

Spor af naturgas i Nyrup vandværksboring, oktober 2009

Troels Laier

DE NATIONALE GEOLOGISKE UNDERSØGELSER FOR
DANMARK OG GRØNLAND, KLIMA- OG ENERGIMINISTERIET



G E U S

Spor af naturgas i Nyrup vandværksboring, oktober 2009

Troels Laier

Resumé

Methanindholdet i grundvandet i boring DGU-nr 205.558 var den 8. oktober 2009 steget til 0,45 mg/L mod normalt 0,10 mg/L. Foruden methan blev der fundet mindre indhold af højere kulbrinter ethan – pentan, der blev tolket som tegn på naturgas. Kontrolmålingerne knap en uge senere bekræftede tilstedeværelse af naturgas i grundvandet. Forekomsten af naturgas i vandet viste sig at være midlertidig karakter, ca. 2 måneder, og faldt sammen med en periode med lav indvindingsrate for den pågældende boring. Problemerne med lav indvindingsrate var ukendt ved undersøgelsernes start i oktober, og blev først opklaret i forbindelse med detailundersøgelserne omkring Nyrup vandværk.

I betragtning af boringens placering i forhold til det eksisterende naturgasnet og injektionsboringerne er det vanskeligt at forestille sig at naturgassen skulle stamme derfra, da ingen af de nærliggende overvågningsboringer var berørt af et eventuelt nyt naturgasudslip. Fornyede beregninger angående udbredelsen af et fjorten år gammelt underjordisk naturgasudslip sammenholdt med nyere informationer angående de øvre lags geologi har sandsynliggjort at dette kunne være årsag til naturgasfundet i boring 205.558. Det er sandsynligt, at en del af de 5000 kubikmeter naturgas, der slap ud i efteråret 1995 har eksisteret som gas i op til 2 måneder før den opløstes i grundvandet. Gassen har i den periode sandsynligvis bredt sig i en relativ tynd horisont i toppen af Lellinge Formationen, ca. 100 m under terræn, fortrinsvis i østlig retning og kan være nået til Nyrup området ca. 1600 m derfra. Tilstedeværelse af en begravet tunneldal i området har muligvis mindsket tykkelsen af det marine ler over Lellinge Formationen og dermed mindsket beskyttelsen af de overliggende kvartære lag hvorfra drikkevand indvindes.

Det kan dog ikke fuldstændig udelukkes, at naturgassens opdukken i boring DGU-nr 205.558 er direkte relateret til boringens lave ydelse, og skyldes katalytisk dannet gas som følge anaerob korrosion af jernrør. Et tidligere tilfælde af midlertidig tilstedeværelse af naturgas i en af Stenlille vandværks boringer blev tilskrevet dette fænomen. De oplysninger, der kunne fremskaffes fra Nyrup vandværk tyder dog på, at dette ikke skulle være tilfældet her, og at den mest sandsynlige kilde til naturgassen i grundvandet er det fjorten år gamle udslip.

Indholdsfortegnelse

RESUMÉ	1
BAGGRUND OG FORMÅL	3
MILJØOVERVÅGNINGEN AF NATURGASLAGERET	4
GASUDSLIPPET FRA PLADS B I 1995.....	5
OMFANG AF GASUDSLIPPET	6
NATURGAS I NYRUP BORING 558	7
DRIFTSFORHOLDENE OMKRING BORING 205.558.....	8
GEOLOGI OG HYDROLOGI.....	11
KILDER TIL NATURGAS I BORING NYRUP 558.....	16
MIGRATION AF NATURGAS FRA GASUDSLIPPET I 1995	16
EVENTUEL LÆKAGE I NATURGASLEDNINGSNETTET	16
KATALYTISK KULBRINTEDANNELSE	17
KONKLUSION.....	19
REFERENCER.....	20
APPENDIKS 1. VANDMÆNGDE OPPUMPET FRA K1 BORING SIDEN 1995.....	21
APPENDIKS 2. BEREGNING AF UDBREDELSEN AF NATURGAS EFTER UDSLIP.....	22
APPENDIKS 3. GRUNDVANDSKEMI FOR BORING DGU-NR. 205.558, 1988 – 2009.....	23
APPENDIKS 4. FOTOS AF FORHOLDENE OMKRING BORING DGU-NR. 205.558	24
APPENDIKS 5. RAPPORT VEDR. FORHØJET KULBRINTEINDHOLD I STENLILLE BORING 520.....	26

Baggrund og formål

Ved den kvartalsmæssige miljøovervågning af det underjordiske naturgaslager ved Stenlille blev der fundet spor af naturgas i grundvandet i den ene af Nyrup vandværks to vandforsyningsboringer. Begge vandværkets boringer indeholder lidt under 0,1 mg/L metan, der ikke stammer fra naturgaslageret, men skyldes naturlig methandannelse i jordlagene, som grundvandet strømmer igennem. Grundvandets naturlige methanindhold blev også påvist ved forundersøgelserne før naturgaslageret blev taget i anvendelse i juni 1989 /1/.

Spor af naturgas i indvindingsboringen med DGU nummeret 205.558 viste sig ved en stigning i methanindholdet fra knap 0,1 til 0.45 mg/L, og mest afgørende ved tilstedeværelse af højere kulbrinter ethan, propan, butan og pentan. Disse kulbrinter dannes kun ved højere temperaturer og tryk i den dybe undergrund og ikke i de øverste jordlag. Naturgas i grundvandet blev observeret den 8. oktober 2009 og igen ved kontrolmålingerne den 12. oktober.

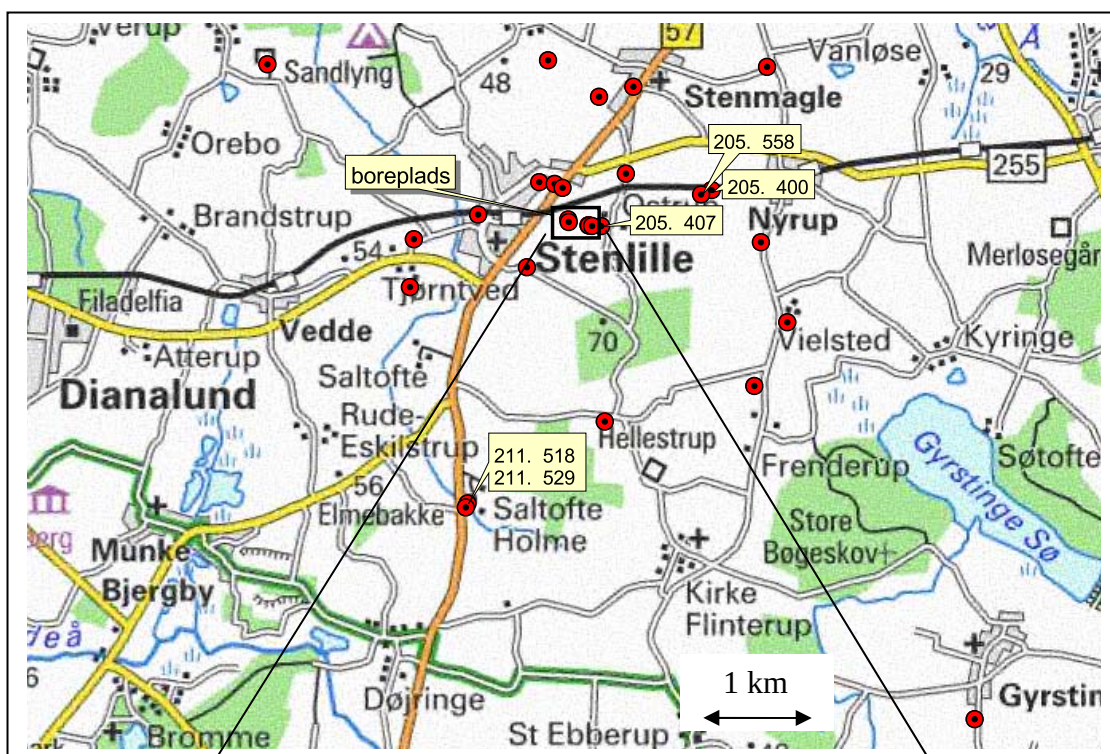
Herefter blev der iværksat en undersøgelse, der skulle klarlægge årsagerne til fundet af naturgas i grundvandet. Undersøgelserne bestod i hyppige og detaljerede undersøgelser af methanindholdet i den ramte boring før og under pumpning. Desuden blev det undersøgt om eventuelle ændringer i indvindingsrater for den omtalte boring kunne være årsag til stigningen i methanindholdet. Der blev endvidere indsamlet informationer, der kunne være af betydning for udsivning af naturgas til grundvandet, først og fremmest om placeringen af gasledninger i området. Også relevante geologiske data fra boringer og seismiske undersøgelser er blevet sammenstillet med henblik på at finde en sandsynlig forklaring på naturgassen i grundvandet.

I de øvrige boringer, der indgår i miljøovervågningen af naturgaslageret, blev der ikke fundet naturgas, og da de fleste af disse boringer ligger nærmere borepladserne, hvorfra naturgassen pumpes ned i undergrunden blev det ikke anset for særlig sandsynlig, at naturgassen skulle stamme fra lækage ved injektionsboringerne. Et tidligere underjordisk gasudslip skete i efteråret 1995 i forbindelse med ibrugtagning af en ny injektionsboring. Udslippet var kortvarigt og begrænsede sig til den Paleocæne Lellinge formation bestående af grønsandskalk godt 100 m under terræn. Gassen nåede ikke op i de kvartære sandlag, 25 – 40 m under terræn, hvorfra man henter drikkevand.

