

# Modelfortolkning af MTBE-transport i kalk

**Per Loll, udviklings- og projektleder DMR**

**Claus Larsen, kvalitetschef DMR**

**Laila Bruun, hydrogeolog DMR (nu Rambøll)**

**Anders Riiber Høj, projektchef OM (nu Metroselskabet)**

**ATV-møde, 26. november 2014**

Ry 86 95 06 55 Slagelse 58 52 24 11 Jerslev J 70 22 06 55 Hvidovre 48 22 24 00 Kolding 76 32 65 00 Karup J 97 43 06 55 Nyborg 40 76 06 61 Oslo +47 94 05 00 00

# Lokaliteten: Karmstensvej 5, Ølstykke

- Benzinsalgssted 1969-1995 – tilmeldt OM som branchesag.
- Benzinformuring af jord og sekundært grundvand, inkl. MTBE.
- Afværge: Opgravning af installationer og jordforurening samt in-situ oprensning af jord og sekundært grundvand.
- Fra 2002 er der foretaget undersøgelse og monitorering i sekundært og primært grundvand, med absolut fokus på det primære efter 2010.



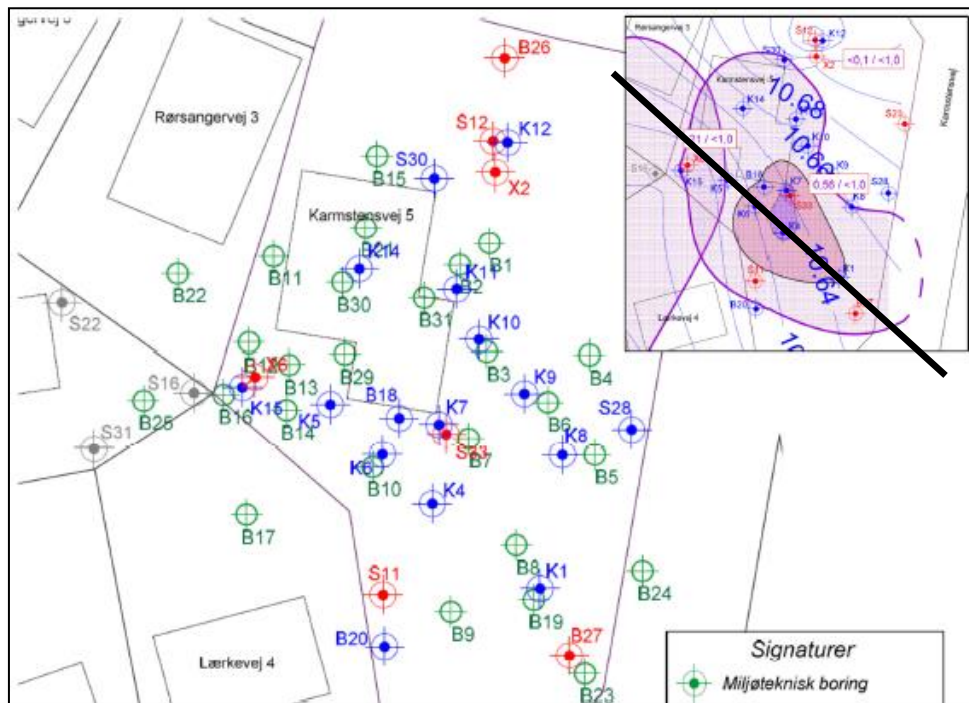
# Grundvandsinteresser

- Lokalteten ligger i OSD og de nærmeste indvindingsboringer ligger hhv. ca. 1,3 og 1,9 km sydvest for lokaliteten (privat indvindingsboring og Svestrup VV).
- Det primære magasin er tilknyttet kalken, ca. 15-22 m u.t.



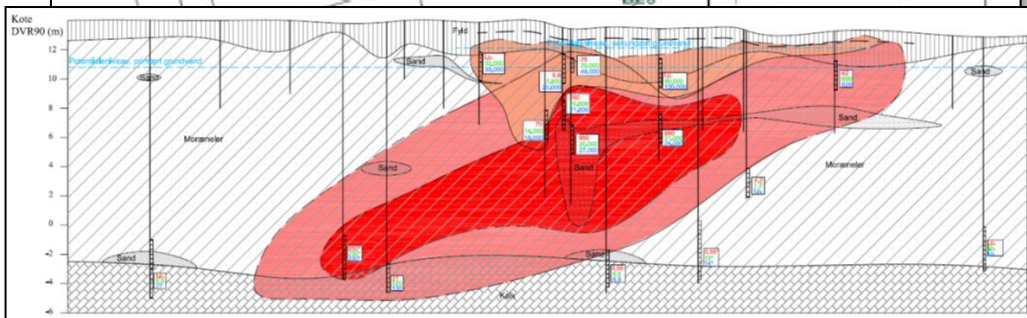
# Kildeområdet (status pr. 2010)

- Der er udført en omfattende undersøgelse i kildeområdet.



- Ca. 800 kg BTEX
- Ca. 4.700 kg kulbrinter
- Ca. 97 % befinder sig 1-4 m u.t.
- 20-70.000  $\mu\text{g/L}$  i sek. GV
- Ca. 1 kg MTBE
- Ca. 98 % befinder sig 4-9 m u.t.
- 30.000 -> 1.000  $\mu\text{g/L}$  i sek. GV

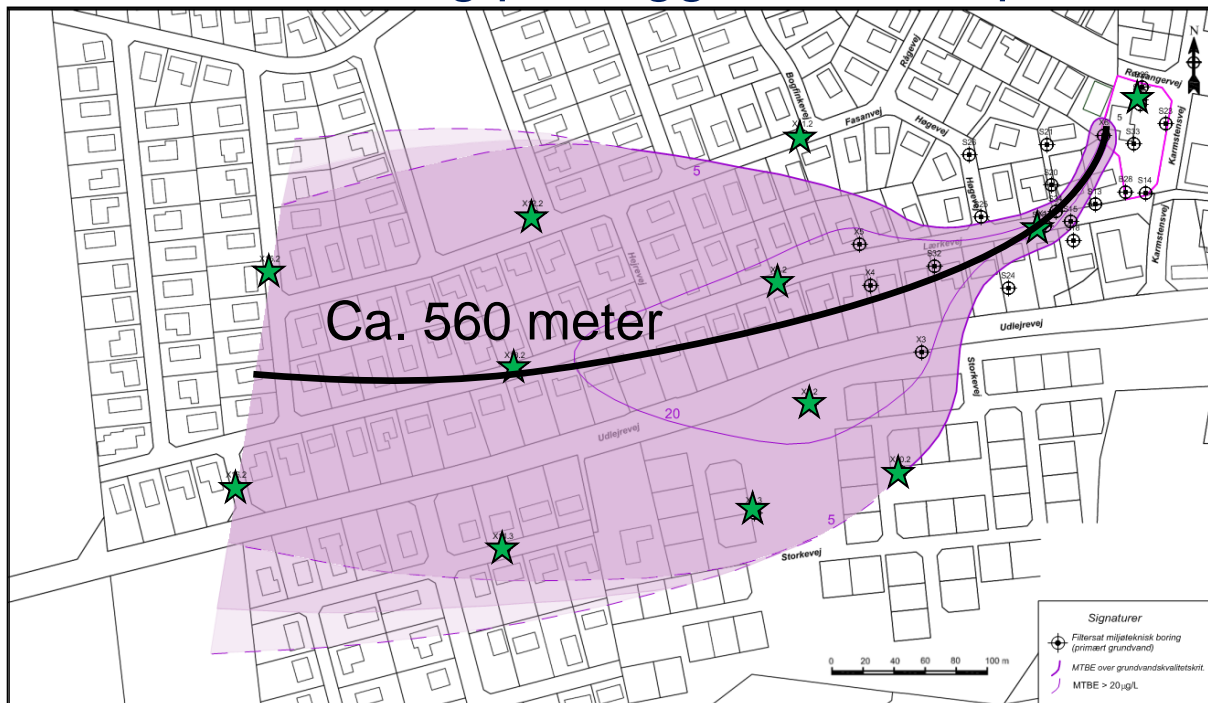
- Nedadrettede gradienter fra sekundært til primært GV.
- Skrå nedsivning mod det primære magasin.





