

Miljøprojekt Nr. 883 2004
Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening.

GEOPROC - edb program til vurdering af geokemiske processer

Henrik Aktor
AKTOR innovation

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	11
1.1 HVORFOR SKAL DU BRUGE TID PÅ GEOPROC	11
1.2 BAGGRUND	11
1.3 FORMÅL	12
2 GRUNDLÆGGENDE GRUNDEVANDSKEMI	14
2.1 DANMARKS KVARTÆRE GEOLOGI - BETYDNING FOR GRUNDEVANDSKEMI OG JORDFORURENING	14
2.2 GRUNDEVANDSKEMI OG AREAL ANVENDELSEN	15
2.3 GRUNDEVANDSKEMI I DEN UMÆTTEDE ZONE	16
2.4 GRUNDEVANDSKEMI I DEN MÆTTEDE ZONE	19
2.5 MERE OM BIOGEOKEMI	22
2.6 KILDEOMRÅDE OG FORURENINGSFANER	24
2.7 NOGLE PRAKTISKE FORHOLD OMKRING DATAGRUNDLAGET	27
3 KOM I GANG MED GEOPROC	28
3.1 INSTALLATION OG START AF PROGRAMMET	28
3.1.1 <i>Systemkrav</i>	28
3.1.2 <i>Installation</i>	28
3.1.3 <i>Start af program</i>	28
3.2 GEOPROC I ET OVERBLIK	28
3.3 I GANG MED ET EKSEMPEL FRA DET VIRKELIGE LIV	29
3.4 START ET NYT PROJEKT	31
3.4.1 <i>Start menu</i>	31
3.4.2 <i>Fanebladet "prøveoplysninger"</i>	32
3.4.3 <i>Indtast oplysninger om boringernes placering</i>	33
3.4.4 <i>Indtast oplysninger om grundvandskemien</i>	33
3.4.5 <i>Før du går videre bør du gemme data</i>	33
3.5 UDFØR EN KVALITETSKONTROL AF DATA	34
3.5.1 <i>Kvalitetskontrol og så kan du navigere</i>	34
3.5.2 <i>Vigtige parametre</i>	35
3.5.3 <i>Vis Grundvandstype</i>	36
3.5.4 <i>Justering af inddata: pH-værdi fejl</i>	37
3.6 1. ORDENS MODEL FOR NEDBRYDNING	38
3.6.1 <i>Hvad er en 1. ordens model for nedbrydning</i>	38
3.6.2 <i>Skærmbilledet 1. ordens model for nedbrydning</i>	38
3.6.3 <i>Ændring af defaultværdier</i>	39
3.7 GEOKEMISK MODELLERING	39
3.7.1 <i>Hvad er det vi skal modellere</i>	39
3.7.2 <i>Vælg boringer der skal indgå i modellen</i>	40
3.7.3 <i>Fanebladet "geokemiske processer"</i>	40
3.7.4 <i>Vælg kalkligevægt eller ej</i>	41
3.7.5 <i>Vurdering af de geokemiske processer</i>	42

3.7.6	<i>Mere om de geokemiske processer</i>	46
3.8	PRINT	46
3.9	ORGANISERING AF DATA	46
4	GRUNDLÆGGENDE FORUDSÆTNINGER	47
4.1	EN SIMPEL MODELS MULIGHEDER OG BEGRÆNSNINGER	47
4.1.1	<i>Sammenhæng mellem hydraulik, geokemi, mikrobiologi og grundvandskemi</i>	47
4.1.2	<i>Betydning af massebalancer</i>	49
4.1.3	<i>Udveksling med atmosfære og sediment</i>	50
4.2	GRUNDVANDSKEMI	50
4.2.1	<i>Generelt om anvendelse af koncentrationer</i>	50
4.2.2	<i>Komplekser</i>	51
4.2.3	<i>Ionstyrke korrektioner</i>	51
4.2.4	<i>Kulsyresystemet, alkalinitet og uorganisk kulstof</i>	51
4.3	GEOKEMI	52
4.3.1	<i>Ligevægt med mineraler</i>	52
4.3.2	<i>Geokemiske processer</i>	53
4.4	ALGORITMER	54
4.4.1	<i>Ligevægts pH</i>	54
4.4.2	<i>Redoxindeks</i>	54
4.4.3	<i>Alkalinitet som intern tracer for fortyndingseffekter</i>	55
4.4.4	<i>1. ordens model for nedbrydning</i>	55
4.4.5	<i>Geokemisk modellering</i>	55
5	ANVENDELSE BELYST MED EKSEMPLER	57
5.1	NYKØBINGVEJ 295, RADSTED	57
5.2	ENGLANDSVEJ 195, KØBENHAVN	63
6	REFERENCER	70

AppendixA

Forord

Anvendelse af geokemi til analyse af problemstillinger indenfor jord og grundvandsforurening er et hastigt voksende forskningsområde. Ved fuld udnyttelse af potentialet indenfor beskrivelse af biogeokemiske processer kan mange vurderinger og beslutninger udføres på et mere sikkert grundlag.

Det har været målet med udviklingen af GEOPROC at opbygge et PC baseret program med en brugerflade der gør det operationelt at udføre geokemisk modellering. Hensigten er, at få flere personer der i det daglige beskæftiger sig med jord- og grundvandsforurening til også at interessere sig for at anvende geokemi i kombination med hydrogeologiske vurderinger.

GEOPROC og denne manual vil gøre det mindre kompliceret at anvende geokemi som et redskab til vurdering af forurenede lokaliteter. Det er vigtigt at fremtidige undersøgelser udformes med henblik på indsamling af de relevante biogeokemiske data. Disse data vil i mange tilfælde kunne anvendes til at klarlægge de ofte komplicerede forhold og naturgivne processer omkring forurenede lokaliteter og risikovurderingen.

Sammenfatning og konklusioner

GEOPROC er et PC baseret program udviklet – med specielt henblik på jord- og grundvandsforureninger – til udførsel af numeriske geokemiske beregninger. Hensigten er at hjælpe erfarne rådgivere, administratorer og andre som dog ikke er eksperter i geokemi og grundvandskemi til at blive i stand til gennemføre mere avancerede geokemiske vurderinger i forbindelse med forureningssager. GEOPROC skal hjælpe brugeren ved på forhånd at have foretaget nogle valg omkring hvad der er vigtigt og hvad der er mindre vigtigt. På grundlag af de særlige betingelser der gælder for danske forhold er der indbygget en række simplificerende antagelser i GEOPROC.

Ved forurening med miljøfremmede stoffer giver biogeokemiske processer ofte anledning til ændringer i grundvandets øvrige sammensætning – fingeraftryk. Disse fingeraftryk omfatter fjernelse eller produktion af redoxkomponenter som væsentlige markører. Det er også almindeligt med meget væsentlige alkalinitets ændringer direkte som følge af redoxprocesserne og som følge opløsning af kalkspat (CaCO_3). I GEOPROC anvendes et redoxindeks som er en lineær funktion af de væsentligste redoxkomponenter til at måle effekten af redoxprocesserne. Desuden anvendes parameteren alkalinitet til at vurdere fortyndingseffekter i forureningsfanen.

GEOPROC er opbygget i tre hoveddele:

- **Inddata og kvalitetskontrol** Her indtaster man data om lokalitet, grundvandskemi og forurening. Man kan for op til 5 boringer af gangen lave kvalitetskontrol og programmet vurderer grundvandstyperne og opblandingsforhold.
- **Geokemisk modellering** Her kan man simulere de biogeokemiske processer der forløber ud fra ændringer i grundvandskemien. Programmet anvender som defaultværdi den såkaldte redoxmetode og indeholder supplerende grafik og tabeller som værktøj til at analysere de biogeokemiske processers fingeraftryk
- **1. ordens model for nedbrydning** Her udregnes tilsyneladende 1. ordens nedbrydningskonstanter for de miljøfremmede stoffer som man har indtastet. Programmet udregner også konstanter der er korrigeret for fortynding hvis der er meningsfuldt.

Der er gennemgået nogle tidligere undersøgte lokaliteter til illustration af GEOPROCs anvendelsesmuligheder. Disse eksempler viser, at processer i den umættede zone kan være betydningsfulde for den totale omsætning af forureningskomponenter.

Eksemplerne viser også at man på grundlag af tilvæksten i alkaliniteten i mange tilfælde kan give en uafhængig og kvantitativ vurdering af opblandingsforholdenes betydning for den tilsyneladende reduktion i koncentrationer. Denne reduktion skyldes formentlig ofte snarere en uhensigtsmæssig placering af boringer og filtre end egentlige hydrologiske processer.

Summary and conclusions

Soil and groundwater pollution often occurs in shallow aquifers with a complicated geology and poorly defined hydraulic conditions. A reliable delineation of the contaminant plume is a challenging task even when having optimal sampling locations. Groundwater samples may show apparent temporal variations of contaminant concentration and contaminants can bypass sampling locations due to the dynamic nature of groundwater systems. This may in turn lead to wrong conclusions regarding the rate of natural attenuation processes.

Usually, “the dilution problem” is addressed using non-reactive components as chloride and in some cases recalcitrant organic components as e.g. trimethylbenzenes. However, these key components may not be sufficiently available in the source zone or – in case of organic components – may themselves undergo transformation, adsorption etc. Biogeochemical transformation and mass transfer reactions with sediments and soil gases may lead to significant changes of the groundwater chemistry apart from changing the concentration of the anthropogenic components. In these cases detailed geochemical calculations using numerical solution (e.g. PHREEQC) might be an option to give an independent estimate of the dilution. Usually, only expert geochemists undertake this option as the calculations tends to be rather complicated.

To overcome this obstacle the Danish Environmental Protection Agency has developed an expert system (“GEOPROC”) for numerical geochemical calculations intended for free use by consultants, administrators etc. with experience but not expert skills.

GEOPROC has three major parts:

- **Input data and quality control.** The user has to enter key data of the sampling points (distance, contaminant concentration) and as many as possible of the major components of the groundwater chemistry (Ca, Mg, Na, K, NH_4 , Fe, Mn, HCO_3 , Cl, SO_4 , NO_3 , P- PO_4 , NVOC, O_2 , CH_4 , pH, temperature). GEOPROC will calculate the internal consistency of the input data (e.g. charge balance, total inorganic carbon, the CO_2 -pressure, and the saturation indices of calcite and siderite).
- **Geochemical modelling.** When entering two or more sample data GEOPROC determines the geochemistry upstream and downstream location comparing the available and already used Gibbs free energy of selected redox reactions (reduction of Fe_2O_3 , SO_4 , and NO_3 , aerobic oxidation, and methanogenesis). The calculation is rather insensitive to dilution and is the sum of the Gibbs free energy release from potential and realized electron transfers (negative) using all of the available components (concentrations in mg/l) and assuming a reaction a standard organic (CH_2O), R-value:

$$R = (4/32 * 29.9) * [O_2] + (5/62 * 28.4) * [NO_3] + (7/96 * 6.1) * [SO_4] + (-2/55 * 24.5) * [Mn^{2+}] + (-1/56 * 12.5) * [Fe^{2+}] + (-8/16 * 5.5) * [CH_4]$$

(units cal/liter)

The dilution factor is calculated using the generated alkalinity in the hot spot area as a conservative property equivalent to chloride. The alkalinity of the sample with the highest R-value is used as background value and the alkalinity corresponding to the lowest R-value as hot-spot value. The concept of using alkalinity as a conservative property was evaluated at two sites with good results.

The user can optionally change GEOPROCs default values and apply a detailed model to describe the geochemical changes between sampling points and internal data consistency.

- **1st order degradation model.** GEOPROC calculates apparent and intrinsic 1st order degradation constants from the entered data. The intrinsic values are calculated using the dilution correction determined from the alkalinity calculations

1 Indledning

1.1 Hvorfor skal du bruge tid på GEOPROC

Under de rette forudsætninger og data kan du vha. GEOPROC:

- Vurdere om grundvandsforurening formindskes pga. fortynding eller nedbrydning.
- Vurdere betydning af nedbrydning i den umættede zone.
- Udføre kvalitetskontrol på analysedata.
- Undersøge om hypoteser om særlige biogeokemiske processer (f.eks. sulfatreduktion) holder vand.
- Bestemme lokalitetspecifikke nedbrydningskonstanter f.eks. til brug for JAGG trin III.

Til alle potentielle brugere er anbefalingen at skimme manualen igennem fra start til slut – for personer med rigelige forudsætninger skal der nok være afsnit man kan løbe let henover. Afsnit 4 indeholder dokumentation som næppe er afgørende i den indledende fase når man skal gøre sig bekendt med programmets funktion og anvendelse.

For brugere som har et mere diffust kendskab til geokemi kan manualen formentlig virke svært læst. Denne manual er ikke tænkt som en almen indførelse i geokemi, men er mere et forsøg på at beskrive de forhold som *erfaringsmæssigt er af betydning* for vurdering af biogeokemiske processer. Derfor kan der være behov for at supplere denne korte gennemgang med anden litteratur og diskussion med andre potentielle brugere.

Selv om GEOPROC kan opfattes som et geokemisk ekspertsystem, er det nødvendigt at huske alle de forbehold man er nødt til at tage overfor simplificerende modelbeskrivelser af den komplicerede virkelighed.

1.2 Baggrund

Jord- og grundvandsforureninger forekommer ofte i højtliggende grundvandsmagasiner med kompliceret geologi, dårligt beskrevne hydrauliske forhold og typiske sæsonmæssige variationer i nedsivning og vandspejlsniveau. Når det gælder offentlige oprydninger, er beslutningen om hvilke ressourcer der skal indsættes for at afværge forureningen baseret på en vurdering af risikoen. Ved undersøgelse og oprydning på forurenede lokaliteter er det derfor nødvendigt at udføre en vurdering af hydrogeologiske og geokemiske forhold. Kvantificering af transportmekanismer, fortyndingseffekter, nedbrydning, sorption osv. har stor betydning for risikovurderingen i en undersøgelsesfase.

Biologisk omdannelse og reaktioner mellem sediment, poreluft og grundvand vil ofte føre til signifikante ændringer i grundvandskemien i en forureningsfase udover den åbenbare ændring i indholdet af

forureningskomponenter. Man kan sige at forureningen efterlader et geokemisk fingeraftryk – også hvis den skulle være forsvundet.

En simpel analyse af dette fingeraftryk kan være en kvalitativ sammenligning og beskrivelse af grundvandskemiske parametre der anvendes til at sandsynliggøre eller afvise at en given foruren lokalitet udgør en risiko. Som et eksempel på en sådan metode kan nævnes *redoxkonceptet*, hvor der holdes regnskab med antallet af forbrugte og producerede elektronacceptorer/-donorer /7/

Anvendelsen af sådanne kvalitative metoder er imidlertid stærkt afhængige af mulighederne for at få retvisende prøvetagningsdata. Erfaring og indsigt er nødvendig når man forsøger at fastlægge placeringen af prøvetagningspunkter i et optimalt tredimensionelt mønster. Men i mange tilfælde er det også den heldige hånd, der bestemmer om man opnår en troværdig afgrænsning af forureningskilde og forureningsfane. Naturlige grundvandssystemers dynamiske opførsel kan få forurening til at passere uden om prøvetagningspunkter, forårsage tilsyneladende tidsmæssige variationer og føre til forkerte antagelser om hastigheden af naturlige nedbrydnings processer.

Normalt håndteres dette ”fortyndingsproblem” med hydrogeologiske metoder baseret på fåtallige informationer og mange antagelser. Nogen gange er man så ”heldig” at forureningskilden indeholder et konservativt stof (som f.eks. klorid i mange ukontrollerede lossepladser), der muliggør væsentlig mere troværdige vurderinger. Men i de fleste tilfælde vil sådanne simple ”kemiske” korrektioner baseret på tungt nedbrydelige organiske forbindelser som f.eks. trimethylbenzener være vanskelige.

I sådanne tilfælde kan detaljerede geokemiske beregninger med numeriske algoritmer (f.eks. PRHREEQC) give en uafhængig vurdering af fortyndingen. Imidlertid er det normalt kun eksperter i geokemi der udnytter denne mulighed, fordi beregningerne har en tendens til at blive temmelig komplicerede.

Der er således et behov for et PC baseret program, der kan anvendes af personer med en rimelig erfaring indenfor grundvandskemiske problemstillinger. Programmet skal kunne anvendes til en mere avanceret numerisk analyse af de geokemiske problemstillinger der ofte opstår i forbindelse med jord- og grundvandsforureninger. GEOPROC er udviklet som et respons på dette behov – også fordi det har vist sig at ukritisk brug af de simple og kvalitative metoder giver en væsentlig risiko for fejlfortolkninger.

1.3 Formål

Formålet med udviklingen af ”*GEOPROC*” har været at skabe et simpelt og brugervenligt værktøj der kan anvendes til :

- Kvalitetskontrol af kemidata på grundvandsprøver
- Kvantificering af geokemiske processer ved sammenligning af kemidata på grundvandsprøver.
- Effektiv interaktiv analyse af *geokemiske fingeraftryk* som en integreret del af databehandling og vurdering i forureningsager.
- Sikring af en ensartet kvalitet og gennemskuelighed af risikovurderinger i sammenhæng med programmet JAGG. Hvis GEOPROC sandsynliggør at der foregår naturlig nedbrydning kan

den bestemte nedbrydningskonstant k_1 anvendes i JAGG III, som lokalitetsspecifik konstant.

2 Grundlæggende grundvandskemi

2.1 Danmarks kvartære geologi - betydning for grundvandskemi og jordforurening

Det danske landskabs overflade er primært formet i den kvartære periode under og foran gletschere i flere kolde perioder (istider) afbrudt af varmere mellemistider.

Med undtagelse af bakkeøerne der ligger i landskabet foran den sidste istids maksimale gletscherfremstød (vest for hovedstilstandslinien) har de øverste jordlag indtil for ca. 10.000 år siden været rodet godt og grundigt igennem. Der er selvfølgelig regionale forskelle i disse sedimentære bjergarters indhold af mineraler (silikater, kalk/kridt, oxider m.fl.), men specielt kan de mekaniske egenskaber og indhold af sten, grus, sand, silt og ler variere meget på alle skalaer fra regionale til mikro forhold.

Som et resultat af de dannede landskabselementer er der i de sidste 10.000 år udviklet naturlige hydrologiske systemer, som fører overskuddet af nedbør (nettonedbør) bort og ud til havet i vandløb og som grundvand. I de øvre jordlag har dette givet anledning til fysiske, kemiske og biologiske processer, som har ført til dannelse af rødder, udvaskning af kalk, jordflydning, sprækker, oxidering af organisk stof osv. Et kendskab til og beskrivelse af disse processer på en lokal skala vil være afgørende for forståelsen af udbredelsen og varigheden af en jord- eller grundvandsforurening.

Jord- og grundvandsforureninger forekommer ofte i højtliggende grundvandsmagasiner med kompliceret geologi og dårligt beskrevne hydrauliske forhold. De geologiske og hydrologiske forhold varierer typisk på en meget lokal skala og er samtidigt under indflydelse af sæsonmæssige variationer i nettonedbør og vandspejl – man omtaler dette som geologisk heterogenitet. I modsætning til dette vil sedimenternes geokemiske egenskaber overordnet ofte være mere sammenlignelige. Dette muliggør en bredere fortolkning og anvendelse af de geokemiske data som man er i stand til at indsamle.

Mange af de biogeokemiske processer der er af betydning for omsætningen af miljøfremmede stoffer involverer kemiske og fysiske reaktioner med de tilstedeværende bjergarter. Et særkende for danske forhold er rigelige mængder af kalksten/kridt i de fleste grundvandsmagasiner, hvilket har haft væsentlig betydning for de beregninger det er blevet valgt at man skal kunne udføre på grundvandskemi med GEOPROC.

Det vestlige Jylland var ikke isdækket under den sidste istid og der er derfor kalkfattige grundvandsmagasiner der har vandtyper med såkaldt aggressiv kulsyre. Tilsvarende er der på Bornholm (af andre grunde) aggressive vandtyper, hvor grundvandet ikke er i ligevægt med kalkspat (CaCO_3).

Et andet særkende er en tilsyneladende ulogisk blanding af reducerede og oxiderede mineraler som f.eks. pyrit og jernoxider. Dette skyldes gletschernes ovenfor nævnte ”*blendereffekt*” der har eroderet, transporteret og opblandet

reducerede mineraler som pyrit fra dybereliggende aflejringer. Samtidigt har mange af de glaciale aflejringsmiljøer været oxiderede og derfor optræder mere stabile jernoxider som hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) hyppigt som en belægning på ler, silt og sandpartikler i grundvandsmiljøer der i dag er reducerede.

Som hovedregel er det sedimenternes indhold af reducerede eller oxiderede forbindelser der bestemmer "miljøet", men en kraftig forurening med organisk stof kan alligevel godt lave et lokalt område i grundvandsmagasinet med reducerede forhold og reducerede mineraler i et ellers oxideret miljø. Man er derfor nødt til at skele til de oprindelige naturgivne forhold som har haft et tidsrum på 10.000 år at virke i selvom det der lige nu og her dominerer grundvandskemi er resultatet af en jordforurening.

Dette vil ofte gøre det muligt at opdele jordsøjlen i oxiderede og reducerede jordlag, hvor sammensætningen af mineraler er forskellig. En mulig fremgangsmåde kan være at anvende geokemiske indikatorparametre til karakterisering af de forskellige jordlag som vist i nedenstående Tabel 1. På baggrund af en sådan karakterisering er det muligt at forudsige væsentlige forhold omkring mobilitet og nedbrydning af miljøfremmede stoffer.

Ved at sammenligne reducerede og oxiderede sedimenter kan man få en ide om hvor stort indholdet af redoxaktive stoffer er, da der sandsynligvis også forekommer mineraler der er inerte eller som er indkapslede og dermed ikke er tilgængelige for redoxprocesser.

Tabel 1. Middelverdier for geokemiske parametre i undersøgelse ved Odense /8/

Sediment	TOC (% C)	Fe(II) (% Fe)	Fe(III) (% Fe)	Pyrit (% FeS ₂)
Moræner oxideret	0,08	0,2	1,1	0,05
Moræner reduceret	0,15	0,5	0,8	0,25
Sand oxideret	0,04	0,3	0,5	0,02
Sand reduceret	0,10	0,4	0,5	0,17

2.2 Grundvandskemi og areal anvendelsen

Det grundvand der dannes i dag er under stærk indflydelse af menneskets arealanvendelse på overfladen, hvilket både har betydning for de mængder af grundvand der dannes og opholdstiden i grundvandsmagasinerne, såvel som sammensætningen af det unge grundvand. Det er derfor afgørende at karakterisere arealanvendelsen og de grundlæggende hydrologiske forhold, hvis man forsøger at beskrive den naturlige baggrundssammensætning af grundvandskemi.

I byerne – hvor mange punktforureningskilder i sagens natur befinder sig – giver de befæstede områder en begrænset grundvandsdannelse. Her kan en række stofkilder få relativ stor betydning – f.eks. saltning og ukrudtsbekæmpelse på befæstede, brolagte og flisebelagte arealer. I byområder er udbredt dræning normalt forekommende, hvilket kan give anledning til iltning af pyrit og dermed væsentlige sulfatindhold (se også afsnit 2.3). Til gengæld er nitrat indholdet som regel begrænset.

I landzonen er grundvandsdannelsen normalt større og sammensætning som regel betinget af landbrugsdriften. I nogle områder strømmer vand fra landområder ind under byerne og det er selvfølgelig væsentligt for grundvandskemi under de forhold.

Tabel 2. Typiske parameterintervaller i ungt grundvand /9/, /10/ (samt upubl. materiale)

Parameter	Nettonedbør	Land	By
Klorid (mg/l)	8 – 35	20 – 40	30 – 150
Nitrat (mg/l)	10 – 30	0 – 100	0 – 50
Sulfat (mg/l)	5 – 15	40 – 100	80 – 350
pH	4 – 5	7,0 – 7,5	6,8 – 7,3
Calcium (mg/l)	1 – 3	50 – 120	60 – 200
Alkalinitet (mekv/l)	0	2,0 – 7,0	3,0 – 9,0

I Tabel 2 er der illustreret eksempler på typiske værdier for nogle parametre der har betydning for den biogeokemiske nedbrydning af miljøfremmede stoffer og som ofte er forskellige i by og landområder. I praksis er variationsmulighederne i princippet ubegrænsede og grundvandets sammensætning på de enkelte lokaliteter vil afspejle de mangeartede forhold man møder under realistiske forhold.

2.3 Grundvandskemi i den umættede zone

Overskuddet af nedbøren (nettonedbør) vil sive ned i gennem de øverste meter af jordsøjlen under varierende fysiske og geokemiske forhold. I den øverste del af jordsøjlen er der som regel en situation hvor ikke alle af jordskelettets porer er vandfyldte – den umættede zone. Der er ikke en skarp grænse til den mættede zone – f.eks. kan der i finkornede sedimenter som moræneler eller kridt være en i praksis mættet matrix pga. overfladekræfternes sugende virkning samtidigt med tørre sprækker hvor transport af luft og vand kan foregå. I sand/grus sedimenter vil overgangen fra umættede til mættede forhold være mere markant fordi overfladekræfterne har mindre betydning i disse sedimentets større porestruktur.