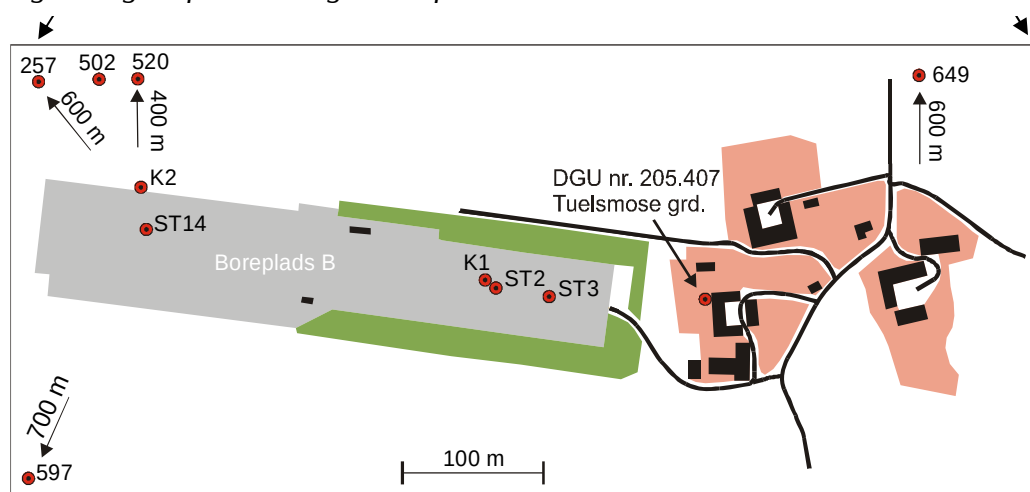
De mest sandsynlige forklaringer på naturgassen Nyrup boringen syntes i første omgang at være: 1) Rest af naturgas fra det 14 år gamle udslip, eller 2) Et nyt udslip af naturgas fra ledningsnettet. Denne rapport vurderer sandsynligheden af de to scenarier på basis af tilgængelig viden, og giver en kort status over miljøovervågning af naturgaslageret.

Miljøovervågningen af naturgaslageret

Miljøovervågningen omfatter kvartalsvise analyser af metan og andre lette kulbrinter i grundvand fra 8 vandværksboringer og 5 overvågningsboringer i området over gaslageret, se figur 1 og 2. Grundvandet oppumpes fra sandlag, der befinder sig 25 til 40 m under terræn. En af borerne, K1, på boreplads B, har desuden et filter 98 til 128 m under terræn i Paleocæn grønsandskalk.



Figur 1. Lokaltetskort som viser placeringen af borerne, der indgår i miljøundersøgelserne over og omkring Stenlille gaslager. Regelmæssige analyser foretages på de borer, der ligger inden for en afstand af ca. 1 km fra borepladsen plus de med DGU-nr markerede borer. De øvrige borer indgik i forundersøgelsen i foråret 1989.

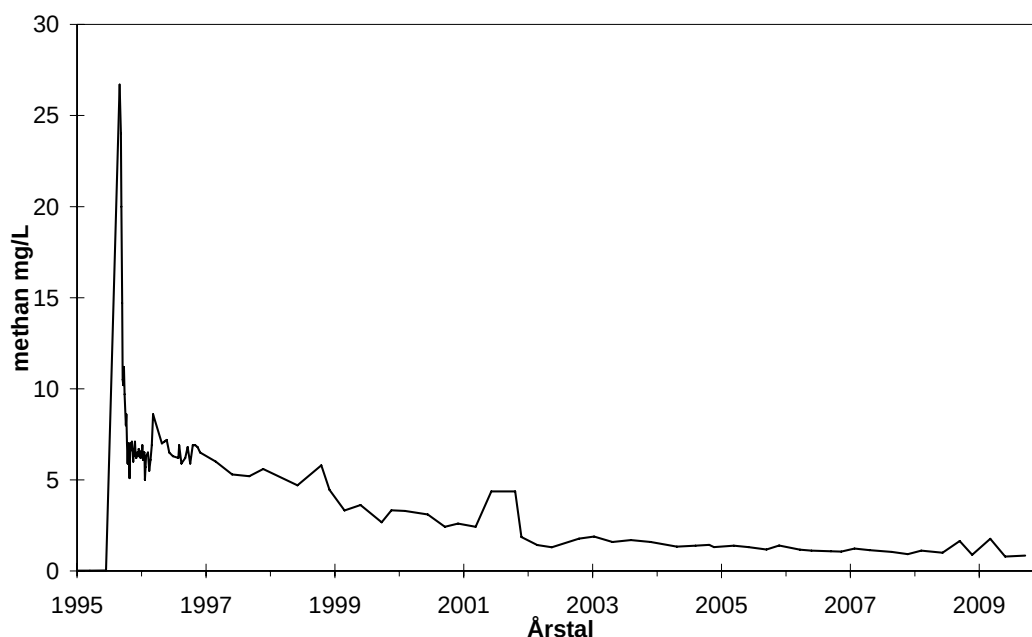


Figur 2. Placeringen af de rapporten omtalte borer på boreplads B, Stenlille gaslager.

Et resumé af forundersøgelserne før nedpumpning af den første naturgas og resultaterne af de første tolv års miljøovervågning findes i årsrapporten for 2001 /2/.

Gasudslippet fra plads B i 1995

Et mindre udslip fandt sted ved Stenlille naturgaslager i september 1995, i forbindelse med ibrugtagning af en ny gaslagerboring, ST-14. Boringen havde filter i Gassum Formationen ca. 1500 m under terræn, hvor gassen lagres. Et mindre udslip fandt sted pga. en utæthed i produktionsrør og gassen strømmede ud i annulus mellem produktionsrør og forerør og forplantede sig derfra videre til omgivelserne /3/. Man blev opmærksom på udslippet, fordi der piblede gas op omkring boringen, og analyser bekræftede, at gassen stammede fra lageret. Lækagen blev stoppet og forerøret tætnet. Vandprøver fra K1 og K2 boringerne, se figur 2, ved Stenlille gaslager, udtaget mindre end en uge efter gasudslippet var konstateret, viste kun forhøjet gasindhold i det dybe filter i K1. Det forhøjede gasindhold i K1 boringen, der ligger ca. 250 m fra ST-14, viser at gassen må have bevæget sig på gasform for at nå fra ST-14 til K1 på så kort tid. Der var dog ingen tegn på fri gas ved selve prøvetagningen. Methanindholdet var ca. 27 mg/L, hvilket nogenlunde svarer til methans opløselighed i vand ved 1 atm. Siden er methanindholdet faldet gradvist og er i dag ca. 1 mg/l, se figur 3. Der blev ikke fundet forhøjede methanindhold i det øverste sandlag ca. 25-40 m u.t. hverken i K1 eller i K2 boringen. Sidstnævnte boring ligger kun ca. 30 m fra ST-14, figur 2. Grundvandet i det øverste grundvandsmagasin indeholder spor af naturlig methan, under 0,05 mg/L, og derfor ingen ilt og nitrat. Det betyder, at methan, og andre kulbrinter fra et eventuelt udslip ikke kan været forsvundet som følge af bakteriel nedbrydning, der kræver ilt eller nitrat. Så den mængde naturgas, der muligvis kan være trængt ud i det øverste sandlag var så beskeden, at den ikke kunne måles.



Figur 3. Methan i vand fra grønsandskalken omkring K1 boringen, 98-128 m under terræn.

Omfang af gasudslippet

DONG A/S vurderede, at den samlede mængde gas der slap ud ved lækagen i september 1995 lå i omegnen af 5000 kubikmeter /3/. De efterfølgende undersøgelser viste, at gassen sandsynligvis var trængt ud gennem et lille hul i forerøret 780 m under terræn og derfra videre op langs røret og ud i de mere permeable geologiske lag. Det vides ikke med sikkerhed hvilke geologiske lag gassen er trængt ud i, udover Lellinge Formationen, som man kunne konstatere ved K1 boringen. Hvis gassen havde udbredt sig jævnt i den 100 m mægtige grønsandskalk ville al gassen kunne opløses i vandet i bjergartens porerum i en radius af 15 til 20 m fra ST-14 /3/. Som nævnt blev der konstateret naturgas i K1 boringen 250 m fra gasudslippet, så udbredelsen er ikke sket jævnt. Grønsandskalken er overlejret af et tæt lag af marint Paleocæn ler, så det er muligt at udbredelsen af gas er sket langs undersiden af lerlaget. Hvor langt gassen kunne nå før den gik i opløsning i det noget saltholdige vand (1,4 g klorid per liter) i grønsandskalken vides ikke, men ændringen i methanindholdet i K1 boringen, figur 3, kan måske give et fingerpeg.