# Grundvandsfanen med MTBE

- Historisk er der målt MTBE-koncentrationer i kalken (skråt) under kilden på op til ca. 900  $\mu\text{g/L}$  (2003-04); nu ca. 20  $\mu\text{g/L}$ . Maks i fanen nu 30-38  $\mu\text{g/L}$  (60-240 m nedstrøms)
- I starten er der fokuseret på toppen af magasinet, siden er der etableret tre filtre i hver boring til ca. 15 meter u/kalktop, med filtersætning på baggrund af kaliper-/flowlog (i sprækker).



## OBS:

- Fanen er ikke endeligt afgrænset nedstrøms og sideværts-nedstrøms.

## OBS:

- Der måles kun indhold af BTEX/kulbrinter over gv-krit. i én boring i det primære magasin.

# Naturlig nedbrydning af MTBE

- Sekundært GV: Tegn på nedbrydning (TBA og C<sup>14</sup>).
- Primært GV: Nedbrydning påvist:
  - qPCR-analyser til undersøgelse af PM1-DNA.
  - BioTraps med tilsat <sup>13</sup>C-mærket MTBE til SIP-PLFA-analyser.

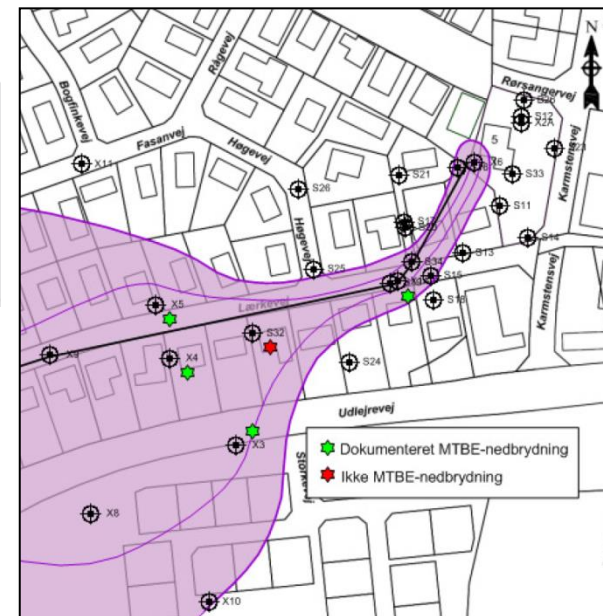


Filtre til qPCR-analyse



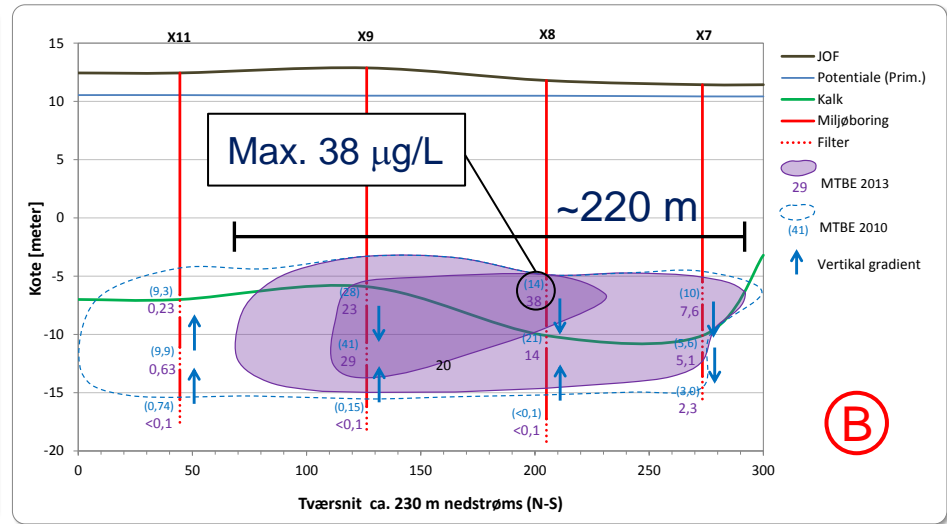
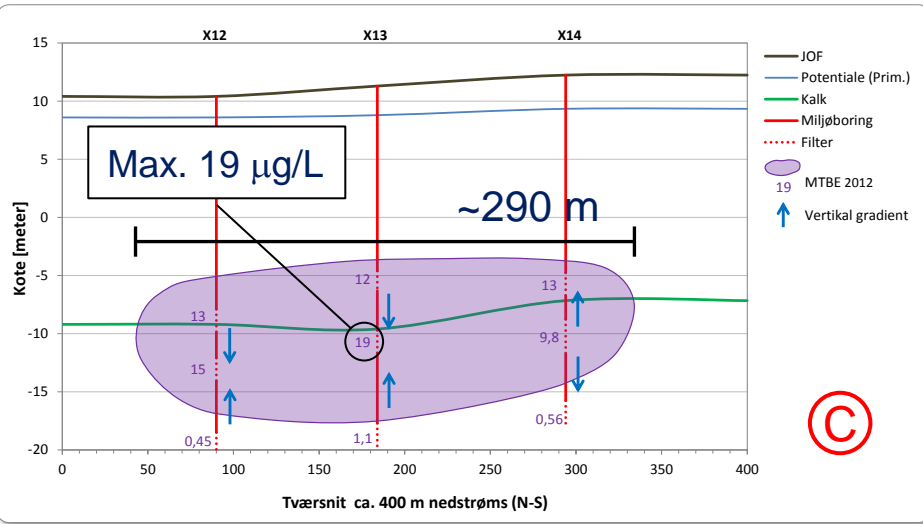
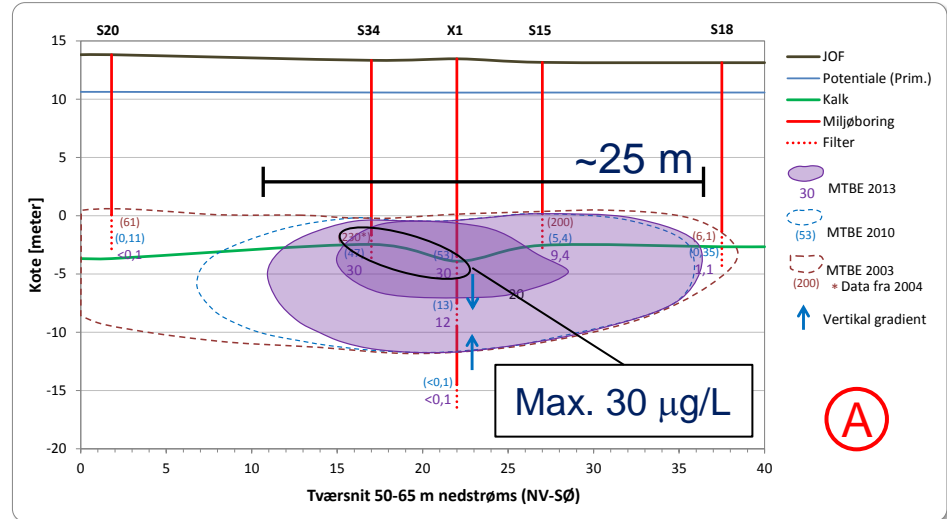
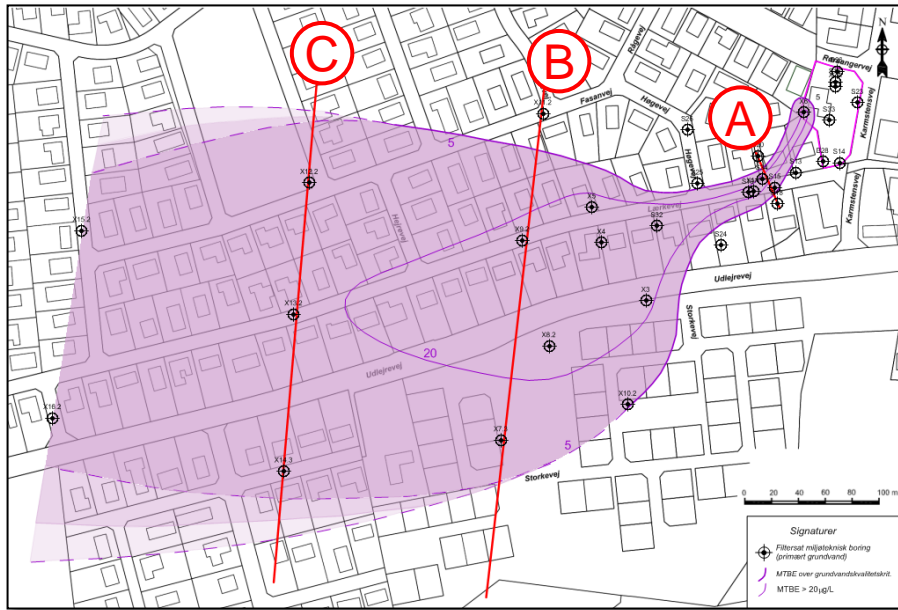
BioTraps™ tilsat <sup>13</sup>C-mærket MTBE