Udveksling af stof mellem poreluft, vandfase og sediment er af betydning for en række biogeokemiske processer. Mens sedimentet bliver hvor det er, kan både luft og vand bevæge sig og på denne måde styre hvilke processer der forløber.

Poreluften kan udveksle med atmosfæren gennem advektiv transport – f.eks. hvor der opstår trykforskellige mellem poreluft og atmosfære som følge af naturlige trykvariationer i atmosfæren (barometerånding). Denne type fænomener er beskrevet i to nye projekter udført med støtte fra Miljøstyrelsen (Vandfonden og Teknologi udviklingsprogrammet) /11/, /12/.

Udveksling med atmosfæren kan også foregå ved diffusion som er en væsentlig langsommere proces end advektion, men samtidigt kan diffusion være effektiv nok set ud fra en massebalancevurdering. Hvis transporten af stofferne i poreluften sker ved diffusion kan *Ficks lov* anvendes til at vurdere det diffusive bidrag til massetransporten:

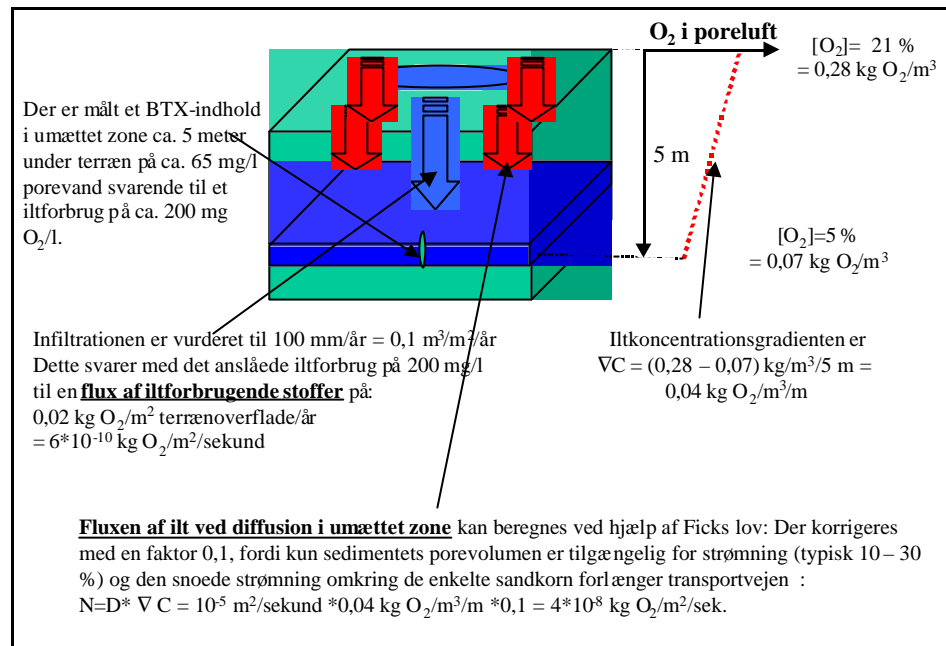
$$(1) N = D \cdot \nabla C$$

N: Flux af stof igennem et tværsnit f.eks. terrænoverflade (kg/m²/sek)

D: Diffusionskoefficienten for f.eks. O₂ i luft (ca. 10⁵ m²/sekund)

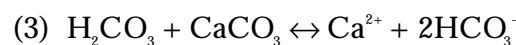
∇C: Gradienten af koncentrationen af f.eks. ilt (målt i kg/m³/m)

Dette er illustreret i Figur 1, hvor der er diskuteret et tænkt eksempel med en olieforurening i de øverste 5 meter af et umættet sandmagasin. Der er beregnet en flux af iltforbrugende stoffer på grundlag af indholdet af BTX. Det fremgår at den beregnede flux af atmosfærisk ilt i det umættede sandmagasin alligevel er størrelsesorden større end det beregnede iltforbrug fra en forholdsvis markant BTX forurening. Diffusion kan på denne måde være en væsentlig faktor i gasudvekslingen mellem atmosfære og poreluft og dermed for oprensning af forureninger.

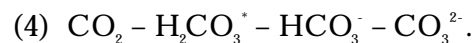


Figur 1. Illustrering af betydningen af diffusion for transport af ilt i umættet zone

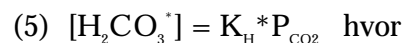
En række geokemiske processer i den umættede zone er af stor betydning for grundvandets sammensætning. Dette gælder f.eks. produktionen af kuldioxid fra omsætning af organisk stof der fører til opløsning af kalk:



Opløsningen af kuldioxid fører sammen med opløsning af kalk til dannelsen af grundvandets vigtigste syre-base buffersystem *kulsyresystemet*, der består af



I den umættede zone kan det infiltrerende grundvand frit udveksle gasarter med poreluften, fordi der på denne måde opstår en væske/gas grænseflade henover hvilken massetransporten kan foregå – et åbent system. Man kan i den slags systemer antage at kuldioxid trykket i poreluft og grundvand er tilnærmelsesvist i ligevægt. Dette kan udtrykkes ved hjælp af følgende ligning:



[H₂CO₃*]: Koncentration af kulsyre + opløst kuldioxid [mol/l]
P_{CO₂}: Partialtryk af kuldioxid i poreluften [atm]

K_H : Henrys konstant ($10^{-1,25}$ mol/l/atm ved 9 °C)

Under naturlige forhold vil CO_2 trykket ligge i intervallet 0,5 – 2 % svarende til 12 – 50 mg/l opløst CO_2 . Imidlertid kan en kraftig biologiske omsætning af olie- og benzinstoffer eller blandet organisk affald (jf. ligning (2)) give væsentligt højere CO_2 -tryk (5 – 20 %) svarende til op imod 500 mg CO_2 /l.

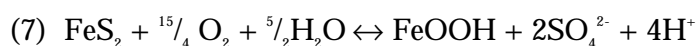
Det er væsentligt at undgå at forveksle opløst CO_2 med *aggressiv kulsyre* som er en regneteknisk størrelse og ikke et egentligt stof.

Opløsningen af kalkspat fører som beskrevet ovenfor i ligning(3) til dannelse af bikarbonat (HCO_3^-), der sammen med indholdet af opløst CO_2 rent faktisk bestemmer grundvandets pH:

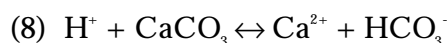
$$(6) \text{ pH} = -\log(K_1) + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}\right) \approx 6,45 + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}\right) \quad \text{hvor}$$

K_1 Kulsyresystemets 1. dissociationsligevægtskonstant [$10^{-6,45}$ M]
 []: Koncentrationer af de respektive komponenter i mol/l

Tilførsel af ilt kan også føre til iltning af reducerede mineraler i sedimentet hvor oxidation af pyrit [FeS_2] vel nok er den iltningproces, som har den kraftigste effekt på kvaliteten af grundvandet. Processen giver en kraftig syreproduktion og kan føre til meget hårde vandtyper, hvis der er kalk til stede i sedimentet og ellers meget blødt og aggressivt vand:



Hvis der er kalk til stede i sedimentet opløses kalken:

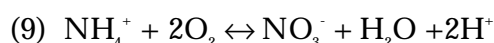


Effekten af pyritoxidation er overordnet at CO_2 – trykket stiger pga. opløsningen af kalk – en effekt som altså til forveksling ligner resultatet af en forurening. Typiske intervaller for de parametre der primært berøres af pyritoxidation og CO_2 – opløsning er vist i nedenstående Tabel 3.

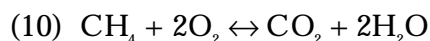
Tabel 3. Typiske værdier for udvalgte parametre i naturligt og forurennet vand baseret på erfaringstal

Parameter	Blødt vand	Hårdt vand	Meget hårdt vand	Forurennet vand
pH	6,0	7,2	7,0	6,5
CO_2 – tryk (atm)	0,02	0,02	0,03	0,19
CO_2 opløst (mg/l)	42	42	73	470
HCO_3^- (mg/l)	21	330	360	730
Ca^{2+} (mg/l)	20	100	145	240
SO_4^{2-} (mg/l)	80	100	150	5

En anden vigtig proces i den umættede zone er iltningen af ammonium til nitrat (nitrifikation) som typisk foregår i de allerøverste cm (muldlaget). Denne proces er også forsurende og er medvirkende til at grundvand under landområder er temmelig hårdt hvis der er kalk naturligt tilstede eller ved kunstig tilsætning.



De stoffer som omsættes i den umættede zone i forbindelse med jord- og grundvandsforureninger forureninger kan både være de primære forureningskomponenter såvel som nedbrydningsprodukterne. F.eks. kan metan – der er produceret ved redoxprocesser i de områder af en forureningskilde hvor ilt er opbrugt – transporteres ved afdampning fra grundvandet, diffusion og advektion til de dele af den umættede zone hvor ilt er tilgængeligt. Her kan metan blive oxideret af metanoxiderende bakterier:



2.4 Grundvandskemi i den mættede zone

Når porevandet fra den umættede zone når ned til "vandspejlet" ved grænsen til den mættede zone bliver tilførslen af ilt begrænset til den mængde som kan være opløst i grundvandet (ca. 11 mg O₂/l ved 9 °C). Det betyder, at de biogeokemiske redox processer der involverer opløst ilt – som f.eks. ligning (2) – vil få en begrænset betydning i den mættede zone af grundvandsmagasinerne – grundvandet bliver anaerobt.

Imidlertid er der redoxprocesser som kan give anledning til omsætning af organisk stof, hvor andre såkaldte elektronacceptorer er aktive og alle disse processer kan have betydning i den mættede zone (se Tabel 4). Observationer af udviklingen af naturlig grundvandskemi i den mættede zone, viser at energiudbyttet ved overførslen af elektroner (se Tabel 4) er en vigtig faktor, der er med til at bestemme hvor og hvornår en given reaktion forløber.

Redoxprocesser er jo kemiske reaktioner, hvor der flyttes elektroner fra den ene forbindelse til den anden. I Tabel 4 er de redoxprocesser, som forekommer almindeligt i naturen med organisk stof, ordnet efter energiudbyttet pr. overflyttet elektron. Det største energiudbytte fås af processer der involvere ilt og nitrat og det ringeste i forbindelse med sulfatreduktion og methanogenese. Energiudbyttet afhænger også af typen af organisk stof – der vil være mere energi i toluen end i det *naturlige organiske stof* der er anvendt som modelstof her.

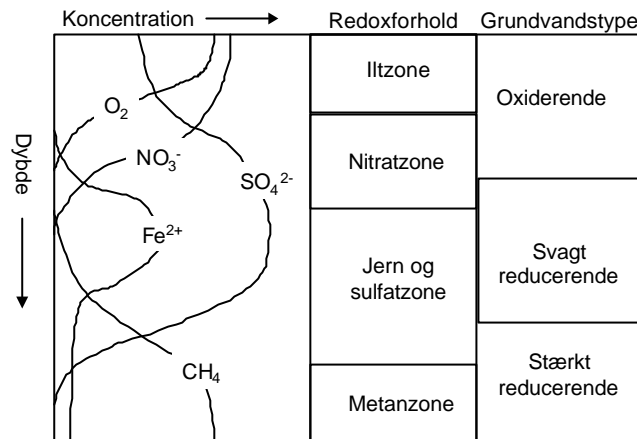
Tabel 4. Typiske redoxreaktioner med organisk stof ved standardforhold med termodynamiske data fra /13/ (pH=7, aktiviteter for elektronacceptor/ -donor = 1 dog {Fe²⁺} = 10⁻⁶ og {Mn²⁺} = 10⁻⁶) ordnet efter energi frigivelse pr. elektronoverførsel (kcal/ekv).

Populærnavn for redoxreaktion	Redoxreaktion normeret efter elektronacceptor	N _e antal elektronoverførsler pr. elektronacceptor	DG°(W) kcal/ekv
Ilt reduktion	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4	29,8
Denitrifikation	$\text{NO}_3^- + \frac{5}{4}\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \leftrightarrow \frac{5}{4}\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{7}{4}\text{H}_2\text{O}$	5	28,4
Mn ^{IV} reduktion	$\text{MnO}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{CO}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	2	24,5
Fe ^{III} reduktion	$\text{FeOOH} + \frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \frac{1}{4}\text{CO}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$	1	12,5
Sulfatreduktion	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	7	5,9
Methanogenese	$2\text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	8	5,6

Energiudbyttet har betydning for de biogeokemiske processer dvs. for de mikroorganismer der udnytter redoxprocesserne vist i Tabel 4. Dette er illustreret i Figur 2, hvor der er en skematisk gengivelse af hvilke

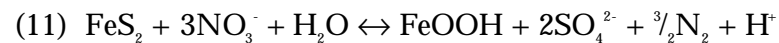
redoxprocesser, der har betydning i forskellige "dybder" som her skal forstås som vandets bevægelse langs en strømlinie ned gennem den mættede zone.

Indholdet af ilt, nitrat og sulfat stammer typisk fra input og omsætning i muldjorden og den umættede zone. Da både sulfat og nitrat er væsentlig mere opløselige end ilt er dannelse af store mængder af nitrat og sulfat i den umættede zone en effektiv måde for naturen at transportere iltningmiddel ned under grundvandsspejlet hvor opløseligheden af ilt er begrænset til 10 – 11 mg/l.



Figur 2. Schematisk forløb af redoxaktive komponenter under naturlig grundvandsdannelse i mættet zone (modificeret efter /14/)

Sulfat kan desuden dannes under grundvandsspejlet ved pyritoxidation med nitrat (se ligning (11)). Meningen med at vise at indholdet af sulfat stadig stiger når opløst ilt er opbrugt på Figur 2 er således at illustrere nedenstående reaktion, der ofte har betydning for nitrats mobilitet. Dette er væsentligt når man vurderer årsagerne til at nitrat fjernes langs en strømlinie – det behøver ikke at være nitratreduktion som følge af organisk stof som i Tabel 4 – det kunne være pyritoxidation ved nitrat reduktion:



På grundlag af den skitserede udvikling af grundvandets sammensætning langs en strømlinie vist på Figur 2 kan man inddele grundvandet i typer som reflekterer, hvor langs denne teoretiske udviklingslinie grundvandet befinder sig. Dette er vist i Tabel 5 med en inddeling foreslået af Miljøstyrelsen og GEUS og med kriterier for indholdet af udvalgte redoxparametre.

Tabel 5. Inddeling af grundvand i typer som foreslået i /15/

Redoxzone	Ilt zonen	Nitrat zonen	Jern/sulfat zonen	Metan zonen
O ₂ (mg/l)	> 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
NO ₃ ⁻ (mg/l)	> 1,0	> 1,0	< 1,0	< 1,0
Fe ²⁺ (mg/l)	< 0,2	< 0,2	> 0,2	> 0,2
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	> 20	> 20	> 20	< 20
CH ₄ (mg/l)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	> 0,1

Metoden i Tabel 5 har imidlertid den ulempe at man ofte ser blandede vandtyper i vandforsyningsboringer og undersøgelsesboringer. Dette gør det

svært at vurdere præcist, hvilken kategori man skal placere en vandprøve i – f.eks. vandprøver med samtidigt indhold af opløst jern (Fe^{2+}) og nitrat (NO_3^-).

Den foreslåede inddeling i Tabel 5 og Figur 2 afspejler, at der er en stor mængde fri energi *til rådighed* i oxiderede vandtyper og en lille mængde i reducerede vandtyper. Samtidigt er der i oxiderede vandtyper *kun forbrugt* en lille mængde fri energi, mens den forbrugte mængde fri energi er stor i reducerede vandtyper. Ved blanding af forskellige vandtyper udviskes disse forskelle og det bliver svært at vurdere om grundvandstypen er oxideret eller reduceret.

For at løse dette problem er der med GEOPROC indført et nyt *redoxindeks* **R** som er uafhængigt af blandingsforhold. Det vil sige at *redoxindekset* **R** giver en meningsfuld værdi, selvom *vandprøvens* sammensætning er opstået ved en blanding af stærkt reduceret og oxideret grundvand.

Redoxindekset som får enheden (cal/l) er baseret på en lineær karakterisering af den fri energi der samlet er til *rådighed* fratrukket den fri energi der samlet *allerede er frigivet*. Som grundlag for energiberegningerne er der anvendt en opdeling i de redoxreaktioner der er vist i Tabel 4 med de tilhørende værdier for frigivelse af fri energi ved reaktion med standard organisk stof CH_2O (se ligning(12)).

$$(12) \quad \mathbf{R} = \sum \Delta G^\circ(W) \cdot n_e \cdot C_{\text{pot}} - \sum \Delta G^\circ(W) \cdot n_e \cdot C_{\text{for}} \quad (\text{cal/l}) \quad \text{hvor}$$

$\Delta G^\circ(W)$ Standard fri energi ændring ved redox reaktion; se tabel 4 (kcal/ekv)
 n_e Antal overførte elektroner pr mol elektronacceptor; se tabel 4 (ekv/mol)

C_{pot} Koncentration af elektronacceptorer der potentielt kan medvirke i en redoxreaktion med organisk stof (mol/l)

C_{for} Koncentration af elektronacceptorer der allerede har medvirket i en redoxreaktion med organisk stof (mol/l)

Den absolutte værdi af redoxindekset **R** vil ikke være fuldstændig korrekt i en situation hvor der omsættes olie og benzinstoffer, fordi de værdier af standard fri energi ændringer ($\Delta G^\circ(W)$) som man skulle anvende er forskellige i forhold til reaktioner med *standard organisk stof* (CH_2O).

Det vil imidlertid kun give en relativ forskydning af nulpunktet for **R** – en sammenligning indenfor den samme "situation" er stadigvæk meningsfuld. Derimod skal man ikke forsøge at lave universelle sammenligninger på tværs af forskellige typer af organisk stof med udtrykket i ligning(12). For at kunne gennemføre bredere sammenligninger kan man gennemføre en mere almen beregning af **R** der er forholdsvis simpel, men som dog falder uden for det snævre formål vi har opstillet her.

Typiske værdier for **R** vil ligge omkring 100 cal/l i oxiderede vandtyper og omkring – 50 cal/l i stærkt reducerede vandtyper. Ved at anvende ligningerne og de oplyste værdier i Tabel 4 kan man udspecificere ligning(12) til:

$$(13) \quad \mathbf{R} = +29,8 \cdot 4 \cdot [\text{O}_2]/32 + 28,4 \cdot 5 \cdot [\text{NO}_3^-]/62 + 5,9 \cdot 7 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]/96 - 24,5 \cdot 2 \cdot [\text{Mn}^{2+}]/55 - 12,5 \cdot 1 \cdot [\text{Fe}^{2+}]/56 - 5,6 \cdot 8 \cdot [\text{CH}_4]/16 \quad \text{hvor}$$

R: Lineært redoxindeks eller *fri energi indeks* målt i (cal/l)
[] Koncentration af redoxparametre (mg/l)

Redoxindekset **R** udtrykker således i hvilken udstrækning grundvandet har været i kontakt med reaktivt organisk stof eller andre reducerende forbindelser som f.eks. pyrit. Den ovenfor diskuterede reaktion mellem pyrit og nitrat der fører til sulfat dannelse (se ligning(11)) vil formindske redoxindekset. Fjernelse af 62 mg/l nitrat (1 mmol/l) vil føre til dannelse af 64 mg/l sulfat og vil samtidigt få redoxindekset til at falde med 114 cal/l (*du kan selv kontrollere ved at anvende ovenstående udtryk for R sammen med ligning(11)*).

Det betyder ikke at det samlede potentiale for at oxidere det organiske stof er væsentligt formindsket, fordi elektronerne kan jo stadig flyttes fra det organiske stof ved sulfatreduktion og jernreduktion. Men energiudbyttet er blevet formindsket og dermed formentlig også den hastighed hvormed biogeokemiske processer kan forløbe

2.5 Mere om biogeokemi

Når redoxprocesserne beskrevet i Tabel 4 forløber sker desuden ændringer i grundvandets indhold af uorganisk kulstof – der frigives således CO₂ fra oxidationen af det organiske kulstof. Derfor påvirker redoxprocesserne også grundvandets væsentligste buffersystem – kulsyresystemet (se ligning(4)).

Samtidigt vil de processer hvor der produceres eller forbruges elektrisk ladede komponenter (f.eks. Fe²⁺ eller SO₄²⁻) forskubbe ladningsbalancen og føre til ændringer i grundvandets *alkalinitet*. I de ferske vandtyper som er hovedsigtet med beregningerne i GEOPROC vil alkaliniteten næsten udelukkende være bestemt af kulsyresystemets alkalinitet:

$$(14) \text{ ALK} = [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

hvor

ALK Kulsyresystemets alkalinitet (ekv/l eller mekv/l)
[] Koncentrationer i mol/l eller mmol/l

De forskellige redoxprocesser i Tabel 4 vil således efterlade et fingeraftryk på grundvandets sammensætning som omfatter

- Fjernelse eller produktion af opløste redoxkomponenter f.eks.
 - Produktion af Fe²⁺, Mn²⁺, CH₄
 - Forbrug af SO₄²⁻, NO₃⁻, O₂
- Produktion af CO₂
- Produktion af alkalinitet (undtaget ilt reduktion og methanogenese)

Redox reaktionernes produktionen af alkalinitet vil typisk give anledning til en stigning i grundvandets indhold af bikarbonat (ved pH < 9). Et eksempel baseret på de forskellige redox reaktioners *biogeokemiske fingeraftryk* med toluen som modelstof er samlet i en oversigt i Tabel 6.

Talstørrelserne i Tabel 6 er selvfølgelig afhængige af hvilket modelstof man anvender, således at jo mere reduceret det organiske stof er desto mindre omsætning og produktion af CO₂ målt pr. gram eller mol elektronacceptor. Derimod er produktionen af alkalinitet primært en funktion af ladningen af elektronacceptor med mindre det organiske stof er elektrisk ladet (f.eks. en organisk syre).

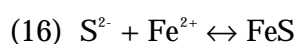
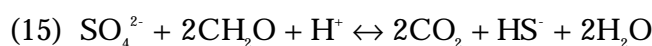
Tabel 6. Støkiometri for redoxreaktioner med toluen som model stof. Tabellen viser hvor meget toluen der omsættes, og hvor meget CO₂ og alkalinitet (som HCO₃⁻) der produceres pr mg elektronacceptor

Reaktion med angivelse af elektronacceptor	mg toluen/ mg elektronacceptor	Mg CO ₂ /mg elektronacceptor	mg HCO ₃ ⁻ /mg elektronacceptor
Ilt reduktion (O ₂)	0,32	1,07	0
Denitrifikation (NO ₃ ⁻)	0,21	0,69	+0,98
Mangan reduktion (Mn ²⁺)	0,093	0,31	+2,22
Jern reduktion (Fe ²⁺)	0,046	0,15	+2,19
Sulfatreduktion (SO ₄ ²⁻)	0,21	0,81	+1,27
Methanogenese (CH ₄)	1,28	1,53	0

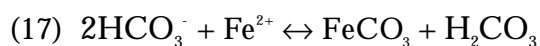
Imidlertid vil det kun være i de færreste tilfælde at disse fingeraftryk beskrevet i Tabel 4 og Tabel 6 slår fuldt igennem i grundvandskemien.

I Tabel 4 er der for sulfatreduktion (se også ligning(15)) vist en alkalinitet produktion på 1 ekv/mol ved neutral pH samtidigt med dannelsen af opløst hydrogensulfid. Imidlertid er det kun sjældent man måler ækvivalente mængder af opløst svovlbrinte – selv ved ret store reduktioner af grundvandets sulfatindhold. i forbindelse med forureningsager. Hvor bliver svovlbrinten af ?

Opløsning af jernoxider er formentlig den væsentligste årsag til dette forhold. Dette skyldes både at jernoxider ikke er stabile når der er væsentlige indhold af opløst svovlbrinte samt at jernoxider også deltager i redoxreaktioner med organisk stof. Derfor produceres der store mængder af opløst jern der virker som en effektiv udfældningsmekanisme for opløst svovlbrinte (ligning(16)). I Tabel 6 er der således anvendt en alkalinitetsproduktion på 2 ekv/mol reduceret sulfat ud fra en antagelse om dannelsen af et neutralt slutprodukt (FeS eller FeS₂).



Da der både produceres høje koncentrationer af opløst jern (Fe²⁺) samt alkalinitet kunne man også som hypotese antage udfældning af mineralet siderit (FeCO₃; ligning(17)). Imidlertid viser de fleste beregninger (som også kan udføres med GEOPROC) at opløselighedsproduktet ofte er kraftig overskredet i opløsning. Samtidigt er siderit termodynamisk ustabil i opløsninger der er overmættet mht. jernsulfid og pyrit og derfor vil udfældning af siderit næppe forekomme så længe sulfatreduktion er betydningsfuld.