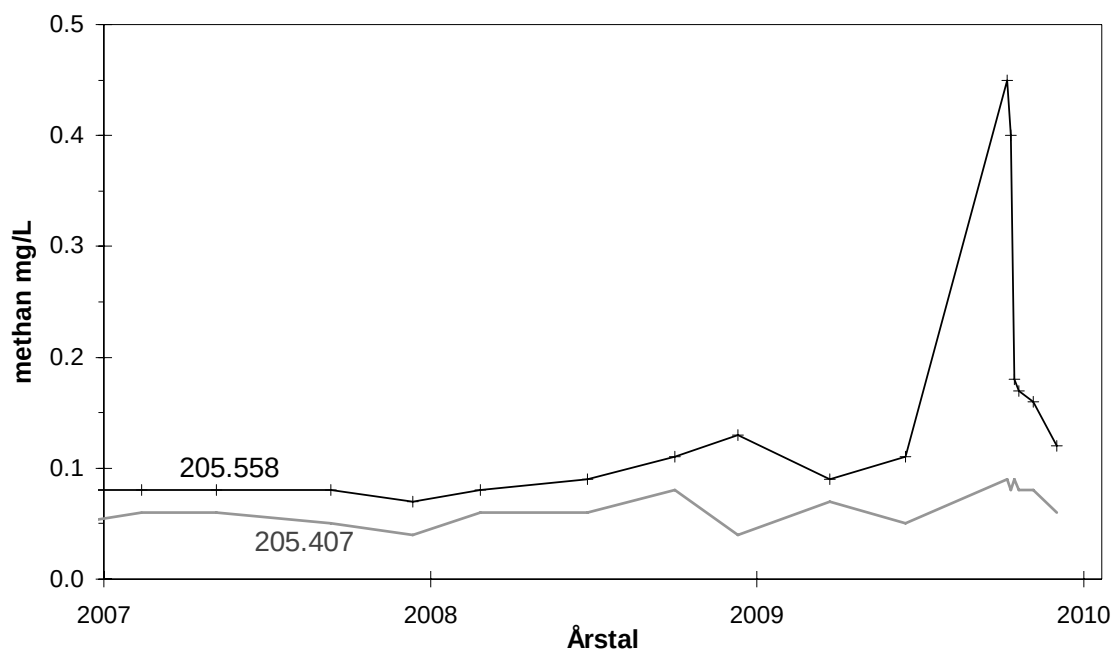
Efter gasudslippet blev prøvfrekvensen sat op til to per uge, og det viste sig at methanindholdet faldt til en tredjedel i løbet af blot en måned. Derefter sås et mere jævnt fald. Udviklingen kan forklares ved, at der stadig var fri gas i grønsandskalken under indsamlingen af prøver i den første tid efter udslippet. Det jævne fald herefter afspejler en situation, hvor al gassen var opløst i vandet. Når der ikke blev observeret fri gas under udtagning af de første prøver kan det skyldes, at tykkelsen af det gasholdige lag var relativ beskeden i forhold til det totale filterinterval på 30 m, og at gassen er gået i opløsning ved opblanding undervejs til overfladen. Efter den første måned faldt methanindholdet nogenlunde jævnt fra omkring 6 mg/L til omkring 2 mg/L, hvilket kan forklares ved fortsat fortynding som følge af tilførsel af frisk vand ved de gentagne pumpninger, mellem 4 – 8 kubikmeter per gang, Appendiks 1. De 30 meter filter dækker ca. en tredjedel af den samlede tykkelse af grønsandskalken.

Hvis det antages, at grønsandskalken er nogenlunde ensartet med hensyn til porøsitet og permeabilitet skønnes det ud fra methanindholdet i vandet, at tykkelsen af det gasmættede lag omkring K1 boringen i begyndelsen har været omkring 60 cm, se Appendiks 2. Dette tal svarer til en udbredelse af gassen på ca. 250 m, forudsat jævn udbredelse i et homogent lag, Appendiks 2. Hvis tykkelsen af den gas-mættede zone sættes til 10 cm ville gassens udbredelse være godt 600 m fra udslippet, Appendiks 2. Det samlede tidsrum for udbredelse af gassen før den gik i opløsning kan have været op til 2 måneder, nemlig 1 måned før gasudslippet blev konstateret /3/ og ca. 1 måned derefter, jfr. ovenstående bemærkninger.

I forbindelse med udtagning af prøver fra K1 boringen er der samlet set oppumpet 656 kubikmeter vand siden september 1995 med et samlet indhold af methan på 5 m³, ca. 1 promille af det samlede udslip, se Appendiks 1.

Naturgas i Nyrup boring 558

Ved den almindelige miljøovervågning den 8. oktober i år viste den ene af Nyrup vandværks boringer en firedobling af methanindholdet, figur 4, samt små mængder af højere kulbrinter, tabel 1.



Figur 4. Methan i grundvand fra Nyrup Vv boring DGU-nr 205.558 og Tuelsmose gård 205.407

Kontrolmålingerne den 12. oktober bekræftede stigningen, og for at klarlægge årsagen hertil blev der gennemført et udvidet undersøgelsesprogram. De opnåede data fra dette program er vist i tabel 1.

Tabel 1. Lette kulbrinter i grundvand fra Nyrup boring 558 inklusive feltmålinger

Dato	Tid for udtagning	Ydelse m ³ /h	Pejling m u.t.	pH	CH ₄ mg/L	CH ₄ µmol/L	C ₂ H ₆ µmol/L	C ₃ H ₈ µmol/L	iC ₄ H ₁₀ µmol/L	nC ₄ H ₁₀ µmol/L	iC ₅ H ₁₂ µmol/L	nC ₅ H ₁₂ µmol/L
08-10-09		lav ?			0.45	27.9	0.310	0.300	0.029	0.120	0.027	0.014
12-10-09		lav ?			0.40	24.7	0.280	0.240	0.027	0.084	0.022	0.014
	10				0.22	13.7	0.100	0.090	0.007	0.027	0.009	0.005
	20				0.16	9.8	0.040	0.030		0.009		
16-10-09		Lav?		7.49	0.18	11.5	0.050	0.040		0.016	0.004	0.003
	10			7.32	0.16	9.7	0.040	0.030		0.011	0.003	0.002
	20			7.25	0.16	9.9	0.030	0.030		0.005	0.003	
	30			7.33	0.15	9.5	0.030	0.020		0.007		0.002
21-10-09	Før pumpning		4.28	7.30	0.17	10.6	0.025	0.026		0.008	0.004	0.003
	10	1-4	4.25	7.20	0.15	9.2	0.028	0.017				
	60		4.12	7.13	0.14	8.8	0.007					
	110		4.06	7.09	0.14	8.9	0.007					
06-11-09	Før pumpning		4.22	7.34	0.16	9.7	0.029	0.030		0.011	0.004	0.004
	10	1-4	4.20	7.35	0.16	10.1	0.037	0.030		0.013	0.004	0.003
	40		4.10	7.29	0.14	8.7	0.009	0.007				
03-12-09	før		3.98	7.27	0.12	7.7	0.005					
	10	12	5.04	7.27	0.12	7.7	0.000					
	30		4.93	7.27	0.13	8.1	0.000					

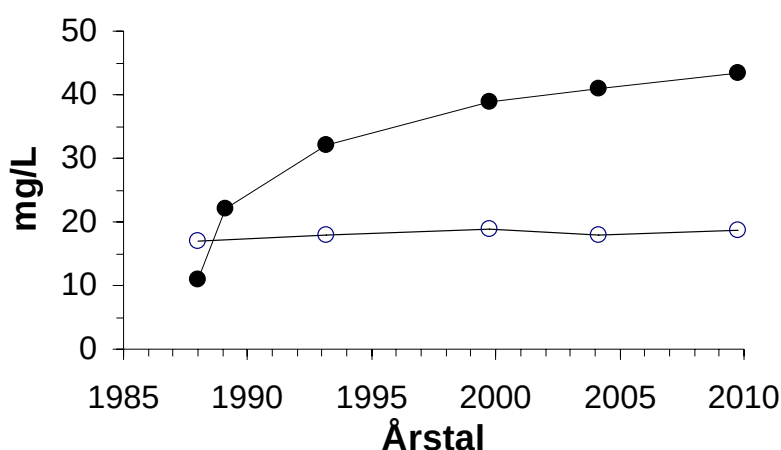
Tid for udtagning angiver antal minutter mellem første og senere prøver. Samme CH₄ koncentration er vist i to enheder.

De seneste analyser udført i forbindelse med den almindelige miljøovervågning den 3. december viser, at forekomsten af naturgas i boring DGU-nr. 205.558 kun var midlertidig, men målingerne i tabel 1 giver ikke umiddelbart nogen forklaring på hvorfra naturgassen stammer. Koncentrationen af methan i tabel 1 er angivet både i mg/L, der er den normale enhed for grundvand, og i $\mu\text{mol/L}$. Sidstnævnte enhed er anvendt for at kunne sammenligne forholdet mellem de forskellige kulbrinter direkte.

Driftsforholdene omkring boring 205.558

I dette afsnit beskrives forskellige forhold omkring driften af Nyrup vandværk, som kan have haft betydning for tidspunktet for observationen af naturgas i grundvandet. Om naturgassporene i boringen stammer fra det gamle udslip fra 1995 eller skal søges i andre årsager vil blive omtalt i et senere afsnit. Analysen af forholdene omkring driften bygger på forskellige direkte observationer, samtale med værkets daglige tilsyn samt hvad der måtte kunne udledes af de supplerende undersøgelser herunder oplysningerne vist i tabel 1.

Langtidsvariation af grundvandskemi. Foruden analyse af de lette kulbrinter, vist i tabel 1, blev der foretaget grundvandskemisk analyse for at se om der var sket ændringer i vandkemien gennem tiden, der måske kunne give et fingerpeg om årsagen til naturgassens opdukken i grundvandet. Det viste sig imidlertid, at vandkemien den 12. oktober stort set var den samme som fundet ved de tidligere analyser foretaget af forskellige levnedsmiddel- og miljølaboratorier, Appendix 3. Den beskudne variation i kloridindholdet illustrerer dette meget godt, se figur 5. Den mest betydningsfulde ændring gennem tiden har været den gradvise stigning i sulfatindholdet fra 11 mg/L ved boringens ibrugtagning til 43 mg/L i dag, se figur 5. Stigningen skyldes sandsynligvis øget infiltration af grundvand fra et mere oxideret miljø (ovenfra), som følge af indvindingen.