Filter	MTBE (µg/L)	TBA (µg/L)	PM1 (celler/L)
S32	11	0,82	< 600
X1A	72	2,6	11.000
X3	30	3,4	66.000
X4	48	1,9	3.500
X5	37	1,4	55.000



- Der er påvist en lav nedbrydningsaktivitet i 4 af 5 undersøgte filtre (ikke S32, som ikke er i tilstrækkelig kontakt med kalken).

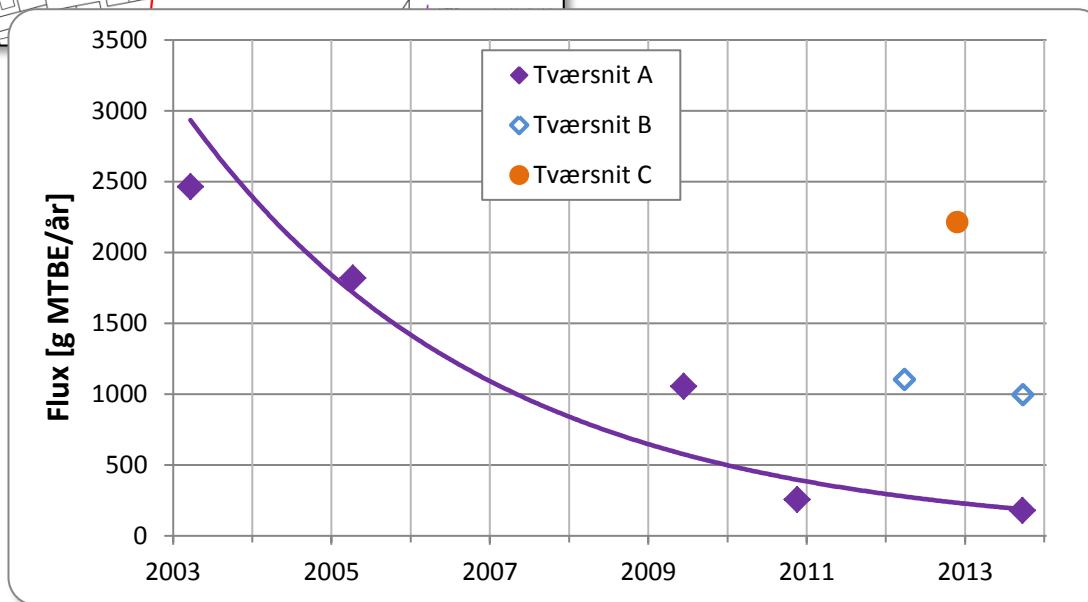
# Forureningsflux af MTBE i fanen



# Forureningsflux af MTBE i fanen

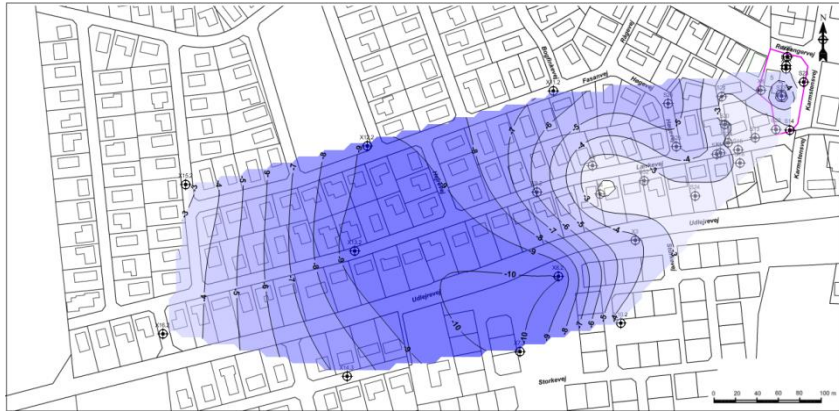


	Tværsnits-areal (m <sup>2</sup> )	C <sub>gns</sub> (mg/L)	K <sub>sat</sub> (m/s)	I -	Flux (g/år)
Tværsnit A					
Marts 2003	500	124	2,1E-04	0,0060	2.464
April 2005	456	86	2,1E-04	0,0070	1.818
Juni 2009	360	59	2,1E-04	0,0075	1.055
Nov. 2010	300	30	2,1E-04	0,0043	256
Sept. 2013	250	20	2,1E-04	0,0054	179
Tværsnit B					
Marts 2012	3.396	17,4	1,8E-04	0,0033	1.105
Sept. 2013	2.255	19,5	1,8E-04	0,0040	996
Tværsnit C					
Nov. 2012	3.770	13,6	2,1E-04	0,0065	2.212

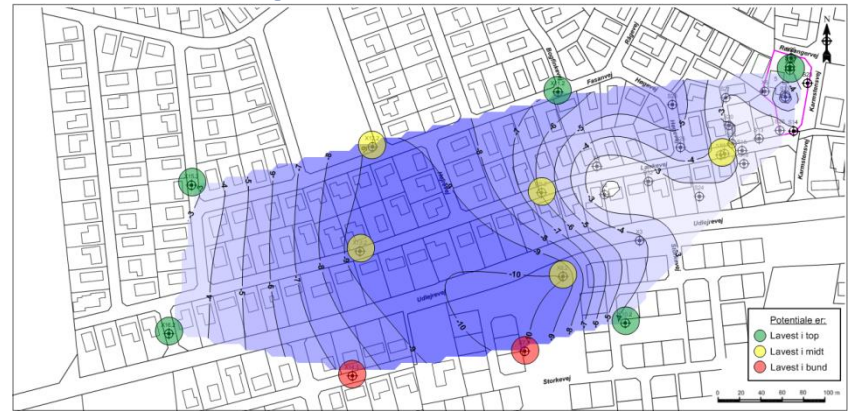




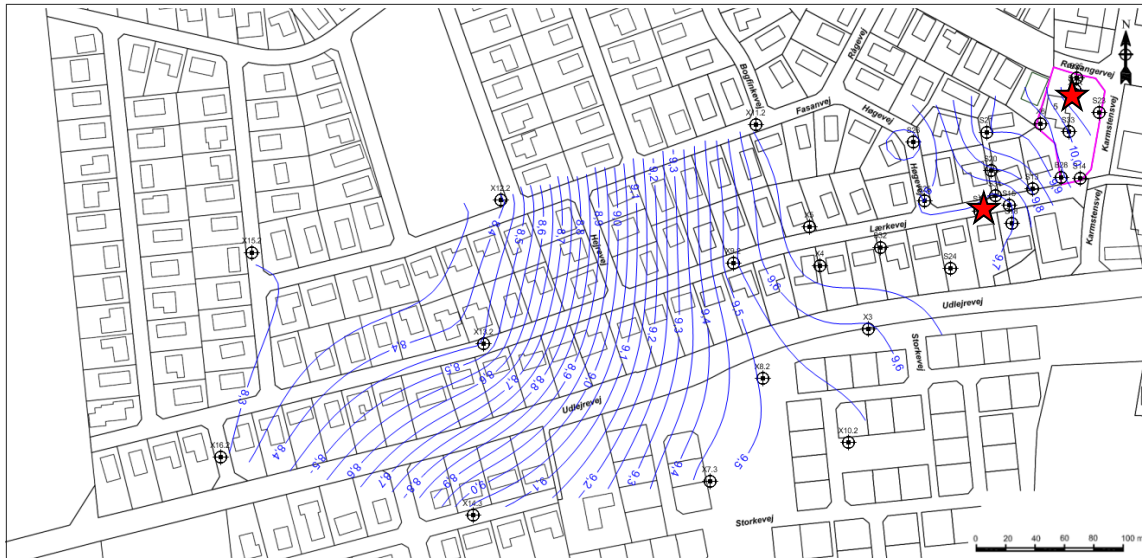
## Kote for kalkoverflade:



## Vertikale gradienter i kalken:



## Potentialekort:



## Hydraulisk gradient:

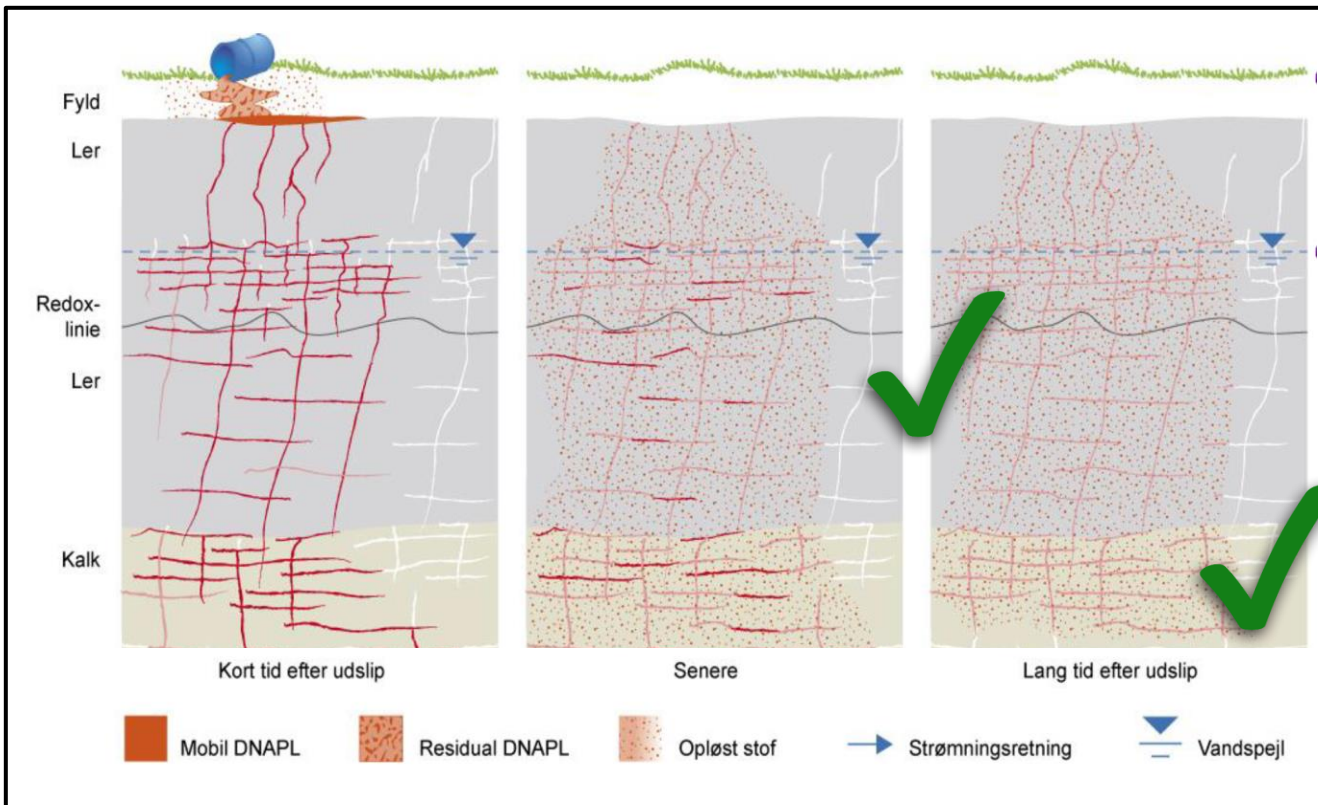
- 0-60 m: 0,4-0,55 %
- 60-220 m: 0,055-0,075 %
- >220 m: 0,6-0,7 %

## Hydraulisk ledningsevne:

Pumpetest ★

- $1,5-2,0 \cdot 10^{-4}$  m/s

# Konceptuel forståelse

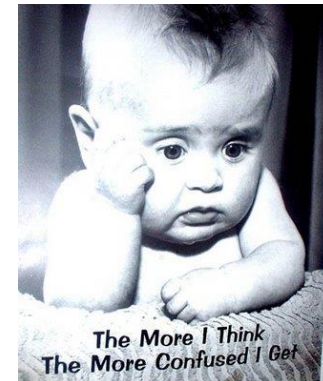


- Hvad har vi ellers?

- En kompliceret hydrogeologi (som altid).
- En kilde der er under udtømmning (fane under løsrivelse).
- Faldende koncentrationer i faneområdet.
- Faldende massefluxe igennem tværsnit.

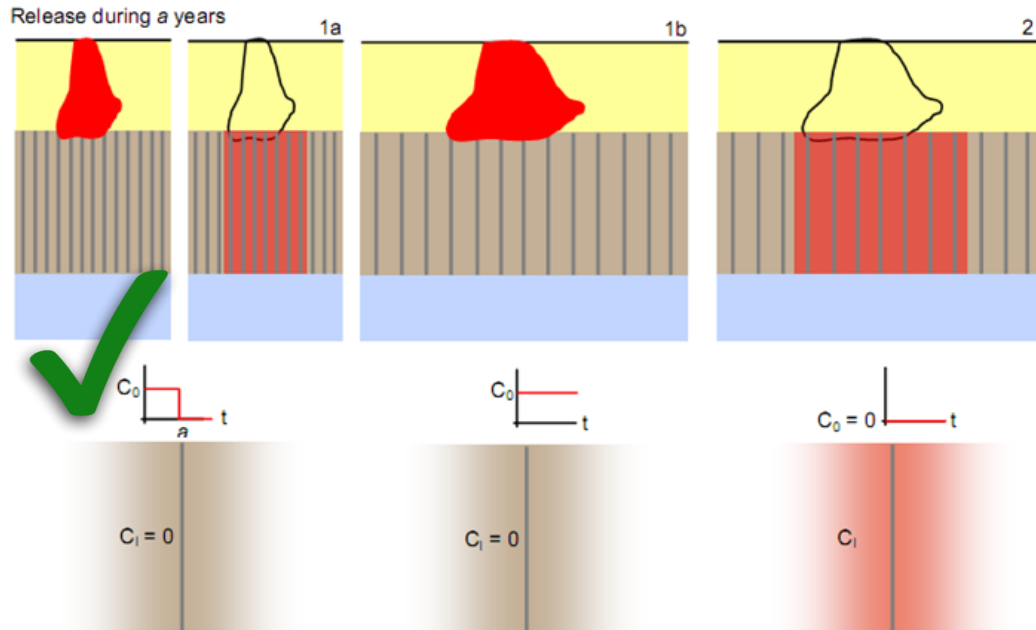
# Modelopgave og modelvalg

- Opgaven er at modellere (vurdere og visualisere) den nuværende og forventede fremtidige faneudbredelse af MTBE i kalkmagasinet.
- Resultaterne skal danne udgangspunkt for en diskussion af afværgemuligheder og tiltag til at underbygge forventninger.
- Sprækketransport er svært; specielt for en kompliceret geologi og et "almindeligt" videngrundlag (MASSER af ikke-viden).
- Vi overvejede fordele og ulemper ved:
  - FRAC3D.
  - MODFLOW med sprækkemodul.
  - Enkelt-sprække-model.
  - EPM-modellering (forskellige mulige modeller).
- Jeg brugte en "livline" og kontaktede Peter Jørgensen fra PJ-Bluetech Aps for at få et hurtigt råd (tak til Peter 😊) ...