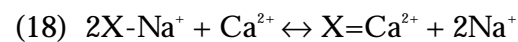


Det fulde gennemslag af de biogeokemiske fingeraftryk på grundvandets sammensætning modvirkes også af buffersystemet bestående af kulsyresystemet koblet med ligevægt til mineralet kalkspat beskrevet i ligning(3)-(6).

Fuldt gennemslag kan kun forventes i bløde vandtyper som man finder i områder uden kalk i jorden (f.eks. i vestlige Jylland). I de fleste øvrige tilfælde vil udfældning og opløsning af kalk (spat) virke som en begrænsende buffer på de stigninger i grundvandets indhold af uorganisk kulstof og alkalinitet som redoxreaktionerne ellers ville føre til. For at vurdere resultatet af disse påvirkninger er det som regel nødvendigt at gennemføre numeriske beregninger – hvilket er et af hovedformålene med udviklingen af GEOPROC.

Sammenligning af målte data med de forventede biogeokemiske fingeraftryk beregnet med en modelbeskrivelse er en af de bedste metoder til at analysere ændringer af grundvandskemi og dette er muligt med GEOPROC. Et typisk geokemisk problem er at der i forhold til de forventede processer er for meget opløst kuldioxid i grundvandet, hvorimod alkalinitets ændringerne stemmer nogenlunde. Dette skyldes ofte at man har overset processer hvor der er udveksling med poreluft i den umættede zone som typisk vil bidrage med CO₂ og ikke alkalinitet (aerob iltning og methanogenese). Vurdering af dette problem vil blive beskrevet i et praktisk gennemgang i afsnit 3.

I forbindelse med de redoxprocesser der kommer som følge af en forurening vil grundvandets sammensætning af kationer som ammonium (NH₄⁺), ferrojern (Fe²⁺), calcium (Ca²⁺) osv. blive ændret. Disse ændringer bliver modvirket af sedimenternes ionbytningskapacitet (ofte målt som CEC; cation exchange capacity mekv/g sediment) og man vil næppe kunne se bort fra betydningen de mineraler der bidrager til denne type *buffer*. Det er også muligt at lave simple beregninger med ionbytning i GEOPROC – dog kun ionbytning mellem natrium og calcium som beskrevet nedenfor



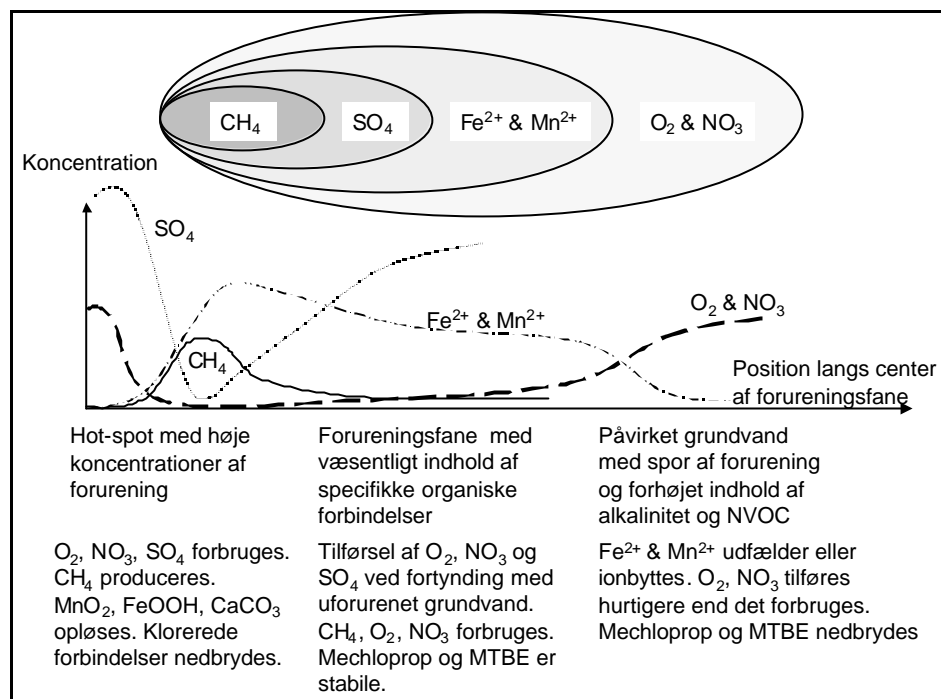
hvor

X-, X= overfladeplads ledig for ionbytning (f.eks. på lermineraler)

2.6 Kildeområde og forureningsfaner

Når grundvand passerer under en forureningskilde hvor der foregår omsætning af organisk stof udvikler der sig zoner i grundvandsmagasinet der ofte er karakteriseret ved den dominerende tilstedeværelse af en eller flere forskellige typer af elektronacceptorer – se Figur 3.

Grundvandet i Figur 3 er oprindeligt iltholdigt, men bliver pga. omsætningen af det af organisk stof hurtigt iltfrit. Der udvikler sig herefter mere eller mindre klart definerede zoner domineret af forskellige typer redoxreaktioner (redoxzoner). Man kan få informationer om de forskellige redoxprocesser ud fra geokemiske data – f.eks. formindsket indhold af ilt, nitrat og sulfat eller forhøjet indhold af uorganisk kulstof, metan, jern og mangan.



Figur 3 Skematisk rumlig fordeling af indholdet af elektronacceptorer og reaktionsprodukter i en forureningsfane med organiske stoffer

Den påviste udvikling af redoxzoner formodes at skyldes konkurrence mellem forskellige typer af mikroorganismer, hvor de mest effektive mikroorganismer med det højeste energiudbytte (aerobe og denitrificerende organismer jf. Tabel 4) udkonkurrerer de øvrige. Fortolkningen af disse zoner er dog ikke nær så ligefrem, som de redoxzoner, der udvikler sig ved grundvandets naturlige dannelse (se 3). Dette skyldes at opblanding og dispersion har større betydning for udviklingen af geokemien i forureningsfaner.

Hverken sulfat, nitrat eller ilt kan således "opstå" i den nedstrøms liggende del af forureningsfanen, men må nødvendigvis transporteres ind til kernen af forureningsfanen ved dispersion og diffusion. En *konklusion* der omtaler f.eks. denitrificerende forhold baseret på et reduceret indhold af nitrat kan således skyldes, at man fejlfortolker vandprøver af blandingsvand bestående af reduceret grundvand fra forureningsfanen på den ene side og oxideret upåvirket grundvand med nitrat på den anden side

Fortynding pga. en uhensigtsmæssig placering af prøvetagningsfiltre i undersøgelsesboringer er mere reglen end undtagelsen. Dette kan give anledning til fejlfortolkninger og i værste fald forkerte konklusioner vedr. f.eks. omfanget af naturlig nedbrydning.

Det er i en række tilfælde muligt at vurdere fortyndingen ud fra ændringer i grundvandets alkalinitet og denne mulighed er indbygget i GEOPROC. Alkaliniteten er en konservativ parameter ligesom f.eks. klorid og den resulterende alkalinitet ved blanding af forskellige vandtyper kan derfor beregnes ved simpel forholdsregning. CO₂ - afgasning eller opløsning har ikke direkte betydning for alkaliniteten, men kan få indirekte betydning ved udfældning eller opløsning af kalk (CaCO₃) som har betydning for alkaliniteten.

Kraftige stigninger i grundvandets alkalinitet opstår som følge af omsætning af organisk stof, hvilket primært vil sige i kildeområdet. Typisk ses stigninger

svarende til intervallet 300 – 1000 mg HCO₃/l (60 – 200 mg C/l) i hotspot området ved olie/benzin forurening, ukontrollerede lossepladser o.l.

Den kraftige omsætning i kildeområdet og dertil hørende alkalinitets ændring vil ofte fuldstændigt overskygge de ændringer som sker i forureningsfanens alkalinitet pga. biogeokemiske processer. Også selvom en forureningsfaner indeholder ret høje koncentrationer af organisk stof (1.000 – 10.000 µg organisk kulstof pr. liter).

Derfor kan man i en del tilfælde anvende forureningsfanen af alkalinitet fra kildeområdet som en konservativ markør for opblanding. Man skal måle alkaliniteten i kildeområdet (hotspot), opstrøm for hotspot og i den blandede vandprøve udtaget i forureningsfanen nedstrøm for hotspot. Herefter kan blandingsforholdet mellem grundvand fra kildeområdet og uforurennet baggrund bestemmes som:

$$(19) \text{ ALK} = \alpha \cdot \text{ALK}_{\text{HOTSPOT}} + (1-\alpha) \text{ALK}_{\text{BAGGRUND}}$$

$$(20) \alpha = (\text{ALK} - \text{ALK}_{\text{BAGGRUND}}) / (\text{ALK}_{\text{HOTSPOT}} - \text{ALK}_{\text{BAGGRUND}}) \quad \text{hvor}$$

α Fraktion af forurennet grundvand fra hotspot i blandingsprøve [0 - 1]
 ALK alkalinitet i blandingsprøve
 ALK_{HOT} Alkalinitet i hotspotområdet
 ALK_{BAG} Alkalinitet baggrundsværdi opstrøm for kildeområde

Opblanding af forureningsfanens kerne med omgivende uforurennet grundvand vil give anledning til transiente ændringer af forureningsfanens form og størrelse. Selvom en forureningskilde giver en tilnærmelsesvis konstant belastning vil f.eks. omfanget af jernreduktion ændres efterhånden som reaktivt jernoxid opbruges i sedimentet. Imidlertid vil dette opløste jern blive reoxideret og genudfælde hvor der sker opblandingsprocesser – typisk i randen af forureningsfanen. Forureningsfanen skubber således en stedse stigende pulje af jernoxider foran sig, imens kernen af forureningsfanen formentlig forøger sin udbredelse i de områder hvor jernoxid er blevet udvasket.

Når man beskriver udviklingen i forureningsfanens sammensætning er det derfor væsentligt at vurdere om de ofte observerede fald i indholdet af reducerede komponenter som jern, mangan og metan skyldes oxidation eller simpel opblanding

Tilsvarende gælder for indholdet af selve forureningskomponenterne som drøftet ovenfor. Ofte kan en vurdering af hvorledes disse stoffer ”forsvinder” i en forureningsfane gennemføres med en 1. orden model:

$$(21) C = C_{\text{HOT}} \cdot \exp(k_1 \cdot t) \quad \text{hvor}$$

C Målt forureningskoncentration på prøvested (mg/l eller µg/l)
 C_{HOT} Målt forureningskoncentration i hotspot (mg/l eller µg/l)
 t Tid for vandpartikel at strømme fra hotspot til prøvested (dag/år)
 k₁ 1. ordens nedbrydningskonstant (dag⁻¹/år⁻¹)

Hvis man kan bestemme k₁ med rimelig sikkerhed har man en model til at forudsige hvor langt forureningen vil brede sig. Bestemmelsen af k₁ er imidlertid særdeles følsom overfor opblanding med uforurennet grundvand der vil føre til for store k₁-værdier og dermed for optimistiske vurdering af

fjernelsen af forureningen, fordi opblanding formindsker koncentrationerne i forureningsfanen. I GEOPROC er der indbygget 1. ordens model til at vurdere nedbrydningen hvor det er muligt at få fortyndingskorrigerede værdier ud fra alkalinitets ændringerne.

2.7 Nogle praktiske forhold omkring datagrundlaget

De anvendte metoder til indsamling af data, dvs. boreteknik, prøvetagning og analyser er under stadig udvikling, men dette er ikke nogen garanti for at fejlfrekvensen formindskes. Det er derfor væsentligt at vurdere de indsamlede data før de anvendes til en egentlig analyse. Dette har betydning for udformning af undersøgelsesboringer, hvor der kan foregå opblanding i filteret, utilstrækkelig eller overdreven forpumpning, feltmålinger med for høje iltindhold, sedimenter i prøveflasker, tab af metan osv.

Vurderingen kan ikke blive bedre end de indsamlede data og i selve vurderingsfasen er det nødvendigt at gennemføre en kritisk vurdering af de indsamlede data. Det sker ofte at tvivlsomme data alligevel får lov til at slippe igennem til den endelige rapport. Dette er uhensigtsmæssigt – det er bedre med en tom plads eller indikation af tvivlsom datakvalitet.

Undersøgelsesboringer er ofte af tvivlsom karakter eller ikke reproducerbare (eks. direct-push metoder som GEOPROBE). Tab af flygtige stoffer omfatter ikke alene de miljøfremmede stoffer men også CO_2 og CH_4 som indgår med stor vægt i vurderingerne og sådanne prøvetagningsbetingelser giver også mulighed for en uhensigtsmæssig iltning af prøven. Derfor er bevidste valg omkring prøvetagningsteknik og feltmålinger et uundværligt kvalitetssikringsværktøj.

GEOPROC har en kvalitetskontrol som giver en intern test af de anvendte data ved at sammenligne afvigelserne mellem den samlede ladning af kationer og anioner. Det kan kun anbefales at gennemføre så fuldstændige vandanalyser som muligt – dvs. svarende til de stoffer der har betydning for grundvandets ionstyrke jf. GEOPROCs inddatablok i næste afsnit.

Den mere fuldstændige beskrivelse af grundvandskemien bør også omfatte en måling af grundvandet indhold af ikke flygtigt organisk kulstof (NVOC). Sammen vil disse data give et grundlag der som regel kan udpege misforhold ved prøvetagning, opblanding eller andre typiske fejlkilder – så disse ekstraomkostninger vil ofte være givet godt ud.

3 Kom i gang med GEOPROC

3.1 Installation og start af programmet

3.1.1 Systemkrav

Windows 98 (Second Edition), Windows Me, Windows NT (SP3 eller højere), Windows 2000 eller Windows XP. Det anbefales at bruge Windows 2000 eller Windows XP.

PC med Pentium eller kompatible processor. Pentium II eller højere anbefales.

Minimum 64 MB RAM på PC'er med windows 98 og Windows Me operativsystemer og minimum 128 MB RAM på Windows 2000 og Windows XP PC'er.

3.1.2 Installation

Således installerer du programmet GEOPROC.

Programmets installationsfil GEOPROC.MSI gemmes på harddisken f.eks. ved at hente vha. Internettet via link på Miljøstyrelsens hjemmeside eller kopiere fra CD eller andet medie.

Dobbeltklik på ikonet for GEOPROC.MSI for at starte installationen og følg herefter installationsprogrammets instruktioner. Bemærk: Under Windows 98 kan det være nødvendigt at hente programmet Windows Installer som ikke er standard i Windows 98. Windows Installer kunne ved redaktionens afslutning hentes på flg. adresse:

<http://support.microsoft.com/default.aspx?scid=kb;da;292539>.

Når installationen er tilendebragt og GEOPROC er installeret på computeren findes programmet i menuen Start/Alle programmer/GEOPROC.

Det er muligt at fjerne GEOPROC igen ved at køre installationsprogrammet igen og under installationen vælge optionen "remove".

3.1.3 Start af program

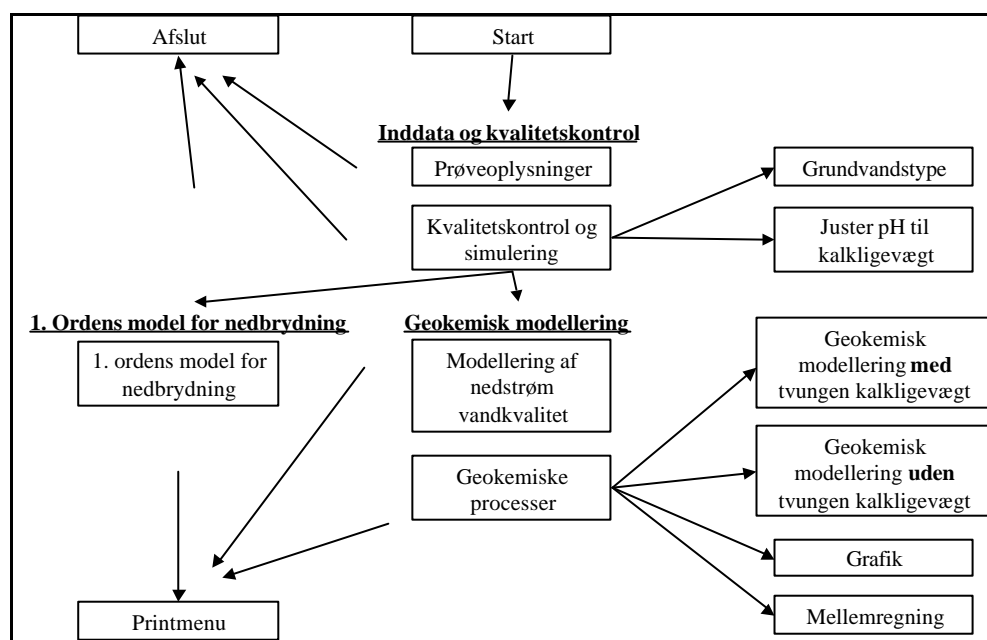
Programmet GEOPROC findes på computeren under menuen Start /Alle programmer/GEOPROC.

3.2 GEOPROC i et overblik

GEOPROCs funktioner kan inddeles i tre hovedgrupper (se Figur 4):

- **Inddata og kvalitetskontrol** Her indtaster man data om lokalitet, grundvandskemi og forurening. Man kan lave kvalitetskontrol og programmet vurderer grundvandstyperne og opblandingsforhold.

- **Geokemisk modellering** Her kan man simulere de biogeokemiske processer der forløber ud fra ændringer i grundvandskemien. Programmet anvender som defaultværdi Redoxmetoden og indeholder supplerende grafik og tabeller som værktøj til at analysere de biogeokemiske processers fingeraftryk. Redoxmetoden er populært navn for vurdering af omsætning af organisk stof ud fra ændring af indholdet af elektronacceptorer.
- **1. ordens model for nedbrydning** Her udregnes observerede 1. ordens nedbrydningskonstanter for de miljøfremmede stoffer som man har indtastet. Programmet udregner også konstanter der er korrigeret for fortynding hvis der er meningsfuldt.
- **Printfacilitet** Her er det muligt at printe alle eller udvalgte dele af de funktioner som vises på skærmen



Figur 4. Overblik over GEOPROCs funktioner

3.3 I gang med et eksempel fra det virkelige liv

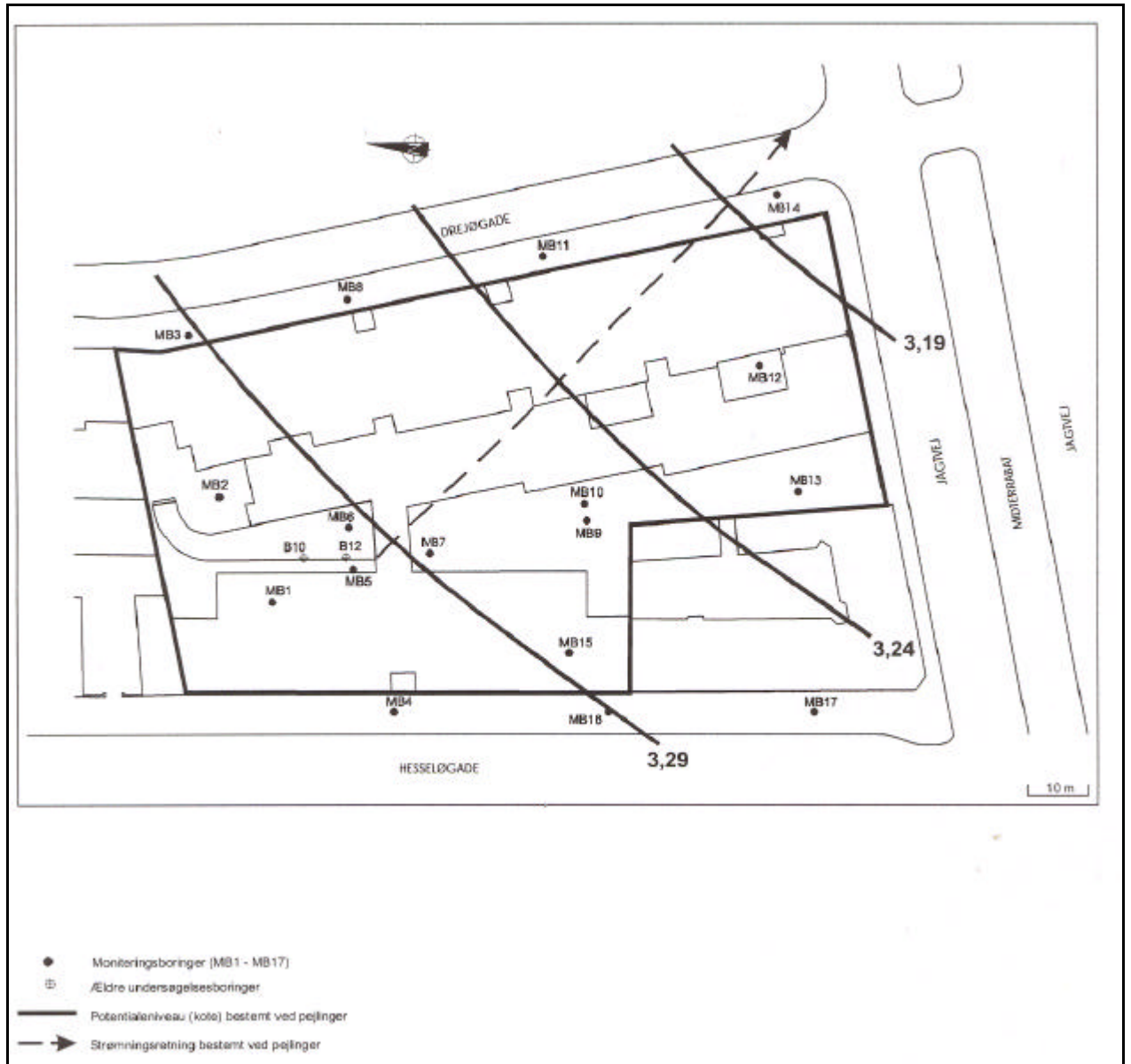
For at illustrere de mulige funktioner i GEOPROC er der i det følgende en gennemgang af programmet med tal fra et projekt udført under Teknologiudviklingsprogrammet for Jord og Grundvandsforurening. Projektet beskæftigede sig med at vurdere naturlig nedbrydning af oliekomponenter og klorerede opløsningsmidler i grundvandet på lokaliteten Drejøgade 3 – 5, København Ø (se Figur 5).

I Figur 6 er der et skærmdump fra GEOPROC. Anvend den som datagrundlag for at lære GEOPROC at kende, hvis du ikke har datasæt lige ved hånden som du hellere vil bruge. Den følgende gennemgang forudsætter at disse data er indtastet når der vises billeder af GEOPROCs funktionalitet.

De anvendte data er hovedsageligt taget fra /3/ suppleret med data der velvilligt er stillet til rådighed af Charlotte Riis fra hendes afgangsprøve fra DTU. MST-rapporten der indeholder væsentligt flere data og oversigtkort

kan downloades på adressen <http://www.mst.dk/udgiv/Publikationer/2000/87-7944-151-3/pdf/87-7944-152-1.pdf>

Bemærk at der i skærmdumpet i Figur 6 er anvendt en anden fortolkning af hvilke boringer der kan anvendes som uforurenet grundvand (opstrøm) end den der er indikeret med den stiplede pil på Figur 5 (grundvandet's strømningretning).