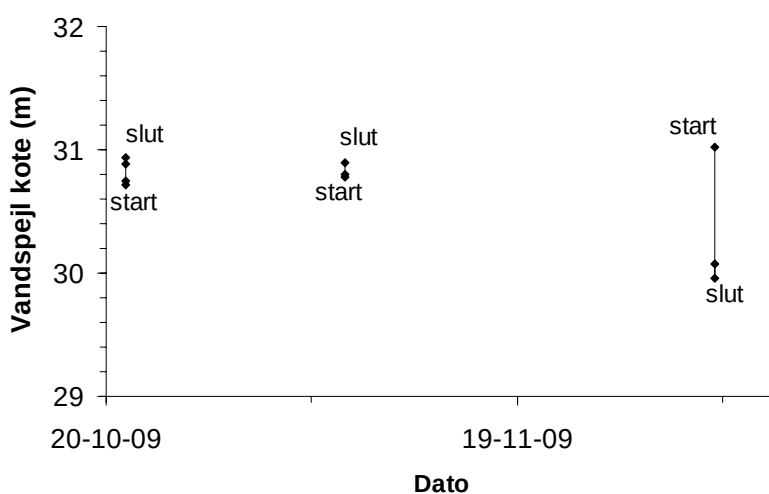


Figur 5. Klorid (hvid) og sulfat (sort) i grundvand i boring 558 fra ibrugtagning til i dag

Det lavere sulfatindhold i prøven med højest methan kunne indikere et relativt større indhold af det "oprindelige" grundvand i denne prøve, Appendix 3. En anden væsentlig ændring var skiftet i

vandtype fra den relativ sjældne natriumbikarbonat til den mere almindelige calcium/magnesium bikarbonat type. Den første vandanalyse foretaget kort boringens etablering viste et natriumbikarbonatindhold på 53 mg/L. Natriumbikarbonat opstår ved ionbytning, hvor calcium ionbyttes med natrium, der sidder løst bundet i marint ler. Marint ler nær overfladen på Nyrup lokaliteten stammer uden tvivl fra det Paleocæne ler, der underlejrer de kvartære aflejringer, se boreprofilerne for de dybe boringer figurerne 10 og 12. Tilstedeværelse af natriumbikarbonat vandtypen kunne tyde på, at de kvartære lag er blevet opblandet med noget af undergrundens marine ler som følge af påvirkninger under sidste istid. Vekslede Paleocæne og kvartære lag er påvist i den nærmeste dybe boring DGU-nr. 205.547 (tæt ved ST-5) godt 700 m SV for boring 558. Ionbytningen er en langsom proces, så en hurtigere vandudskiftning som følge af vandindvinding kan ændre vandtypen til en calcium/magnesium bikarbonat i løbet af relativ kort tid, Appendiks 3. Vandanalyserne af prøverne i år viste, at der ikke var sket et markant skift i vandkemien siden 1999.

Variation af grundvandskemi under pumpning. Ved de første kontroller den 12. og 16. oktober blev der udtaget prøver med 10 minutters mellemrum for at se om methanindholdet var konstant. Det var det ikke helt, idet der sås et svagt fald i både methan og de øvrige kulbrinter, se tabel 1. For at undersøge forholdene nøjere blev der foretaget fornyede undersøgelser, hvor udtagningsstidspunktet blev bestemt i forhold til start af pumpe. Vandstanden i boringen blev pejlet under hele proceduren og pumpens ydelse blev noteret. Methanindholdet i den første prøve, udtaget umiddelbart før start af pumpe, var lavere end ved de foregående undersøgelser, men mønsteret med faldende methanindhold i de efterfølgende prøver var det samme, tabel 1. Pumpens ydelse svingende mellem 1 og 4 kubikmeter per time, væsentlig under den forventede ydelse. Ved den seneste prøveudtagning den 3. december blev der kun påvist spor af højere kulbrinter i prøven udtaget før start af pumpen (tabel 1), og methanindholdet lå nede på samme niveau som før naturgassens opdukken, se figur 4. Pumpens ydelse den 3. december var ca. 12 kubikmeter per time, som forventet. Vandspejlet faldt godt en meter efter start af pumpning, væsentlig mere end ved de to foregående pumpninger. Et nøjere blik på pejleresultaterne fra de to foregående undersøgelser viste at vandspejlet faktisk steg efter start af pumpe! (tabel 1 og figur 6). Hvilket ikke havde fanget vor

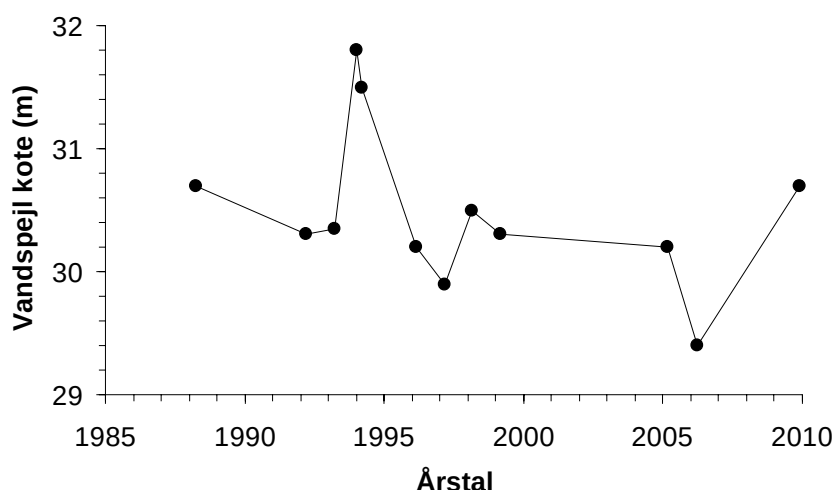


Figur 6. Vandstand i boring 558 under prøveudtagning.

opmærksomhed i første omgang. Den markant højere ydelse, som vel at mærke er normalen, ved seneste prøveudtagning sammenlignet med de to foregående prøveudtagninger kan skyldes: 1) udskiftning af relæ og/eller 2) omlægning af rørledning. Fra vandværkets daglige tilsyn fik vi oplyst at et elektrisk relæ var blevet udskiftet på vandværket i perioden mellem de to seneste prøveudtagninger. Detaljerede oplysninger blev ikke givet, ej heller om det tidspunkt man blev opmærksom på fejlen, men det er ikke utænkeligt, at pumpens relativ lave ydelse har forbindelse med det defekte relæ. Pejleresultaterne kunne endvidere tyde på at pumpen er blevet stoppet og ikke tændt, som antaget. Betjening af pumpen påhvilede vandværkets tilsyn og yderligere informationer foreligger ikke. Pumpens ydelse under prøveudtagningerne blev meddelt under udtagning af prøver og senere aflæst på vandværkets display af GEUS' personel.

I tiden op til og under perioden med forhøjet methan i boring 558 blev der etableret en bro over jernbanen som markvejen til boring 558 krydser vest for Nyrup. Broen hviler på den jord hvorunder rørledningen til boring 558 befandt sig. For at sikre sig adgangsforhold til rørledningen i fremtiden, blev rørledningen for nylig omlagt, så den nu løber uden om broen. Bro arbejdet og omgivelserne omkring boring 558 er vist i Appendiks 4. Rent hypotetisk kunne man forstille sig at rørledningen kunne være blevet påvirket under etablering af broen og dermed være årsag til den lavere ydelse fra boring 558. Der findes imidlertid ingen yderligere oplysninger der kan bekræfte at det skulle forholde sig sådan. *Under alle omstændigheder synes der at være en sammenhæng mellem forekomst af naturgas i vandet fra boring 558 og boringens lave ydelse i samme periode.*

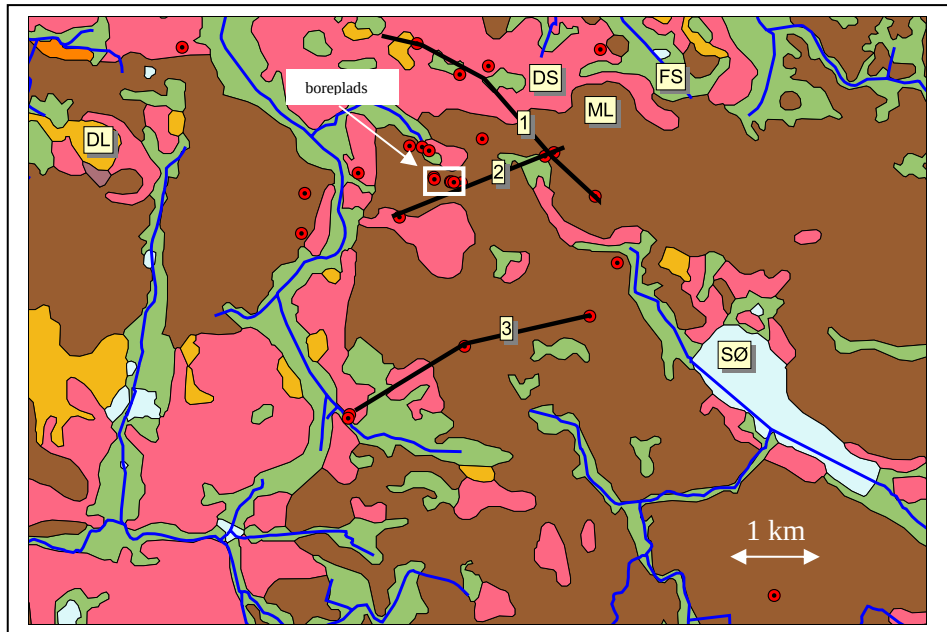
Det bør for fuldstændigheds skyld nævnes at der heller ikke er sket væsentlige ændringer i grundvandsstanden i hele den periode boring 558 har været i drift. De fleste vandstandsmålinger er foretaget i marts måned., se figur 7.



