_z lediglich konstante Faktoren, und aus

den Geschwindigkeiten $V_x \cdot A_x$, $V_y \cdot A_y$ und $V_z \cdot A_z$ können direkt die Flüsse Φ_x , Φ_y und Φ_z berechnet werden. Abbildung 4.29 zeigt dabei das generelle Vorgehen. Im Voxel an einer Ecke des quaderförmigen Berechnungsgebietes beginnend werden die bekannten Zuflüsse und Randbedingungen aufsummiert. Die dabei erhaltene Voxelbilanz wird für jedes Voxel zu Null, indem der bekannte Gesamtfluss auf die noch unbekannten Flüsse Φ_x und Φ_z aufgeteilt wird. Die „Konvergenz“ der Berechnung lässt sich an der Gesamtbilanz des letzten Voxels diagonal gegenüber des Startvoxels erkennen, da in diesem Voxel kein Fluss mehr unbekannt ist und die Voxelbilanz sich zu Null ergeben muss.

Obwohl diese Gleichverteilung auf die zwei unbekannten Flüsse recht willkürlich ist, hat die Methode ihre Vorteile. Die V_y -Komponenten der Geschwindigkeit werden exakt so beibehalten wie sie aus der Messung stammen. Lediglich der Gesamtfluss für die Transportrichtung pro Säulenschicht muss geringfügig skaliert werden. Abbildung 4.30 zeigt den mittleren Fluss in jeder Schicht und die sehr kleinen Schwankungen sind gut zu erkennen. Kästchenalgorithmus verändert die V_y Komponenten dann nicht

nochmals. Die Quergeschwindigkeiten erfüllen lokal für die Voxel die Divergenzfreiheit, und sie erfüllen die schichtweise Divergenzfreiheit. Das Problem der Methode besteht in manchmal sehr hohen Quergeschwindigkeiten, wenn die Umverteilung der Flüsse gerade besonders ungünstig ist. Das verursacht eine künstlich erhöhte Durchmischung innerhalb der $x-z$ Schichten, die in den PARTRACE Rechnungen aber nicht weiter als Problem zutage getreten sind.

4.6.1.2. TRACE

Eine Methode, physikalisch korrekte Querströmungen V_x und V_z zu berechnen, ist das Programm TRACE. Die Geschwindigkeitswerte bzw. die Flüsse Φ an jedem Voxel sind aufgrund der Darcy-Gleichung:

$$\Phi = -K \frac{\partial \Psi_w}{\partial y} \quad (4.13)$$

für einen konstanten hydraulischen Gradienten $\frac{\partial \Psi_w}{\partial y}$ (Ψ_w ist das Wasserpotential) proportional zu der hydraulischen Leitfähigkeit K . Da sich die Messwerte für V_y und K daher nur durch einen konstanten Faktor voneinander unterscheiden, können die V_y Werte als Leitfähigkeitsfeld interpretiert werden. TRACE berechnet dann aus diesem Leitfähigkeitsfeld und den Flussrandbedingungen der Säule das vollständige Geschwindigkeitsfeld $\vec{V}$.

Diese Methode ergibt immer physikalisch sinnvolle Geschwindigkeitskomponenten, die die Richardsgleichung erfüllen. Bei der Berechnung mit TRACE werden aber, je nach der ursprünglichen Verteilung der Geschwindigkeiten, die V_y Komponenten etwas gegenüber den ursprünglichen Messwerten verändert (siehe Abbildung 4.31).

Die DIFFFLOW-Messungen ergeben automatisch einen vollständigen Datensatz für V_y . Ein Versuch, die Messergebnisse aller drei Richtungskomponenten direkt für PARTRACE zu verwenden, schlägt fehl, da durch die großen Messfehler die Bedingung der Divergenzfreiheit zu stark verletzt wird. Aus den DIFFFLOW-Datensätzen wird die Messung bei der höchsten Pumpgeschwindigkeit verwendet, weil sonst zu viele negative Geschwindigkeitswerte auftreten. Die wenigen, die auch bei dieser Messung auftreten, werden in den positiven Bereich gespiegelt.

Obwohl die DIFFFLOW-Messung in der Lage ist, lokale Dispersionskoeffizienten in beliebiger Richtung zu messen, ist es nicht ohne weiteres möglich, die Ergebnisse als Geschwindigkeiten zu interpretieren. Im Gegensatz zur Transportrichtung y , in der die mittlere Porengeschwindigkeit bekannt ist, ist die Eichung zwischen dem

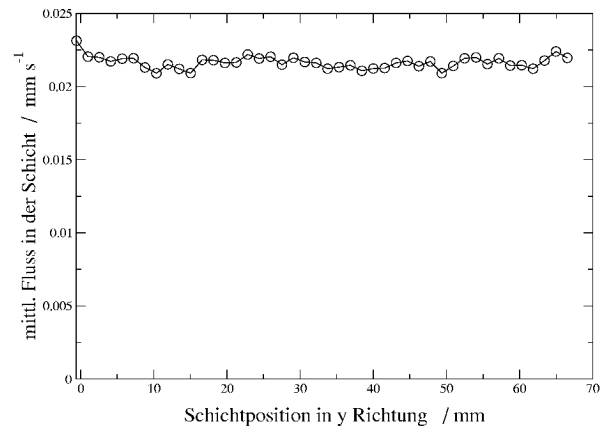


Abbildung 4.30.: Tracermessung der Quarzsandsäule (Fronttracking): die in jeder y -Schicht gemittelte Fließgeschwindigkeit ist gegen die y -Position der Schicht aufgetragen. Es sind nur kleinen Schwankungen der mittleren Fließgeschwindigkeit auf der ganzen Länger der Säule zu erkennen.

4. Ergebnisse und Diskussion

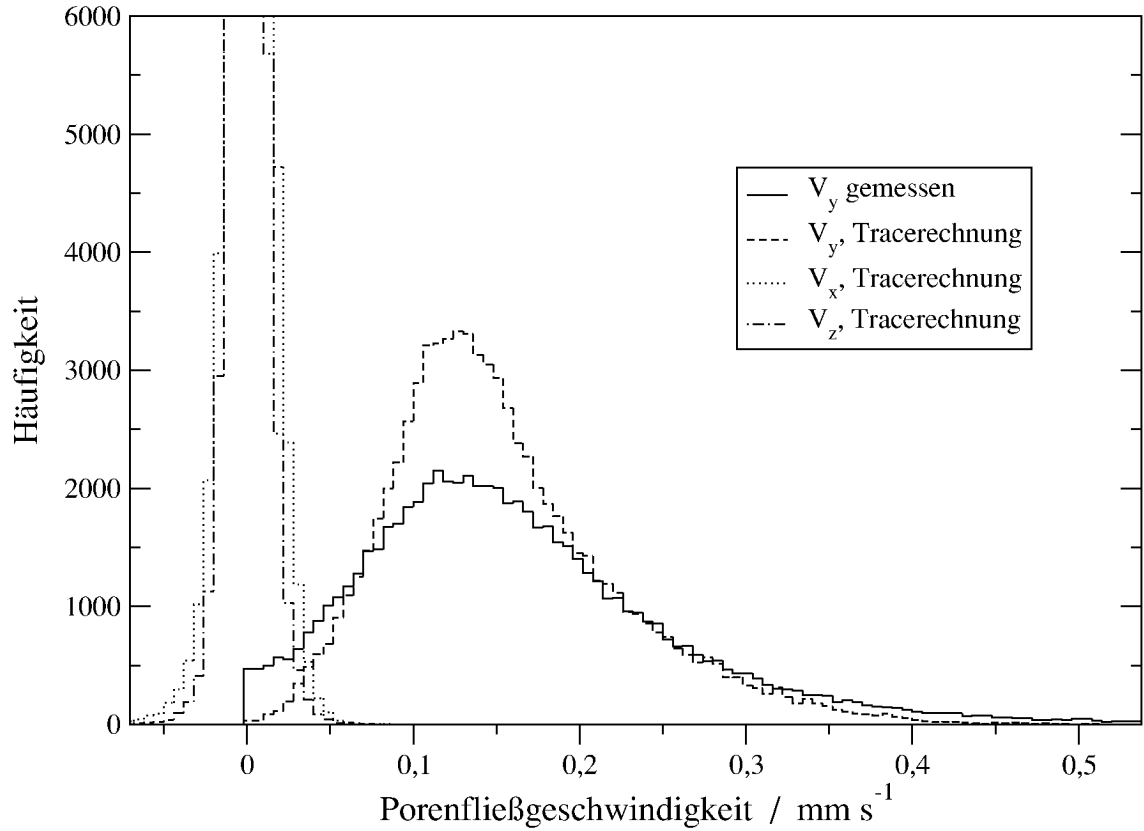


Abbildung 4.31.: Glaskugelsäule: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeiten aus einer TRACE-Rechnung. Die Querkomponenten V_x und V_z sind deutlich kleiner, die breite Verschmierung aus der DIFFFLOW-Messung ist reduziert (vergleiche mit Abbildung 4.19 auf Seite 59).

gemessen Dispersionswert und der entsprechenden Quergeschwindigkeit V_x oder V_z problematisch. Verwendet man die Steigung aus der Transportrichtung, werden die Querkomponenten zu groß abgeschätzt.

Eine Möglichkeit, einen Korrekturfaktor direkt aus den Messungen zu bekommen, ist ebenfalls die Auswertung über das Programm TRACE. Zu den vorgegebenen Geschwindigkeitskomponenten V_y berechnet TRACE die Quergeschwindigkeiten. Am Beispiel der DIFFFLOW-Messung an der Glaskugelsäule zeigt die Abbildung 4.31 die Geschwindigkeitsverteilung die mit TRACE berechnet sind. Hier stehen die Geschwindigkeitskomponenten sogar mit Vorzeichen zur Verfügung, und ihr Mittelwert ist erwartungsgemäß Null, da durch die Säule keine mittlere Querströmung fließt. Vergleicht man die grafische Darstellung mit der Häufigkeitsverteilung direkt aus der DIFFFLOW-Messung, ist deutlich zu erkennen, dass die Verteilung der V_x - und V_z -Komponente wesentlich schärfer ist, und der Mittelwert des Absolutbetrages ist mit 0.02 mm s^{-1} deutlich kleiner als in den Messdaten. Diesen Mittelwert der V_x - und V_z -Komponenten kann man zum Korrigieren der Eichgeraden $\ln(I)-\nu_p$ für die Messwerte

benutzen. Dies korrigiert allerdings nur den Mittelwert, die Breite der Verteilung wird dadurch nicht wesentlich beeinflusst. Da auch die so korrigierten Querströmungen nicht divergenzfrei sind, wird für alle weiteren Berechnungen mit PARTRACE direkt das Ergebnis von TRACE verwendet.

4.6.2. Vergleich: Visualisierung

Exemplarisch werden zwei Messungen ausgewählt. Die Tracer-Messung an der reinen Quarzsandsäule und die DIFFFLOW-Messung an der Glaskugelsäule. Die Tracer-Messung ist dabei mit Hilfe des oben vorgestellten Kästchenschemas divergenzfrei gerechnet worden. Das Kästchenschema funktioniert nur für quaderförmige Berechnungsgebiete, und es wurde deshalb ein Quader aus der gesamten Säule ausgeschnitten. Das PARTRACE Ergebnis wird in Abbildung 4.35 dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 4.5 zeigt sich die gleiche Schiefelage der Tracerverteilung, und auch insgesamt ein ähnliches Fließmuster. Obwohl das Kästchenschema nur ein recht grobes Modell darstellt, können die Ergebnisse also durchaus verwendet werden.