Figur 5. Forurenet lokalitet – Drejøgade 3-5, København Ø – med angivelse af boringer, potentialer og formodet strømningretning i terrænnært sekundært sandmagasin /3/

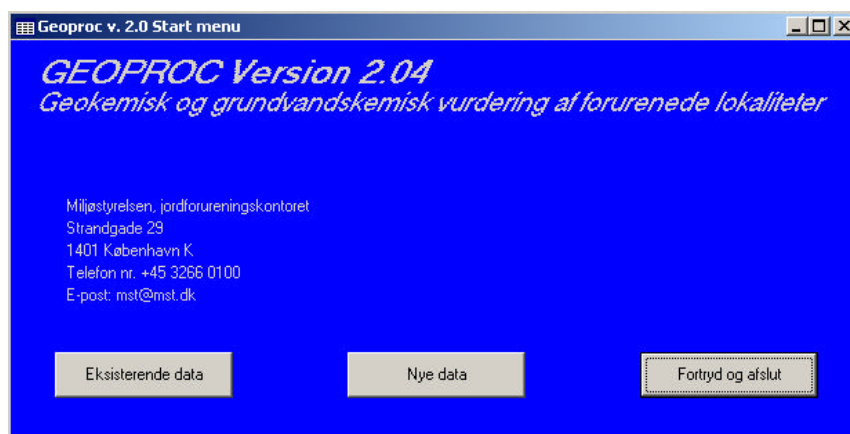
Lokalitet	Drejøgade 3-5, København Ø					
Forureningstype	Kombineret olie/klorede opløsningsmidler					
Geoproc bruger						
Dato						
Bemærkninger	Teknologiudviklingsprogrammet					
Boringskontrol						
Boringsnavn		MB14	MB7	MB5	MB11	MB3
Hydraulisk placering		fane2	hotspot	fane3	fane1	opstrøm
Dato for analyse		291098	121297	121297	291098	
Temperatur	°C	16	13,4	13,1	15,6	17,5
pH		7,07	6,57	6,8	6,65	6,97
Calcium	mg Ca/l	200	146	152	160	150
Magnesium	mg Mg/l	20	26	19	18	10
Natrium	mg Na/l	160	225	132	190	140
Kalium	mg K/l	13	4,3	5,4	11	5
Ammonium	mg NH4/l	0,65	1,1	0,19	0,71	0
Jern	mg Fe/l	0,08	32	6,8	5,1	5,7
Mangan	mg Mn/l	0,21	2,7	0,42	0,35	0
Bikarbonat	mg HCO3/l	700	980	510	590	360
Klorid	mg Cl/l	220	210	220	250	180
Sulfat	mg SO4/l	63	2,1	120	37	78
Nitrat	mg NO3/l	0	0	12	9,8	53
Fluorid	mg F/l	0	0,29	0,27	0	0
Fosfat -fosfor	mg P/l	0,081	0,31	0,14	0,44	0
NVOC	mg C/l	4,5	11	5,1	4,8	0
Ilt	mg O2/l	0	0	0	0	3,6
Metan	mg CH4/l	0,32	15	0,12	5	0,06
Forurenings komponenter						
Afstand/opholdstid	meter	165	82	70	130	85
Total kulbrinter	mg/l	490	11000	11000	530	3
Benzen	mg/l	0,14	53	16	44	0
o-xylen	mg/l	0	570	1200	0	0
PCE	mg/l	1400	39	7,3	38	9,6
VC	mg/l	1200	1800	0	82	0

Figur 6. Grundvandskemi og vurdering af hydraulik fra projekt ved Drejøgade 3-5, København /3/.

3.4 Start et nyt projekt

3.4.1 Start menu

Når man har startet programmet (ved f.eks. at vælge genvejen i startmenuen/programmer/geoproc) åbner GEOPROC en startside (se Figur 7), hvor man kan vælge at hente allerede indtastede data, indtaste nye eller fortryde og afslutte. Vi er jo lige startet så derfor vælger vi knappen "Nye data"



Figur 7. GEOPROCs startbil leder hvor man kan vælge at hente allerede indtastede data, indtaste nye eller fortryde og afslutte.

3.4.2 Fanebladet "prøveoplysninger"

Herefter åbnes fanebladet "Prøveoplysninger". Som det fremgår af Figur 8, kan man her indtaste oplysninger om lokaliteten, hvornår data er indtastede, om de enkelte boringer, vandkemi osv. Man bevæger sig rundt på fanebladet med piletasterne og mus (cursor)

GeoProc v 2.0 - Inddata og Kvalitetskontrol			
Lokalitet			
Forureningstype			
Geoproc bruger			
Dato			
Bemærkninger			
Boringskontrol			
Boringsnavn	1	2	
Hydraulisk placering	op	ned	
Dato for analyse			
Temperatur	°C	10	10
pH		6,5	6,8
Calcium	mg Ca/l	150	150
Magnesium	mg Mg/l		
Natrium	mg Na/l		
Kalium	mg K/l		
Ammonium	mg NH4/l		
Jern	mg Fe/l		
Mangan	mg Mn/l		
Bikarbonat	mg HCO3/l	500	450
Klorid	mg Cl/l		
Sulfat	mg SO4/l		
Nitrat	mg NO3/l		
Fluorid	mg F/l		
Fosfat -fosfor	mg P/l		
NVOc	mg C/l		
Ilt	mg O2/l		
Meten	mg CH4/l		
Forureningskomponenter			
Afstand/opholdstid	m		
Kulbrinte 1	mg/l		
Kulbrinte 2	mg/l		
Kulbrinte 3	mg/l		
Kulbrinte 4	mg/l		
Kulbrinte 5	mg/l		

Figur 8. Fanebladet "Prøveoplysninger" hvor man indtaster kendte data

Øverst på fanebladet findes felter hvor det er muligt at gemme helt overordnede stamoplysninger om lokalitet og brugeren af GEOPROC.

Under dette felt findes 5 kolonner der er beregnet til indtastning af de oplysninger man har om maksimalt 5 boringer. De 5 kolonner er inddelt i to grupper:

- *Boringskontrol*
- *Forureningskomponenter*

Boringskontrol er jo en standard analysepakke som anvendes ved kontrol af grundvand på danske vandværker /2/. Det anbefales at man ved anvendelsen af GEOPROC arbejder med en analysepakke af et tilsvarende omfang, hvilket giver det maksimale udbytte af programmets muligheder.

Forureningskomponenter er felter der er reserveret til at beskrive navne og koncentrationer af de forureningskomponenter der vurderes vigtige (maksimalt 5 forskellige komponenter). Disse oplysninger er som regel tilstede efter udførelse af forureningsundersøgelser.

Der skal **mindst indtastes oplysninger i 2 kolonner og der skal mindst indtastes de oplysninger som der er vist på Figur 8** ("boringsnavn", "hydraulisk placering", "temperatur", "pH", "calcium" og "bikarbonat"). Disse oplysninger

er GEOPROCs mindstekrav for at kunne udføre de beregninger mht. ligevægt overfor kalkspat som er et af de grundlæggende elementer i GEOPROC. Hvis du kun har data fra én boring er det ikke muligt at lave geokemisk modellering – derfor skal der mindst to boringer til. Hvis du ønsker at lave vurderinger af ligevægtsforholdene i en enkelt boring kan man stadig bruge GEOPROC – men du må altså snyde ved f.eks. at indtaste en *spøgelsesboring* (f.eks. de samme data en gang til).

3.4.3 Indtast oplysninger om boringernes placering

Boringsnavnet er det trivialnavn man anvender for de enkelte undersøgelsesboringer og filtre.

Hydraulisk placering er en mulighed for at indskrive den hydrogeologiske vurdering af hvor boringen er placeret i forhold til forureningskilde og forureningsfane (opstrøm, forureningsfane, hotspot osv.). Man kan kun anvende et tekststreng en gang dvs. samme boring vist to gange må have ekstra karakterer for at programmet kan skelne dem fra hinanden – det samme gælder den hydrauliske placering. Det er altså ikke nok at skrive en anden prøvetagningsdato – programmet bruger ikke datodata til noget, men opbevarer dem blot for dig.

På grundlag af de tilgængelige oplysninger i /3/ har jeg anvendt MB3 som baggrundsværdi for opstrøms vandkvalitet og MB7 som hotspot (jf. Figur 6). MB3 er ikke umiddelbart et logisk valg når man ser på Figur 5, men husk at ”opstrøm” egentlig er baggrundsværdien. Vi forestiller os at forureningsfanen svømmer i et hav af uforurenede grundvand – dvs. en sideværts boring kan være ganske udmærket som ”opstrøm”. En nærmere granskning af grundvandskemien i de boringer der tilsyneladende ligger hydraulisk opstrøm afslører at disse også er svagt forureningspåvirket og dermed ikke er så velegnede for vores videre beregninger med GEOPROC.

3.4.4 Indtast oplysninger om grundvandskemien

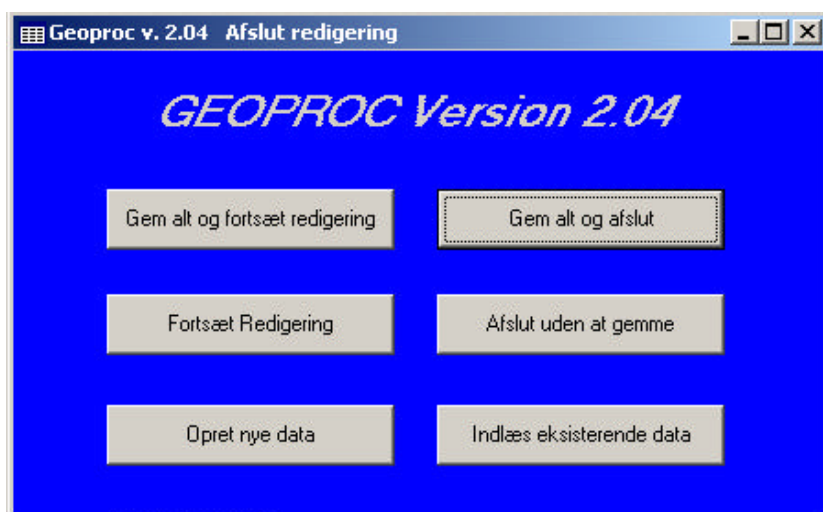
Oplysningerne om grundvandskvaliteten ved den udvalgte forurenings sag på Drejøgade i København er gengivet i Figur 6 hvor det også fremgår hvilke forureningskomponenter der er medtaget. For at indtaste navnene på de forureningskomponenter man har udvalgt klikker man bare i navnefeltene (kulbrinte 1 – 5) og overskriver med det aktuelle navn. Værdier under detektionsgrænsen indskrives evt. med et 0.

På Figur 6 kan du se hvorledes at denne forfatter har vurderet de enkelte boringer er placeret i langs en strømningslinie (parameteren *afstand/tid*). Det er denne parameter der indgår i beregningen af 1. ordens nedbrydningskonstanter. I dette tilfælde har jeg lagt en linie gennem hotspot langs grundvandets formodede strømningsretning som svarer til den strømningspil forfatterne til /3/ har vurderet på Figur 5 og derefter har jeg boringernes position projiceret vinkelret ind på koordinataksen.

3.4.5 Før du går videre bør du gemme data

Før du går videre bør du gemme de indtastede data - hvilket man gør ved at vælge knappen ”afslut” hvorefter skærbilledet ”*afslut redigering*” vises (Figur 9). I dette tilfælde bør du altså anvende knappen ”*gem alt og forsæt redigering*”. Herved åbner en standard windows kontrol, hvor der er mulighed for at

gemme data under et nyt navn med fil ekstension .geo eller overskrive en eksisterende fil.



Figur 9. Skærmbil ledet "afslut redigering" hvor man kan gemme data og returnere til dataredigering

Nu har vi gemt vores inddata og er nu klar til at anvende GEOPROC s funktioner. Det første du er nødt til at gøre er at udføre en kvalitetskontrol – programmets øvrige funktioner er låste indtil du har gennemført dette trin.

3.5 Udfør en kvalitetskontrol af data

3.5.1 Kvalitetskontrol og så kan du navigere

Kvalitetskontrollen gennemføres ved at trykke på knappen "Kvalitetskontrol". Programmet vil i forbindelse med gennemførelse af denne rutine undersøge om der mangler nogle data som der er brug for – prøv f.eks. at slette en pH værdi eller et boringsnavn. Hvis du har anvendt de data der er stillet til rådighed i Figur 6, så vil det nye skærmbillede se nogenlunde sådan ud (se figur 10).

Bemærk at der ude til højre er kommet en række nye knapper der viser at du kan udnytte GEOPROCs andre funktioner. Du kan komme tilbage til "Prøveoplysninger" ved at trykke på knappen eller fanebladstitlen ude til højre med samme tekst. Vi vender tilbage til de andre funktioner nedenfor – men lad os lige gennemgå de informationer der vises på dette faneblad.

Kvalitetskontrol og simulering						
Parameter	Enhed	MB14	MB7	MB5	MB11	MB3
Ionstyrke	Ekv/l	0,025	0,027	0,022	0,023	0,019
Kationer	mekv/l	18,98	20,64	15,31	18,26	14,74
Anioner	mekv/l	18,99	22,06	17,27	17,66	13,45
Ladningsbalance	%	-0,02	-3,32	-6,02	1,65	-4,58
pH ved kalkligevægt		6,6	6,64	6,9	6,76	6,95
Opløst CO ₂	mg CO ₂ /l	95	440,3	137,2	213,6	61
CO ₂ -tryk	atm	0,049	0,207	0,064	0,108	0,033
Tot. uorg. kulstof (TUC)	mmol/l	13,63	26,07	11,48	14,52	7,29
Mætn. indeks CaCO ₃	Log(IAPs/Ks)	0,47	-0,07	-0,1	-0,11	0,02
Mætn. indeks FeCO ₃	Log(IAPs/Ks)	-1,29	0,85	0,23	0,05	0,31
Blandingsforhold hotspot/Boggrund (%)		58	100	24	37	0
Grundvandskernisk karakterisering		Nedstr.2	Hotspot	Nedstr.3	Nedstr.1	Opstrøm

Figur 10. Fanebladet "Kvalitetskontrol og simulering", hvor ladningsbalance og beregnede parametre vises.

3.5.2 Vigtige parametre

3.5.2.1 Ionstyrke og ladningsbalance

I den øverste linie vises den beregnede ionstyrke som er et udtryk for hvor meget opløst stof (på ionform) der er i grundvandet. Denne parameter anvendes først og fremmest til de korrektioner programmet anvender ved beregning af ligevægte.

I de næste linier vises summen af kationers og anioners ladninger og endelige en ladningsbalance. Denne ladningsbalance som udtrykker afvigelsen imellem de positive og negative ladninger bør være så lille som muligt og helst bør afvigelsen være mindre end $\pm 5\%$. I dette tilfælde ser vi at en data fra en enkelt boring ligger udenfor dette interval – men vi accepterer dette fordi alternativet er at droppe boringen eller starte forfra med analysearbejdet.

Nødvungent kan man vel acceptere afvigelser op til 10% – især i bløde vandtyper med ringe indhold af calcium og bikarbonat, men man bør analysere hvilke fejlkilder dette kan introducere i ens databehandling. Forurenede grundvand indeholder ofte så mange opløste komponenter, at analysearbejdet kan blive generet af såkaldte matrixeffekter – altså indvirkning på analyseresultater fra de andre stoffer som er i vandprøven.

3.5.2.2 Uorganisk kulstof

På grundlag af de indtastede oplysninger udregner programmet indholdet af opløst CO₂, det tilsvarende CO₂-partialtryk samt det totale indhold af uorganisk kulstof ($TUC = CO_2 + H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$). Bemærk at opløst CO₂ ikke må forveksles med aggressiv CO₂ som er en regneteknisk størrelse – formentlig er der ikke aggressiv kulsyre i disse prøver jf. diskussionen i næste afsnit.

3.5.2.3 Mætningsindeks og pH ved kalkligevægt

GEOPROC udregner det såkaldte mætningsindeks for karbonatminerallerne kalkspat (CaCO_3) og siderit (FeCO_3) – mætningsindeksene er defineret i afsnit 4.3.1. Der vises her logaritmen til mætningsindeks hvor værdien 0 svarer til ligevægt, positive værdier viser overmætningen og negative værdier undermætning. Overmætning mht. kalkspat kan kun forekomme kortvarigt hvorimod der tidligere er observeret at der er overmætning overfor siderit i situationer hvor der intensive biogeokemiske reaktioner der forløber ($\log(\text{IAP}_s/\text{K}_s)$ op til +0,5).

Det fremgår at grundvandet generelt er overmættet mht. siderit, hvorimod der næsten er ligevægt med kalkspat. De små afvigelser der ses fra ligevægt kan skyldes fejlmåling af pH der er en meget følsom parameter i beregningen af ligevægtsforholdene i kulsyresystemet.

Hvis grundvandet skulle være i ligevægt med kalkspat (hvilket er en god tilnærmelse) så skulle pH have den værdi som står i linien ”pH værdi ved kalkligevægt”. Det er muligt at overføre disse værdier til inddata og overskrive de originale data (se nedenfor afsnit 3.5.4)

3.5.2.4 Blandingsforhold hotspot/baggrund og grundvandskemisk placering

Disse parameter beregnes ud fra det tidligere definerede redoxindeks (ligning(13) i afsnit 2.4) samt alkalinitets ændringer (ligning(20) i afsnit 2.6).

Den grundvandskemiske karakterisering er ordnet med legender hvor opstrøm er den mest oxiderede vandkvalitet og hotspot den mest reducerede. Nedstrøm1, nedstrøm2, og nedstrøm3 bliver gradvist mere oxiderede i denne rækkefølge på grundlag af redoxindekset. (se illustration i appendiks A)

Opblandingsforholdene er som beskrevet ovenfor vurderet ud fra alkalinitetsændringer, der er ganske betydelige i dette tilfælde.

Baggrundsværdien er ca. 360 mg HCO_3/l i boring MB3 og stiger næsten til det tredobbelte i hotspot (MB7; 980 mg HCO_3/l) De øvrige boringer viser betydelige alkalinitets stigninger indenfor dette interval.

Programmets beregnede grundvandskemiske karakterisering er fuldstændig enig med den hydrauliske karakterisering, men dette er mere undtagelsen end reglen.

3.5.3 Vis Grundvandstype

Hvis man nu ikke ønsker at stille sig tilfreds med det beregnede 1-dimensionelle redoxindeks kan man få en mere konventionel karakterisering af de optrædende grundvandstyper ved at trykke på knappen ”Vis grundvandstype”.

Det fremgår af Figur 11 at bortset fra MB7 og MB14 så er vandtyperne blandinger af reduceret grundvand med væsentlige indhold af jern og mere oxiderede vandtyper med nitrat. Det kan derfor være vanskeligt at placere en bestemt biogeokemisk proces som den dominerende.

Der er således tale om at grundvands sammensætning som det afspejles i grundvandsprøverne også her er under indflydelse af den naturlige lagdeling af grundvandet jf. Figur 2. I dette tilfælde er der oven i købet en meget mere detaljeret filtersætning i forskellige dybder sammenlignet med hvad der er

normalt i forureningsundersøgelser og blandt disse filtre er udvalgt netop de til denne analyse undersøgelse hvor der kan forventes den største entydighed. De oprindelige data findes i /3/ bilag 2.

Kriterier					Opstrøm (MB3)				
Redox	Ilt	Nitrat	Jern/ Sulfat	Metan	Redox	Ilt	Nitrat	Jern/ Sulfat	Metan
O2	> 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	O2	3,6			
NO3	> 1,0	> 1,0	< 1,0	< 1,0	NO3	53	53		
Fe2+	< 0,2	< 0,2	> 0,2	> 0,2	Fe2+			5,7	5,7
SO4	> 20	> 20	> 20	< 20	SO4	78	78	78	
CH4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	> 0,1	CH4	0,06	0,06	0,06	
Hotspot (MB7)					Nedstr.1 (MB11)				
Redox	Ilt	Nitrat	Jern/ Sulfat	Metan	Redox	Ilt	Nitrat	Jern/ Sulfat	Metan
O2		0	0	0	O2		0	0	0
NO3			0	0	NO3	9,8	9,8		
Fe2+			32	32	Fe2+			5,1	5,1
SO4				2,1	SO4	37	37	37	
CH4				15	CH4				5
Nedstr.2 (MB14)					Nedstr.3 (MB5)				
Redox	Ilt	Nitrat	Jern/ Sulfat	Metan	Redox	Ilt	Nitrat	Jern/ Sulfat	Metan
O2		0	0	0	O2		0	0	0
NO3			0	0	NO3	12	12		
Fe2+	0,08	0,08			Fe2+			6,8	6,8
SO4	63	63	63		SO4	120	120	120	
CH4				0,32	CH4				0,12

Figur 11. Skærmbillede grundvandstyper der følger GEUS' anbefalinger i /4/

3.5.4 Justering af inddata: pH-værdi fejl

Som beskrevet ovenfor synes grundvandet stort set at være i ligevægt med kalkspat og formentlig skyldes de små afvigelser fejl i pH målingerne. Særligt viser MB14 en kraftig overmætning mht. kalkspat der normalt ikke ville forekomme. Mest sandsynlig er prøvehåndteringen årsag til tab af CO₂ i forbindelse med målingen af pH, hvilket vil få pH til at stige og forårsage den tilsyneladende overmætning.

Det er muligt at få programmet til automatisk at indlæse pH værdier (svarende til *pH værdi ved kalkligevægt*), der vil korrigere for dette forhold. Dette gøres ved at trykke på knappen "*Justering af inddata pH til kalkligevægt*".

Da disse data overskriver de originale data skal man være opmærksom på at hvis man gemmer data på et senere tidspunkt f.eks. ved afslutning af programmet så vil de originale pH værdier være overskrevet af programmets beregnede værdier.

Imidlertid kan fejlagtige pH målinger også have en stor betydning for de senere vurderinger af de biogeokemiske processers fingeraftryk – så det er

væsentligt at have en bevidst holdning til denne mulighed og under alle omstændigheder huske at dokumentere hvad man har gjort.

3.6 1. ordens model for nedbrydning

3.6.1 Hvad er en 1. ordens model for nedbrydning

En 1. ordens model for nedbrydning er en simpel model der på grundlag af simpel antagelse om at nedbrydningshastigheden af en forureningskomponent er ligefrem proportional med koncentrationen. Mange biogeokemiske processer kan beskrives med god tilnærmelse med en sådan model. Ved at anvende ligning (21) (se afsnit 2.6) på en situation, hvor en vandpartikel bevæger sig fra hotspot ud i forureningsfanen, kan man udlede flg. simple udtryk til bestemmelse af 1. ordens nedbrydningskonstanten:

$$(22) \quad k_1 = [\ln(C/C_{\text{HOT}})]/\Delta t \quad \text{hvor}$$

C	Målt forureningskoncentration på prøvested
C_{HOT}	Målt forureningskoncentration i hotspot
Δt	Tid for vandpartikel at strømme fra hotspot til prøvested (dag eller år)
k_1	1. ordens nedbrydningskonstant (dag^{-1} eller år^{-1})

Ligning (22) kan også anvendes hvor man anvender afstand (målt som meter) som variabel, hvor konstanten k_1 så får enheden m^{-1} . Denne enhed er praktisk ved ekstrapolation af resultaterne af modelberegninger til grafiske afbildninger forureningsfanens formodede udbredelse på den forurenede lokalitet (se også Figur 12).

3.6.2 Skærmbilledet 1. ordens model for nedbrydning

Vælg knappen ”1. ordens model for nedbrydning” hvorefter der startes et skærmbillede som vist på Figur 12. På skærmbilledet er der vist beregnede 1. ordens nedbrydningskonstanter både tilsyneladende (beregnet direkte) samt korrigerede værdier (for fortynding). Der er desuden vist nogle af de parametre der indgår i beregningerne (afstand og fortyndingskorrektion).

Som defaultværdi vil programmet placere den boring der har den mest reducerede grundvandstype (laveste redoxindeks **R**) som hotspot – dvs. programmet antager at de øvrige boringer er placeret nedstrøm herfor. Programmet kan rumme inddata fra 5 samtidige boringer hvoraf en boring er hotspot og en boring er opstrøm. Derfor er der tre boringer tilbage (nedstrøm 1 – 3) hvor der kan beregnes nedbrydningskonstanter og de er pr. default ordnet efter det beregnede redoxindeks **R**.

I dette tilfælde anvendes afstanden imellem boringerne som variabel i udregningen af nedbrydningskonstanterne. Da MB5 faktisk ligger opstrøm i forhold til den forventede strømningsretning bliver ”afstand/tid” variabelen negativ og fortegnet på nedbrydningskonstanten skifter tilsvarende til positiv selvom der reelt er et koncentrationsfald når man sammenligner MB7 og MB5.

Ønsker man at skifte til enheden dage kan afstande ændres til tid ved at anvende $\text{tid} = \text{afstand}/\text{strømningshastighed}$. Hvis man ønsker at sammenligne med de konstanter der er beregnet i /3/ kan man anvende en strømningshastighed på $50 \text{ m/år} = 0,14 \text{ m/dag}$ til at omregne til en ny

afstand/tid parameter. De nye data indtastes som tidligere på fanebladet ”prøveoplysninger” og derefter aktiveres knappen ” 1. ordens model for nedbrydning” igen.

Bemærk, at fortyndingskorrektionen ændrer den tilsyneladende nedbrydning af benzen og PCE mellem MB7 og MB11 til faktisk ikke at være nedbrydning.

1. ordens model for naturlig nedbrydning							
	Hotspot	Filter/ boring	Filter/ boring	Filter/ boring	Filter/ boring		
Vælg fra liste	MB7 ▼	MB11 ▼	MB14 ▼	MB5 ▼			
Parameter	Enhed	Værdi	Værdi	Værdi			
Fortynding	%	37	55	24			
Afstand/tid	meter	48	83	-12			
Parameter	Enhed	Tils. værdi	Korr. fortynd.	Tils. værdi	Korr. fortynd.	Tils. værdi	Korr. fortynd.
Total kulbrinter	l/meter	-0,0632	-0,0425	-0,0375	-0,0302	0	-0,1183
Benzen	l/meter	-0,0039	0,0168	-0,0715	-0,0643	0,0998	-0,0184
o-xylen	l/meter					-0,062	-0,1803
PCE	l/meter	-0,0005	0,0201	0,0431	0,0504	0,1396	0,0214
VC	l/meter	-0,0644	-0,0437	-0,0049	0,0024		

Figur 12. Skærmbillede 1. ordens model for nedbrydning. I øverste linie er der lister hvor man kan vælge udgangspunktet for beregningerne (hotspot) og hvilke prøvesteder der i øvrigt skal indgå. I linien fortynding findes programmets beregning af evt. fortyndingskorrektioner. I linien afstand/tid er der en beregnet afstand mellem hotspot og de forskellige borer – et tal som indgår i beregningen af nedbrydningskonstanten. De nederste 5 linier indeholder resultaterne af beregningerne.