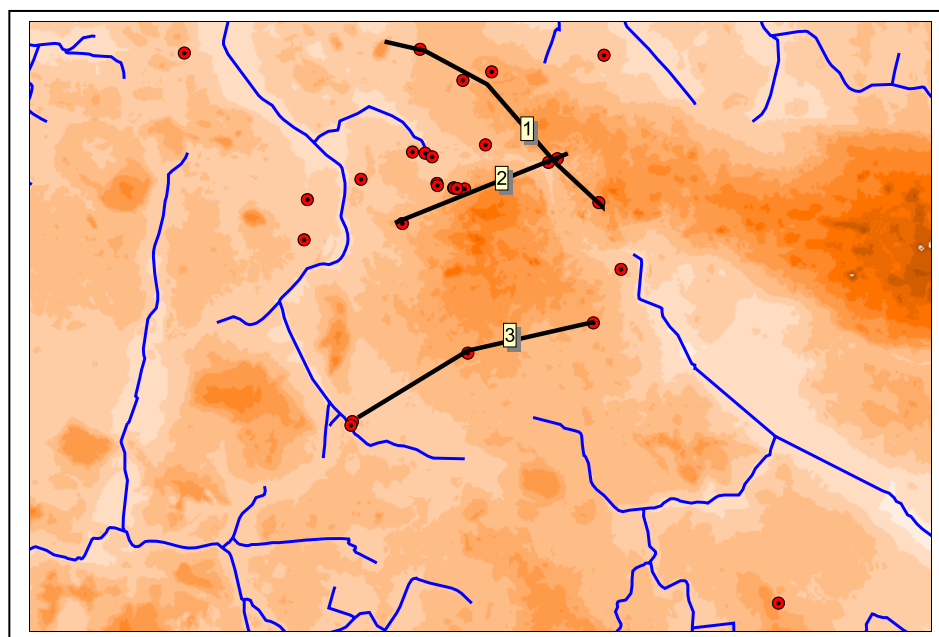
Figur 7. Ro vandspejl i boring DGU-nr. 205.558

Geologi og hydrologi

Med henblik på at klarlægge en mulig migrationsvej for gas fra boreplads B, hvor gasudslip fandt sted i 1995, til boring 558 gives i det følgende en kort oversigt over Stenlille områdets geologi. Overfladegeologien og topografien i det relevante område er vist i figur 8 og 9.

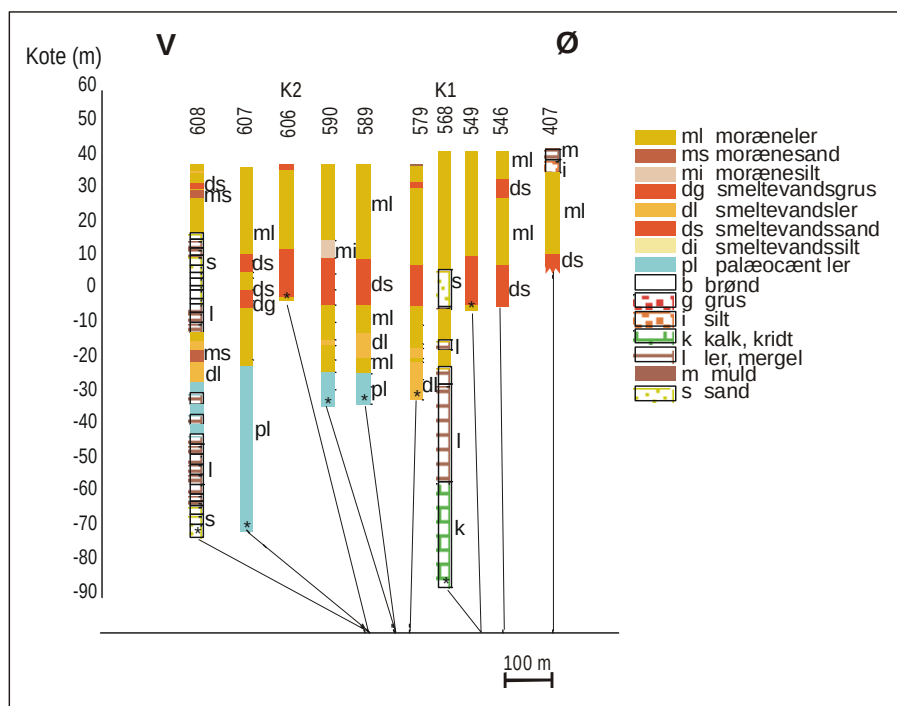


Figur 8. Jordartskort (samme område som vist i figur 1) ML=moræneler; DS =smeltevandssand og FS=postglaciale sedimenter

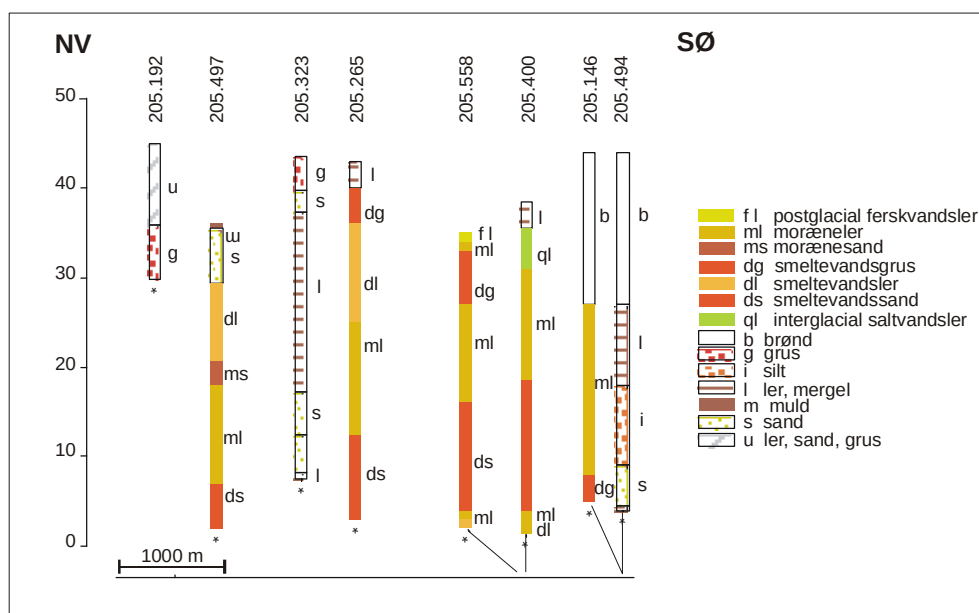


Figur 9. Højdekort m. boringer. Kote 20 m (lys) til kote 70 m (mørk). Vandløb er vist med blå. Placering af boringer vist i nedenstående boreprofiler er markeret med sorte linjer.

Kendskabet til geologien under overfladen stammer fra talrige boringer, der for det meste er udført for at skaffe drikkevand. Øverst findes 60-70 m mægtige kvartære aflejringer, der består af vekslende lag af moræner og smeltevandssand, figur 10-13. Kvartæret underlejres af Kerteminde mergel og grønsandskalk, der ligger over lagene fra kridttiden. I profilerne er medtaget alle boringer i GEUS' arkiv, ikke kun de i figur 1-2 markerede.

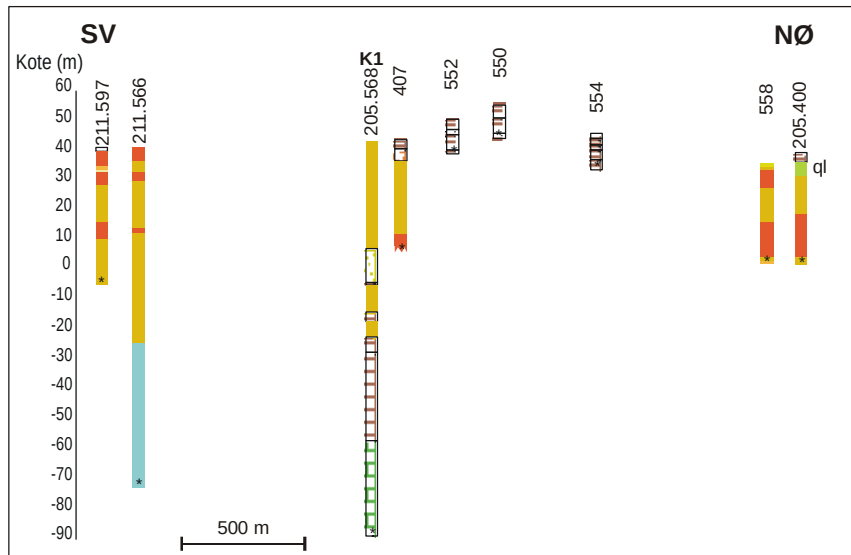


Figur 10. Vest-øst profil boreplads B (figur 2). Den geologiske beskrivelse er baseret på prøver fra kontrolboringerne og forboringerne til gaslagerboringerne

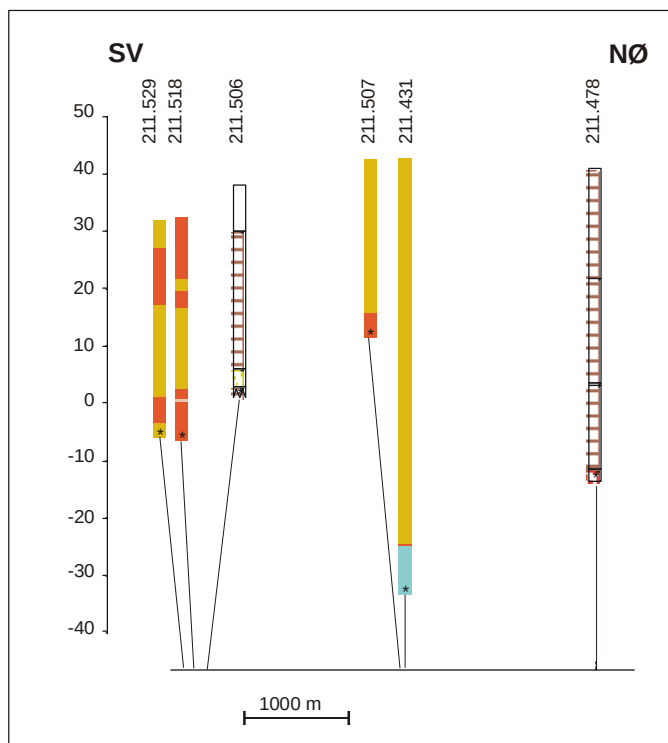


Figur 11. Profil 1, geologisk beskrivelse af vandboringer, 205.558 ses i midten.