# Valg af model

- På råd fra Peter faldt valget på DTU V1D REMTEC-modellen:  
<http://www.sara.env.dtu.dk/Samarbejdsprojekter/Risikovurdering-grundvand>.



## Analytiske løsninger.

### Kildekonfiguration:

- Kilde over lavpermeabelt medium (step eller kontinuert). ✓
- Kilde fanget i matrix.

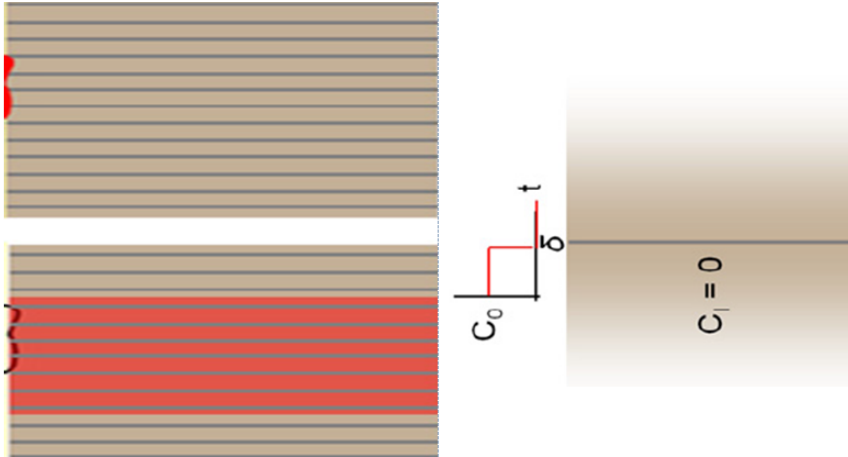
### Konceptuelle modeller:

- Vertikal sprække. ✓
- Equivalent porous media EPM.
- Diffusion i matrix.
- 1.ordens kildehenfald.

- Modellen beregner koncentrationen i sprækken som fkt. af tid (og matrixkonc. som fkt. af tid og afstand fra sprækken).



Vi lægger modellen ned (V1D -> H1D):



## Forudsætninger:

- Mættet sprække og matrix - ensartet.
- 1D transport i én gennemgående sprække.
- Ingen hydrodynamisk dispersion i sprække.
- Ensartet sprækkeapertur og -afstand.
- Diffusiv udveksling med matrix (vinkelret).
- 1.ordens nedbrydning i sprække og matrix.
- Lineær, reversibel og momentan sorption.

Begyndelses- og randbetingelser:

$C_f(z,0) = 0$	Koncentrationen i sprækken til starttidspunktet er lig nul i hele sprækkens længde. ✓
$C_m(x,z,0) = 0$	Koncentrationen i matrix til starttidspunktet er lig med nul. ✓
$C_f(0,t) = C_0$ når $t < \delta$ $C_f(0,t) = 0$ når $t > \delta$	Koncentrationen ved kilden er konstant og lig med startværdien indtil det tidspunkt $\delta$ hvor forureningen fjernes, herefter er koncentrationen lig med nul. ✓
$C_m(b,z,t) = C_f(z,t)$	Koncentrationen i matrix ved grænsefladen mellem sprække og matrix (b) er lig med koncentrationen i sprækken.
$C_f(\infty,t) = 0$	Koncentrationen i sprækken uendeligt langt væk fra kilden er lig med nul.
$C_m(\infty,z,t) = 0$	Koncentrationen i matrix, i uendelig afstand fra sprækken er lig nul.

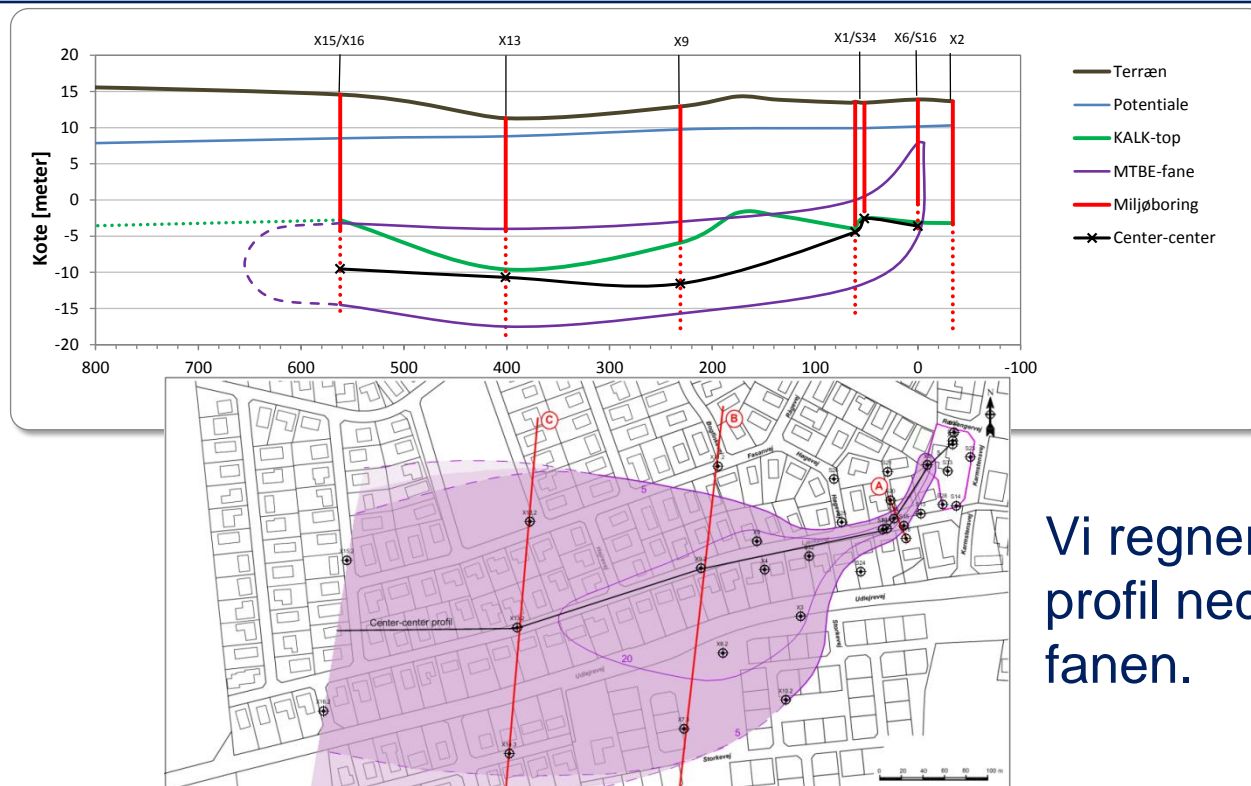
Løsning, sprække:

$$\frac{C_f}{C_0} = \begin{cases} 0 & T' < 0 \\ \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\lambda z}{v_f}\right) \left[ \exp\left(-\frac{H}{A} \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{H}{2A\sqrt{T'}} - \sqrt{\frac{N}{R_m} T'}\right) + \exp\left(\frac{H}{A} \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{H}{2A\sqrt{T'}} + \sqrt{\frac{N}{R_m} T'}\right) \right] & T' > 0 \text{ and } T'' < 0 \\ \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\lambda z}{v_f}\right) \left[ \exp\left(-\frac{H}{A} \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{H}{2A\sqrt{T'}} - \sqrt{\frac{N}{R_m} T'}\right) + \exp\left(\frac{H}{A} \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{H}{2A\sqrt{T'}} + \sqrt{\frac{N}{R_m} T'}\right) - \exp\left(-\frac{H}{A} \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{H}{2A\sqrt{T''}} - \sqrt{\frac{N}{R_m} T''}\right) - \exp\left(\frac{H}{A} \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{H}{2A\sqrt{T''}} + \sqrt{\frac{N}{R_m} T''}\right) \right] & T'' > 0 \end{cases}$$