Da nur für die großporige Glaskugelsäule eine gut auswertbare DIFFFLOW-Messung vorliegt und alle anderen feinporigen Säulen aufgrund des hohen Messrauschens nur schlecht verwertbare DIFFFLOW-Geschwindigkeitsdaten ergeben, wird nur die DIFFFLOW-Messung der Glaskugelsäule für PARTRACE verwendet. Bei den DIFFFLOW-Messungen an feinporigen Medien stören vor allem die negativen Geschwindigkeiten, die für TRACE und PARTRACE so nicht verwendet werden können. Abbildung 4.33 zeigt eine direkte Darstellung der Fließgeschwindigkeiten in Transportrichtung V_y . Die Oberfläche beschreibt dabei Zonen besonders hoher Fließgeschwindigkeit, in den Schnitten ist die Geschwindigkeit umso höher je heller der Farbton in der Darstellung ist. Man erkennt sehr schön, wie sich auf einer Seite der Säule Fließpfade mit einem deutlich höheren ($\approx$ Faktor 2) Fluss ausbilden. Die hohen Werte in den Schnitten sind also nicht nur zufällige Streuungen, sondern weisen auf eine größere, zusammenhängende Struktur hin. Die Zone mit erhöhtem Fluss ist wandnah, aber durchaus nicht nur direkt an der Säulenwand. Die Ursache ist sicherlich in einer Unregelmäßigkeit der Kugelpackung zu suchen, die bei 2mm großen Kugeln in einer Säule mit 6cm Durchmesser auch aufgrund von Packungsfehlern zu erwarten ist.

Die PARTRACE-Simulation auf der Basis dieses Geschwindigkeitsfeldes ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Gezeigt sind die Isokonzentrationsflächen um die Tracerwolke und Schnitte durch die Säule zu 3 Zeitpunkten. Die höheren Fließgeschwindigkeiten auf der einen Säulenseite sind auch hier äußerst stark ausgeprägt.

Da mit der PARTRACE-Simulation jetzt auch ein Tracerexperiment vorliegt, das auf den DIFFFLOW-Messwerten beruht, kann mittels der Momentenanalyse (siehe 2.1.3.1) der effektive Dispersionskoeffizient des heterogenen Flusses bestimmt werden. Das zweite zentrale Moment der Tracerkonzentration, als Funktion der Zeit aufgetragen, ist in Abb. 4.32 dargestellt. Der Dispersionskoeffizient ergibt sich zu $D_{\text{eff}} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Entsprechend dem stark heterogenen Fluss, der auch in der Darstellung der Porenfließgeschwindigkeiten in Abbildung 4.33 bereits deutlich wird, ist der Dispersionskoeffizient sogar etwas größer als das Ergebnis aus der Tracer-

4. Ergebnisse und Diskussion

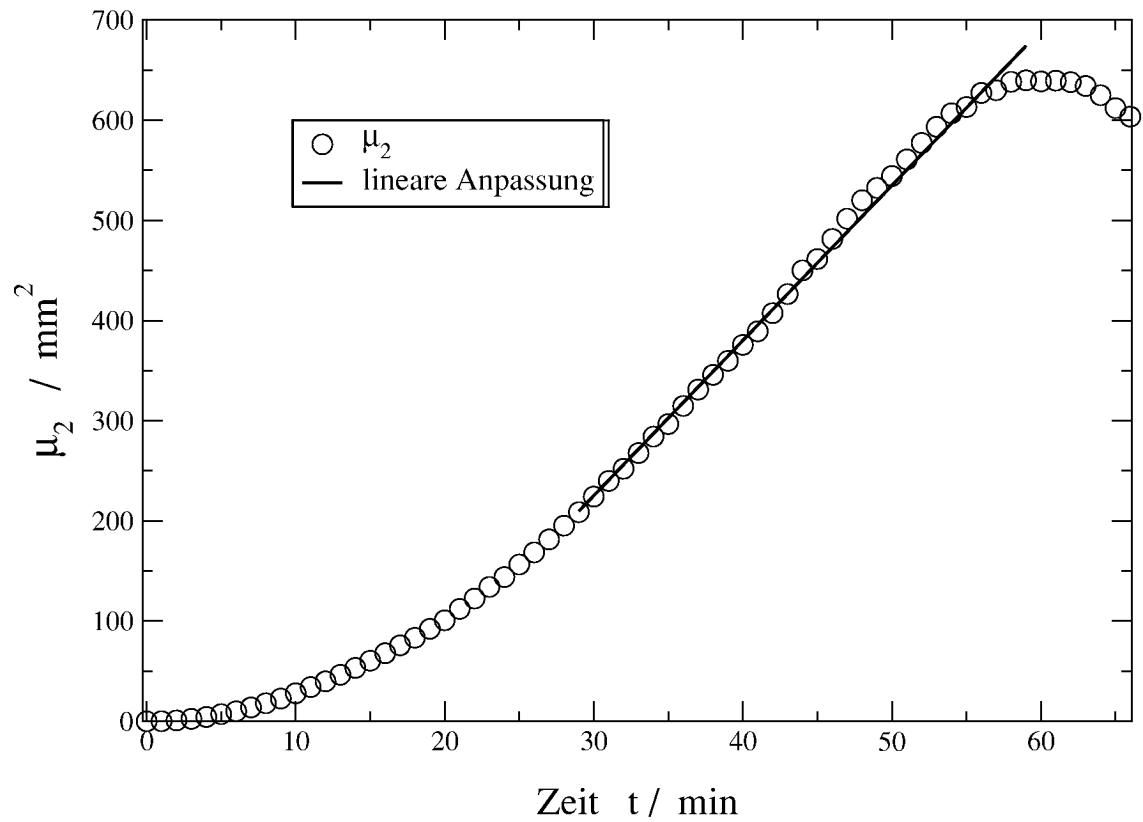


Abbildung 4.32.: Glaskugelsäule: Momentenanalyse einer PARTRACE-Simulation basierend auf der DIFFFLOW-Messung. Der effektive Dispersionskoeffizient ergibt sich zu $D_{\text{eff}} = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

messung an der (anders gebauten) Glaskugelsäule aus der ersten Messperiode (siehe Abb. 4.11 auf Seite 45).

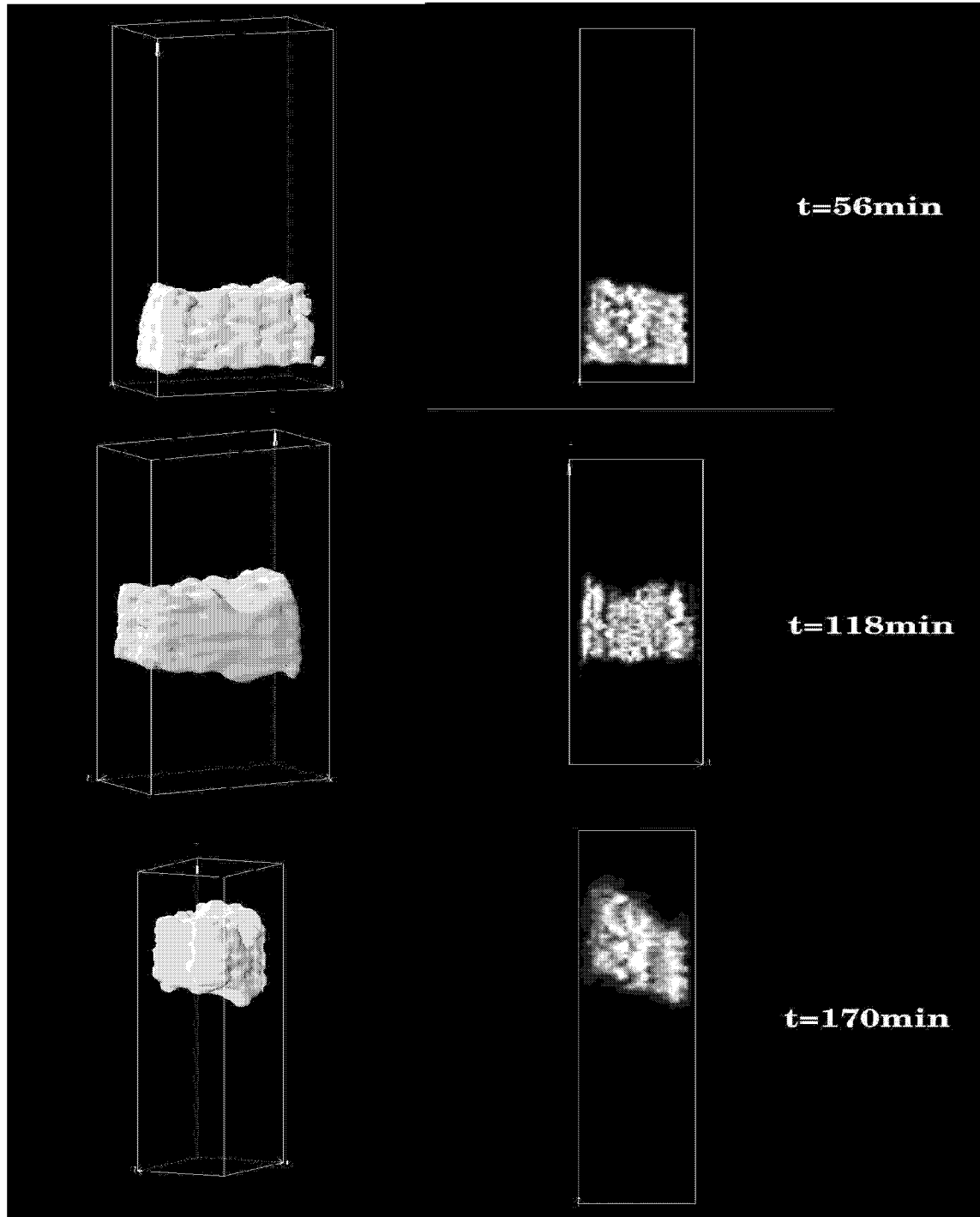


Abbildung 4.35.: Isokonzentrationsoberfläche und Schnitt durch die Quarzsandsäule zu den Zeiten $t = 56\text{ min}$, 118 min , 170 min aus unterschiedlichen Blickrichtungen. Die Geschwindigkeitsfelder für PARTRACE wurden mit dem Kästchenschema berechnet und sind deshalb ein quaderförmiger Säulenausschnitt. Der Schnitt zur Zeit $t = 170\text{ min}$ ist in der Mitte des Tracerbereichs, in dem sich die Schieflage entwickelt hat.

4. *Ergebnisse und Diskussion*

5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass beide NMR Methoden zur statistischen Charakterisierung von Transport in porösen Medien geeignet sind. Dabei ist die Tracermessung für beliebige Porengrößen geeignet, und die minimale Geschwindigkeit des Flusses ist im Prinzip nur durch die zur Verfügung stehende Messzeit limitiert. Für die Auflösung der Geschwindigkeitswerte wäre ein langsamerer, und damit realistischerer, Fluss sogar wünschenswert. Bei einer Messzeit von ca. 2 Stunden für eine 18cm lange Bodensäule kommt es noch zu einer sehr starken Diskretisierung auf einige wenige Geschwindigkeitswerte (vor allem 1 Voxel/Zeitschritt). Nichtsdestotrotz ist die Form der Geschwindigkeitsverteilungen, die dabei gemessen werden, in guter Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen (siehe Sedermann et al. 1998) an ähnlichen porösen Medien. Für die dort verwendeten Messsequenzen mussten wesentlich höhere Gradienten eingesetzt werden als in normalen medizinischen Systemen zur Verfügung stehen, und die Flussgeschwindigkeiten sind mit 3 mm s^{-1} zwei Größenordnungen höher gewählt. Die hier vorgestellten Messungen können also als großer Schritt zur Untersuchung langsamerer Flüsse gesehen werden. Eine statistische Auswertung der Daten führt zu sehr guten Ergebnissen. Die NMR-Tracermessung liefert mit einer hohen Auflösung die Konzentration des Tracers $C(x, y, z, t)$ und erlaubt aufgrund der großen Zahl an Datenpunkten verlässliche statistische Analysen. Insbesondere die Analysen der räumlichen zentralen Momente der Tracerkonzentration zeigen die Mindestfließstrecke, bis von einem konstanten effektiven Dispersionskoeffizienten ausgegangen werden kann und ermöglicht die Bestimmung des effektiven Dispersionskoeffizienten. Die Änderungen von Medium zu Medium zeigen die erwartete Tendenz.