Indvinding til drikkevand sker primært fra sandlaget, 25-40 m under terræn, hvor der hersker artesiske forhold pga. af det udbredte lerdække. Grundvandsstrømmen er rettet i vestlig til nordvestlig retning i flg. oplysningerne på det geologiske basisdatakort.

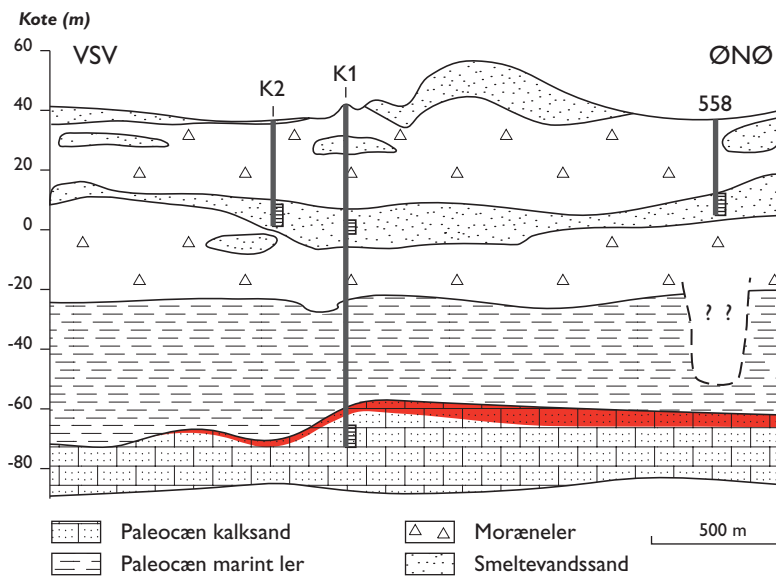


Figur 12. Profil 2, (se figur 8). 205.558 ses mod NØ. Signaturer som i figur 10.



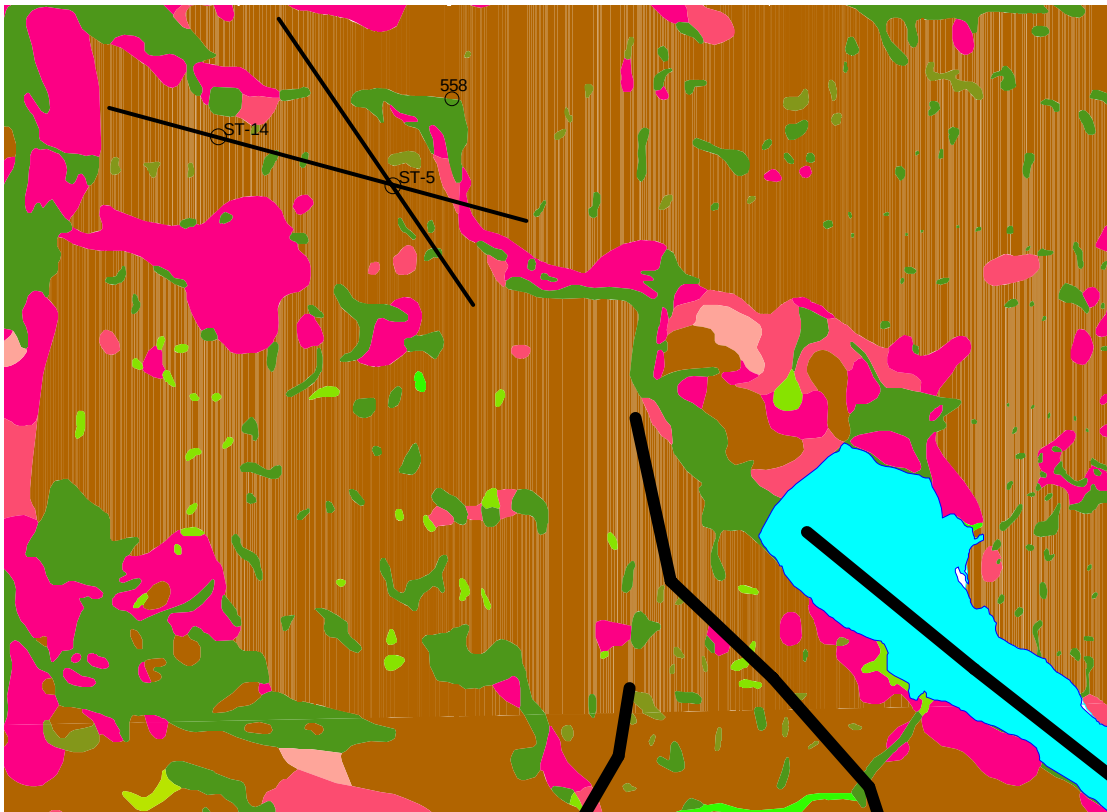
Figur 13. Profil 3, placering se figur 8. Signaturer som i figur 10.

På basis af boreprofilerne er det geologiske tværsnit langs linje 2 skitseret i figur 14, der også viser gassens mulige migrations vej fra ST-14 boringen til Nyrup boring 558.



Figur 14. Geologisk tværsnit langs linje 2 på figur 8. Naturgassens mulige migrationsvej fra udslip nær K2 til boring 558 er antydnet med rødt.

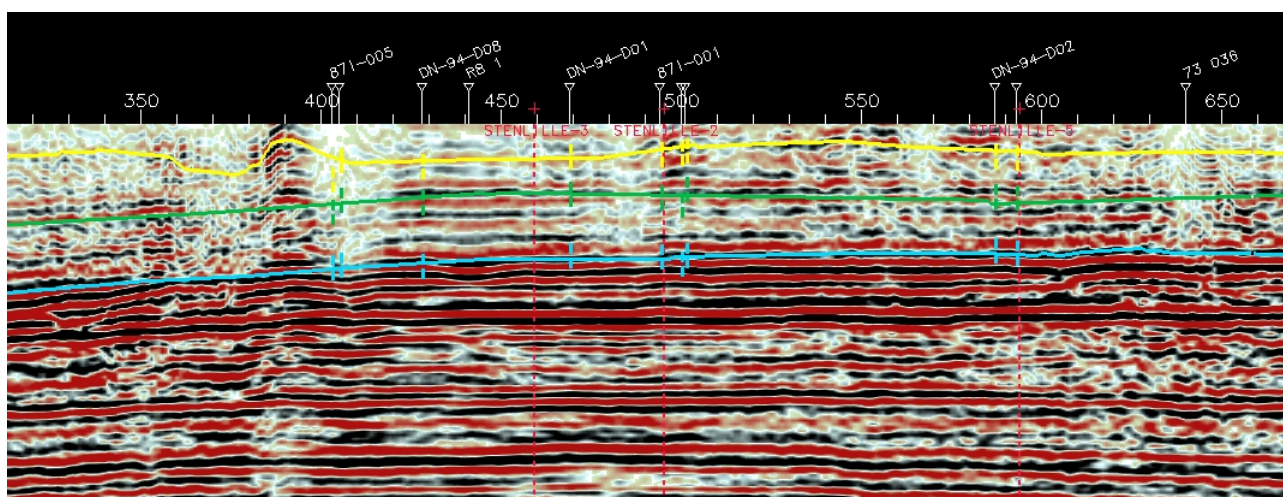
En begravet tunneldal er antydnet på profilet tæt ved boring 558. Formodningen om en mulig begravet tunneldal bygger på tolkning af nylige luftbårne TEM målinger, se figur 15 /4/.



Figur 15. Jordartskort med markering af tunneldale (kraftige) og seismiske profiler (tynde)

De kraftige linjer markerer tunneldalenes midte. Bredden af de begravede dale varierer, og kan være omtrent så brede som søen (Gyrstinge Sø) i dele af området. Linjernes afgrænsning mod nord er bestemt af grænsen for TEM målingerne. Det er derfor sandsynligt, at tunneldalene strækker sig helt op til området omkring boring 558. Jordartskortet viser et ældre dalsystem, der godt kan have forbindelse med en tidligere tunneldal. Boreprofilet af ST-5 boringen (placering vist på kortet, figur 15) dokumenter, at istidens kræfter har påvirket det underliggende Paleocæne ler i dette område, som tidligere omtalt. Hvor dybt en eventuel tunneldal har eroderet det marine ler vides ikke, men tilstedeværelsen af en sådan dal øger sandsynligheden for at gassen kan trænge op i de kvartære lag netop der.

De seismiske undersøgelser i Stenlille området er primært udført med henblik på kortlægning af Stenlille strukturen i godt 1500m dybde, der skyldes pudedannelse i det underliggende Zechsteinsalt. Seismikken kan derfor ikke generelt forventes at give brugbare resultater for de øverste geologiske lag. Gennemgangen af tilgængelig seismik viste to brugbare profiler, hvoraf det ene er vist i figur 16.