3.6.3 Ændring af defaultværdier

De anvendte defaultværdier kan ændres ved at man i 1. linies lister vælger nogle andre borer. Man kan vælge et nyt hotspot - dvs. den boring og dermed koncentration som indgår i beregningen med ligning (22).

Man kan også vælge andre borer til at stå i de tilgængelige ”nedstrøm” kolonner. Fortyndingskorrektionerne vil dog hele tiden følge den maskinudregnede værdi fastlagt med den grundvandskemiske karakterisering ved hjælp af redoxindeks samt alkalinitets ændringerne jf. fanebladet ”kvalitetskontrol og simulering”.

3.7 Geokemisk modellering

3.7.1 Hvad er det vi skal modellere

Funktionen ”Geokemisk modellering” giver dig mulighed for at undersøge ændringerne i grundvandets sammensætning langs en strømlinie, opstille hypoteser om væsentlige biogeokemiske processer samt sammenligne hypotese og de målte ændringer under forskellige randbetingelser. Det er specielt de biogeokemiske processers fingeraftryk på kulsyresystemet som der er mulighed for at afprøve – men også betydningen af ionbytning, udfældning af siderit, pyritoxidation og ammoniumfrigivelse og –iltning kan afprøves.

Og hvorfor skal du gøre det ? Det er en god ide at afprøve om de hypoteser man opstiller om f.eks. sulfatreduktion eller methanogenese rent faktisk kan føre til de observerede ændringer i grundvandets sammensætning – på den måde kan du opdage et behov for at ændre hypotesen – ja du kan se hvis den er direkte fejlagtig.

For at anvende denne facilitet skal man have udført "kvalitetskontrol af data" – herefter kan man trykke på knappen "geokemisk modellering".

3.7.2 Vælg borerer der skal indgå i modellen

Indledningsvist åbnes fanebladet "Modellering af nedstrøm vandkvalitet" (se Figur 13). På dette faneblad har man mulighed for at vælge de to borerer der skal indgå i modelbeskrivelsen. Som default indlæser programmet de to første kolonner fra fanebladet "Prøveoplysninger" men du kan selv vælge de borerer du ønsker. Det ville jo være naturligt at starte med at beskrive udviklingen i grundvandskemien fra "opstrøm" til "hotspot". Borerer vælges ud fra den identifikation du selv har givet som hydraulisk placering. Når du har valgt en boring oplyses programmets maskinudregnede "grundvandskemisk karakterisering" samt boringsnavn.

Parameter	Enhed	MB3	MB7	Nedstrøm
Data for analyse			121297	N/A
Temperatur	°C	17,5	13,4	17,5
pH		6,97	6,57	7,15
Calcium	mg Ca/l	150	146	65
Magnesium	mg mg/l	10	26	10
Natrium	mg Na/l	140	225	225
Kalium	mg K/l	5	4,3	5
Ammonium	mg NH4/l	0	1,1	0
Jern	mg Fe/l	5,7	32	32
Mangan	mg Mn/l	0	2,7	2,7
Bikarbonat	mg HCO3/l	360	980	488
Klorid	mg Cl/l	180	210	210
Sulfat	mg SO4/l	78	2,1	2
Nitrat	mg NO3/l	53	0	0
Fluorid	mg F/l	0	0,29	0
Fosfat -fosfor	mg P/l	0	0,31	0
NVOC	mg C/l	0	11	0
Ilt	mg O2/l	3,6	0	0
Metan	mg CH4/l	0,06	15	15
Oplost CO2	mg CO2/l	61	440,3	54,6
CO2-tryk	atm	0,033	0,207	0,029
Tot. uorg. kulstof (TUC)	mmol/l	7,29	26,07	9,24
Mætn.index CaCO3	log(IAPs/Ks)	0,02	-0,07	0
Mætn.index FeCO3	log(IAPs/Ks)	0,31	0,85	1,36

Figur 13. Fanebladet "modellering af nedstrøm vandkvalitet". Første kolonne indeholder udgangspunktet for modelbeskrivelsen (baggrundsværdien). Anden kolonne indeholder målværdien – dvs. den grundvandstype som modellen skal simulere. Tredje kolonne give modellens bud på en vandkvalitet der svarer til målværdien

I den første kolonne skal du vælge den boring der skal danne udgangspunktet for modelbeskrivelsen (baggrundsværdien). I den anden kolonne vælger du den boring som modellen skal simulere. Fanebladets tredje kolonne er modelresultatet og du vil se at modellen allerede er aktiv og har beregnet den første simulering når du har valgt dine forslag til borerer.

3.7.3 Fanebladet "geokemiske processer"

Modellen forudsætter altså at du har valgt to borerer der står langs en strømlinie. Modellen vil som default forsøge at beskrive de ændringer der sker fra boringen i første kolonne til boringen i anden kolonne. Det vil modellen gøre ud fra de ændringer der tilsyneladende sker i grundvandets indhold af redox aktive komponenter (ilt, metan, jern, mangan, sulfat og nitrat) – denne metode kaldes også redox metoden. Desuden vil programmet vurdere de

ændringer der sker i indholdet af klorid og natrium og forsøge at beskrive dette som tilsætning af saltholdigt grundvand og ionbytning mellem natrium og calcium.

Imidlertid vil modellen beregne konsekvensen af disse ændringer på kulsyresystemet og ligevægtsforholdene overfor kalkspat og siderit.

Egenskaber for modelstof			
Vælg navn	Benzen C6H6		
Parameter	Enhed		
Kulstof iltningstrin			-1
Indhold af kulstof (%)			92,3
Opløsning og udfældning			
Reaktion	Enhed	Default	Nyt forslag
CO2 opløst fra redoxprocesser	mg CO2/l	127	
CaCO3 opløst	mg CaCO3/l	-59	
Salt (NaCl) tilsat	mg Na/l	30	
Ionbytning Na for Ca	mg Na/l	66	
FeCO3 opløsning	mg Fe/l		
NH4 opløsning	mg NH4/l		
Redox processer			
Redox proces	Enhed	Default	Nyt forslag
Iltreduktion	mg O2/l	3,6	
Methanogenese	mg CH4/l	14,9	
Manganreduktion	mg Mn/l	2,7	
Jernreduktion	mg Fe/l	26,3	
Sulfatreduktion med pyritudfældning	mg SO4/l	75,9	
Denitrifikation	mg NO3/l	53	
Nitrifikation	mg NH4/l		
Pyritoxidation m. ilt	mg SO4/l		
Pyritoxidation m. nitrat	mg SO4/l		
Delvis pyritoxidation med ilt	mg SO4/l		
Delvis pyritoxidation med nitrat	mg SO4/l		

Figur 14. "Fanebladet "geokemiske processer". Defaultværdier, for de forskellige redoxprocesser der er vist, er beregnet ud fra "redox metoden". Desuden har programmet beregnet at der er tilsat salt og der er foregået ionbytning. Endelig har programmet beregnet mængden af udfældet kalkspat (negativ opløsning), samt produceret CO₂ fra de forskellige redoxprocesser. Som grundlag for beregningerne har programmet anvendt acetone som default værdi, hvor acetones indhold af kulstof og det gennemsnitlige iltningstrin for kulstof er anført.

Alle disse koblede ændringer af grundvandskemien kan du se, hvis du vælger fanebladet "geokemiske processer" (Figur 14). Ved at anvende *redox metoden* anvendes differencen i indholdet af de redox aktive komponenter til at vurdere hvor stor omfang af de enkelte redoxprocesser er.

Disse processer producerer alkalinitet og CO₂ afhængigt af hvilken type redoxreaktion og organisk stof der indgår i processen. Default værdi er acetone men det er også mulig at vælge andre kulbrinter fra en liste eller selv at indtaste de nødvendige oplysninger. De oplysninger programkoden har brug for er forbindelsens indhold af kulstof (i vægt %) og det gennemsnitlige iltningstrin for kulstof.

Der er også en række processer hvor der programmet ikke beregner defaultværdier. Det er imidlertid muligt for brugeren at indlæse forslag til disse processer eller at overskrive programmets forslag til defaultværdier (mere om det nedenfor)

3.7.4 Vælg kalkligevægt eller ej

Programmet gennemfører på grundlag af de indtastede oplysninger og de beregnede defaultværdier for de forskellige geokemiske processer en

beregning af ligevægtsforholdene i kulsyresystemet – herunder ligevægts pH, samt en beregning af ligevægt i forhold til kalkspat.

Programmet giver to muligheder: beregning **med** eller **uden** tvungen kalkligevægt.

Beregninger uden tvungen kalkligevægt kan være aktuelle for lokaliteter hvor der ikke er kalk i undergrunden f.eks. i Vestjylland eller i særlige opfyld. Hvis opløselighedsproduktet overskrides pga. de øvrige biogeokemiske processer vil programmet imidlertid automatisk forudsætte ligevægt med kalkspat.

I dette tilfælde som er vist på Figur 14 er det ligegyldigt om man vælger den ene eller den anden mulighed – begge giver det samme resultat: Overmætning – der fører til udfældning af ca. 70 mg CaCO₃/l.

3.7.5 Vurdering af de geokemiske processer

3.7.5.1 Valg af modelstof

Vi skal nu vurdere programmets første forslag til en model. Da der er tale om en kombinationsforurening med oliestoffer som den drivende kraft bag de reducerede forhold i grundvandsmagasinet vælges toluen som modelstof – det gøres øverst på fanebladet ”*geokemiske processer*”.

Herefter trykkes på knappen ”*Geokemisk modellering med tvungen kalkligevægt*” – fordi lokaliteten ligger i København og fordi der næsten er ligevægt med kalkspat i begge borer. Det kan man se nederst på fanebladet ”*Modellering af nedstrøm vandkvalitet*”, hvor den logaritmiske værdi af mætningsindekset for kalkspat ligger tæt ved 0 svarende til ligevægt.

De nye betingelser viser sig først og fremmest i mængden af produceret CO₂ samt til dels i udfældningen af kalkspat.

3.7.5.2 Grafisk afbildning

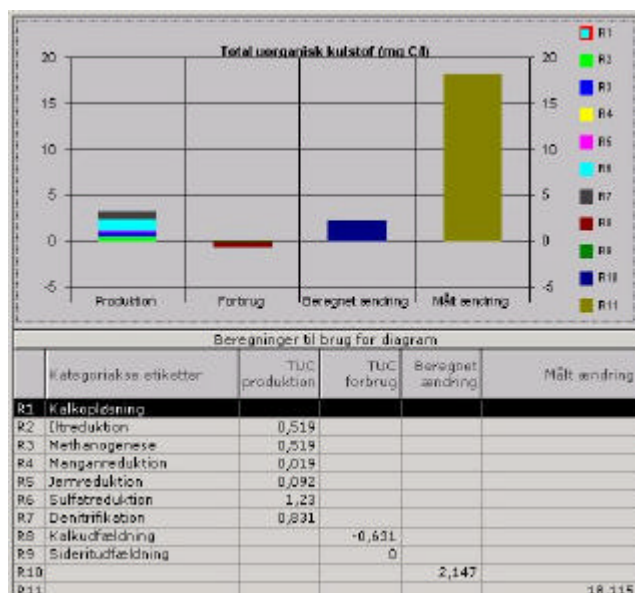
Vi kan nu vurdere de udførte beregninger grafisk og det gør vi ved at trykke på knappen ”*grafisk afbilning*” hvorefter fanebladet ”*Total uorganisk kulstof*” vises (Figur 15). Grafen er et søjlediagram som sammenligner ændringerne i grundvandets indhold af total uorganisk kulstof (TUC målt som mmol/l) med fire kategorier:

- Beregnet produktion af TUC
- Beregnet forbrug af TUC
- Beregnet samlet ændring (produktion – forbrug)
- Målt ændring af TUC

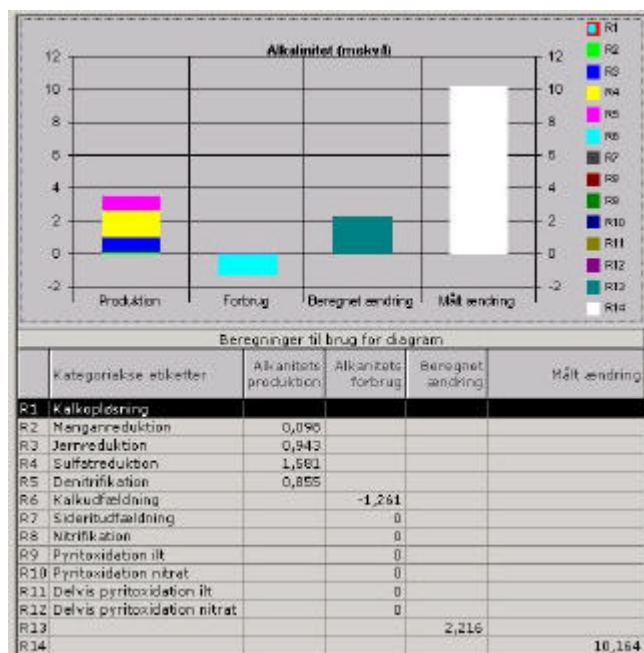
Det fremgår af grafen at der er en slående misforhold mellem hvad modellen foreslår og konsekvensen for grundvandets indhold af TUC.

Ved at trykke på fanebladet ”*Alkalinitet*” fremkaldes en tilsvarende grafisk afbildning (søjlediagram) som sammenligner ændringerne i grundvandets alkalinitet (ALK målt som mekv/l) med tilsvarende kategorier (se Figur 16).

På begge figurer ses at ”*forbrug*” skyldes udfældning af kalkspat og også mht. alkalinitet er den beregnede ændring væsentlig mindre end det man kan måle.



Figur 15. Fanebladet "Total uorganisk kulstof". Med grafisk sammenligning af beregnede og målte ændringer i grundvandets indhold af uorganisk kulstof. Legenderne er beskrevet med værdien under grafen – hvis man klikker med musen på legenden fremhæves værdien på grafen.



Figur 16. Fanebladet "alkalinitet". Med grafisk sammenligning af beregnede og målte ændringer i grundvandets alkalinitet. Legenderne er beskrevet med værdien under grafen – hvis man klikker med musen på legenden fremhæves værdien på grafen.

3.7.5.3 Mellemregning

Ved at trykke dig tilbage (knappen "geokemisk modellering") og derefter vælge knappen "Mellemregning" åbnes et skærbillede (Figur 17), hvor de biogeokemiske processer sammenlignes bl.a. med hensyn til ændringer af redoxparametre, alkalinitet, total uorganisk kulstof (TUC) og omsat modelstof.

Du kan altså her sammenligne den relative betydning af de forskellige processer mht. fjernelse af forureningen. Alle beregninger normeres til mg/liter

(eller gram/m³), dvs pr. liter der strømmer langs en strømlinie fra den ene boring (baggrundsværdi) til den anden boring (målværdi).

For at lave en massebalance er det derfor nødvendigt at gange med massestrømmen af grundvand igennem et tværsnit ved lokaliteten, hvor du anser de anvendte boringer (og dermed koncentrationer) for repræsentative.

Mellemlægninger til geokemiske processer					
Geokemisk proces	Enhed	Anvendt værdi	Ændring i alkal. (mekv/l)	Ændring i TUC (mmol/l)	ekvival. stof omsat (mg/l)
CO ₂ opløst fra redoxproc.	mg CO ₂ /l	122		2,78	
CaCO ₃ opløst	mg CaCO ₃ /l	-63	-1,26	-0,63	
salt (NaCl) tilsat	mg Na/l	19			
ionbytning Na - Ca	mg Na/l	66			
FeCO ₃ udfældning	mg Fe/l		0	0	
NH ₄ frigivelse	mg NH ₄ /l				
Iltreduktion	mg O ₃ /l	4		0,09	1
Methanogenese	mg CH ₄ /l	15		0,52	19
manganreduktion	mg Mn ²⁺ /l	3	0,1	0,02	0
Jernreduktion	mg Fe ²⁺ /l	26	0,94	0,09	1
Sulfatred. med pyritudf.	mg SO ₄ /l	76	1,58	1,23	16
Denitrifikation	mg NO ₃ /l	53	0,85	0,83	11
Nitrifikation	mg NH ₄ /l		0		
Pyritoxid. m. ilt	mg SO ₄ /l		0		
Pyritoxid. m. nitrat	mg SO ₄ /l		0		
Delv. pyritoxid. m. ilt	mg SO ₄ /l		0		
Delv. pyritoxid. m. nitrat	mg SO ₄ /l		0		
Sum af ændringer			2,22	2,15	49
Målte ændringer			10,16	18,12	

Figur 17. Skærmbillede "mellemlægning". Her kan den relative betydning af de geokemiske processer sammenlignes mht. ændringer af alkalinitet, uorganisk kulstof (TUC) og omsat modelstof.

3.7.5.4 Kontroller programmets forslag til geokemiske processer

Det er muligt at udlede flere oplysninger ved at sammenligne indholdet af enkeltstoffer som f.eks. calcium (se f.eks. Figur 13). Modellen foreslår et calcium indhold under 70 mg/l, hvilket står i skærende kontrast til den målte værdi på 146 mg/l. Tilsvarende giver modellen en pH værdi på over 7,1, hvor der reelt er målt en pH-værdi omkring 6,6. Dette skyldes primært de stigende indhold af alkalinitet og TUC, som får modellen til at forudsige udfældning af kalkspat og en pH stigning.

Andre processer som f.eks. ionbytning har også direkte indflydelse calciumindholdet (ca. 9 mg calcium pr. 10 mg natrium) og indirekte på pH værdien. Du har i GEOPROC mulighed for at ændre på denne parameter for at undersøge betydningen (se næste afsnit).

3.7.5.5 Ændring af en geokemisk proces

Gå tilbage til geokemiske modellering og vælg fanebladet "geokemiske processer"

Her indtastes den ny værdi 0 i linien "Ionbytning Na for Ca" i kolonnen med overskriften "nyt forslag". Herefter kan man beregne det nye modelresultat ved at trykke på knappen "Geokemisk modellering med tvungen kalkligevægt". Ved at gå til fanebladet "Modellering af nedstrøm vandkvalitet" kan man se effekten på indholdet af calcium og pH.

Indholdet af calcium er steget til lidt over 100 og pH værdien faldet til knapt 7,0 men ændringen er altså ikke nok til at kompensere for effekten af udfældningen af kalkspat og pH stigningen

3.7.5.6 Genberegning af defaultværdier for geokemisk processer

Man kan vende tilbage den programberegne værdi ved at slette det ny forslag til ionbytning og trykke på beregningsknappen igen. Herved vises og anvendes default værdien til de følgende beregninger.

3.7.5.7 Løsning af problemer med for lille indhold af TUC

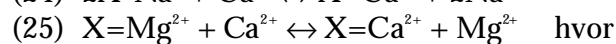
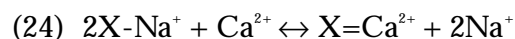
Det problem der observerede her ses ofte i tilsvarende sammenhænge under danske forhold og skyldes biogeokemiske processer i umættet zone. Som omtalt i afsnit 2.3 vil omsætning af organisk kulstof i den umættede zone give et højt CO₂ tryk og forhøjet alkalinitet i grundvandet.

Et check på CO₂-trykket i hotspot (se f.eks. fanebladet ”modellering af nedstrøm vandkvalitet”) viser et CO₂ tryk på næsten 0,2 atm (20 vol. %). Dette skyldes formentlig aerob omsætning i den umættede zone, men det kan ikke udelukkes at methanogenese også har væsentlig betydning. Et endeligt valg kræver i virkeligheden målinger af poreluftsammensætningen og er en praktisk opfølgning af disse beregninger som bør være en naturlig udgang.

Ved omsætning af redox komponenter i den umættede zone ser vi ikke omsætning afspejlet som et fald eller stigning i koncentrationen af hhv. ilt og metan. Vi må derfor gætte os frem i ryk og ser hvad effekten bliver på grundvandskemien.

Et gæt der fungerer godt i dette tilfælde at ilt reduktion er på ca. 500 mg/l, hvilket indskrives i kolonnen ”nyt forslag” i linien for iltreduktion. Det er vigtigt at anvende knappen ”Geokemisk beregning **med** kalkligevægt”, fordi der nu opstår undermætning mht. kalkspat ved den store CO₂ produktion (og vi ved jo at grundvandet er næsten i kalkligevægt).

Den resulterende alkalinitet bliver lidt for lille, pH lidt for lav og indholdet af calcium lidt for stort. Men stort set er der givet en tilfredsstillende overensstemmelse mellem den fundne og modellerede vandkvalitet. Man kan argumentere for at fjernelsen af calcium ionbytningen måske er lidt større – dvs. at der fjernes mere calcium end forudset med disse beregninger. Dette skyldes at grundvandet i hotspot også er markant forøget mht. magnesium, som formentlig er blevet ionbyttet ud i opløsning i stedet for en del af det calcium der produceres fra kalkopløsningen:



X-, X= overfladeplads ledig for ionbytning (f.eks. på lerminerale)

Sådanne mere præcise beskrivelser hører hjemme i mere generelle programmer modelprogrammer som f.eks. PHREEQC der har flere frihedsgrader. Her er pointen at vi kan se at vi er på rette spor, selvom vi ikke har lavet en hel dækkende beskrivelse – vi kan heller ikke forvente andet med den type data, det er indsamlet i denne forureningsundersøgelse.

Ved at klikke på knappen ”mellemberegning” er det også åbenbart at iltreduktion i umættet zone står for 160 ud godt 200 mg modelstof pr. liter – altså ca. 80 % af omsætningen af oliekomponenterne – et vigtigt resultat der ikke havde kunnet visualiseres uden modelberegningerne.

3.7.6 Mere om de geokemiske processer

Det er muligt at gennemføre en mere omfattende modelbeskrivelse ved at anvende de øvrige muligheder for biogeokemiske processer. Dette gælder f.eks. frigivelse af ammonium i forbindelse med lossepladser og evt. efterfølgende iltning til nitrat. En anden sådan mulighed er udfældning af siderit der dog tilsyneladende ikke har væsentlig betydning for massebalancen i de fleste tilfælde.

Der er indarbejdet mulighed for at arbejde med pyritoxidation jf. afsnit 4.3.2 som ofte spiller en væsentlig rolle i de øverste dele af grundvandsmagasinerne. I en del tilfælde vil man kunne observere tilsyneladende nitratreduktion med samtidige stigninger i indholdet af sulfat. I de tilfælde kan det være en fejl at antage nitratreduktion og samtidigt ignorere sulfatindholdet fordi det ikke rigtigt passer sammen – du ville kunne risikere at overvurdere nedbrydning af forureningskomponenterne.

Fejlen med nitrat/sulfat kan opstå hvor undersøgelsesboringer er filtersat omkring grundvandsmagasinet naturlige redox front. Den ligger ofte tæt ved vandspejlet hvor grundvandsforureninger med f.eks. olie/benzin stoffer også gerne udbreder sig. Programmet har nogle indbyggede rutiner der sikrer at du ikke bruger mere sulfat eller nitrat til omsætning af forureningsstofferne, hvis du eksperimenterer med disse processer (se også afsnit om Radsted)

3.8 Print

Ved at aktivere knappen "*printmenu*" startes printmenuen der giver mulighed for udskrive enkelte eller alle skærbilleder i et printervenligt format. Dette er også den bedste måde at dokumentere de udførte modelbeskrivelser – f.eks. nye forslag til omfanget af de geokemiske processer som afviger fra default værdierne.

3.9 Organisering af data

Det anbefales at organisere sine data med beskrivende filnavne.

4 Grundlæggende forudsætninger

4.1 En simpel models muligheder og begrænsninger

4.1.1 Sammenhæng mellem hydraulik, geokemi, mikrobiologi og grundvandskemi

Grundlaget for GEOPROCs beregningsalgoritmer og interaktive brugerflade er en simpel model, der er baseret på observationer af forureningsfaner med organiske stoffer under danske forhold. Disse erfaringer viser, at biogeokemiske processer i kildeområde og mindre grad forureningsfane fører til afgørende ændringer af grundvandets sammensætning. Disse fingeraftryk kan anvendes til at give ret præcise beskrivelser af omfanget af biogeokemiske processer og samtidigt bruges til kvalitetssikring af de hypoteser man må opstille for at beskrive forureningen.