Die Diffusionsflussmessungen (DIFFFLOW) sind sehr gut geeignet für Material bis etwa 1mm Korngröße. Baumann et al. (2000) erzielt mit einer vergleichbaren NMR-Sequenz ebenfalls gute Messergebnisse für das von ihm verwendete grobe Isarkiesbett Material. Benutzt man deutlich feineres Material wird der T_2 -Signalverlust dominierend für den Zusammenhang zwischen Signal und Fließgeschwindigkeit. Eine Auswertung ist trotzdem möglich, aber das Rauschen aus der NMR-Bildgebung führt zu sehr großen Streuungen für einzelne lokale Geschwindigkeitswerte. Die aus diesen Messungen über den T_2 -Effekt berechnete mittlere Geschwindigkeit stimmt auch mit der erhöhten Streuung immer noch sehr gut mit den von außen vorgegebenen Werten überein.

Die DIFFFLOW-Messungen können auch verschiedene Richtungskomponenten der Geschwindigkeit bestimmen. Die Eichung der Absolutwerte in den Querrichtungen

5. Zusammenfassung

ist allerdings problematisch, da keine bekannte mittlere Quergeschwindigkeit vorliegt. In Abschnitt 4.6.1.2 wird eine Möglichkeit vorgestellt, über die Verwendung von TRACE einen Eichfaktor für diese Quergeschwindigkeiten zu bestimmen. Dieses Eichproblem zeigt auch die größte Unsicherheit in der DIFFFLOW-Messung: Die NMR-Sequenz an sich bestimmt nur die lokalen Diffusions- bzw. Dispersionskoeffizienten. Ein rein konvektiver Fluss würde sich nur in einer Phasendrehung äußern. Die Phasenbilder auszuwerten, ist im Allgemeinen in drei Dimensionen nicht möglich, weil die in der Messung auftretenden Phasensprünge nicht eindeutig interpretiert werden können. Die vorgestellte Auswertemethode über die Signalintensität zeigt ein eindeutiges lineares Verhalten in den $\ln(I)$ - ν_p -Darstellungen. In ausreichend grobkörnigem Material ($\geq 1\text{ mm}$) ist die Empfindlichkeit gegenüber zusätzlichen, von der Strömung verursachten, dispersiven Effekten groß genug, um Geschwindigkeitswerte mit einem vertretbaren Fehler zu berechnen. Dabei geht aber die Richtung der Fließgeschwindigkeit verloren. Konzeptionell sollte man sich immer bewusst bleiben, dass aus lokalen, geschwindigkeitsabhängigen Änderungen der Dispersion Geschwindigkeiten berechnet werden.

5.1. Vergleich der D Bestimmungen

Die Bestimmung der effektiven Dispersionskoeffizienten ist aus den Tracermessungen mit hoher Verlässlichkeit und unter Angabe des Gültigkeitsbereichs (Mindestfließstrecke) möglich. Aus der NMR-Messung bestimmte Durchbruchkurven stimmen dabei im Wesentlichen mit den Ergebnissen aus der Momentenanalyse überein. Am Säulenauslauf mittels chemischer Analyseverfahren bestimmte Durchbruchkurven zeigen zusätzliche dispersive Effekte, die durch eine Wasserzone oder andere Mischbereiche am Auslauf erzeugt werden. Sie stimmen im Rahmen dieser Abweichungen mit den Ergebnissen aus der NMR-Messung überein.

Die mit der DIFFFLOW-Sequenz direkt bestimmten Dispersionskoeffizienten sind keine effektiven Werte sondern nur sehr kleinräumige lokale Dispersionskoeffizienten. Eine Bestimmung eines effektiven Wertes ist hier über den Umweg einer PAR-TRACE-Simulation möglich. Der Tracertransport, der auf den gemessenen DIFFFLOW-Geschwindigkeiten basiert, wird wie bei den Tracerexperimenten durch eine Momentenanalyse weiter ausgewertet. Der so berechnete effektive Dispersionskoeffizient fügt sich passend in das Bild aus den experimentellen Tracerversuchen ein.

Bereits die zwei in dieser Arbeit vorgestellten NMR-Sequenzen weisen eine Fülle an Informationen über die Transportvorgänge in den porösen Medien auf. Die Limitierungen in der Ortsauflösung und die erheblichen Probleme mit eisenhaltigen reaktiven Systemen lassen sich durch Entwicklung entsprechender optimierter NMR-Sequenzen sicherlich noch in weiten Bereichen überwinden.

5.2. Ausblick

In der Literatur sind einige weitere vielversprechende NMR-Sequenzen beschrieben (siehe z.B. Sedermann et al. 1997). Dabei sind vor allem die Sequenzen interessant, die eine direkte Geschwindigkeitsmessung mit hoher Auflösung erzielen, ohne den Umweg über die Diffusionsmessung. Dies würde eine Bestimmung von Fließgeschwindigkeiten mit Richtungsangabe und auch die Anwendung in feinporigem Material ermöglichen. Dafür sind aber andere Hardwarevoraussetzungen notwendig als sie im Moment am Institut für Medizin im Forschungszentrum Jülich vorhanden sind. Innerhalb des nächsten Jahres wird der neue Scanner mit erheblich erweiterten Voraussetzungen diese oder ähnliche Messungen ermöglichen. Insbesondere werden stärkere Gradientenfelder zur Verfügung stehen, die entweder für höhere Auflösungen oder für das direkte Abbilden der Flüsse auch bei den niedrigen Fließgeschwindigkeiten, die in porösen Medien interessieren, eingesetzt werden können.

Da die im Moment verwendeten Säulen die zur Verfügung stehende Größe des medizinischen NMR-Scanners im Patientenmaßstab in keinsten Weise ausnutzt, wäre auch der Einsatz eines wesentlich kleineren Imaging-Systems denkbar. Diese kleinen Laborsysteme bieten mit einem schwächeren Hauptmagnetfeld evtl. auch den Vorteil, dass Suszeptibilitätsstörungen nicht so stark zum Tragen kommen. Dafür verursacht das schwächere Magnetfeld aber ein niedrigeres Signal-Rauschverhältnis, das durch längere Messzeiten wieder kompensiert werden muss. Diese Kleinsysteme verfügen in der Regel auch über entsprechend starke Gradientenfelder, da in diesen Geräten keine Rücksicht auf die Belastbarkeit eines Patienten genommen werden muss.

Die gezielte Weiterentwicklung von Sequenzen für den Einsatz in magnetisch verunreinigtem porösen Material könnte ebenfalls den Einsatzbereich der NMR im Boden deutlich erweitern. Dies könnte zum einen durch schnellere Hardware und schnellere Messsequenzen erreicht werden, wodurch die sehr kurzen T_2 -Relaxationszeiten kein so großes Problem mehr darstellen. Der Einsatz von speziellen Sequenzen, die die Spins in Wartephase in z -Richtung zwischenparken und damit die T_2 -Dephasierung in dieser Zeit völlig unterdrücken, könnten ebenfalls zur Erweiterung der messbaren Materialien beitragen.

5. Zusammenfassung

A. Säulenbauplan

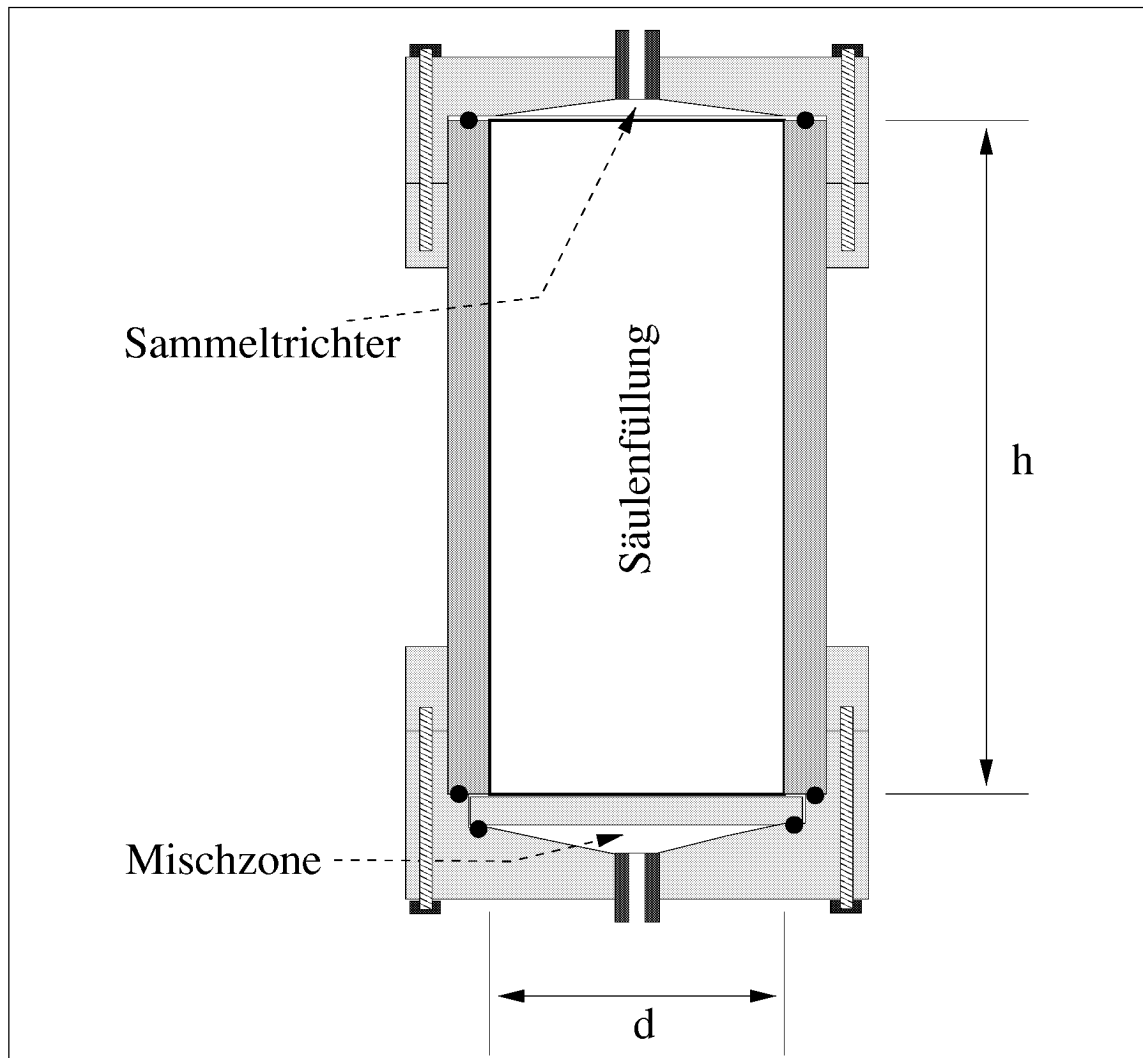


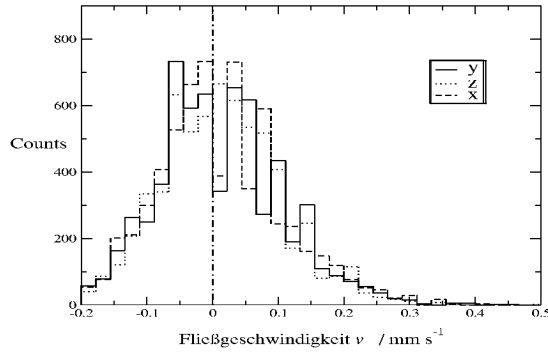
Abbildung A.1.: Schematischer Bauplan einer Säule: Säulenmaterial Plexiglas, Filterfritte aus gesintertem Glas. Die kegelförmige Mischzone am Einlass (unten) dient einer gleichmässigen Tracerverteilung über die ganze Säulenbreite. Die Trichterform am Ablaufende verhindert die Ansammlung evtl. vorhandener Luftblasen.