Figur 16. Seismisk profil. VSV-ØSØ linje gennem ST-14 og ST-5 vist på figur 15. Top sektion af linje DN-94-D03. Blå = top kalk; grøn = top Lellinge formation og gul = top Tertiær. Bemærk at top af sektionen svarer til kote nul.

Kalken (blå markør) og top Lellinge formationen (grøn markør) hælder en smule mod vest og det kunne derfor tænkes at naturgassen, der slap ud i undergrunden i september 1995 ville bevæge sig i østlig retning mod Nyrup. Formodningen bygger på et sparsomt materiale, men hvis den er korrekt, og gassen som tidligere omtalt, har bevæget sig i en smal horisont i toppen af Lellinge formationen er det muligt, at noget af den kan være nået så langt som hen under Nyrup boringen.

Det seismiske profil vist i figur 16 krydser den formodede begravede tunneldal omtrent der, hvor profilet krydser "73-036" i den østligste ende af profilet. Ændringerne i reflektionerne omkring dette punkt kan tilskrives flere forhold, og kan ikke umiddelbart bekræfte forekomsten af en begravet tunneldal.

Kilder til naturgas i boring Nyrup 558

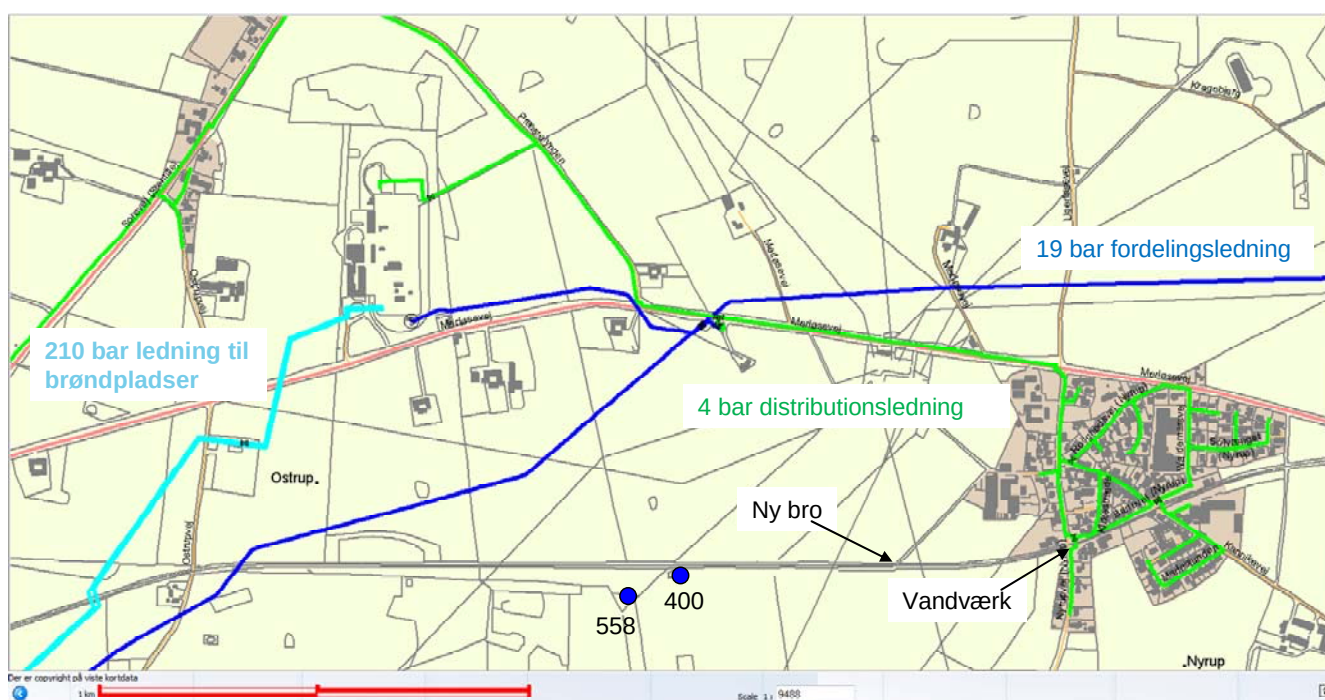
At naturgas kun kunne spores i grundvandet fra boring 558 i en kort periode fra oktober til december 2009 fortæller, at der næppe er tale om en alvorlig lækage, men selv mindre lækager kan med tiden udvikle sig til større af slagsen. Som led i en tidlig varsling vil det derfor under alle omstændigheder være af betydning at få klarlagt den sandsynlige kilde til gassen. Det er også af betydning at kende de veje som gassen fra et eventuelt udslip vil kunne tænkes at følge med henblik på at vælge de mest velegnede steder for overvågningen af naturgaslageret. Af sidstnævnte grund, og for at kunne udelukke muligheden af ny lækage, er den sandsynlige udbredelse af gas fra det gamle underjordiske naturgasudslip undersøgt så grundigt som de tilgængelige oplysninger tillader det. Når kilden til naturgassen skal søges bør det også vurderes hvilken betydning den lave pumpehastighed i samme periode kan have haft. De tre mulige kilder til naturgas i boring 558 vil blive beskrevet i de følgende afsnit.

Migration af naturgas fra gasudslippet i 1995

Afstanden mellem det kendte gasudslip ved boring ST-14 og Nyrup boring 558 er 1600 m. De første målinger efter udslippet tydede på, at der stadig var fri gas tilstede i Lellinge formationen, og at gassen sandsynligvis eksisterede i to måneder efter gasudslippet start før den opløstes i grundvandet. De beregnede 5000 kubikmeter gas, der slap ud, ville kunne migrere 600 m hvis udbredelsen skete jævnt i en tynd horisont, ca. 10 cm, under seglet bestående af tæt ler, før naturgassen endelig opløstes i formationsvandet, Appendiks 2. De geologiske lags hældning taget i betragtning er det ikke urealistisk at forestille sig, at migrationen fortrinsvis skete i østlig retning, og at gassen kunne nå så langt som til Nyrup før den opløstes, se figur 14. Tilstedeværelse af den formodede begravede tunneldal kan have fremmet migrationen op i de kvartære lag, hvorfra drikkevand indvindes. Migration af naturgas op i de kvartære lag kan enten være sket som gasfase eller i opløst tilstand. Opløst naturgas kan have udgjort en meget beskedent del af det vand der strømmer til filteret i boring 558, og har måske derfor ikke kunnet måles under normale driftsforhold. Blandingsforholdet af grundvandet i boringens nærhed kan have ændret sig som følge af den lave udbytte, som antydtes ved lavere sulfat ved højere methanindhold, Appendiks 3, og det kan være forklaringen på, at naturgassen først viser sig i den pågældende periode.

Eventuel lækage i naturgasledningsnettet

At naturgas fra udslippet i 1995 først skulle vise sig ved Nyrup fjorten år senere virkede i begyndelsen usandsynlig, derfor søgte man efter andre forklaringer. En mulighed kunne være en utæthed i ledningsnettet, hvorfra gassen med tiden blev ført ned til grundvandet. Denne forklaring synes imidlertid mindre sandsynlig set i lyset af de senere undersøgelser, hvor det blev konstateret at naturgasindholdet i grundvandet var aftagende, og til sidst var så lavt, at det ikke kunne detekteres, se tabel 1. Men selvom ny lækage i dag synes mindre sandsynlig som årsag til naturgas i grundvandet kan det alligevel være formålstjenligt at betragte vandværksboringernes placering i forhold til naturgasnettet, figur 17.



Figur 17. Naturgasledningsnettet omkring Nyrup. Placering af vandværk og borer er indtegnet på DONGs oversigtskort. Placeringen af den ny bro omtalt i teksten er også markeret.

Den nærmeste gasledning ligger ca. 500 m fra den boring (558), hvor naturgas blev påvist. Den relativ store afstand taget i betragtning er det ikke sandsynligt at gassen skulle stamme fra utæthed i gasrørene. Grundvandskemiaen for boring 558 tyder heller ikke på, at grundvandet hurtigt påvirkes af forhold på nær jordoverfladen, tværtom. Kloridindholdet er signifikant lavere nær Nyrup end i Stenlille området i øvrigt, 20 mg/L mod generelt 30-40 mg/L, hvilket kan skyldes at vandet indvindes fra et stort reservoir, f. eks. en begravet tunneldal. Indvinding fra mindre reservoirer medfører hurtigere infiltration fra overfladen, hvilket typisk giver højere kloridindhold.

Efter det blev klart at naturgas i grundvandet optrådte i perioden med lav ydelse for den pågældende boring blev det forsøgt at klarlægge årsagerne til den lave ydelse. På forespørgsel herom blev det oplyst, at man på vandværket havde udskiftet et elektrisk relæ, men andre aktiviteter af betydning for boringens ydelse kunne man ikke give, ud over at rørledningen var lagt om af pga. brobyggeriet ved jernbanen. Omlægningen af rørledningen var antagelig sket efter naturgas var blevet påvist i boring 558. Rent hypotetisk kunne man forestille sig at naturgas havde fundet vej fra vandværket, som ligger tæt på naturgasnettet, via rørledningen til boring 558 pga. tilbageløb under en eller anden form for vedligeholdelse. Men efter de oplysninger der kunne indhentes har et sådant arbejde ikke fundet sted.

Katalytisk kulbrintedannelse

Forhøjet methanindhold ledsaget af målelige mængder af højere kulbrinter er en gang tidligere observeret i forbindelse med uregelmæssig drift af en vandboring. Det drejer sig om boring 205.520 på Stenlille vandværk, hvor methanindholdet i efteråret 1992 steg fra 0,04 til 0,14 mg/L.