Jord- og grundvandsforurening forekommer ofte i højtliggende grundvandsmagasiner med kompliceret geologi og dårligt beskrevne hydrauliske forhold og typiske sæsonmæssige variationer i nedsivning og vandspejl. Erfaring og indsigt er nødvendig når man forsøger at fastlægge placeringen af prøvetagningspunkter i et optimalt tredimensionelt mønster. Men i mange tilfælde er det også den heldige hånd, der bestemmer om man opnår en troværdig afgrænsning af forureningskilde og forureningsfane. Naturlige grundvandssystemers dynamiske opførsel kan få forurening til at passere uden om prøvetagningspunkter, forårsage tilsyneladende tidsmæssige variationer og føre til forkerte antagelser om hastigheden af naturlige nedbrydningsprocesser.

Ofte håndteres dette "fortyndingsproblem" med hydrogeologiske metoder baseret på fåtallige informationer og mange antagelser. Nogen gange er man så "heldig" at forureningskilden indeholder et konservativt stof (som f.eks. klorid i mange ukontrollerede lossepladser), der muliggør væsentlig mere troværdige vurderinger. Men i de fleste tilfælde vil sådanne simple "kemiske" korrektioner baseret på tungt nedbrydelige organiske forbindelser som f.eks. trimethylbenzener være vanskelige.

Biogeokemiske processer der omfatter biologisk omdannelse og reaktioner mellem sediment, poreluft og grundvand vil ofte føre til signifikante ændringer i grundvandskemien i en forureningsfane udover den åbenbare ændring i indholdet af forureningskomponenter. I sådanne tilfælde kan detaljerede geokemiske beregninger med numeriske algoritmer give en uafhængig vurdering af fortyndingen.

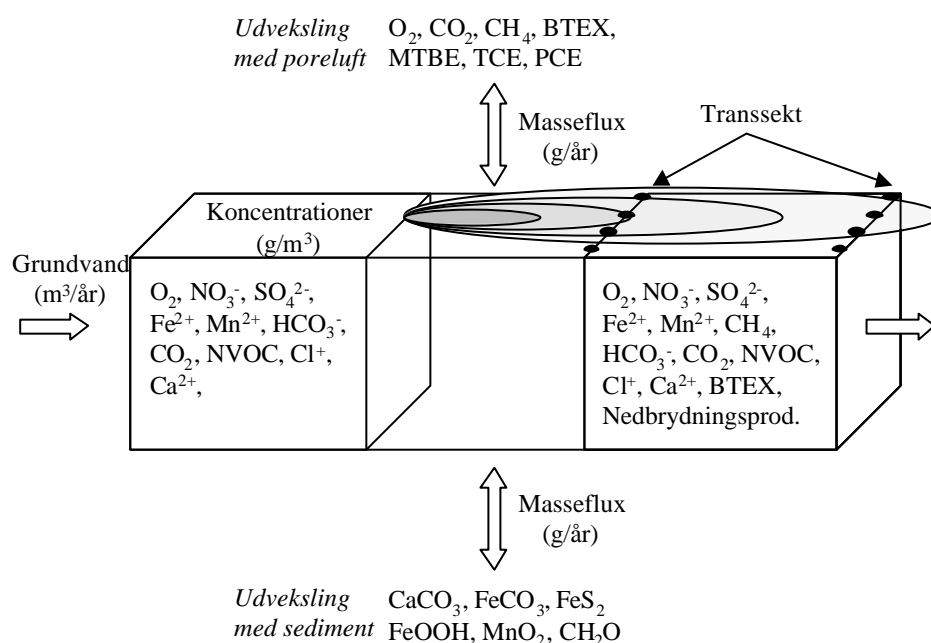
GEOPROC benytter nogle forsimplende antagelser, der muliggør en forholdsvis detaljeret analyse af den samlede massetransport i forureningsfanen.

I Figur 18 er denne model skitseret. En del af forureningsfanen er indkapslet i boksen, som illustrerer det konceptuelle grundlag for GEOPROC. Der udtages to vandprøver langs en teoretisk strømlinie der løber igennem boksen,

men vandprøverne er blandingsvand af et større volumen. GEOPROC er kort fortalt baseret på en massebalance for de stoffer der passerer igennem systemboksen.

Modellen indeholder muligheder for at afstemme typiske geokemiske processer i forbindelse med forekomst af miljøfremmede organiske stoffer. Disse processer omfatter redoxprocesser (aerob omsætning, reduktion af jern- og manganoxider, sulfat- og nitratreduktion, metan dannelse), ionbytning og udfældningsreaktioner med kalkspat (CaCO_3) og siderit (FeCO_3).

Disse processer har udover den direkte ændring af f.eks. sulfatindholdet ved sulfatreduktion også betydning for grundvandets vigtigste puffersystem: Kulsyresystemet. Redoxprocesser med organisk stof frigiver CO_2 og kan også ændre grundvandets alkalinitet. Som en konsekvens heraf vil ligevægtsforholdene for andre mineraler som kalkspat og siderit ændre sig. Programmet giver mulighed for at afprøve det *geokemiske fingeraftryk* som en given geokemisk proces foranlediger på kulsyresystemet (se også afsnit 2).



Figur 18. Schematisk fremstilling af GEOPROCs modelverden rundt om en forureningskilde og -fane. Vi måler grundvandets sammensætning to steder langs en strømlinje (første og sidste boks). Undervejs sker der reaktioner med sediment, forurening og poreluft (midterste boks). GEOPROC simplificerer problemet til kun at omfatte nettoændringerne i den midterste boks via beregninger på massebalance og ladningsbalance.

Programmet anvender kun en beregningscelle (systemboksen), hvilket er en væsentlig forenkling af de virkelige forhold som generelt er meget heterogene. Imidlertid er der i forbindelse med almindelige forureningsager sjældent data til rådighed der muliggør en mere detaljeret analyse. De væsentligste (og gennemsnitlige) hydrogeologiske, geokemiske og mikrobiologiske processer vil derfor ændre sig afhængigt af hvilke prøvepunkter der anvendes.

Når vi anvender prøvepunkter nedstrøm i forureningsfanen vil f.eks. opblanding med uforurenat grundvand få betydning. Denne effekt integreres i systemboksen ved at den tilsatte mængde af forurening pr. liter grundvand bliver mindre – vi ser simpelthen en mindre effekt pga. fortynding. Ved at anvende modellen på et array af boringer kan man på denne måde få overblik

over betydningen af opblandingen. Beregningerne af de biogeokemiske fingeraftryk er uafhængige af fortyndingen med god tilnærmelse, fordi kulsyresystemet karakteriseres med de velkendte konservative parametre alkalinitet og totalindholdet af uorganisk kulstof (TUC).

Pga. den simple systembeskrivelse kan man ikke anvende GEOPROC til at analysere transiente effekter, som f.eks. ændringer i forureningsfanens udbredelse og sammensætning pga. forbrug af elektronacceptorer og ionbyttere i sedimentet. Hvis dette er problemstillingen vil anvendelse af numeriske strømningsmodeller kombineret med f.eks. PHREEQC være mere velegnet (men også langt mere krævende mht. datagrundlag og programmeringsindsats).

En væsentlig observation som er udnyttet her er at intensiv omsætningen af miljøfremmede stoffer ofte giver anledning til en kraftig stigning i grundvandets alkalinitet nedenfor forureningskilden. Dette betyder, at man under mange almindeligt forekommende omstændigheder (f.eks. olieforureninger) kan anvende alkalinitet som en konservativ tracer til normering af fortyndingseffekter i forhold til nedbrydning og sorption.

En væsentlig komplicerende faktor i den sammenhæng er udfældning eller opløsning af kalkspat (CaCO_3). GEOPROC kan udføre beregninger, hvor ligevægt af kalkspat er en valgmulighed (option), hvilket i mange tilfælde vil være et oplagt valg.

4.1.2 Betydning af massebalancer

Den simple models styrke er muligheden for at opbygge overskuelige massebalancer som grundlag for kvantitative beregninger af konsekvensen af udvalgte hypoteser. En sådan hypotese kunne være, at et fald i nitratkoncentrationen skyldes omsætning af benzen ved nitratreduktion. Som følge af denne reaktionsligning fjernes der nitrat fra opløsning og der produceres alkalinitet og uorganisk kulstof:



Massebalancen for nitrat er således

Nitrat_{reduktion} = Nitrat_{opstrøm} - Nitrat_{nedstrøm} (mmol/l)

Benzen_{omsat} = $\frac{1}{6}$ * Nitratreduktion (mmol/l)

CO₂-produktion = Nitratreduktion (mmol/l)

Alkalinitets ændring = Nitratreduktion (mekv/l)

Produktionen af CO₂ og alkalinitet modvirkes af andre reaktioner f.eks. ved kalkligevægt der giver udfældning af kalkspat (se ligning (1(1)))

Konsekvensen for grundvandets kemiske sammensætning og ligevægtsforhold kan vurderes ved at tage hensyn til disse forskellige mulige reaktioner på en gang. GEOPROC holder et simultant regnskab med følgende opløste stoffer og vandkemiske parametre:

- Alkalinitet (ALK)
- Totalt indhold af uorganisk kulstof (TUC)
- Ilt
- Metan

- Calcium
- Natrium
- Jern
- Mangan
- Ammonium
- Klorid
- Sulfat
- Nitrat

De mulige biogeokemiske processer vil have indvirkning på en eller flere af disse processer og programmet beregner gennem en iterationsprocedure konsekvensen af massebalancen for disse stoffer.

4.1.3 Udveksling med atmosfære og sediment

Den simple model illustreret i Figur 18 viser at det simple system er åbent mod både atmosfære og sediment. *Det er afgørende at man definerer randbetingelserne mod atmosfære og sediment når man opstiller en massebalance ud fra grundvandskemiske data.*

GEOPROC hjælper med til at opstille randbetingelsen for udveksling med sedimentets indhold af kalkspat (CaCO_3). Andre muligheder er opløsning/udfældning af siderit (FeCO_3), opløsning af ammonium og oxidation af pyrit.

GEOPROC kan også tilføre O_2 og CH_4 via udveksling med atmosfæren, hvilket er af afgørende betydning i de tilfælde hvor masseoverførslen overstiger opløselighed af disse gasarter i vand. Dette gælder f.eks. i de tilfælde hvor omsætning i den umættede zone har betydning for grundvandskemi (f.eks. CO_2 partialtryk) – der kan man så lade denne omsætning foregå inde i systemboksen og medtage den i massebalancen for f.eks. total uorganisk kulstof

4.2 Grundvandskemi

4.2.1 Generelt om anvendelse af koncentrationer

Som udgangspunkt anvendes de grundvandskemiske data fra laboratoriet råt – dvs. som koncentrationer i mg/l. Dette er bekvemt fordi det er den sædvanlige måde at få leveret grundvandskemiske data og giver mulighed for en direkte anvendelse af inddata i massebalanceberegninger.

Dette betyder samtidigt, at det typisk vil være nødvendigt med aktivitetskorrektioner for kompleksdannelse og ionstyrke i termodynamiske beregninger. I det følgende anvendes kantede parenteser [] til angive koncentrationer og "tuborg" {} til at angive aktiviteter.

Ved indtastning af det målte indhold af bikarbonat der normalt er resultatet af en titrering fortolker programmet dette tal, som den samlede alkalinitet:

$$(27) \text{ ALK} = [\text{HCO}_3^-] + 2*[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = \text{HCO}_3 \text{ (mg/l)}/61000$$

Dette betyder at GEOPROC ikke er velegnet til beregninger i systemer hvor andre komponenter har signifikant indflydelse på alkaliniteten, som f.eks. havvand eller spildevand.

4.2.2 Komplekser

GEOPROC tager hensyn til flg. opløste komplekser som erfaringsmæssigt er af betydning for beregningen af aktiviteten af Ca^{2+} og Fe^{2+} .

Stabilitetsligevægtskonstanterne beregnes for aktuel temperatur (T= absolut temperatur [K]) på grundlag af empiriske udtryk /6/:

$$(28) \quad \{\text{CaHCO}_3^+\} = K_{\text{CaHCO}_3} * \{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{HCO}_3^-\} \\ \log(K_{\text{CaHCO}_3}) = 1209.12 + 0.31294 * T - 34765.05/T - 478.782 * \log(T)$$

$$(29) \quad \{\text{CaSO}_4^0\} = K_{\text{CaSO}_4} * \{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{SO}_4^{2-}\} \\ \log(K_{\text{CaSO}_4}) = 3.51 - 360.57/T$$

$$(30) \quad \{\text{FeHCO}_3^+\} = K_{\text{FeHCO}_3} * \{\text{Fe}^{2+}\} \{\text{HCO}_3^-\} \\ \log(K_{\text{FeHCO}_3}) = 2$$

$$(31) \quad \{\text{FeSO}_4^0\} = K_{\text{FeSO}_4} * \{\text{Fe}^{2+}\} \{\text{SO}_4^{2-}\} \\ \log(K_{\text{FeSO}_4}) = 4.62 - 705.85/T$$

4.2.3 Ionstyrke korrektioner

Aktivitetskorrektioner pga. ionstyrke effekter beregnes med en simpel iteration hvor ionstyrken (I) beregnes ud fra koncentrationerne og valensen (ionladningen) af de enkelte komponenter:

$$(32) \quad I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad \text{hvor}$$

C_i Koncentration (mol/l)
 z_i Valensen (ionladningen heltal)

Aktivitetskorrektioner for ionstyrke effekter på den enkelte ion er beregnet ved hjælp af et tilnærmet udtryk (udvidet Debye Hückel metode):

$$(33) \quad \log f_z = -Az^2 \sqrt{I} * (1 + B * a * \sqrt{I})^{-1} \quad \text{hvor}$$

f_z aktivitetskoefficient (korrektionsfaktor mellem aktivitet og koncentration)

$$A = 1,82 * 10^6 * (\epsilon * T)^{-1.5}$$

$$B = 50.3 * (\epsilon * T)^{-0.5}$$

T absolut temperatur

$\epsilon \approx 80$ (vands dielektriske konstant)

$a \approx 4,5$ (ionstørrelsen målt i Ångström, der som simplificerende antagelse er fastsat til 4,5 Å for alle komponenter)

4.2.4 Kulsyresystemet, alkalinitet og uorganisk kulstof

Ved beregninger af ændringer i grundvandets indhold af forskellige komponenter af uorganisk kulstof tages udgangspunkt i de konservere parametre alkalinitet (ALK) og total uorganisk kulstof (TUC) beregnet ud fra koncentrationer:

$$(34) \quad \text{ALK} = [\text{HCO}_3^-] + 2 * [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$(35) \text{ TUC} = [\text{H}_2\text{CO}_3]^{(*)} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{hvor } [\text{H}_2\text{CO}_3]^{(*)} = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Den relative fordeling af kulsyresystemets komponenter samt kulsyre trykket beregnes ud fra nedenstående udtryk (f_z) er aktivitetskoefficienten for ioner med ladning "z". I overensstemmelse med normale konventioner indbygges de nødvendige aktivitetskorrektioner i ligevægtskonstanter (tilsyneladende ligevægtskonstanter) /6/:

$$(36) K_1 = [\text{HCO}_3^-] \cdot \{H^+\} / [\text{H}_2\text{CO}_3]^{(*)}$$

$$\log(f_1 \cdot K_1) = -356.3094 - 0.06091964 T + 21834.37/T + 126.8339 \log(T) - 1684915/T^2$$

$$(37) K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \{H^+\} / [\text{HCO}_3^-]$$

$$\log(f_2/f_1 \cdot K_2) = -107.8871 - 0.03252849 T + 5151.79/T + 38.92561 \log(T) - 563713.9/T^2$$

CO_2 partialtrykket ($p\text{CO}_2$ [atm]) beregnes ved hjælp af

$$(38) K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3]^{(*)} / p\text{CO}_2$$

$$\log(K_H) = 108.3865 + 0.01985076 T - 6919.53/T - 40.45154 \log(T) + 669365/T^2$$

I de tilfælde hvor GEOPROC skal beregne *systemets* pH beregnes dette ved at finde den relative fordeling af kulsyresystemets komponenter gennem løsning af ligevægts ligningerne (34) – (38).

4.3 Geokemi

4.3.1 Ligevægt med mineraler

Ligevægtsforholdene mht. mineralet kalkspat (CaCO_3) beskrives i programmet vha. et mætningsindeks som beregnes som

$$(39) I_c = \{Ca^{2+}\} \{CO_3^{2-}\} / K_c \quad \text{hvor}$$

$\{Ca^{2+}\}$ calcium ionaktiviteten

$\{CO_3^{2-}\}$ karbonat ionaktiviteten

K_c opløselighedsproduktet for kalkspat,

$$\log(K_c) = -171.9065 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log(T) /6/$$

GEOPROC kan gennemføre beregninger hvor ligevægt med kalkspat er en randbetingelse. GEOPROC kan også gennemføre konsekvensberegninger på data fra vandprøver der er undermættet med kalkspat. Skulle en prøve blive overmættet mht. kalkspat pga. geokemiske processer vil programmet altid kræve at reaktionerne løber til ligevægt (med kalkspat).

Ligevægtsforholdene mht. mineralet siderit [FeCO_3] beskrives også i programmet vha. et mætningsindeks :

$$(40) I_s = \{Fe^{2+}\}\{CO_3^{2-}\}/K_s \quad \text{hvor}$$

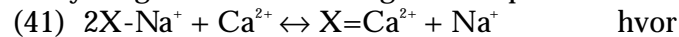
$\{Fe^{2+}\}$ ferro-jern ionaktiviteten
 $\{CO_3^{2-}\}$ karbonat ionaktiviteten
 K_s opløselighedsproduktet for siderit,
 $\log(K_s) = 541.95/T - 12.27/6/$

Siderits mætningsforhold anvendes ikke som styrende parameter – hvilket er i overensstemmelse med den ofte fundne overmætning mht. siderit i vandprøver fra stærkt forurenede lokaliteter. Man kan altså kun postulere en udfældning af siderit manuelt hvis man ønsker denne mulighed medtaget i en geokemisk modellering

4.3.2 Geokemiske processer

De nedenfor nævnte geokemiske processer vurderes at være betydningsfulde og kan manipuleres automatisk eller manuelt i GEOPROC:

Ionbytning mellem natrium og calcium på lerminerale

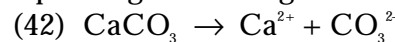


X-, X= overfladeplads ledig for ionbytning (f.eks. på lerminerale)

Default værdi er forskellen mellem opstrøm og nedstrøms boring korrigeret for evt. opløsning af salt (se ligning(44)).

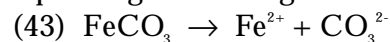
Opløsning og udfældning af mineraler

Opløsning/udfældning af kalkspat



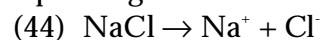
Defaultværdi beregnes af programmet med valgfri randbetingelse (kalkligevægt)

Opløsning/udfældning af siderit



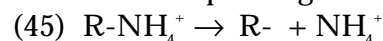
Ingen default værdi – må sættes manuelt

Opløsning af salt



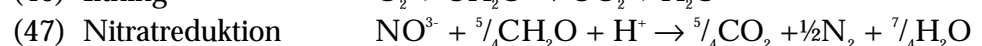
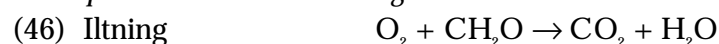
Default værdi beregnes ud fra forskellen mellem opstrøm og nedstrøm borings indhold af klorid. Beregningen har også betydning for beregning af ionbytning (ligning(41))

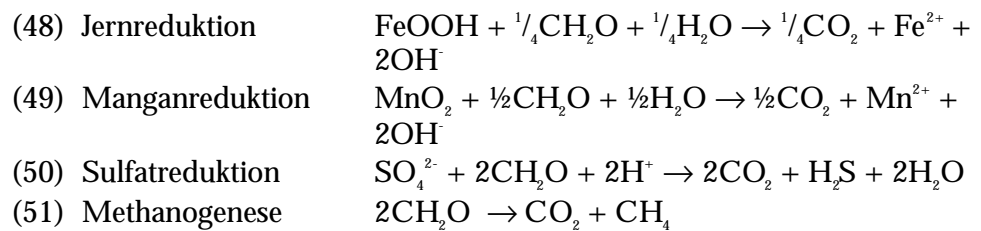
Ammoniumopløsning



Ingen default værdi – må sættes manuelt

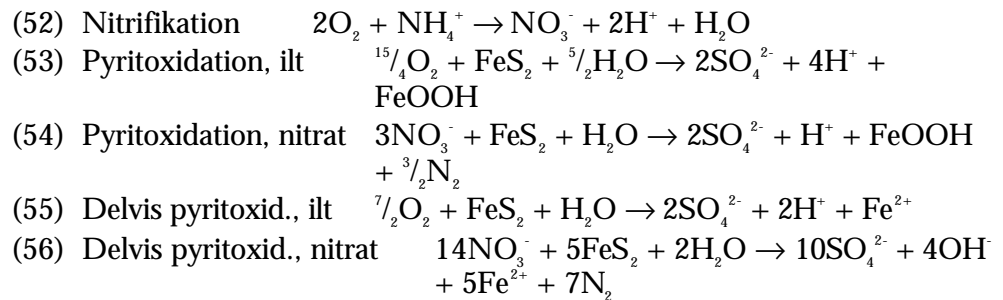
Redoxprocesser der involverer organisk stof:





Default værdier beregnes ud fra forskellen mellem opstrøm og nedstrøm borings indhold af de enkelte redox komponenter.

Andre redoxprocesser



Ingen default værdi – må sættes manuelt

4.4 Algoritmer

4.4.1 Ligevægts pH

Ligevægts pH-værdien beregnes som den pH værdi hvor grundvandet ville være i ligevægt med kalkspat (CaCO_3).

(57) $\text{pH}_s = \log \left(\frac{\{\text{Ca}^{2+}\}}{\text{ALK} \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_c} \right)$ hvor

K_c Opløselighedsproduktet for kalkspat (se ligning(39))
 K_2 2. dissociationskonstant for kulsyre (se ligning(37))
 ALK Alkaliniteten (se ligning(34))

4.4.2 Redoxindeks

Redoxindekset beregnes ved hjælp af nedenstående formel

(58) $\mathbf{R} = +29,8 \cdot 4 \cdot [\text{O}_2]/32 + 28,4 \cdot 5 \cdot [\text{NO}_3^-]/62 + 5,9 \cdot 7 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]/96 - 24,5 \cdot 2 \cdot [\text{Mn}^{2+}]/55 - 12,5 \cdot 1 \cdot [\text{Fe}^{2+}]/56 - 5,6 \cdot 8 \cdot [\text{CH}_4]/16$ hvor

R: Lineært redoxindeks eller *fri energi indeks* målt i (cal/l)
 [] Koncentration af redoxparametre (mg/l)

Boringen med det laveste R-indeks vurderes som den mest reducerede boring og programmet giver den en grundvandskemisk karakterisering som "Hotspot". Tilsvarende gives boring med det højeste R-indeks en karakterisering som "Opstrøm". De øvrige boringer gives karakterisering "nedstrøm1 – nedstrøm3" med stigende R-indeks (nedstrøm1 har det laveste R-indeks af disse)

4.4.3 Alkalinitet som intern tracer for fortyndingseffekter

Opblandingsforholdet i de enkelte boringer mellem uforurennet grundvand ("Opstrøm") og det grundvand som har passeret igennem kildeområdet ("Hotspot") beregnes ud fra den relative alkalinitets tilvækst:

$$(59) \alpha = (ALK - ALK_{\text{BAGGRUND}}) / (ALK_{\text{HOTSPOT}} - ALK_{\text{BAGGRUND}}) \quad \text{hvor}$$

α Fraktion af forurennet grundvand fra hotspot i blandingsprøve [0 - 1]
 ALK Alkalinitet i blandingsprøve
 ALK_{HOT} Alkalinitet i hotspotområdet
 ALK_{BAG} Alkalinitets baggrundsværdi opstrøm for kildeområde

4.4.4 1. ordens model for nedbrydning

Nedbrydningskonstanter baseret på en 1. ordens model beregnes ved hjælp af:

$$(60) k_1 = [\ln(C / C_{\text{HOT}})] / \Delta t \quad \text{hvor}$$

C Målt forureningskoncentration på prøvested
 C_{HOT} Målt forureningskoncentration i hotspot
 Δt Tid for vandpartikel at strømme fra hotspot til prøvested (dag eller år)
 k_1 1. ordens nedbrydningskonstant (dag⁻¹ eller år⁻¹)

Parameteren beregnes med et analogt udtryk hvis variabelen tid (t) erstattes med en rumlig koordinat (x; i enheder af meter)

4.4.5 Geokemisk modellering

4.4.5.1 Defaultværdier for geokemiske processer

Defaultværdierne beregnes ud fra forskellen af de enkelte komponenter imellem de to søjler på fanebladet "modellering af nedstrøm vandkvalitet" (herefter kaldt søjle **b** for baggrundsværdi og **m** for målværdi)

(61) Salt	(mg Na/l)	$Cl_m - Cl_b$
(62) Ionbytning	(mg Na/l)	$Na_m - Na_b - \text{salt} * 23/35.5$
(63) Iltreduktion	(mg O ₂ /l)	$O_{2m} - O_{2b}$
(64) Methanogenese	(mg CH ₄ /l)	$CH_{4m} - CH_{4b}$
(65) Manganreduktion	(mg Mn ²⁺ /l)	$Mn_m^{2+} - Mn_b^{2+}$
(66) Jernreduktion	(mg Fe ²⁺ /l)	$Fe_m^{2+} - Fe_b^{2+}$
(67) Sulfatreduktion	(mg SO ₄ ²⁻ /l)	$SO_{4m}^{2-} - SO_{4b}^{2-}$
(68) Denitrifikation	(mg NO ₃ ⁻ /l)	$NO_{3m}^- - NO_{3b}^-$

4.4.5.2 Produktion af CO₂

CO₂ produktionen (i mmol/l) beregnes med følgende udtryk

$$(69) CO_2 = 44 * (\text{Iltreduktion} * 4 / (4 - \text{kulstofvalens}) / 32 + \text{Methanogenese} * (8 / (4 - \text{kulstofvalens}) - 1) / 16 + \text{Jernreduktion} * 1 / (4 - \text{kulstofvalens}) / 55.8 + \text{Manganreduktion} * 2 / (4 - \text{kulstofvalens}) / 54.9 + \text{Sulfatreduktion} * 8 / (4 - \text{kulstofvalens}) / 96 + \text{Denitrifikation} * 5 / (4 - \text{kulstofvalens}) / 62)$$

hvor

kulstofvalens = Det gennemsnitlige iltningstrin for kulstof i modelstoffet

4.4.5.3 Resulterende alkalinitet

Den resulterende ændring i alkaliniteten (mekv/l) beregnes som

$$(70) \text{ ALK} = 2 * \text{Kalkopløsning}/100 + 2 * (\text{Jernreduktion} + \text{Sideritopløsning}) / 55.8 + 2 * \text{Manganreduktion} / 54.9 + 2 * \text{Sulfatreduktion} / 96 + \text{Denitrifikation} / 62 - 2 * \text{Nitrifikation} / 18 - (2 * \text{pyritoxidation_ilt} + 0.5 * \text{pyritoxidation_nitrat} + \text{Delvis_pyritoxidation_ilt} - 0.4 * \text{Delvis_pyritoxidation_nitrat}) / 96$$

Alle værdier for de indgående variable med undtagelse af kalkopløsning fastlægges inden beregning. Kalkopløsning beregnes af programmet med en iterationsprocedure.