A. Säulenbauplan

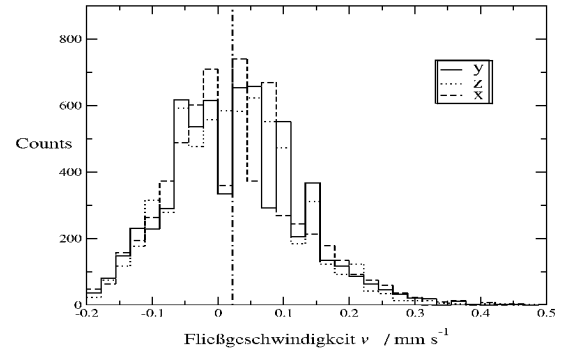
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse

B.1. Häufigkeitsverteilungen der Geschwindigkeiten

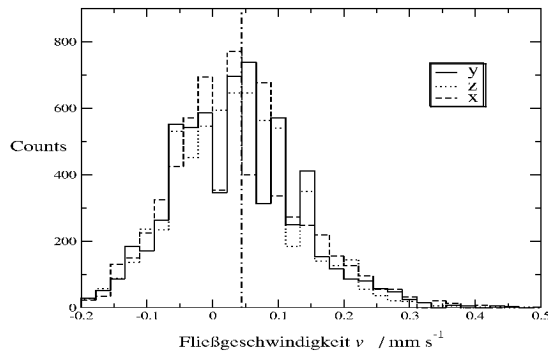
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse



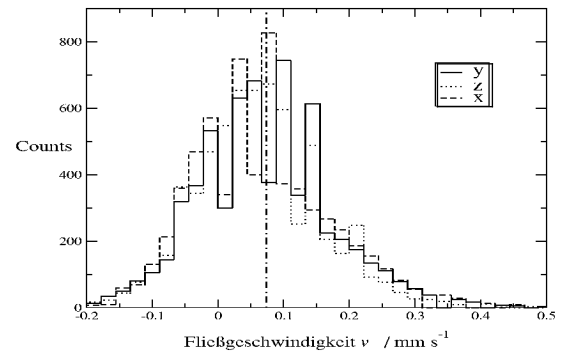
(a) Fließgeschwindigkeit: 0.0 mm s^{-1}



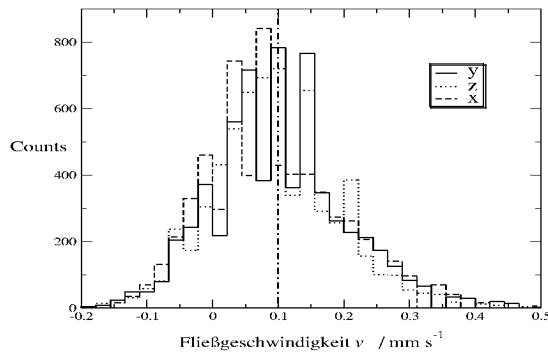
(b) Fließgeschwindigkeit: 0.022 mm s^{-1}



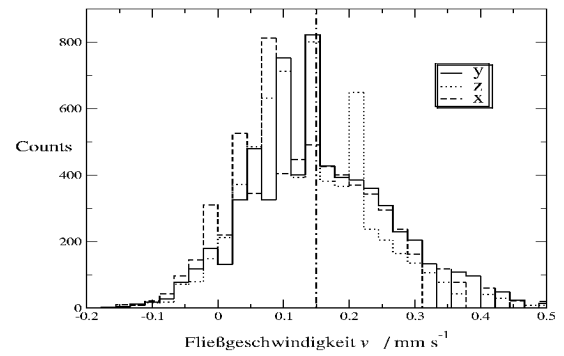
(c) Fließgeschwindigkeit: 0.044 mm s^{-1}



(d) Fließgeschwindigkeit: 0.074 mm s^{-1}



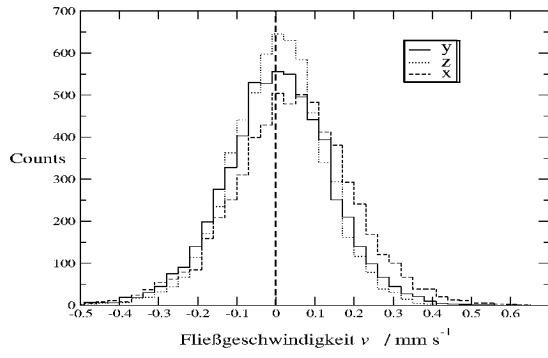
(e) Fließgeschwindigkeit: 0.10 mm s^{-1}



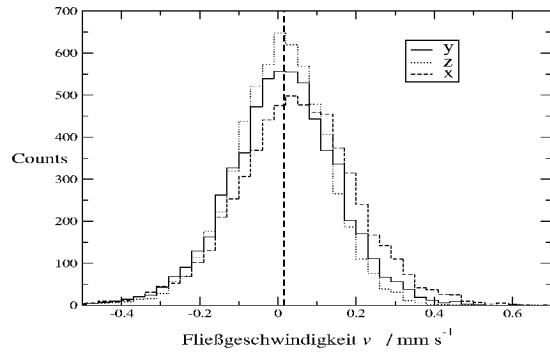
(f) Fließgeschwindigkeit: 0.15 mm s^{-1}

Abbildung B.1.: Diffusionsmessung an der Quarzsand/Glaskugelmischung: Häufigkeitsverteilung der berechneten V -Werte für die Pumpgeschwindigkeiten 0.0 mm s^{-1} , ..., 0.15 mm s^{-1} . Die V -Werte sind ohne Normierung auf $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messungen berechnet. Die senkrechte gestrichelte Linie gibt dabei die mittlere Fließgeschwindigkeit aus den Pumpdaten an.

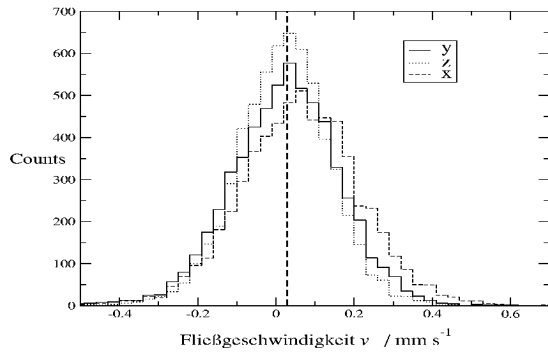
B.1. Häufigkeitsverteilungen der Geschwindigkeiten



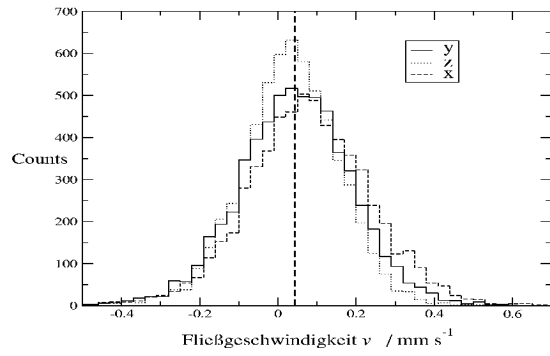
(a) Fließgeschwindigkeit: 0.0 mm s^{-1}



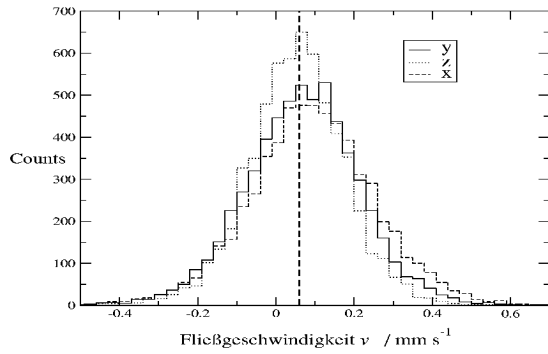
(b) Fließgeschwindigkeit: 0.015 mm s^{-1}



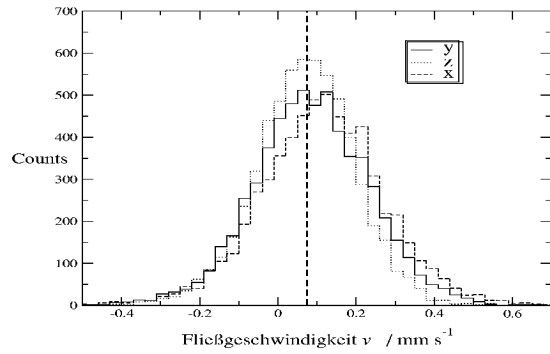
(c) Fließgeschwindigkeit: 0.029 mm s^{-1}



(d) Fließgeschwindigkeit: 0.044 mm s^{-1}



(e) Fließgeschwindigkeit: 0.059 mm s^{-1}



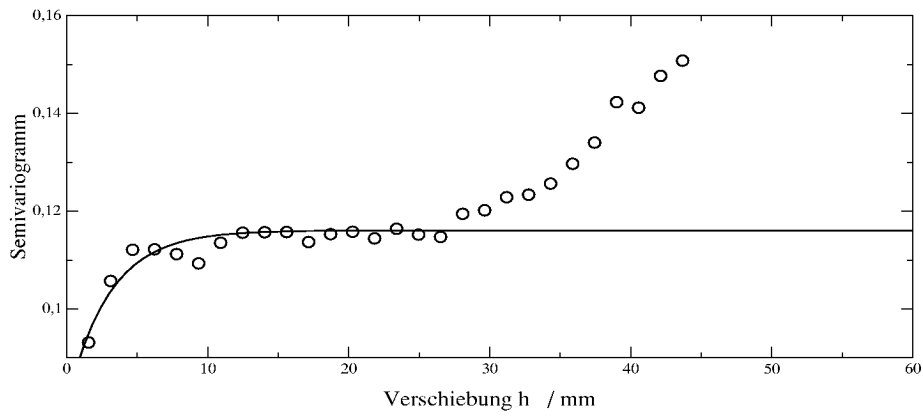
(f) Fließgeschwindigkeit: 0.074 mm s^{-1}

Abbildung B.2.: Diffusionsmessung an der Quarzsand/ Al_2O_3 -Säule: Häufigkeitsverteilung der Fließgeschwindigkeiten V in der Säule für die verschiedenen Pumpgeschwindigkeiten 0.0 mm s^{-1} , ..., 0.074 mm s^{-1} . Die V -Werte sind mit einer Normierung auf die $b = 0.0 \text{ s mm}^{-2}$ Messung bei der Pumpgeschwindigkeit $\nu_p = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$ berechnet. Die senkrechte gestrichelte Linie gibt dabei die mittlere Fließgeschwindigkeit aus den Pumpdaten an.