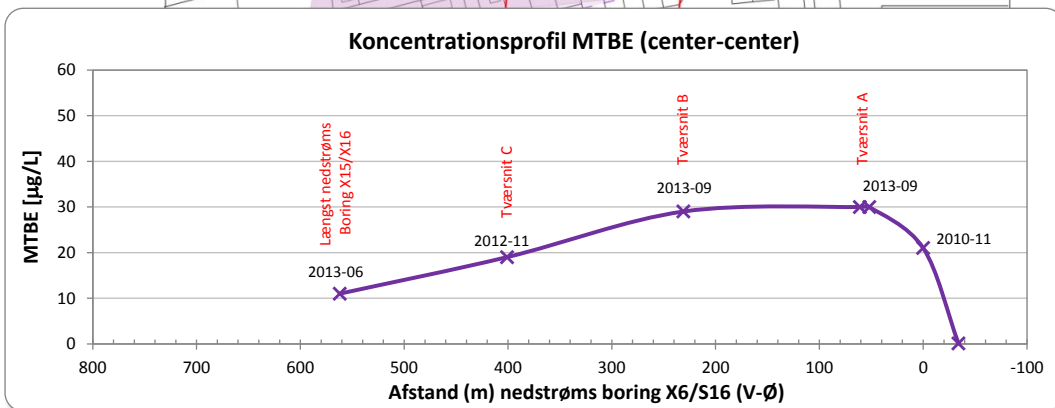
Løsning, matrix:

$$\frac{C_m}{C_0} = \begin{cases} 0 & T' < 0 \\ \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\lambda z}{v_f}\right) \left[ \exp\left(-W \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{W}{2\sqrt{T'}} - \sqrt{\frac{N}{R_m} T'}\right) + \exp\left(W \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{W}{2\sqrt{T'}} + \sqrt{\frac{N}{R_m} T'}\right) \right] & T' > 0 \text{ and } T'' < 0 \\ \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\lambda z}{v_f}\right) \left[ \exp\left(-W \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{W}{2\sqrt{T'}} - \sqrt{\frac{N}{R_m} T'}\right) + \exp\left(W \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{W}{2\sqrt{T'}} + \sqrt{\frac{N}{R_m} T'}\right) - \exp\left(-W \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{W}{2\sqrt{T''}} - \sqrt{\frac{N}{R_m} T''}\right) - \exp\left(W \sqrt{\frac{N}{R_m}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{W}{2\sqrt{T''}} + \sqrt{\frac{N}{R_m} T''}\right) \right] & T'' > 0 \end{cases}$$

# Konceptuel forsimpning (virkelighed -> 1D)



Vi regner på et center-center profil ned igennem MTBE-fanen.



# Modelinput

- En længere afhandling ligger bag valg af modelinput, her er blot ekstraktet (til den indledende grovkalibrering):

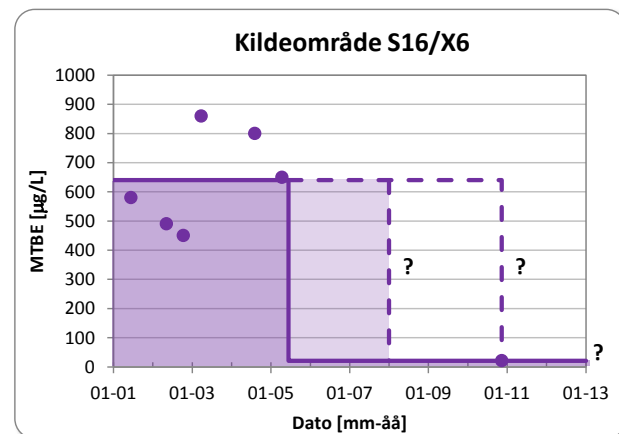
Parameter		Interval/værdi	Kommentar
MTBE koncentration under kildeområdet	C <sub>0</sub> [mg/l]	(0,450-0,860) ~0,640	Gennemsnit af de målte værdier ved S16 (2001-2005), som vurderes at være placeret i det primære magasin under kilden
		0,021	Koncentration ved X6 i 2010
Porøsitet, matrix	n <sub>m</sub>	(0,05-0,40) ~0,18	Tabelværdi for kridt /15/
Effektiv sprækkeporøsitet	n <sub>e</sub>	(0,0005 - 0,05) ~0,02	Vurderet fra prøvepumpning /6/, artikel /17/ og tabelværdier /15/
Diffusionskoefficient, matrix	D <sub>m</sub> [m <sup>2</sup> /år]	D <sub>m</sub> = D <sub>d</sub> · n <sub>m</sub> D <sub>d</sub> = 0,0176	Beregnet ved at anvende diffusionskoefficienter fra /19/ og n <sub>m</sub> =T
Nedbrydningsrate	λ [år <sup>-1</sup> ]	(0,3-10,9) ~0,3	/17/
Retardation, sprække	R <sub>f</sub>	1	MTBE sorberer ikke signifikant til jorden, og retardationsfaktoren sættes derfor til 1
Retardation, matrix	R <sub>m</sub> = R <sub>f</sub>	1	
Kildens starttidspunkt og spill-time	t <sub>0</sub> t [år]		Kalibreres på baggrund af gennembrud vist i figur 6.9
Sprække-afstand	2B [m]	(1,5-6 m) ~4	/6/
Hydraulisk ledningsevne	K <sub>b</sub> [m/s]	(1,5-1,9·10 <sup>-4</sup> ) ~1,6·10 <sup>-4</sup>	/6/
Horisontal gradient	i	(0,0017-0,0065) ~0,0029	
Grundvandshastighed i sprækken	v <sub>f</sub> [m/år]	300-850	/6/ Estimeret ved boring X1, i den øverste flowzone

/6/ Oliebranchens Miljøpulje. OM-sagsnr. 3650-42-170. Supplerende undersøgelse. Identifikation af hydrauliske parametre for primært grundvandsmagasin forurenat med MTBE. Dansk Miljørådgivning A/S. 2. september 2010.

/15/ Fundamentals of Groundwater. Franklin W. Schwartz, Hubao Zhang. John Wiley & Sons, Inc., 2003.

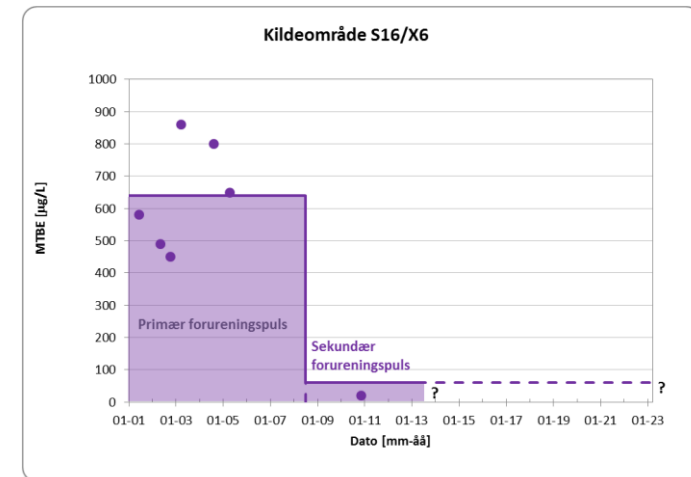
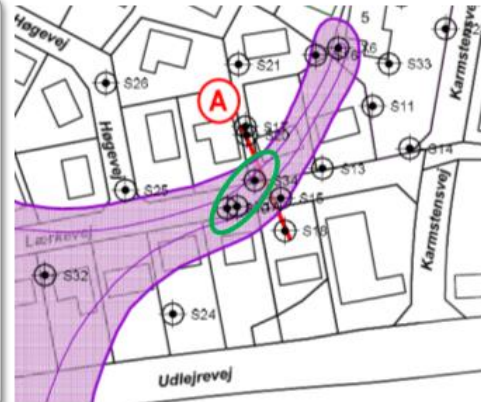
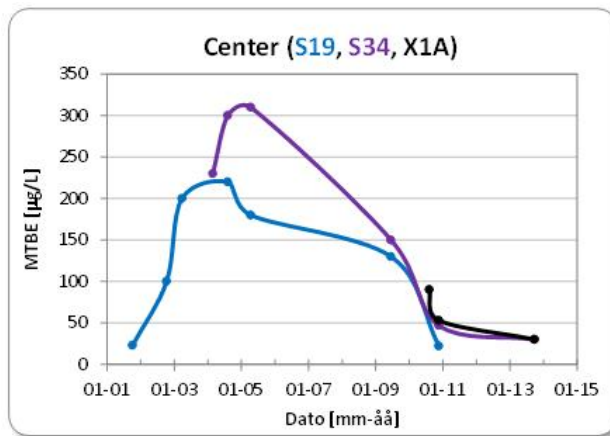
/17/ Modellering af skalaafhængig stoftransport i opsprækket kalk M. Hørdück, C. Pedersen. Aalborg Universitet, Speciale 2012.