4.4.5.4 Forbrug af modelstof

Den beregnede værdi af forbrugt modelstof (mg/l) beregnes for hver redoxkomponent:

$$(71) \text{ O}_2: \quad \text{Iltreduktion}/32 * 4 / (4 - \text{kulstofvalens}) * (1200 / \text{kulstofindhold})$$

$$(72) \text{ CH}_4: \quad \text{Methanogenese}/16 * 8 / (4 - \text{kulstofvalens}) * (1200 / \text{kulstofindhold})$$

$$(73) \text{ Mn}^{2+}: \quad \text{Manganreduktion}/54.9 * 2 / (4 - \text{kulstofvalens}) * (1200 / \text{kulstofindhold})$$

$$(74) \text{ Fe}^{2+}: \quad \text{Jernreduktion}/55.8 * 1 / (4 - \text{kulstofvalens}) * (1200 / \text{kulstofindhold})$$

$$(75) \text{ SO}_4^{2-}: \quad \text{Sulfatreduktion}/96 * 8 / (4 - \text{kulstofvalens}) * (1200 / \text{kulstofindhold})$$

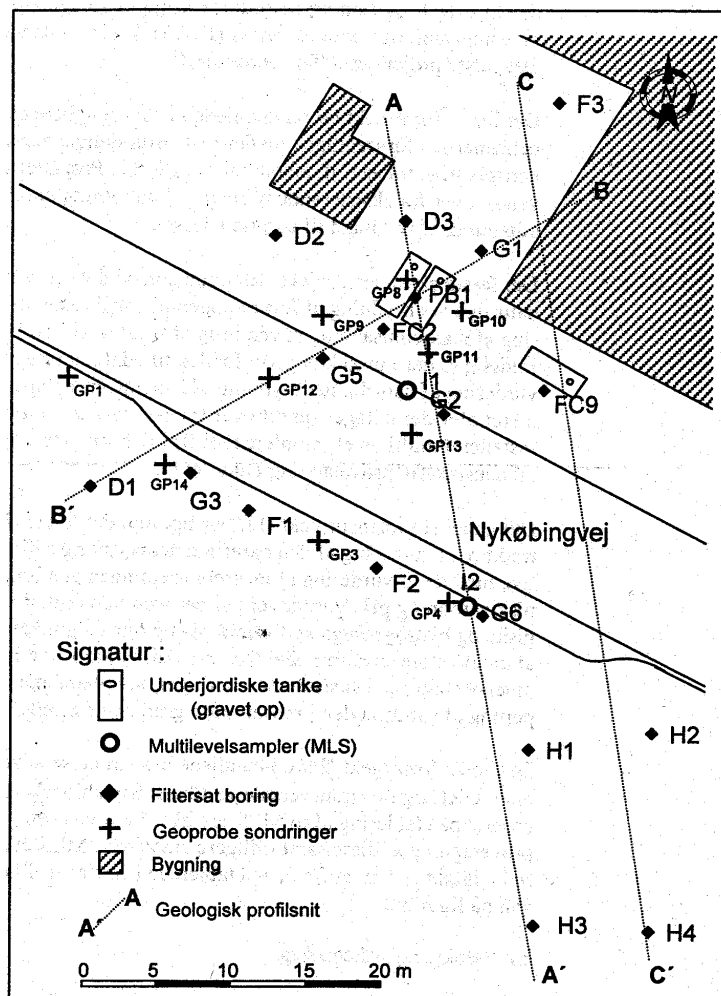
$$(76) \text{ NO}_3^-: \quad \text{Denitrifikation}/62 * 5 / (4 - \text{kulstofvalens}) * (1200 / \text{kulstofindhold})$$

5 Anvendelse belyst med eksempler

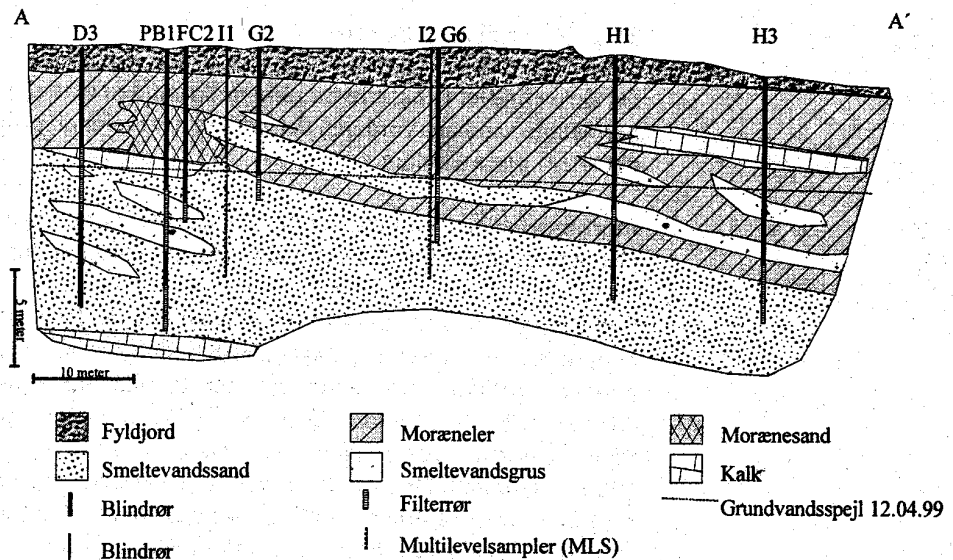
5.1 Nykøbingvej 295, Radsted

På lokaliteten Nykøbingvej 295, Radsted (Falster) er der gennemført en undersøgelse og efterfølgende monitoring af naturlig nedbrydning af en benzinformering i grundvandet for Oliebranchens Miljøpulje og Miljøstyrelsen som et led i Teknologiuudviklingsprogrammet for jord og grundvandsforurening.

Geologi er meget heterogen med varierende lag af sand og moræneler over skrivekridt (se Figur 19). Hydrogeologien er også transient med varierende grundvandsstand og strømningsretninger (tolket som stort set mod sydøst langs profilsnit A-A' på Figur 19 og Figur 20). Mere fuldstændige oplysninger kan findes i rapporten /16/ som kan søges på miljøstyrelsens hjemmeside – dele af resultaterne er ligeledes præsenteret ved konferencer /5/.



Figur 19. Situationsplan fra Nykøbingvej 295, Radsted med placering af filter sattede boringer, Geoprobe sondringer og geologiske profilsnit (se Figur 20)



Figur 20. Geologisk profilnit fra Nykøbingvej 295, Radsted (se Figur 19)

Der er i den følgende anvendelse af GEOPROC brugt vandanalyser fra en prøvetagningsrunde d. 5. april 2000, hvor det normale analyseprogram for redoxparametre var suppleret med målinger af kationer (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ og K^+).

Boringskontrol						
Boringsnavn		D2	FC2	G2	G6N	H3
Hydraulisk placering		opstrøm	hotspot	Fane1	Fane2	Fane3
Dato for analyse		050400	50400	050400	050400	050400
Temperatur	°C	9	9	9	9	9
pH		6,9	7	7,1	7,1	7
Calcium	mg Ca/l	183	157	140	134	169
Magnesium	mg Mg/l	8	11	9	8	11
Natrium	mg Na/l	79	25	22	44	24
Kalium	mg K/l	2,6	2,1	2,1	2,9	9,5
Ammonium	mg NH ₄ /l	0	0,13	0,093	0,18	0,007
Jern	mg Fe/l	0,21	29	5,8	8,4	0,17
Mangan	mg Mn/l					
Bikarbonat	mg HCO ₃ /l	439	407	386	396	363
Klorid	mg Cl/l	122	39	34	68	37
Sulfat	mg SO ₄ /l	45	80	83	39	89
Nitrat	mg NO ₃ /l	22	3	1,1	2,4	11
Fluorid	mg F/l					
Fosfat -fosfor	mg P/l					
NVOC	mg C/l					
Ilt	mg O ₂ /l	8,3	0,8	0	0	0
Metan	mg CH ₄ /l					
Forurenings komponenter						
Afstand/opholdstid	meter	0	5	11	24	45
Benzen	mg/l	0	0,38	0,039	0,055	0
Toluen	mg/l	0	0,63	0,0015	0	0
1,2,4-TMB	mg/l	0	0,031	0,0106	0,0008	0
Naphtalen	mg/l	0	0,013	0,0072	0	0
Total kulbrinter	mg/l	0	4,3	1,4	0,19	0

Figur 21. Inddatatablok fra Nykøbingvej 295, Radsted baseret på analyserunde d. 5. april 2000 (kloriddata er fiktive gættede værdier $[\text{Cl}^-]=[\text{Na}^+]$).

Desværre omfattede monitoringsprogrammet ikke klorid og for at få ldningsbalancen til at stemme er det antaget at klorid indholdet svarer til natrium indholdet (mol/mol). Kloridindholdet er altså gættet for at vurdere ldningsbalance og ionstyrke, men er ellers ikke anvendt i den følgende databehandling. Rådgiveren foreslår boring D2 som repræsenterende det uforurenede baggrunds niveau for grundvandskemi og FC2 som hotspot – placeringen af de øvrige boringer fremgår af Figur 19.

Boring D2 har dog en afvigende sammensætning; bl.a. er natriumindholdet væsentligt højere end i de øvrige borer. Det er også svært at få ladningsbalancen til at gå op uden at antage et ret højt klorid indhold, hvilket også stemmer dårligt overens med de øvrige borer. Det fremgår også ved udførelsen af kvalitetskontrol at ladningsbalancen ikke er perfekt (Figur 22) – der mangler stadig anioner – formentlig kræves der yderligere klorid, men det er jo rent gætværk.

Kvalitetskontrol og simulering						
Parameter	Enhed	D2	FC2	G2	G6N	H3
Ionstyrke	Ekv/l	0,018	0,016	0,014	0,014	0,015
Kationer	mekv/l	13,32	10,94	8,96	9,66	10,65
Anioner	mekv/l	11,93	9,49	9,03	9,26	9,02
Ladningsbalance	%	5,51	7,13	-0,38	2,11	8,25
pH ved kalkligevægt		6,91	7	7,06	7,05	7,01
Opløst CO2	mg CO2/l	103,5	76,8	58,2	59,8	68,6
CO2 -tryk	atm	0,042	0,031	0,024	0,024	0,028
Tot. uorg. kulstof (TUC)	mmol/l	9,55	8,41	7,65	7,85	7,51
Mætn.indeks CaCO3	Log(IAPc/Kc)	-0,01	0	0,04	0,05	-0,01
Mætn.indeks FeCO3	Log(IAPs/Ks)	-1,28	0,94	0,34	0,52	-1,32
Blandingsforhold hotspot/Baggrund (%)		0	74	N/A	100	N/A
Grundvandskemisk karakterisering		Opstrøm	Nedstr.2	Nedstr.1	Hotspot	Nedstr.3

Figur 22. Der er udført en kvalitetskontrol på inddata med GEOPROC. Ladningsbalancen er ikke perfekt – formentlig kræves der yderligere klorid for at få det hele til at gå op (generelt for lidt anioner) – men desværre mangler der rigtige kloriddata. Grundvandet er stort set i kalkligevægt og afvigelser formodes at være usikkerhed på pH-målingen (mætningsindeks for kalkspat tæt ved 0). Det formodede *Hotspot* (FC2) bliver ikke fundet ved anvendelse af GEOPROCs redoks indeks (R).

Kriterier					Opstrøm (D2)				
Redox	Ilt	Nitrat	Jern/Sulfat	Metan	Redox	Ilt	Nitrat	Jern/Sulfat	Metan
O2	> 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	O2	8,3			
NO3	> 1,0	> 1,0	< 1,0	< 1,0	NO3	22	22		
Fe2+	< 0,2	< 0,2	> 0,2	> 0,2	Fe2+			0,21	0,21
SO4	> 20	> 20	> 20	< 20	SO4	45	45	45	
CH4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	> 0,1	CH4	0	0	0	
Hotspot (G6N)					Nedstr.1 (G2)				
Redox	Ilt	Nitrat	Jern/Sulfat	Metan	Redox	Ilt	Nitrat	Jern/Sulfat	Metan
O2		0	0	0	O2		0	0	0
NO3	2,4	2,4			NO3	1,1	1,1		
Fe2+			8,4	8,4	Fe2+			5,8	5,8
SO4	39	39	39		SO4	83	83	83	
CH4	0	0	0		CH4	0	0	0	
Nedstr.2 (FC2)					Nedstr.3 (H3)				
Redox	Ilt	Nitrat	Jern/Sulfat	Metan	Redox	Ilt	Nitrat	Jern/Sulfat	Metan
O2		0,8	0,8	0,8	O2		0	0	0
NO3	3	3			NO3	11	11		
Fe2+			29	29	Fe2+	0,17	0,17		
SO4	80	80	80		SO4	89	89	89	
CH4	0	0	0		CH4	0	0	0	

Figur 23. Med funktion "Vis Grundvandstyper" har vi fået flg. skærmbillede. Boring H3 og D2 er oxiderede vandtyper, hvorimod G6N, G2, og FC er blandinger af både oxiderede og reducerede grundvandstyper.

Alle vandprøver er stort set i kalkligevægt (mætningsindeks for kalkspat er tæt ved 0) og de små afvigelser skyldes formentlig usikkerhed på pH-målingerne. Boring G6N vurderes af programmet som den mest reducerede og altså ikke det formodede hotspot FC2. Disse problemer skyldes formentlig opblanding i

filtrerne som fører til at prøverne er en blanding af på den ene side en oxideret vandtype med nitrat og på den anden side en reduceret vandtype med jern (Figur 23)

Hydraulisk placering		Fane3	hotspot	
Grundvandskemisk karakterisering		Nedstr.3	Nedstr.2	
Parameter	Enhed	H3	FC2	Nedstrøm
Dato for analyse		050400	050400	N/A
Temperatur	°C	9	9	9
pH		7	7	7,09
Calcium	mg Ca/l	169	157	141
Magnesium	mg mg/l	11	11	11
Natrium	mg Na/l	24	25	25
Kalium	mg K/l	9,5	2,1	9,5
Ammonium	mg NH4/l	0,007	0,13	0,01
Jern	mg Fe/l	0,17	29	29
Mangan	mg Mn/l			0
Bikarbonat	mg HCO3/l	363	407	360
Klorid	mg Cl/l	37	39	39
Sulfat	mg SO4/l	89	80	80
Nitrat	mg NO3/l	11	3	3
Fluorid	mg F/l			
Fosfat -fosfor	mg P/l			
NVOC	mg C/l			
Ilt	mg O2/l	0	0,8	0
Metan	mg CH4/l			0
Opløst CO2	mg CO2/l	68,6	76,8	55,6
CO2-tryk	atm	0,028	0,031	0,023
Tot. uorg. kulstof (TUC)	mmol/l	7,51	8,41	7,17
Mætn.index CaCO3	log(IAPc/Kc)	-0,01	0	0
Mætn.index FeCO3	log(IAPs/Ks)	-1,32	0,94	1

Figur 24. Programmets første forslag. Her er H3 er valgt som baggrunds vandtype og FC2 er valgt som mål for modelleringen (valg i listeboks). Den modellerede (*Nedstrøm*) vandtype har for lavt indhold af calcium, alkalinitet og TUC.

Med GEOPROCs modelleringsfunktion kan man vurdere de geokemiske processers fingeraftryk på grundvandet. Der er her valgt boring H3 som baggrunds niveau selvom den står nedstrøm for forureningen. Dette er gjort fordi en modellering med boring D2 som baggrunds niveau rent faktisk ikke kan beskrive sammensætningen i de forurenede borer (FC2, G2, G6N) tilfredsstillende – bl.a. afspejles det i at prøven fra D2 har afvigende indhold af natrium (og formentlig også klorid).

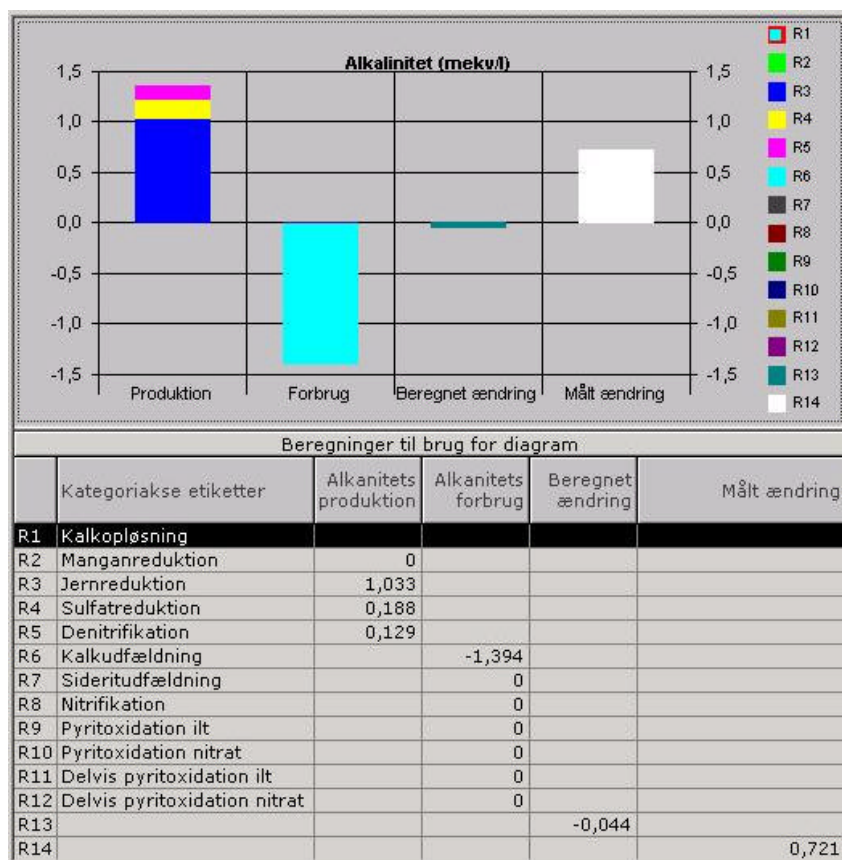
Samtidigt har D2 så højt indhold af calcium og alkalinitet at det ikke er muligt af få de geokemiske processers fingeraftryk til at ende i den rent faktisk observerede grundvandskemi. Det går meget bedre H3 som har stort set samme kloridindhold og desuden er uforurennet – denne analyse peger altså på at H3 ikke står på en strømlinie som går igennem forureningsfanen.

Programmets første forslag hvor H3 er valgt som baggrunds vandtype og FC2 er valgt som mål for modelleringen (valg i listeboks) er vist i Figur 24. Den modellerede (*Nedstrøm*) vandtype har for lavt indhold af calcium, alkalinitet og total uorganisk kulstof (TUC), hvilket også fremgår tydeligt af GEOPROCs grafik (Figur 25 viser detaljer omkring alkalinitet).

GEOPROC anvender forskellene i indholdet af de enkelte elektronacceptorer til at gætte på de mulige redoxprocesser. Jernreduktion, sulfatreduktion og denitrifikation er alle alkalinitets producerende, men dette fører til udfældning kalkpat, fordi GEOPROC som default antager at grundvandet er i ligevægt med kalkpat (dette er i øvrigt i god overensstemmelse med de målte mætningsindeks). Den beregnede resulterende alkalinitet er derfor netto praktisk taget 0 og indholdet af calcium må nødvendigvis falde jf. Figur 24.

Tilsvarende bliver indholdet af TUC også lavere (beregnet til et fald på ca. 0,3 mmol/l).

Men rent faktisk har vi målt en tilvækst i alkalinitet i forhold til baggrundsniveau på ca. 0,7 mekv/l og TUC på ca. 0,9 mol/l, samt et væsentlig mindre fald i calcium. Der mangler altså CO₂, calcium og alkalinitet og dette problem kan skyldes at vi ikke i tilstrækkelig grad tager hensyn til opløsning af CO₂ fra processer i den umættede zone. Ved at prøve med forskellige værdier for iltreduktion for at simulere opløsning af CO₂ produceret ved aerobe processer i den umættede zone koncentrationer viser et gæt på 34 mg O₂/l at være et godt bud (Figur 26) . Salttilsætning er sat til 0 mg/l for at undgå at anvende gættede værdier for klorid og som modelstof er benzen anvendt (default var acetone).



Figur 25. Grafik baseret på GEOPROCs default model beskrivelse med H3 som baggrunds vandtype og FC2 som model lens mål. Redoxprocesserne er alkalinitetsproducerende, men da grundvandet er i ligevægt med kalkspat udfælder kalkspat og det beregnede resultat er netto praktisk taget 0. Men rent faktisk har vi målt en tilvækst i alkalinitet i forhold til baggrundsniveau på ca. 0,7 mekv/l.

Egenskaber for modelstof			
Vælg navn	Benzen C6H6		
Parameter			Enhed
Kulstof iltningstrin			-1
Indhold af kulstof (%)			92,3
Opløsning og udfældning			
Reaktion	Enhed	Default	Nyt forslag
CO2 opløst fra redoxprocesser	mg CO2/l	54	
CaCO3 opløst	mg CaCO3/l	-30	
Salt (NaCl) tilsat	mg Na/l		0
Ionbytning Na for Ca	mg Na/l	1	
FeCO3 opløsning	mg Fe/l		
NH4 opløsning	mg NH4/l		
Redox processer			
Redox proces	Enhed	Default	Nyt forslag
Iltreduktion	mg O2/l		34
Methanogenese	mg CH4/l	0	
Manganreduktion	mg Mn/l	0	
Jernreduktion	mg Fe/l	28,8	
Sulfatreduktion med pyritudfældning	mg SO4/l	9	
Denitrifikation	mg NO3/l	8	
Nitrifikation	mg NH4/l		
Pyritoxidation m. ilt	mg SO4/l		
Pyritoxidation m. nitrat	mg SO4/l		
Delvis pyritoxidation med ilt	mg SO4/l		
Delvis pyritoxidation med nitrat	mg SO4/l		

Figur 26. Manipulation. Vi har her ændret GEOPROCs default værdier for de geokemiske processer. Salttilsætning = 0 for at undgå at anvende gættede værdier for klorid og iltreduktion er sat til 34 mg O₂/l for at simulere opløsning af CO₂ produceret ved aerobe processer i den umættede zone.

Modellering med de ændrede input til geokemiske processer giver resultatet vist i Figur 27 og det ses at der nu er fin overensstemmelse mellem de tre problemparametre der blev drøftet ovenfor (calcium, alkalinitet og TUC).