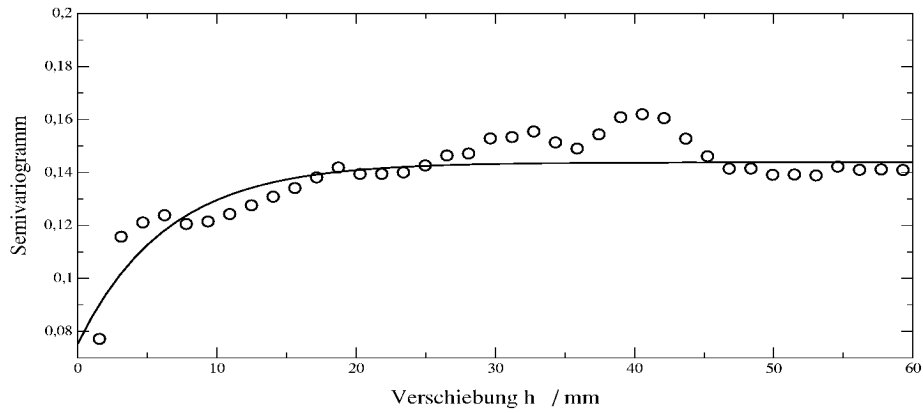
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse

B.2. Korrelogramme aller Messungen

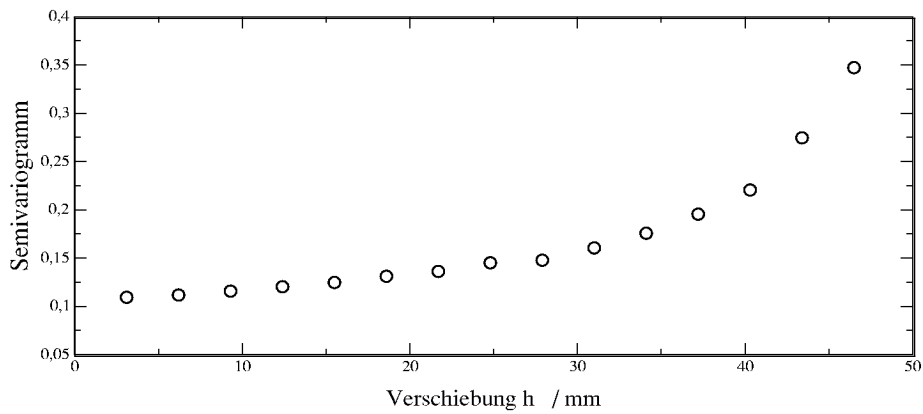
B.2. Korrelogramme aller Messungen



(a) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in x -Richtung.



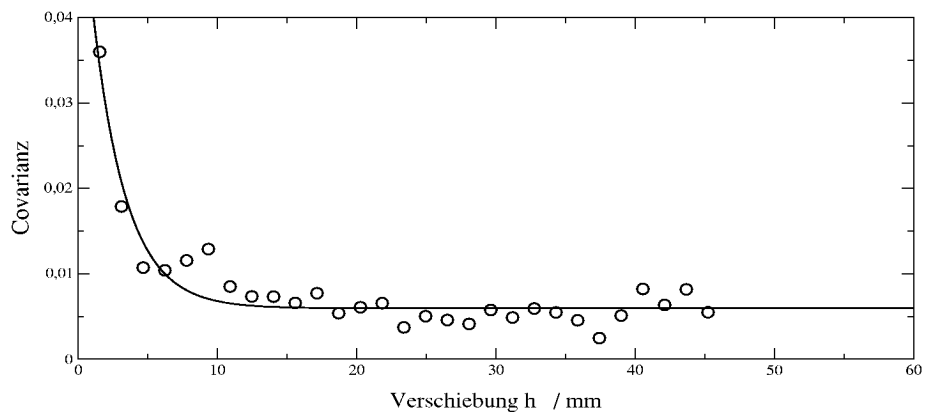
(b) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung.



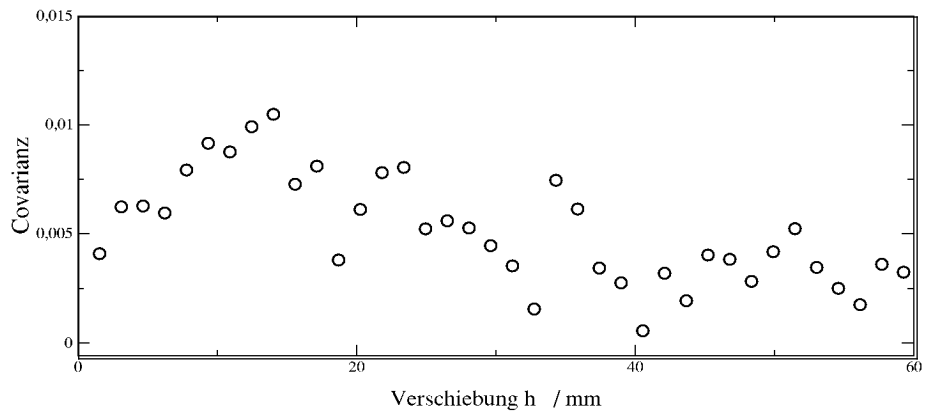
(c) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in z -Richtung.

Abbildung B.3.: Quarzsandsäule mit Al_2O_3 : Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).

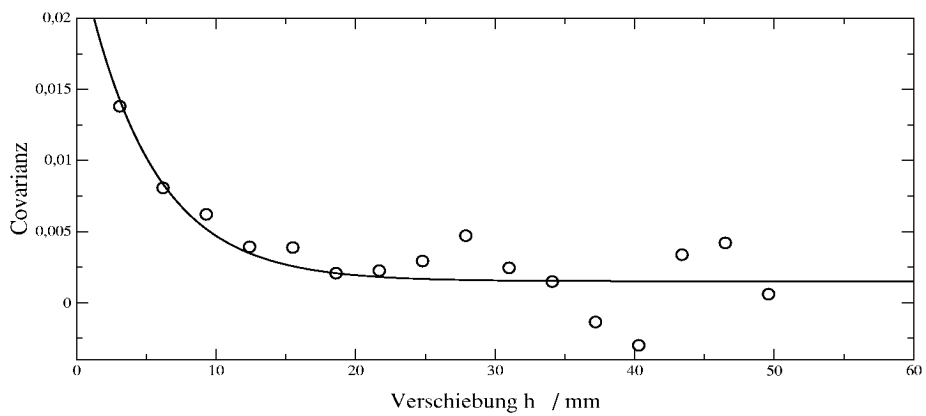
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse



(a) Covariogram der Geschwindigkeitswerte (V_x) in x -Richtung.



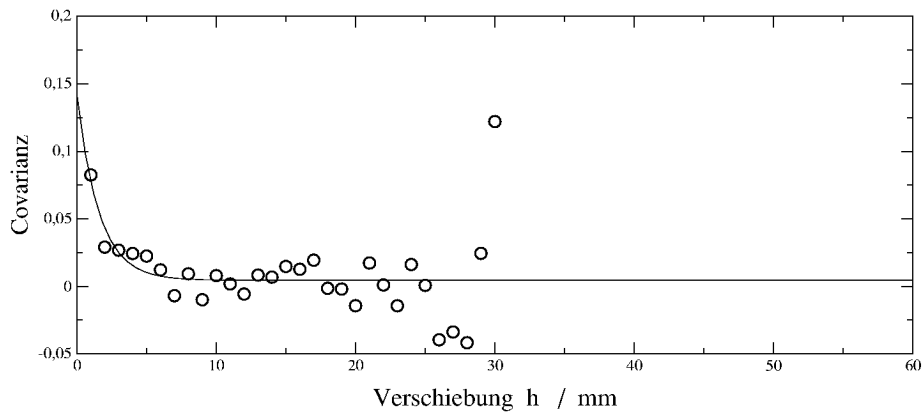
(b) Covariogram der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung.



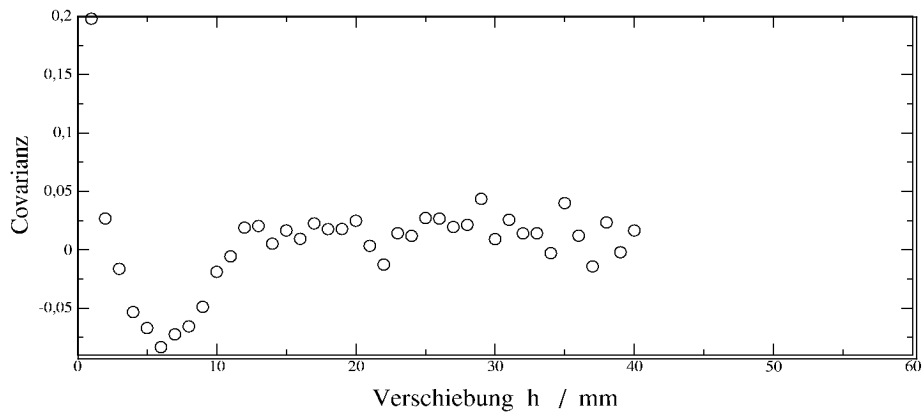
(c) Covariogram der Geschwindigkeitswerte (V_z) in z -Richtung.

Abbildung B.4.: Quarzsandsäule mit Al_2O_3 : Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).

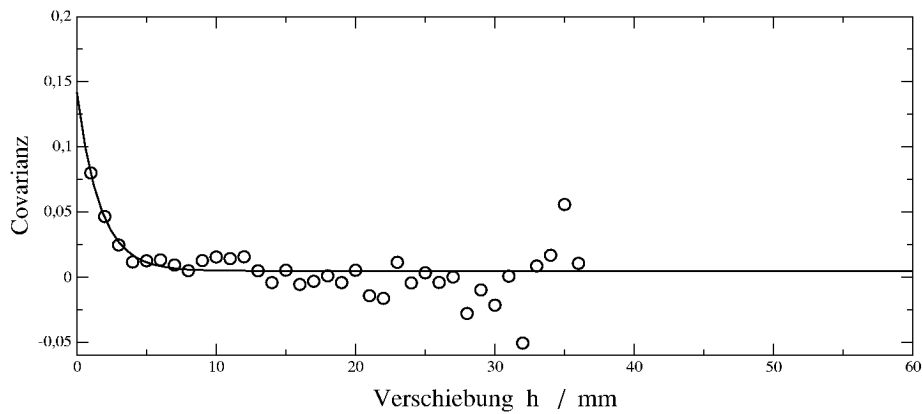
B.2. Korrelogramme aller Messungen



(a) Covariogram der Geschwindigkeitswerte (V_x) in x -Richtung.



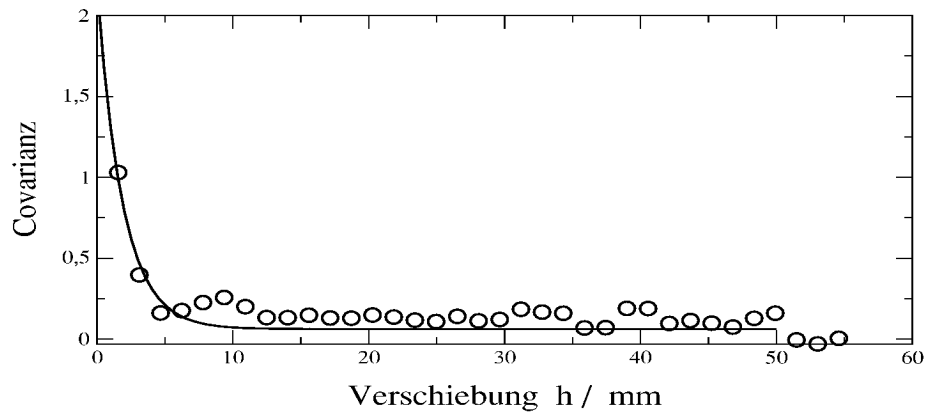
(b) Covariogram der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung.