/19/ EPA on-line tools for site assessment calculation - diffusion coefficient. <http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.html>. US EPA, 2010.



# Grovkalibrering (kildestart og –varighed)

- Kildens starttidspunkt (for gennemslag til kalken) og varighed er grundlæggende for modelsimuleringerne.
- Derfor foretages først en grovkalibrering til gennembrudskurven omkring tværsnit A (forløb, ikke niveau).

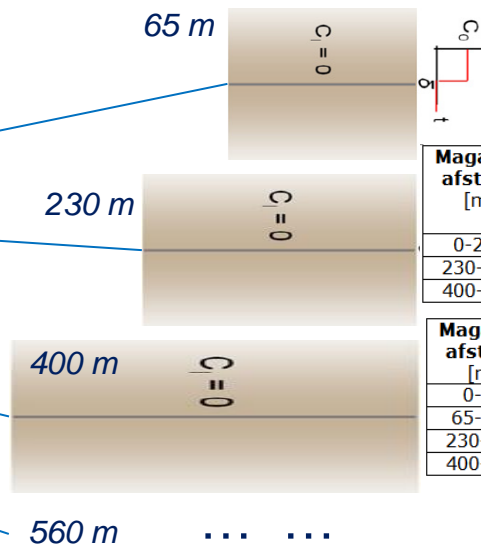
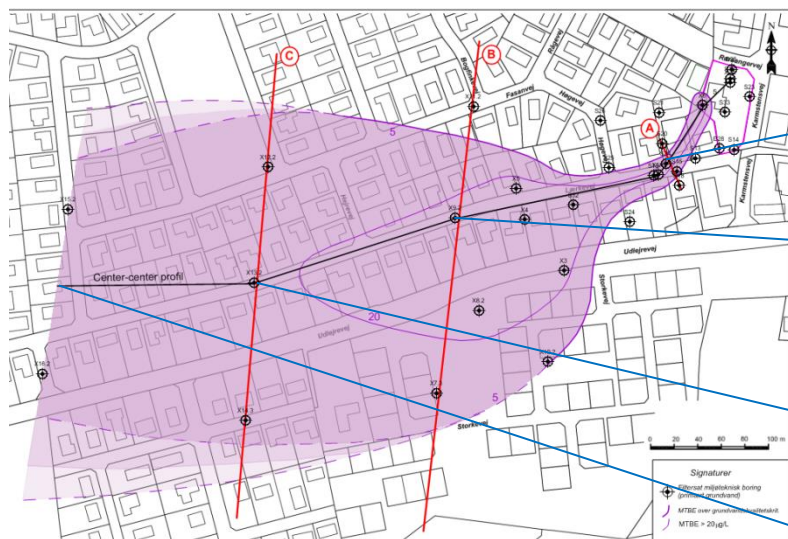


- Spildet må være sket i perioden 1985-1995.
- Primær forureningspuls i kalk med start 2001, varighed 7,5 år.
- Sekundær forureningspuls af ukendt længde (>5 år) og konc.
- To simuleringer (primær og sekundær puls) ”lægges sammen”.



# Kalibrering

- Model: Fordrer ens modelparametre i hele længden.
- Virkelighed: Hydraulisk ledningsevne, gradient og nedbrydning varierer ned igennem fanen.
- Vi udførte ”stykvise” modelberegninger, hvor der kun ses på koncentrationsforløbet ved sprækkens nedre rand, som placeres ved en boring på center-center-profilet, og hvor der anvendes effektive parametre frem til dette punkt.



Gradienten er holdt konstant.

Magasin-afstand [m]	Hydraulisk ledningsevne [m/s]	Beregnings-afstand [m]	Effektiv hydraulisk ledningsevne [m/s]
0-230	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0-230	$1,6 \cdot 10^{-4}$
230-400	$2,07 \cdot 10^{-4}$	0-400	$1,8 \cdot 10^{-4}$
400-560	$2,15 \cdot 10^{-4}$	0-560	$1,9 \cdot 10^{-4}$

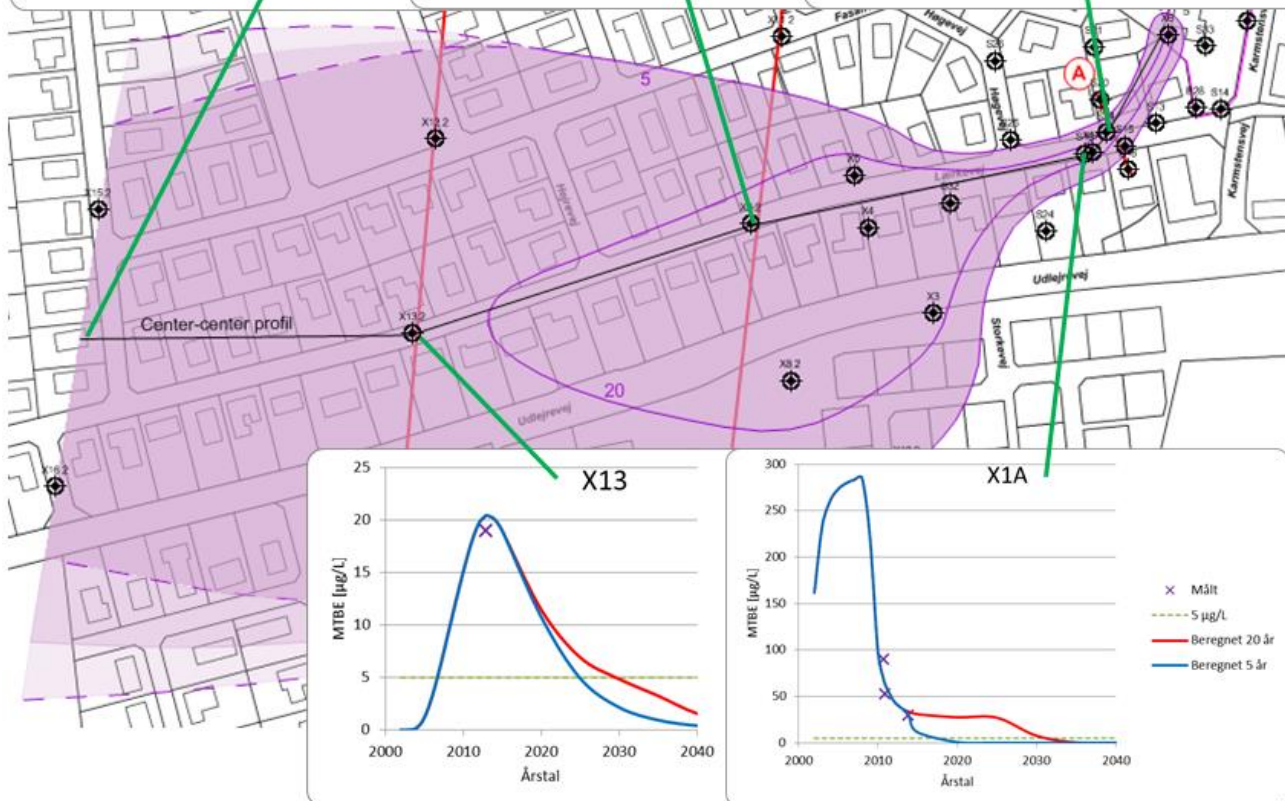
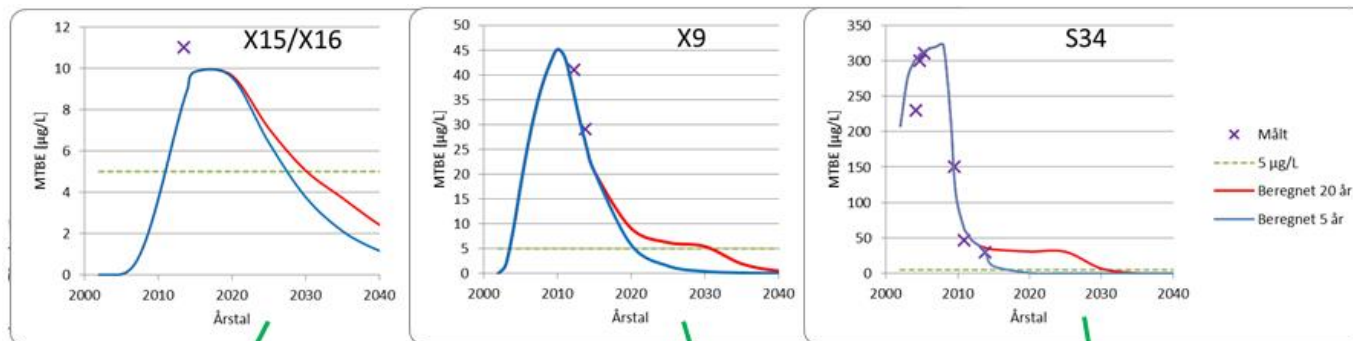
Magasin-afstand [m]	Nedbrydningsrate [år <sup>-1</sup> ]	Beregnings-afstand [m]	Effektiv nedbrydningsrate [år <sup>-1</sup> ]
0-65	0,30	0-65	0,30
65-230	0,16	0-230	0,20
230-400	0	0-400	0,13
400-560	0	0-560	0,098