Nedenfor kan man i Figur 28 se skærbilledet fra GEOPROCs funktion *mellemlægning*, hvor de forskellige geokemiske processers fingeraftryk på grundvandets alkalinitet og indhold af total uorganisk kulstof (TUC). Det fremgår at iltreduktion står for 2/3 af omsætningen af forureningen – altså omsætningen i den umættede zone udgør den væsentligste del af fjernelsen af forureningen.

Vi ved jo ikke om H3 er repræsentativ for baggrundsvandtypen men hvis den er så står den ikke på en strømlinie. Dermed er en anden konsekvens af disse beregninger at forureningsfanen åbenbart ikke er afgrænset nedstrøm for kilden.

Hydraulisk placering		Fane3 hotspot		
Grundvandskemisk karakterisering		Nedstr.3	Nedstr.2	
Parameter	Enhed	H3	FC2	Nedstrøm
Dato for analyse		050400	050400	N/A
Temperatur	°C	9	9	9
pH		7	7	7
Calcium	mg Ca/l	169	157	156
Magnesium	mg mg/l	11	11	11
Natrium	mg Na/l	24	25	25
Kalium	mg K/l	9,5	2,1	9,5
Ammonium	mg NH4/l	0,007	0,13	0,01
Jern	mg Fe/l	0,17	29	29
Mangan	mg Mn/l			0
Bikarbonat	mg HCO3/l	363	407	408
Klorid	mg Cl/l	37	39	37
Sulfat	mg SO4/l	89	80	80
Nitrat	mg NO3/l	11	3	3
Fluorid	mg F/l			
Fosfat -fosfor	mg P/l			
NVOC	mg C/l			
Ilt	mg O2/l	0	0,8	-34
Metan	mg CH4/l			0
Opløst CO2	mg CO2/l	68,6	76,8	76,8
CO2-tryk	atm	0,028	0,031	0,031
Tot. uorg. kulstof (TUC)	mmol/l	7,51	8,41	8,43
Mætn.index CaCO3	log(IAPc/Kc)	-0,01	0	0
Mætn.index FeCO3	log(IAPs/Ks)	-1,32	0,94	0,94

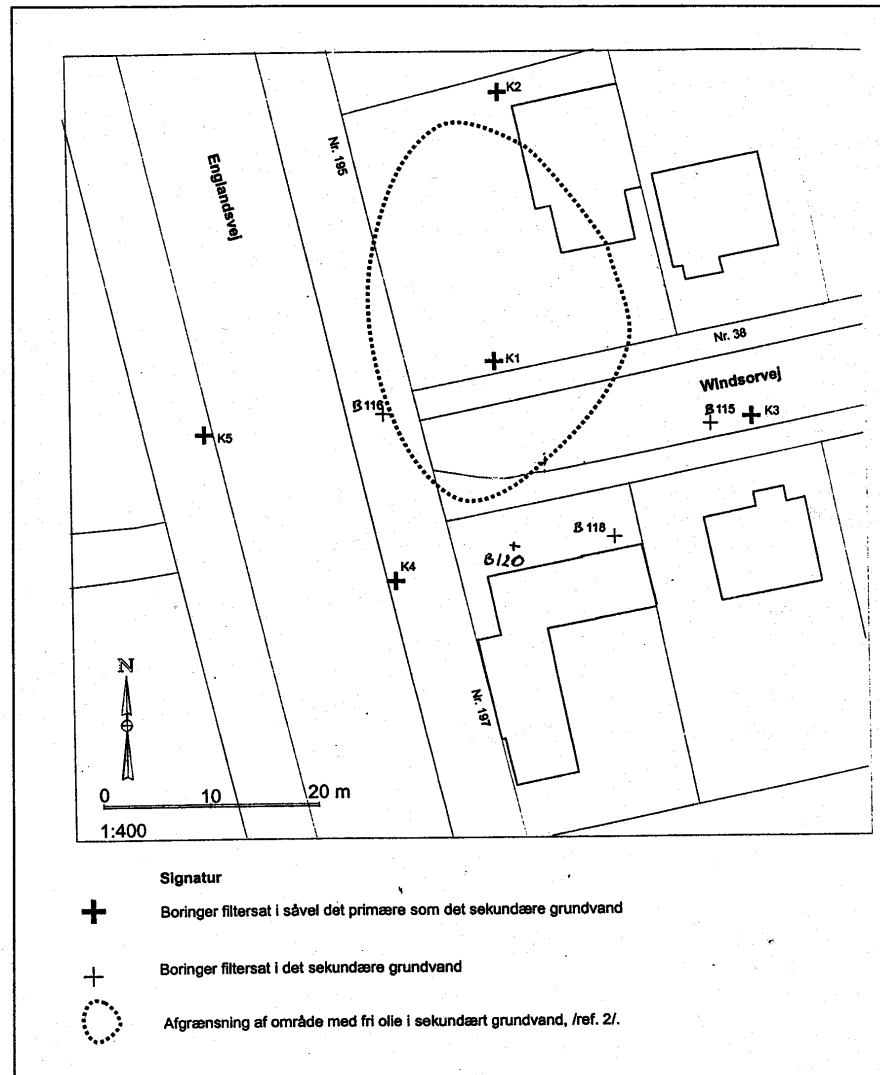
Figur 27. Efter korrektion. Med de korrigerede værdier for iltreduktion på 34 mg O₂/l fås en udmærket overensstemmelse mellem model og virkelighed for alle tre problemparametre (calcium, alkalinitet og TUC).

Mellemlægninger til geokemiske processer					
Geokemisk proces	Enhed	Anvendt værdi	Ændring i alkal. (mekv/l)	Ændring i TUC (mmol/l)	ekvival. stof omsat (mg/l)
CO2 opløst fra redoxproc.	mg CO2/l	54		1,23	
CaCO3 opløst	mg CaCO3/l	-30	-0,61	-0,3	
salt (NaCl) tilsat	mg Na/l	0			
ionbytning Na - Ca	mg Na/l	1			
FeCO3 udfældning	mg Fe/l		0	0	
NH4 frigivelse	mg NH4/l				
Iltreduktion	mg O3/l	34		0,85	11
Methanogenese	mg CH4/l	0		0	0
manganreduktion	mg Mn2+/l	0	0	0	0
Jernreduktion	mg Fe2+/l	29	1,03	0,1	1
Sulfatred. med pyritudf.	mg SO4/l	9	0,19	0,15	2
Denitrifikation	mg NO3/l	8	0,13	0,13	2
Nitrifikation	mg NH4/l		0		
Pyritoxid. m. ilt	mg SO4/l		0		
Pyritoxid. m. nitrat	mg SO4/l		0		
Delv. pyritoxid. m. ilt	mg SO4/l		0		
Delv. pyritoxid. m. nitrat	mg SO4/l		0		
Sum af ændringer			0,74	0,93	16
Målte ændringer			0,72	0,91	

Figur 28. Mellemlægning viser detaljerne. Med det anvendte gæt for iltreduktion samt GEOPROCs defaultværdier for de øvrige redoxprocesser, ses iltreduktion at være den mest betydende proces med henblik på omsætning af forurening (11 ud af 16 mg/l).

5.2 Englandsvej 195, København

Lokaliteten er et tidligere benzindetailsalgsted med tilknyttet værksted hvor der er fundet en kraftig olie/benzinforurening med fri fase i et sekundært sandmagasin 3 – 5 m under terræn. Kortlægning og afprøvning af forskellige afværgeteknikker er blevet udført for Oliebranchens Miljøpulje herunder også et monitoringsprogram med henblik på at verificere naturlige nedbrydningsprocesser. De præsenterede data er baseret på vandprøver udtaget fra borerne filtersat i det primære kalkmagasin 7 – 8 m under terræn.



Figur 29. Situationsplan fra Englandsvej 195, København. Grundvandets strømningssretning i både det primære og sekundære magasin formodes at være fra nordøst mod sydvest (størrelsesforhold 1:400 er ikke korrekt). De anvendte data stammer fra et eksamensprojekt udført af Tanja Hensdal Kristensen /1/

De anvendte inddata er vist i Figur 30 . Boring K2 og K3 er begge uforurenet og ligger hydraulisk opstrøm eller sideværts for kilden kan således begge bruges til vurdering af baggrunds vandtypen. K1 er karakteriseret som hotspot på grundlag af udbredelsen af den fri oliefase og de forureningskoncentrationer der er fundet ved K1 i det højere liggende sekundære sandmagasin.

Det ses at der også i det primære magasin er forurenet ved K1 med en række stoffer, hvorimod der kun findes MTBE ved K4 og K5. Der i K5 desuden en lokal påvirkning med salt (forhøjede klorid og natrium indhold). Grundvandet i kalkmagasinet er ekstremt hårdt og med høje indhold af sulfat – begge forhold skyldes formentlig pyritoxidation pga. dræning eller anden vandspejlssænkning.

Boringskontrol						
Boringsnavn		K1p	K2p	K3p	K4p	K5p
Hydraulisk placering		Hotspot	Baggrund	Sideværft	fane1	fane2
Dato for analyse		1999	1999	1999	1999	1999
Temperatur	°C	11,3	11,8	10,5	11,8	11,6
pH		6,91	6,91	6,94	6,89	6,84
Calcium	mg Ca/l	180	170	170	170	190
Magnesium	mg Mg/l	20	20	26	18	25
Natrium	mg Na/l	64	51	50	56	120
Kalium	mg K/l	11	4,3	9,8	10	7,4
Ammonium	mg NH4/l	0	0	0	0	0
Jern	mg Fe/l	0,2	0,25	0	0,11	6,7
Mangan	mg Mn/l	0,14	0,096	0,16	0,11	0,27
Bikarbonat	mg HCO3/l	415	354	415	427	488
Klorid	mg Cl/l	77	62	68	73	179
Sulfat	mg SO4/l	178	177	199	168	139
Nitrat	mg NO3/l	0	0	1,1	7,2	0,25
Fluorid	mg F/l	0	0	0	0	0
Fosfat -fosfor	mg P/l	0	0	0	0	0
NVOC	mg C/l	2,2	1,9	1,8	2,8	2,8
Ilt	mg O2/l	0,13	0,29	0,07	0,07	0,05
Metan	mg CH4/l	0,5	0	0	0	1,1
Forurenings komponenter						
Afstand/opholdstid	meter	0	0	0	25	25
Total Kulbrinter	mg/l	0	0	0	0	0,06
Benzen	mg/l	0,017	0	0	0	0
Ethylbenzen	mg/l	0,0052	0	0	0	0
1,2,4-TMB	mg/l	0,0027	0	0	0	0
MTBE	mg/l	0,022	0	0	0,0014	0,028

Figur 30. Inddata fra det primære kalkmagasin. D2 og D3 er uforurenede og kan anvendes som bud på baggrundsvandtypen. K1 vurderes som hotspot både i kalkmagasinet og det sekundære sandmagasin. Der er også konstateret MTBE i K4 og K5

Figur 31 viser resultatet af kvalitetskontrollen, hvor ladningsbalancen er tilfredsstillende. Desuden fremgår det at vi bør modellere grundvandskemien under forudsætning om kalkligevægt da mætningindekset for kalkspat er tæt ved 0 i alle boringer. Overraskende er det K5 der har den mest reducerede vandtype (geokemisk hotspot) og ikke K1 (hydraulisk og forureningsmæssigt hotspot). Samtidigt har K5 også det højeste CO₂-tryk og alkalinitet.

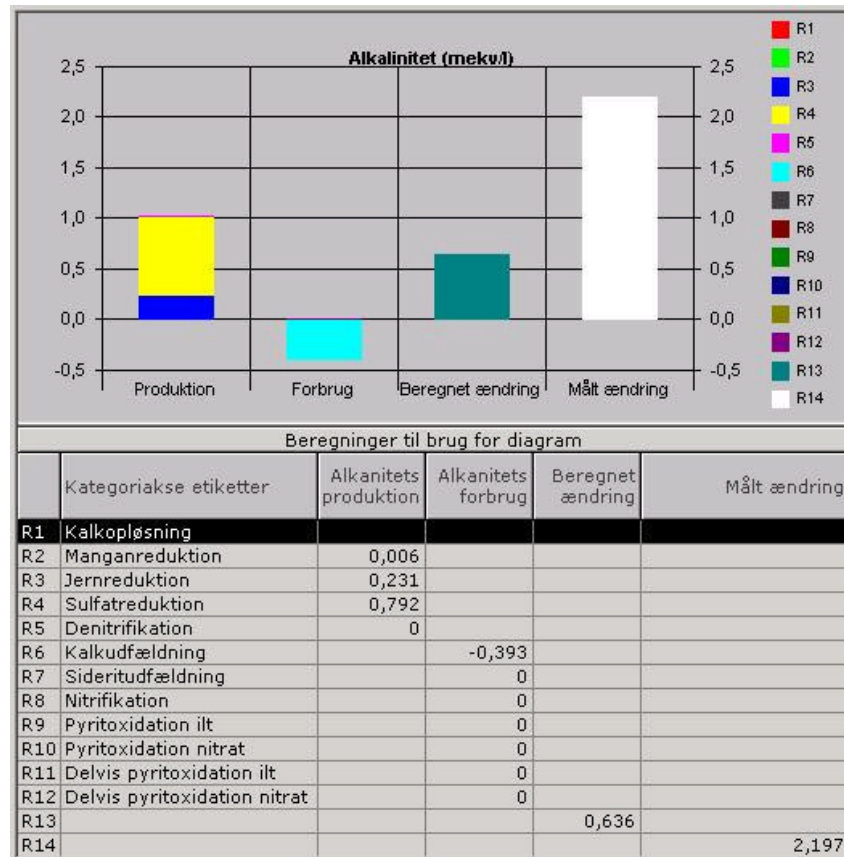
GEOPROC udnævner den forurenede boring K4 til opstrøm (baggrunds vandtype) pga. det signifikante indhold af nitrat. Derfor får GEOPROC heller ikke helt fat i nogle brugbare opblandingsforhold. Det ville heller ikke give mening når vi ikke rigtigt ved hvilken boring vi skal udnævne til at stå i det mest forurenede sted af fanen.

Kvalitetskontrol og simulering						
Parameter	Enhed	K1p	K2p	K3p	K4p	K5p
Ionstyrke	Ekv/l	0,02	0,019	0,02	0,019	0,024
Kationer	mekv/l	13,72	12,49	13,07	12,68	17,21
Anioner	mekv/l	12,68	11,24	12,88	12,67	15,94
Ladningsbalance	%	3,95	5,26	0,72	0,03	3,84
pH ved kalkligevægt		6,94	7,02	6,98	6,94	6,85
Opløst CO2	mg CO2/l	90,3	76,6	85,7	96,6	122,8
CO2 -tryk	atm	0,04	0,034	0,037	0,043	0,055
Tot. uorg. kulstof (TUC)	mmol/l	8,85	7,54	8,75	9,19	10,79
Mætn.indeks CaCO3	Log(IAPc/Kc)	-0,03	-0,11	-0,04	-0,05	-0,01
Mætn.indeks FeCO3	Log(IAPs/Ks)	-1,29	-1,23	0	-1,55	0,21
Blandingsforhold hotspot/Baggrund (%)		N/A	N/A	N/A	0	100
Grundvandskemisk karakterisering		Nedstr.1	Nedstr.2	Nedstr.3	Opstrøm	Hotspot

Figur 31. Kvalitetskontrol af vandprøver fra det primære kalkmagasin. Der er stort set tilfredsstillende ladningsbalance og det ses også at vandet som forventet er i kalkligevægt. Derimod lykkedes det ikke helt for GEOPROC at indfri vores forventninger til hvilke boringer der repræsenterer baggrundskemien (mest oxiderede) og hvilke der repræsenterer det mest forurenede (reducerede) grundvand

Imidlertid er der på dette grundlag er der udført en simulering af vandtypen i K5 med udgangspunkt i K2 som baggrunds vandtype. GEOPROC's default

modelbeskrivelse giver også i dette tilfælde problemer med at beskrive det fulde udsving i alkaliniteten (se Figur 32). En del af dette problem skyldes altså at der forbruges alkalinitet i forbindelse med udfældning af kalk.



Figur 32. Det geokemiske fingeraftryk. Alkalinitets bidragene fra redoxprocesser og kalkudfældning giver en for lille ændring af alkaliniteten når GEOPROC anvender redoxprocesser baseret på de målte ændringer i indholdet af elektronacceptorer.

I Figur 33 er der så vist et forslag til at kompensere for den manglende alkalinitet og TUC. Igen gættes der på at processer i den umættede zone er den bagvedliggende årsag til uoverensstemmelsen (benzen er modelstof og ionbytning = 0).

Egenskaber for modelstof			
Vælg navn	Benzen C6H6		
Parameter			Enhed
Kulstof iltningstrin			-1
Indhold af kulstof (%)			92,3
Opløsning og udfældning			
Reaktion	Enhed	Default	Nyt forslag
CO2 opløst fra redoxprocesser	mg CO2/l	117	
CaCO3 opløst	mg CaCO3/l	59	
Salt (NaCl) tilsat	mg Na/l	117	
Ionbytning Na for Ca	mg Na/l		0
FeCO3 opløsning	mg Fe/l		
NH4 opløsning	mg NH4/l		
Redox processer			
Redox proces	Enhed	Default	Nyt forslag
Iltreduktion	mg O2/l		78
Methanogenese	mg CH4/l	1,1	
Manganreduktion	mg Mn/l	0,2	
Jernreduktion	mg Fe/l	6,4	
Sulfatreduktion med pyritudfældning	mg SO4/l	38	
Denitrifikation	mg NO3/l	0	
Nitrifikation	mg NH4/l		
Pyritoxidation m. ilt	mg SO4/l		
Pyritoxidation m. nitrat	mg SO4/l		
Delvis pyritoxidation med ilt	mg SO4/l		
Delvis pyritoxidation med nitrat	mg SO4/l		

Figur 33. De geokemiske processer korrigeres for aerob omsætning i umættet zone, med benzen som modelstof og ionbytning = 0

Hydraulisk placering	Baggrun.	fane2		
Grundvandskemisk karakterisering	Nedstr.2	Hotspot		
Parameter	Enhed	K2p	K5p	Nedstrøm
Dato for analyse		1999	1999	N/A
Temperatur	°C	11,8	11,6	11,8
pH		6,91	6,84	6,84
Calcium	mg Ca/l	170	190	194
Magnesium	mg mg/l	20	25	20
Natrium	mg Na/l	51	120	127
Kalium	mg K/l	4,3	7,4	4,3
Ammonium	mg NH4/l	0	0	0
Jern	mg Fe/l	0,25	6,7	6,7
Mangan	mg Mn/l	0,096	0,27	0,27
Bikarbonat	mg HCO3/l	354	488	489
Klorid	mg Cl/l	62	179	179
Sulfat	mg SO4/l	177	139	139
Nitrat	mg NO3/l	0	0,25	0
Fluorid	mg F/l	0	0	0
Fosfat -fosfor	mg P/l	0	0	0
NVOC	mg C/l	1,9	2,8	1,9
Ilt	mg O2/l	0,29	0,05	-77,7
Metan	mg CH4/l	0	1,1	1,1
Opløst CO2	mg CO2/l	76,6	122,8	121,9
CO2-tryk	atm	0,034	0,055	0,054
Tot. uorg. kulstof (TUC)	mmol/l	7,54	10,79	10,78
Mætn.index CaCO3	log(IAPc/Kc)	-0,11	-0,01	0
Mætn.index FeCO3	log(IAPs/Ks)	-1,23	0,21	0,22

Figur 34. Modelresultat

På Figur 34 ses så simuleringen med det valgte gæt på iltreduktion og det ses at der er god overensstemmelse for både indholdet af calcium, alkalinitet og TUC. Når man postulerer at der er aerob omsætning i den umættede zone forøges netop disse tre parametre.

Konsekvensen for massebalancen mht. omsat forurening er at den aerobe omsætning udgør ca. 2/3 af den totalt omsatte forurening bedømt ud fra ændringerne i grundvandskemien. Dette er jo et konservativt estimat fordi den producerede CO₂ også kan undvige til atmosfæren. Samtidigt er det næppe muligt at beskrive de påviste ændringer af grundvandskemien uden at involvere de omtalte processer i den umættede zone – ellers passer fingeraftrykkene nemlig ikke.

Mellemregninger til geokemiske processer					
Geokemisk proces	Enhed	Anvendt værdi	Ændring i alkal. (mekv/l)	Ændring i TUC (mmol/l)	ækvival. stof omsat (mg/l)
CO2 opløst fra redoxproc.	mg CO2/l	117		2,65	
CaCO3 opløst	mg CaCO3/l	59	1,18	0,59	
salt (NaCl) tilsat	mg Na/l	76			
ionbytning Na - Ca	mg Na/l	0			
FeCO3 udfældning	mg Fe/l		0	0	
NH4 frigivelse	mg NH4/l				
Iltreduktion	mg O3/l	78		1,95	25
Methanogenese	mg CH4/l	1		0,04	1
manganreduktion	mg Mn2+/l	0	0,01	0	0
Jernreduktion	mg Fe2+/l	6	0,23	0,02	0
Sulfatred. med pyritudf.	mg SO4/l	38	0,79	0,63	8
Denitrifikation	mg NO3/l	0	0	0	0
Nitrifikation	mg NH4/l		0		
Pyritoxid. m. ilt	mg SO4/l		0		
Pyritoxid. m. nitrat	mg SO4/l		0		
Delv. pyritoxid. m. ilt	mg SO4/l		0		
Delv. pyritoxid. m. nitrat	mg SO4/l		0		
Sum af ændringer			2,21	3,24	35
Målte ændringer			2,2	3,25	

Figur 35. Detaljer fra mellemregning med gæt. De anvendte gæt på den aerobe omsætning i umættet zone har radikal betydning for den relative betydning af de forskellige redoxprocesser – aerob omsætning er nu langt den mest betydningsfulde.

6 Referencer

ref. 1 Kristensen, T.H., (1999): Naturlig nedbrydning af olie i grundvand. M.Thesis, Institut for Miljøteknologi, DTU.

ref. 2 Miljøstyrelsen, 2001: Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, nr. 871 af 21. september 2001, Bilag 8.

ref. 3 Miljøstyrelsen, 2000: Naturlig nedbrydning af olie og chlorerede opløsningsmidler i grundvandet på Drejøgade 3-5, Miljøprojekt 544, Teknologiuudviklingsprogrammet for jord og grundvandsforurening. Udarbejdet af NIRAS A/S.

ref. 4 Miljøstyrelsen, 2000: Zonering. Detailkortlægning af arealer til beskyttelse af grundvandsressourcen. Vejledning fra miljøstyrelsen, nr. 3 2000.

ref. 5 Mossing, C. (2001): Undersøgelse og monitorering af naturlig nedbrydning af en benzinforurening et tidligere benzindetailsalgssted, ATV Vingsted konference, 2001, pp. 33 – 44.

ref. 6 Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999: User's guide to PHREEQC (version 2), Attachment B – description of database file and Listing, U.S. Geological Survey.

ref. 7 Wiedemeier, T.H. and Barden, J.M. (1998): Natural attenuation for remediation of contaminated sites, ATV kursus Schäffergården, 28. - 29. april 1998.

ref. 8 Odense Vandsekskab (2003): Teknisk rapport for kildepladsprojekt Eksercermarken.

ref. 9 Miljøstyrelsen (1990): Atmosfærisk nedfald af næringsstoffer i Danmark. NPO-forskning fra Miljøstyrelsen, Nr. A6.

ref. 10 Pedersen E. F. (1983): Drænvandsundersøgelser 1971 – 1981. Statens Planteavlsvforsøg Beretning nr. S 1667. Tidsskrift for Planteavl Specialserie.

ref. 11 Miljøstyrelsen (2003): Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/-pumpning. Udført af Jensen, T. F.; Larsen, F.; Kjøller, C.; Larsen, J. W. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, 5/2003

ref. 12 Miljøstyrelsen (2003): Passiv ventilation til fjernelse af PCE fra den umættede zone – Hovedrapport. Udført af Christensen, A. G.; Nielsen, H. H.; Fischer, E. V., Miljøprojekt, 805.

ref. 13 Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996): Aquatic Chemistry. 3rd ed., John Wiley & Sons Inc.

ref. 14 Appelo C.A.J. and Postma, D. (1996): Geochemistry, groundwater and pollution. 3rd corrected print, A.A: BALKEMA./ Rotterdam/ Brookfield.

ref. 15 Miljøstyrelsen (2000): Zonering, Vejledning nr. 3; 2000

ref. 16 Miljøstyrelsen, 2003: Undersøgelse af kulbrentenedbrydning ved naturlige processer. Miljøprojekt nr. 752, 2003 Teknologiuudviklingsprogrammet for jord- og grundvandsforurening Udarbejdet af Hedeselskabet A/S.

Appendiks A

GEOPROCs nomenklatur for boringsplacering i forhold til forureningskilde og uforurenat grundvand