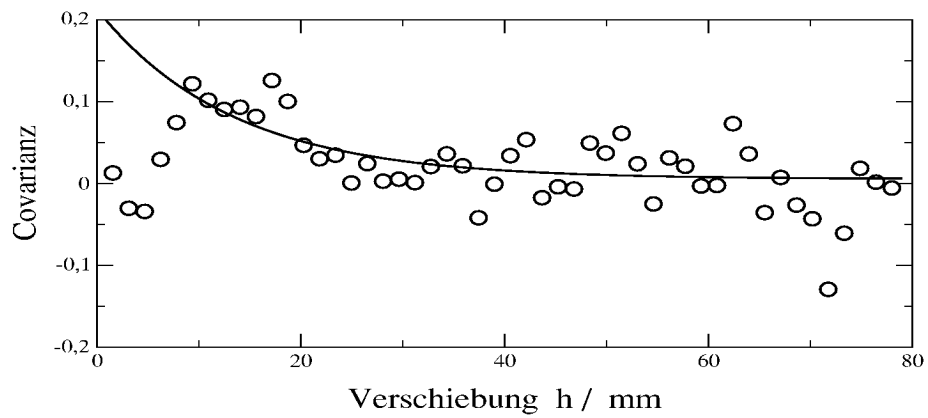
(c) Covariogram der Geschwindigkeitswerte (V_z) in z -Richtung.

Abbildung B.5.: Quarzsandsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).

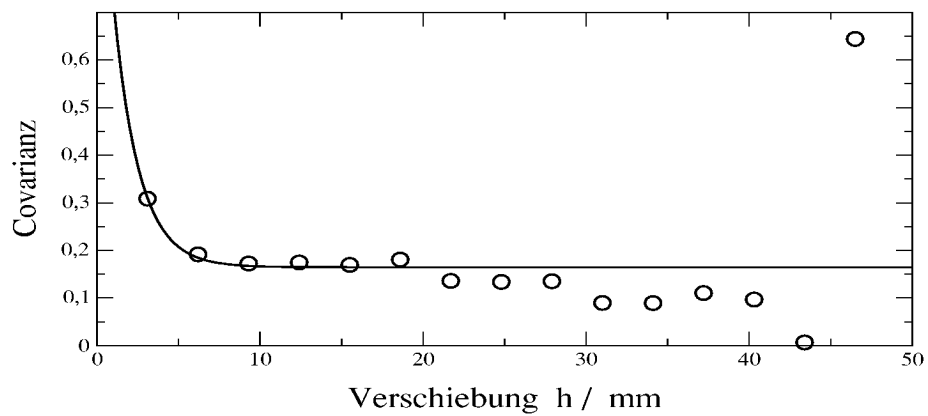
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse



(a) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_x) in x -Richtung.

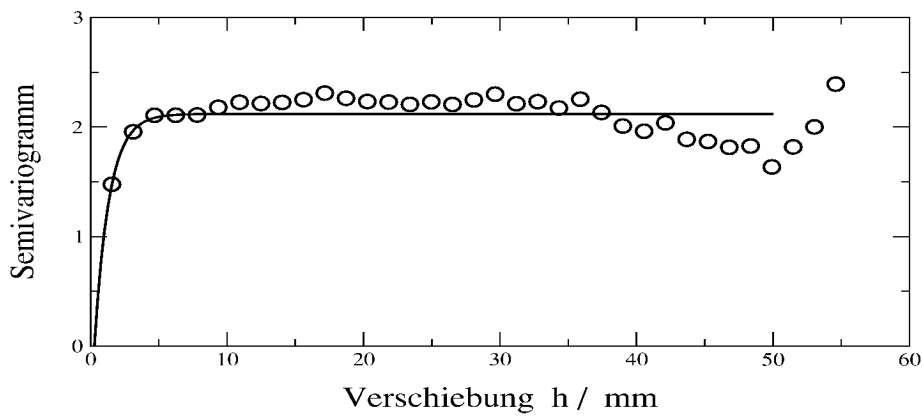


(b) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung.

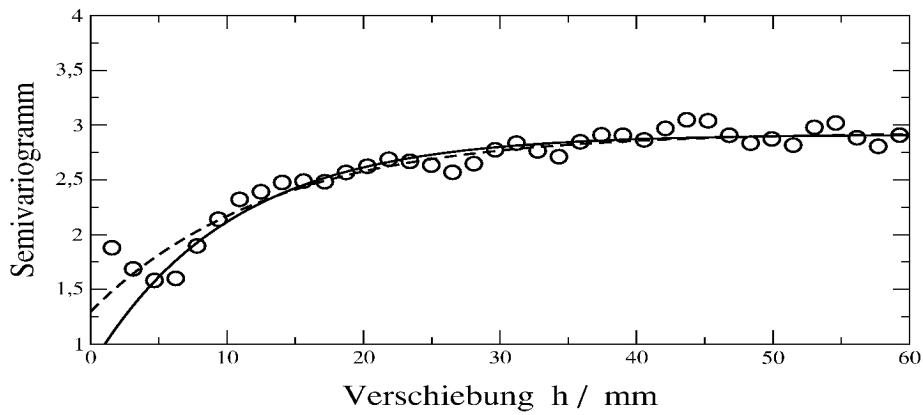


(c) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_z) in z -Richtung.

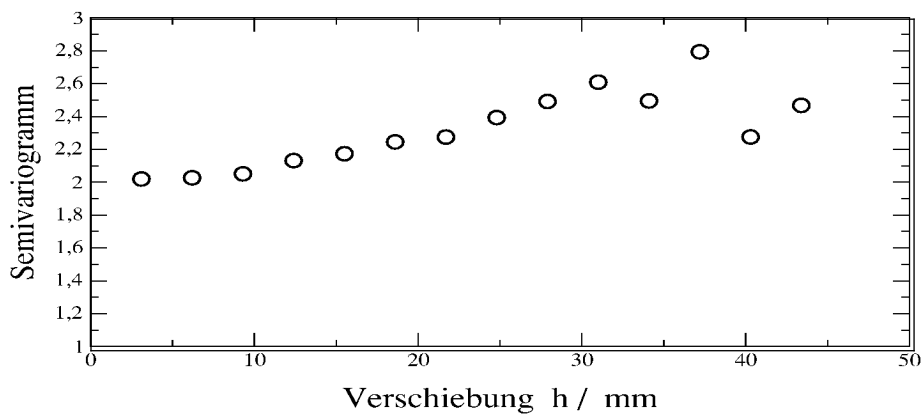
Abbildung B.6.: Quarzsand/Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).



(a) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in x -Richtung.



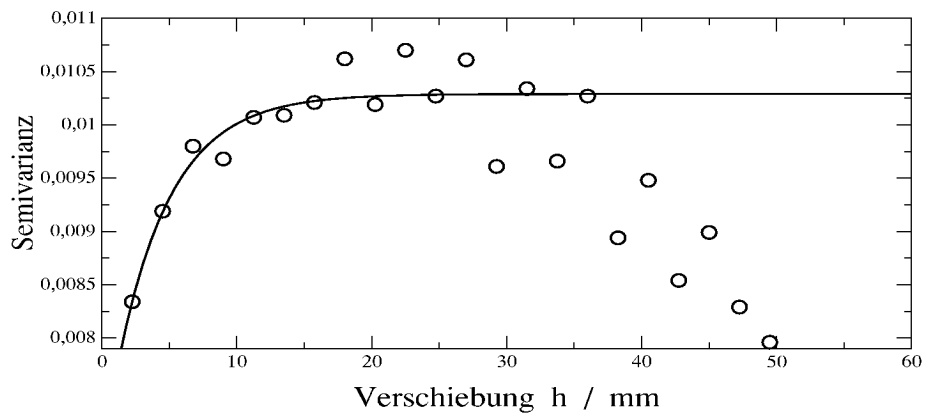
(b) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung.



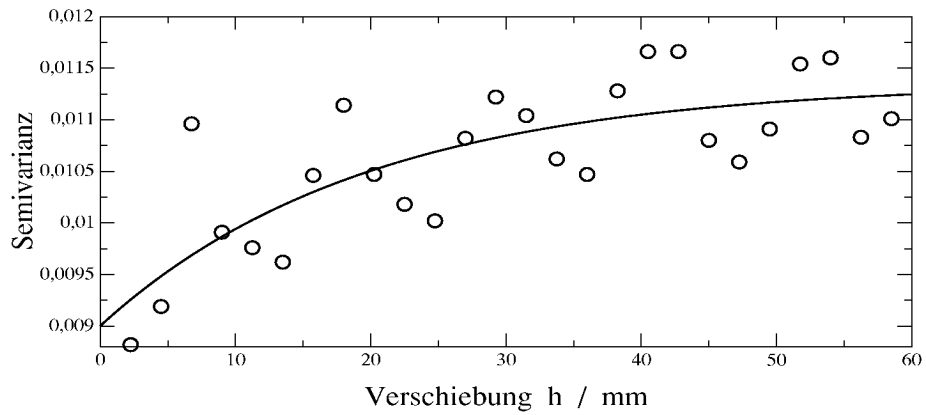
(c) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in z -Richtung.

Abbildung B.7.: Quarzsand/Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten aus einer Tracermessung (Fronttracking).

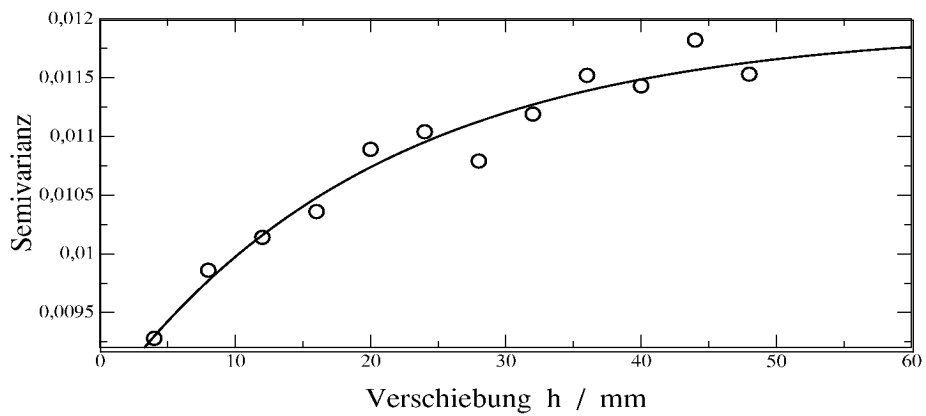
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse



(a) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in x -Richtung.

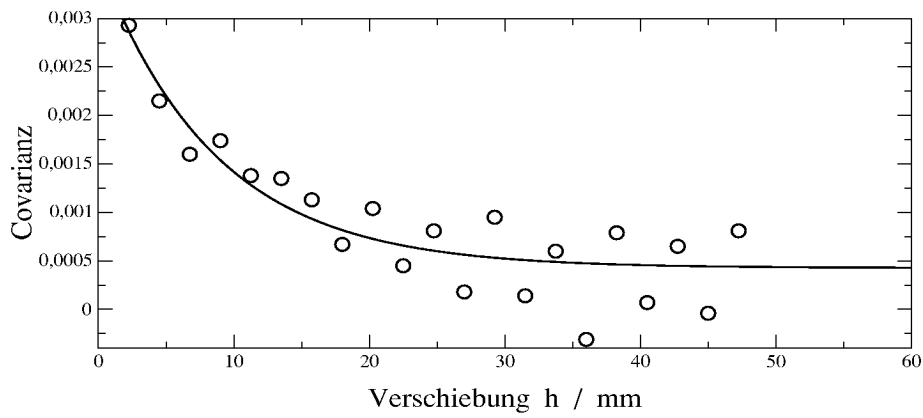


(b) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung (Transportrichtung).