# Kalibrering

- Derefter er der foretaget en manuel kalibrering af følgende parametre ved fitning til målinger på center-center-profilet:

Parameter		Kalibreret værdi	Kommentar
MTBE koncentration - Step 1	$C_0$ [mg/l]	0,640	Gennemsnit af de målte værdier ved S16 i perioden 2001-2005.
Spill-time - Step 1	$t$ [år]	7,5 år	01-01 2001 til 01-06 2008
MTBE koncentration - Step 2 ✓	$C_0$ [mg/l]	0,060	Kalibreret ved fitning til koncentrations-tidsserie i boring S34
Spill-time - Step 2 ✓	$t$ [år]	>5 år	juli 2008 til juni 2013+
Porøsitet, matrix ✓	$n_m$	0,16	
Porøsitet, sprække	$n_f$	0,02	
Diffusionskoefficient, matrix ✓	$D_m$ [m <sup>2</sup> /år]	0,0028	Beregnet ved at anvende diffusionskoefficienter fra /19/ og $\tau = n_m$
Nedbrydningsrate	$\lambda$ [år <sup>-1</sup> ]	0,30 0,20 0,13 0,098	0-65 m: S34, X1A, S19 0-230 m: X9 0-400 m: X13 0-560 m: X15/X16
Retardation, sprække	$R_f$	1	
Retardation, matrix	$R_m = R_f$	1	
Sprække-afstand	2B [m]	4	
Hydraulisk ledningsevne	$K_b$ [m/s]	$1,6 \cdot 10^{-4}$ $1,8 \cdot 10^{-4}$ $1,9 \cdot 10^{-4}$	0-230 m: S34, X1A, S19, X9 0-400 m: X13 0-560 m: X15/X16
Horisontal gradient	$i$	0,0029	

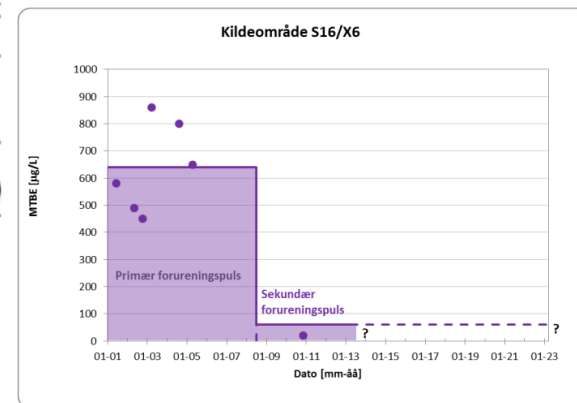
# Kalibrering og simulering



Varighed af puls 2 (60 µg/L):

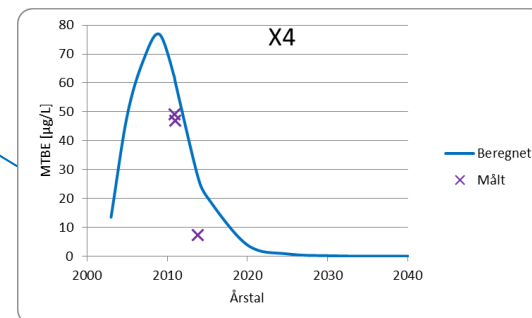
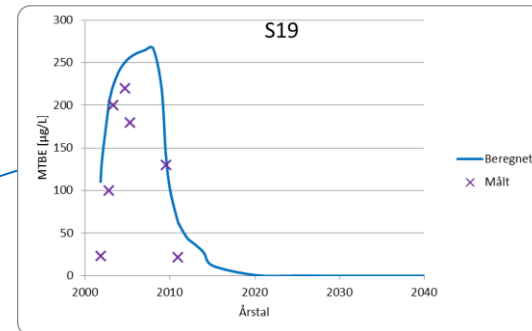
Blå = 5 år (til 2013)

Rød = 20 år (til 2028)



# Validering

- Vi har valgt at anvende samtlige ”gode” datasæt til kalibreringen – hvilket efterlader os med et par ”mindre gode” datasæt til valideringen (S19-65 m og X4-176 m).
- Her er koncentrationen faldet ”ukarakteristisk” hurtigt. Det er vurderet, at filtrene ikke sidder på center-center linjen.
- Derfor forventes de modellerede resultater for disse filtre at være for høje.



- Det ser ikke helt skeløjet ud.



# Modelprædiktioner

- Vi har kørt en del prædiktionsmodeller:

Dato	Fane-længde [m]	Tyngde-punkt [m]	Maksimal koncentration [ $\mu\text{g/L}$ ]	Fane-længde [m]	Tyngde-punkt [m]	Maksimal koncentration [ $\mu\text{g/L}$ ]
Step 1 + Step 2 = 60 $\mu\text{g/L}$ (5 år)			Step 1 + Step 2 = 60 $\mu\text{g/L}$ (20 år)			
Jan 2010	530	60*	100*	530	60	100
Jan 2013	630	0*	60*	630	0*	60*
Jan 2014	655	50-200	26,5	655	0*	60*
Jan 2020	700	450	11	700	0*	60*
Jan 2025	640	550	6,5	650	0*	60*
Jan 2028	0**	550	5,0	625	0*	60*
Jan 2030	0**	550	3,8	575	60	7,7
Jan 2031	0**	550	3,4	0**	250-550	5,0
Jan 2040	0**	575	1,2	0**	550	2,4
Step 1 + Step 2 = 21 $\mu\text{g/L}$ (5 år)			Step 1 + Step 2 = 21 $\mu\text{g/L}$ (20 år)			
Jan 2014	620	250	24	620	250*	24*
Jan 2025	635	550	6,0	630	525*	6,5*
Jan 2027	0**	550	4,7	0**	550	5,2***

\* = ikke løst fra kilden; \*\* = under kvalitetskriteriet i hele fanen; \*\*\* = falder til under 5 i løbet af 2027.

- Fanen 2014: 620-655 meter.
- Fanen 2020: ca. 700 meter.

- Der estimeres pt. at være ca. 8-12 kg MTBE i fanen.



# Take home messages



- Er større detaljeringsgrad altid bedre?
- Hvad er realistisk: Tid og økonomi?
- Det vi har modelleret er garanteret ikke "rigtigt".
- Trods en kompliceret sag, og et realistisk datagrundlag (godt nok på en ret stor sag), er det dog lykkedes at benytte en simpel model til at simulere sprækketransport af MTBE i kalk.
- Og jeg synes det er modellering med et troværdigt udfald – og tror det er "lige så godt" som hvis vi havde benyttet en kompliceret 3D numerisk model.