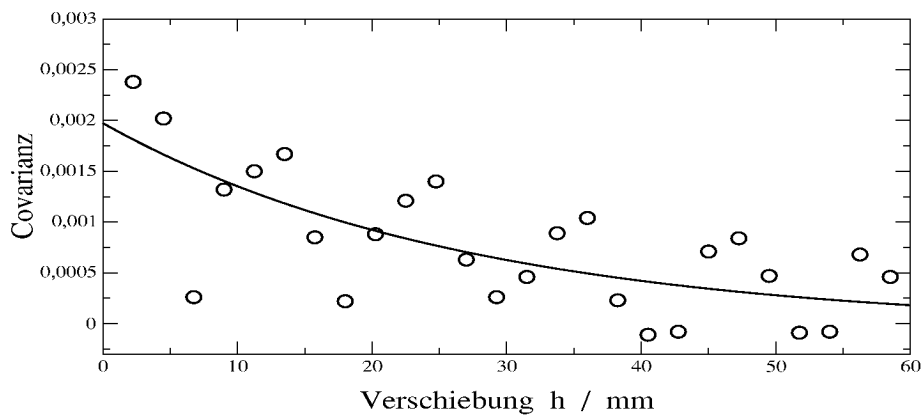


(c) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in z -Richtung.

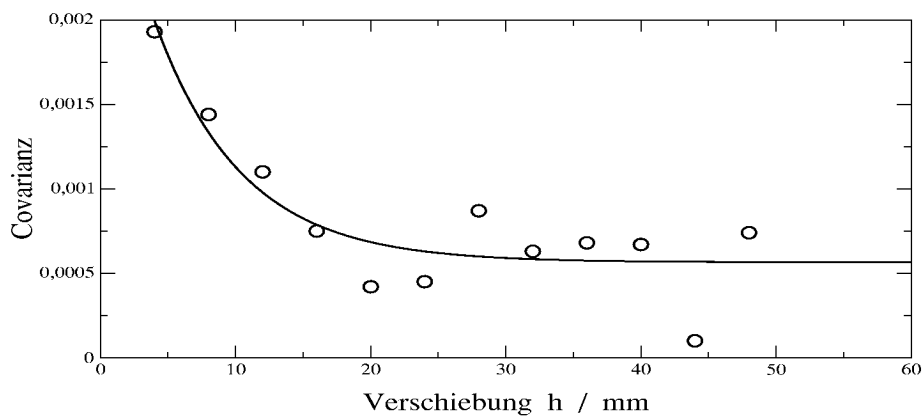
Abbildung B.8.: DIFFFLOW-Messung der Quarzsand/Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten.



(a) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_x) in x -Richtung.



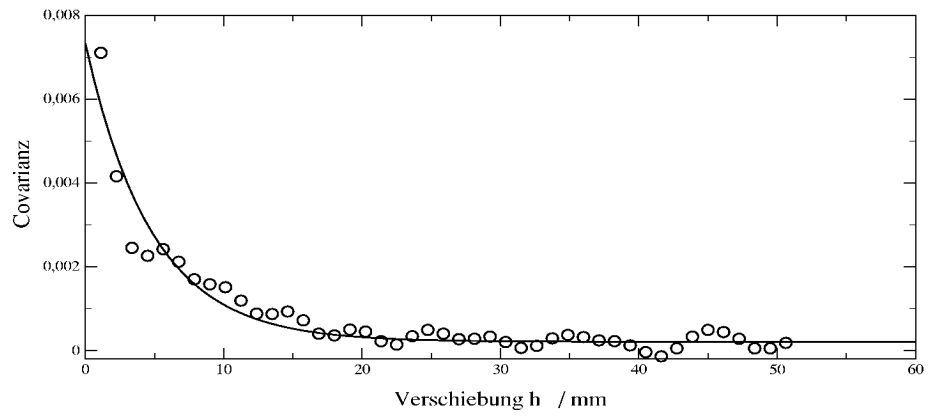
(b) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung (Transportrichtung).



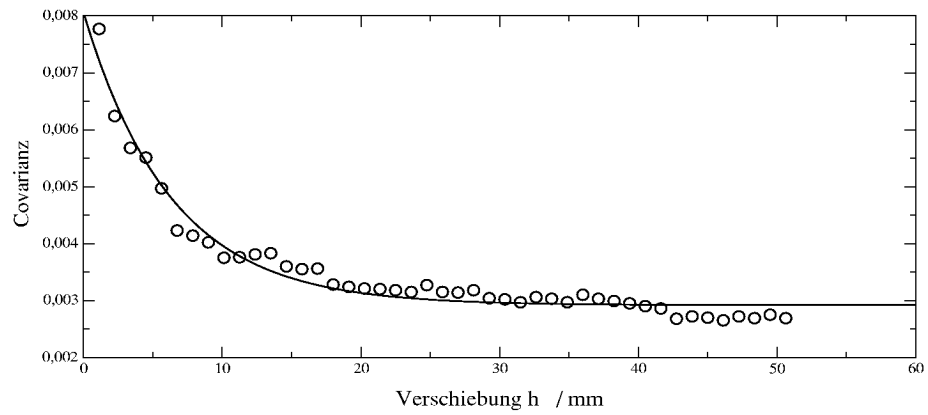
(c) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_z) in z -Richtung.

Abbildung B.9.: DIFFFLOW-Messung der Quarzsand/Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten.

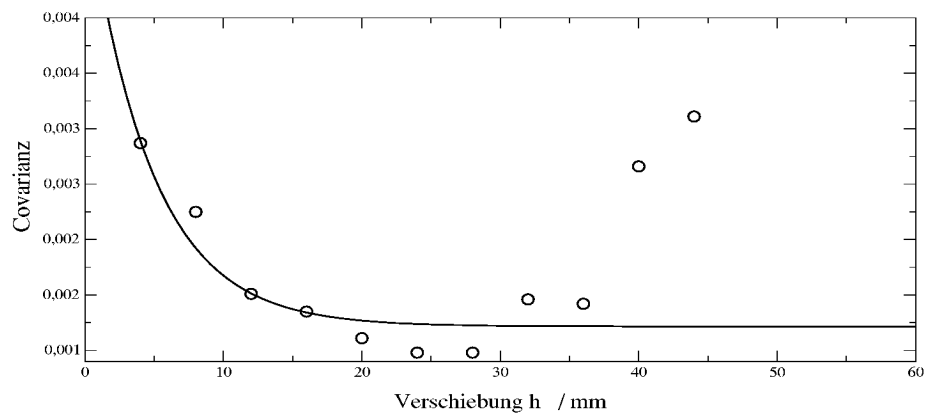
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse



(a) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_x) in x -Richtung.



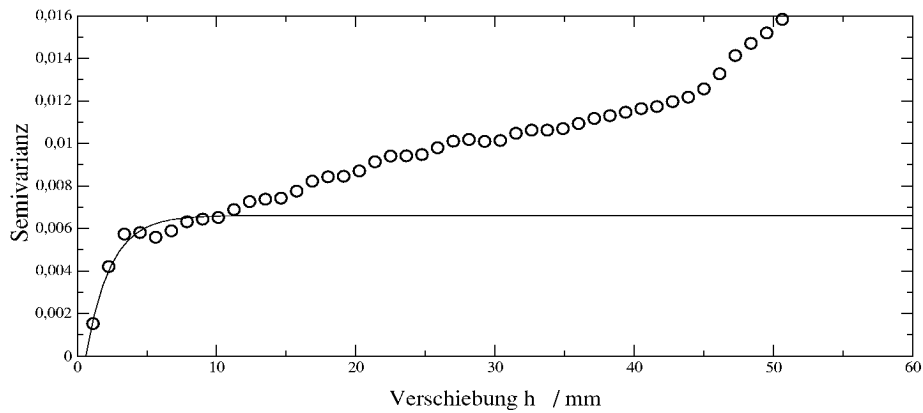
(b) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung (Transportrichtung).



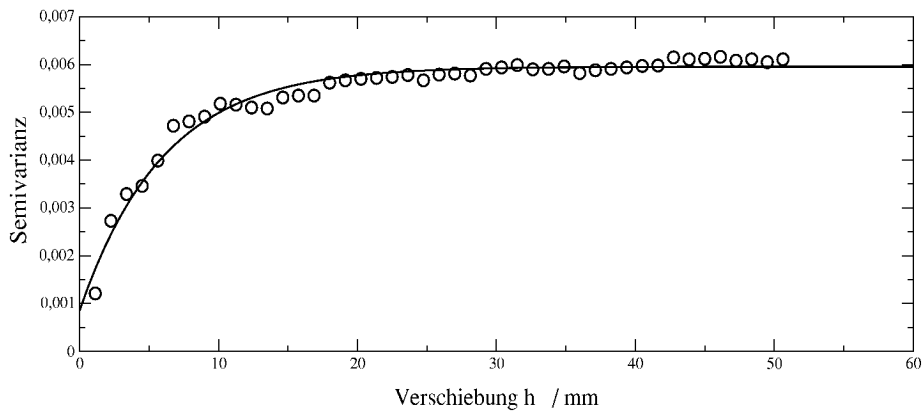
(c) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_z) in z -Richtung.

Abbildung B.10.: DIFFFLOW-Messung der Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten.

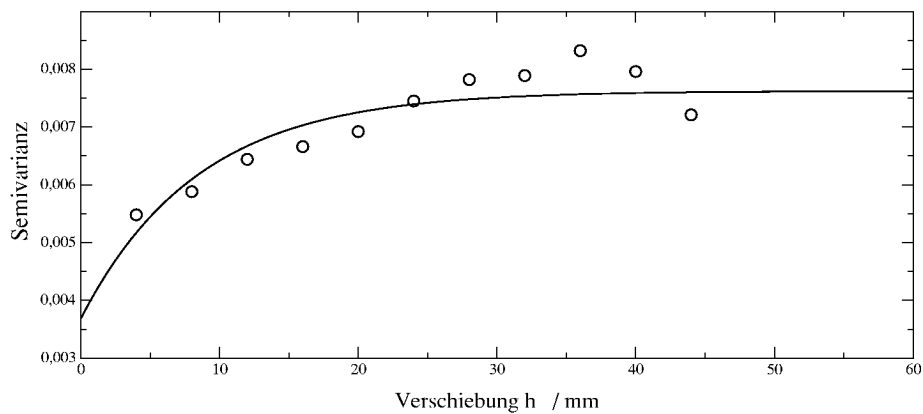
B.2. Korrelogramme aller Messungen



(a) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in x -Richtung.



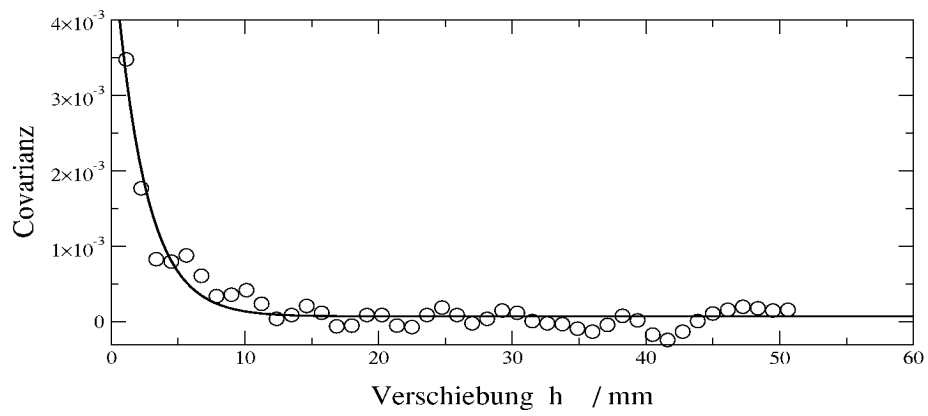
(b) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in y -Richtung (Transportrichtung).



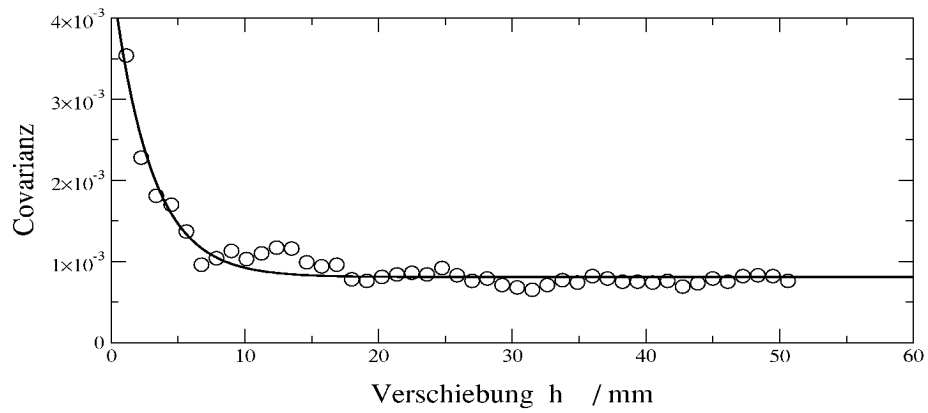
(c) Semivariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_y) in z -Richtung.

Abbildung B.11.: DIFFFLOW-Messung der Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der gemessenen Geschwindigkeiten.

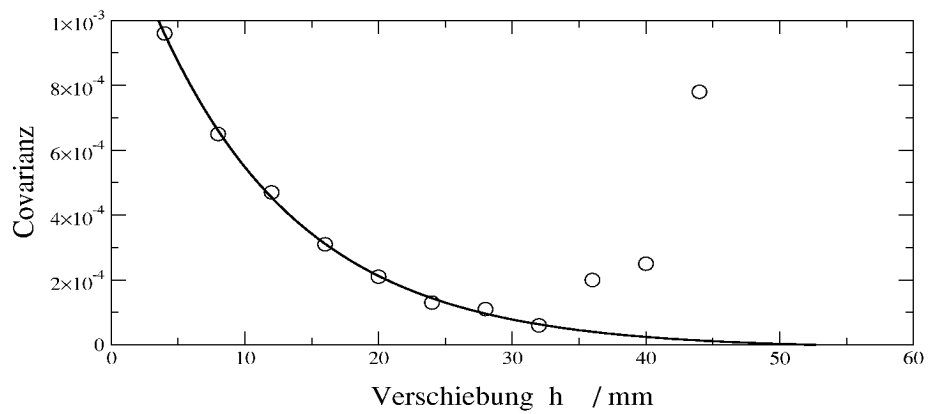
B. Vollständige Darstellung der Messergebnisse



(a) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_x) in x -Richtung.



(b) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_x) in y -Richtung (Transportrichtung).



(c) Covariogramm der Geschwindigkeitswerte (V_x) in z -Richtung.

Abbildung B.12.: DIFFFLOW-Messung der Glaskugelsäule: Korrelationsanalyse der V_x -Komponente der gemessenen Geschwindigkeiten.

Literaturverzeichnis

- 1 T. Baumann, R. Petsch, und R. Niessner. Direct 3-d measurement of the flow velocity in porous media using magnetic resonance tomography. *Environmental Science & Technology*, 34(19):4242–4248, 2000.
- 2 H. Borchers, H. Hauser, K.-H. Hellwege, K. Schäfer, und E. Schmidt, editors. *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, volume II 5a. Springer Verlag, Berlin, 6. edition, 1969.
- 3 P. T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford University Press, 1991.
- 4 H. S. Carslaw und J. C. Jaeger. *Conduction of heat in soils*. Oxford University Press, Oxford, second edition, 1959.
- 5 J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford, second edition, 1975.
- 6 K. H. Dai und C. E. Johnson. *Geoderma*, 93:289, 1999.
- 7 G. de Marsily. *Quantitative hydrogeology*. Academic Press Inc., San Diego, 1986.
- 8 C. V. Deutsch und A. G. Journel. *GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide*. Oxford University Press, 1992.
- 9 J. Feyen und K. Wiyo, editors. *Modelling of transport processes in soil at various scales in time and space*, Wageningen Pers. Wageningen, 1999. K. Roth, H.J. Vogel und R. T. A. Kasteel: The Scaleway, a conceptual framework for upscaling soil properties.
- 10 D. L. Freyberg. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer 2. spatial moments and the advection and dispersion of nonreactive tracers. *Water Resources Research*, 22(13):2031–2046, 1986.
- 11 M. Goossens, F. Mittelbach, und A. Samarin. *The L^AT_EX Companion*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, second printing revised may 1994 edition, 1994.
- 12 D. M. Grant und R. K. Harris, editors. *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*, volume 3. John Wiley & Sons Ltd, 1996. Robert N. Muller: Contrast Agents in Whole Body Magnetic Resonance: Operating Mechanisms, p. 1438ff.

- 13 A. Haase, J. Frahm, D. Matthaei, W. Hänicke, und K.-D. Merboldt. Flash imaging. rapid NMR imaging using low flip-angle pulses. *Journal of Magnetic Resonance*, 67:258–266, 1986.
- 14 K. Hamer. *Entwicklung von Laborversuchen als Grundlage für die Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen*. Berichte. Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, 1993.
- 15 M. Hedley und D. Rosenfeld. A new two-dimensional phase unwrapping algorithm for MRI images. *Magnetic Resonance in Medicine*, 24:177–181, 1991.
- 16 K.-H. Herrmann. Animierte Darstellung der NMR-Tracermessungen. <http://www.fz-juelich.de/icg/icg-iv/de/people/khherrmann/tracerfilms.html>, 1999-2001.
- 17 J. P. Hornak. The basics of mri. Webpublikation: <http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri>, 1996-2000.
- 18 W. A. Jury und K. Roth. *Transfer Functions and Solute Movement through Soils*. Birkhäuser Verlag, Basel, 1985.
- 19 Z. J. Kabala und G. Sposito. A stochastic model of reactive solute transport with time-varying velocity in a heterogenous aquifer. *Water Resources Research*, 1991.
- 20 Z. J. Kabala und G. Sposito. Statistical moments of reactive solute concentration in a heterogenous aquifer. *Water Resources Research*, 30(3):759–768, 1994.
- 21 R. Kasteel. Einfluss von Struktur auf den effektiven Stofftransport. Vortrag auf der DBG Jahrestagung in Hannover, 1999.
- 22 R. Kasteel, H. J. Vogel, und K. Roth. From local hydraulic properties to effective transport in soil. *European Journal of Soil Science*, 51(1), 2000.
- 23 L. Lapidus und N. R. Amundson. Mathematics of adsorption in beds. 4. the effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic column. *J. Phys. Chem.*, 56:984–988, 1952.
- 24 P. Mansfield und P. Grannell. *J.Phys. C*, 6(L422), 1973.
- 25 P. Mansfield und B. Issa. Fluid transport in porous rocks. I. EPI studies and a stochastic model of flow. *Journal of Magnetic Resonance. Series A*, 122:137–148, 1996.
- 26 O. Neuendorf. *Numerische 3D-Simulation des Stofftransports in einem heterogenen Aquifer*. Research Center Jülich, D-52425 Jülich, 1997.
- 27 D. R. Nielsen und J. W. Biggar. Miscible displacement in soils: III. theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26:216–221, 1962.

- 28 S. Oswald, W. Kinzelbach, A. Grenier, und G. Brix. Observation of flow and transport processes in artificial porous media via magnetic resonance imaging in three dimensions. *Geoderma*, 80:417–429, 1997.
- 29 C. T. Petersen, S. Hansen, und H. E. Jensen. Depth distribution of preferential flow patterns in a sandy loam soil as affected by tillage. *Hydrology and Earth System Sciences*, 1(4):769–776, 1997.
- 30 Research Systems, Inc. Interactive data language (IDL) version 5.4, 2000. 4990 Pearl East Circle, Boulder, CO 80301, USA.
- 31 K. Roth. Lecture notes in soil physics. <http://www.uphys.uni-heidelberg.de/ts/students/sp3.html>, University Heidelberg, Germany, 1996.
- 32 K. Roth, H. Flühler, und H.-J. Vogel. Wasserfluß und Transport gelöster Stoffe im Boden. *Phys. Bl.*, 55(1):35–38, 1999.
- 33 M.-T. Schafmeister. *Geostatistik für die hydrogeologische Praxis*. Springer Verlag, Berlin, 1999.
- 34 A. J. Sedermann, M. L. Johns, P. Alexander, und L. F. Gladden. Visualisation of structure and flow in packed beds. *Magnetic Resonance Imaging*, 16(5/6):497–500, 1998.
- 35 A. J. Sedermann, M. L. Johns, A. S. Bramley, P. Alexander, und L. F. Gladden. Magnetic resonance imaging of liquid flow and pore structure within packed beds. *Chemical Engineering Science*, 52(14):2239–2250, 1997.
- 36 R. W. Seidemann. *Untersuchungen zum Transport von gelösten Stoffen und Partikeln durch heterogene Porengrundwasserleiter*. Research Center Jülich, D-52425 Jülich, 1997.
- 37 H. M. Selim und M. C. Amacher. *Reactivity and transport of heavy metals in soils*. Boca Raton, Fla: Lewis, 1997.
- 38 N. Toride, F. J. Leij, und M. T. van Genuchten. The CXTFIT code for estimating transport parameters from the laboratory or field tracer experiments. Research Report 137, U.S. Salinity Laboratory, 1995. Version 2.0.
- 39 H. Van As und D. van Dusschoten. NMR methods for imaging of transport processes in micro-porous systems. *Geoderma*, 80:389–403, 1997.
- 40 M. T. van Genuchten und P. J. Wierenga. Mass transfer studies in sorbing porous media I. analytical solutions. *Soil science Society of America*, 40(4), 1976.
- 41 H.-J. Vogel. Schätzung lokaler hydraulischer Eigenschaften mit Hilfe der Röntgentomographie. Vortrag auf der DBG Jahrestagung Hannover, 1999.

- 42** H. J. Vogel und K. Roth. A new approach for determining effective soil hydraulic properties. *European Journal of Soil Science*, 49(4), 1998.
- 43** D. Zwillinger. *Handbook of Differential Equations*. Academic Press, third edition, 1997.

Danksagungen

Ich möchte an dieser Stelle allen Personen danken, die mich während meiner Zeit in Jülich bei der Durchführung meiner Dissertation unterstützt haben. Herrn Harry Vereecken vor allem für die Themenauswahl und die interessanten Diskussionen und Anregungen aus dem hydrogeologischen Bereich. Herrn Andreas Pohlmeier für die Betreuung im Forum Modellierung, die vielen Diskussionen und Anregungen im Laufe dieser drei Jahre und die kompetente Beantwortung aller chemischer Fragen. Stefan Wiese und Daniel Gembris danke ich für die Betreuung während der NMR-Messzeiten, die vielen Gespräche über NMR-Methoden und Daniel Gembris vor allem für die Anpassung der DIFFFLOW-Parameter an die Säulenmessungen. Herrn Olaf Nitzsche danke ich für die Einarbeitung in die Programme TRACE und PARTRACE sowie die damit verbundenen ergiebigen Diskussionen über Modellierung von Stofftransport. Herrn Höltkemeier danke ich für die Hilfe beim Entwerfen der Säulen, Herrn Rützel für die Unterstützung bei allen Laborversuchen und der AAS-Analytik.

Meinen MitdoktorandInnen vom Forum Modellierung, IFF und ICG-7 für das sehr freundschaftliche Verhältnis und die vielen Gespräche nicht nur über Physik. Antje Bornmann und nicht zuletzt meinen Eltern danke ich für ihre liebevolle Unterstützung.