Kontrolmålingen foretaget fire dage senere bekræftede den første måling med hensyn til forhøjet methanindhold og små mængder højere kulbrinter, tabel 2.

Tabel 2 Lette kulbrinter i Stenlille vandværksboring DGU nr. 205.520

Dato	CH ₄ mg/L	CH ₄ μmol/L	C ₂ H ₆ μmol/L	C ₃ H ₈ μmol/L	i-C ₄ H ₁₀ μmol/L	n-C ₄ H ₁₀ μmol/L
10-09-92	0.04	2.5	0.000			
08-12-92	0.14	8.75	0.100	0.075	0.016	0.050
12-12-92	0.18	11.25	0.130	0.105	0.017	0.047
11-05-93	0.04	2.5	0.000			

Samme CH₄ koncentration er vist i to enheder

Det forhøjede methanindhold i boringen optrådte kun midlertidigt, da den efterfølgende almindelige miljøovervågning viste 0,04 mg/L, se tabel 2.

Indholdet af opløst jern i grundvandet fra boringen var væsentlig højere i december 1992 end tidligere, og man konkluderede derfor, at stigningen i methanindholdet skyldtes en kombination anaerobisk korrosion og katalytisk kulbrintedannelse ved den såkaldte Fischer-Tropsch reaktion, se Appendix 5. Det forhøjede indhold af opløst jern i vandet tydede på at prøven repræsenterede stillestående vand i røret, så pumpen i boringen havde formentlig ikke været i drift gennem længere tid, sandsynligvis fordi den ny tilsynsførende ikke var fortrolig med måletavlen på vandværket. Katalytisk kulbrintedannelse ved Fischer-Tropsch reaktionen er så beskeden, at den sandsynligvis kun kan måles i stillestående vand i jernrør. Det er derfor ikke sandsynligt at træffe denne type gas i målelige mængder i omgivelserne, og problemet med katalytisk gas begrænser sig formentlig sig til tilfælde som ovenstående.

Der blev ikke udtaget prøver til jernanalyse af vand fra Nyrup boring 558, så det vides ikke om der har været stillestående vand i boringen i perioder. Det kan derfor ikke helt udelukkes, at den midlertidige stigning i kulbrinteindholdet i vandet skyldes katalytisk kulbrintedannelse, men ud fra de informationer som foreligger virker det ikke sandsynligt. Tilstedeværelse af umættede kulbrinter, alkener, kan være tegn på katalytisk dannet kulbrinter /5/, men ingen umættede kulbrinter blev observeret vandet fra boring 558, hvilket indikerer at den midlertidige stigning skyldes et bidrag af naturgas.

Konklusion

Det forøgede indhold af kulbrinter i Nyrup vandværks boring med DGU nummeret 205.558 var midlertidig og blev kun observeret i en periode med lavere indvindingsrate for omtalte boring. Det forøgede kulbrinteindhold skyldes bidrag af naturgas, der sandsynligvis stammer fra det fjorten år gamle underjordiske naturgasudslip ved boring ST-14 1600 m derfra.

Der er ved en tidligere lejlighed observeret forhøjet indhold af kulbrinter i en anden vandværksboring sandsynligvis på grund af katalytisk kulbrintedannelse. Det kan derfor ikke fuldstændig udelukkes, at stigningen i kulbrinteindholdet i Nyrup boringen også skyldes katalytisk kulbrintedannelse, men muligheden anses for mindre sandsynlig på grundlag af de tilgængelige oplysninger.

Referencer

- /1/ Stenlille Gas Storage – Study of naturally occurring hydrocarbon gases before injection. Geological Survey of Denmark. DGU report No. 15, (1989). 53 pp.
- /2/ Overvågning af methan i grundvand over Stenlille naturgaslager, 1989-2001 (2002). GEUS rapport 2002/31, 36 pp.
- /3/ Redegørelse vedrørende gasudslip fra boring ST-14. Dansk Naturgas A/S november 1995, 16 pp.
- /4/ Jørgensen, F. & Sandersen, P. (2009)/ Kortlægning af begravede dale i Danmark. Opdatering 2007-2009. Udarbejdet for Statens Miljøcentre.
- /5/ Gaseous hydrocarbons of unknown origin found while drilling. Organic Geochemistry (1988) Vol. 13, p. 875-879.

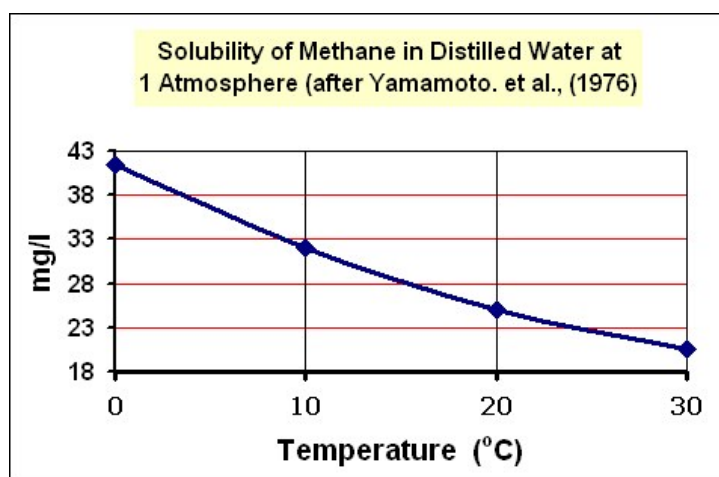
Appendiks 1. Vandmængde oppumpet fra K1 boring siden 1995

Dato	Renspump		Methan (mg/l)		Methan mængde			Dato	Renspump		Methan (mg/l)		Methan mængde		
	m3	ΣM3	1	2	g	L	ΣM3		m3	ΣM3	1	2	g	L	ΣM3
19-09-95	5	5	26.7	26.5	133	186	0.186	09-10-96	5	359	6.4	6.8	33	46	3.783
26-09-95	6	11	24	24	144	202	0.388	23-10-96	5	364	5.9	5.9	29.5	41	3.824
29-09-95	8	19	20	19.9	159.6	223	0.611	06-11-96	5	369	6.7	6.9	34	48	3.871
03-10-95	6	25	14.7	14.7	88.2	123	0.735	20-11-96	7	376	6.9	6.9	48.3	68	3.939
06-10-95	5	30	10.5	10.5	52.5	74	0.808	04-12-96	10	386	6.6	6.8	67	94	4.033
10-10-95	4	34	10.2	10.2	40.8	57	0.865	18-12-96	5	391	6.5	6.3	32	45	4.078
13-10-95	4	38	11.2	11.1	44.6	62	0.928	17-03-97	9	400	5.3	6	50.85	71	4.149
17-10-95	4	42	9.7	9.6	38.6	54	0.982	18-06-97	11	411	4.7	5.3	55	77	4.226
24-10-95	6	48	8	8	48	67	1.049	23-09-97	8	419	5.1	5.2	41.2	58	4.284
27-10-95	5	53	8.6	8.6	43	60	1.109	11-12-97	6	425	4.9	5.6	31.5	44	4.328
31-10-95	3	56	7	7	21	29	1.139	23-06-98	6	431	4.5	4.7	27.6	39	4.366
03-11-95	5	61	5.9	5.9	29.5	41	1.180	05-11-98	7	438	5.8	5.4	39.2	55	4.421
07-11-95	7	68	7	7	49	69	1.249	22-12-98	5	443	4.45	3.8	20.625	29	4.450
10-11-95	5	73	6.9	5.8	31.75	44	1.293	17-03-99	5	448	3.32	3.02	15.85	22	4.472
14-11-95	5	78	5.1	3.6	21.75	30	1.323	16-06-99	4	452	3.62	3.3	13.84	19	4.492
17-11-95	6	84	6.9	7	41.7	58	1.382	13-10-99	6	458	2.67	2.51	15.54	22	4.513
21-11-95	6	90	6.7	6.4	39.3	55	1.437	07-12-99	9	467	3.33	3.23	29.52	41	4.555
24-11-95	5	95	6.8	7	34.5	48	1.485	23-02-00	9	476	3.3	3.2	29.25	41	4.596
28-11-95	6	101	7.1	6.5	40.8	57	1.542	30-06-00	12	488	3.1	2.97	36.42	51	4.647
01-12-95	4	105	6.3	6.6	25.8	36	1.578	06-10-00	9	497	2.24	2.43	21.015	29	4.676
05-12-95	4	109	6	5.8	23.6	33	1.611	19-12-00	7	504	2.6	2.6	18.2	25	4.701
08-12-95	5	114	6.2	6.5	31.75	44	1.656	29-03-01	4	508	2.24	2.43	9.34	13	4.715
12-12-95	6	120	6.1	6.7	38.4	54	1.710	26-06-01	3	511	4.37	3.51	11.82	17	4.731
15-12-95	6	126	6.5	7.1	40.8	57	1.767	08-11-01	3	514	2.76	3.21	8.955	13	4.744
19-12-95	6	132	6.1	6.3	37.2	52	1.819	13-12-01	2	516	1.86	1.85	3.71	5	4.749
22-12-95	6	138	6.2	6.2	37.2	52	1.871	13-03-02	4	520	1.42	1.4	5.64	8	4.757
28-12-95	7	145	6	6.5	43.75	61	1.932	04-06-02	2	522	1.28	1.3	2.58	4	4.760
02-01-96	7	152	6.3	6.2	43.75	61	1.993	05-11-02	2	524	1.78	1.7	3.48	5	4.765
05-01-96	6	158	5.9	6.7	37.8	53	2.046	29-01-03	17	541	1.81	1.89	31.45	44	4.809
09-01-96	6	164	6.4	6.6	39	55	2.101	14-05-03	3	544	1.51	1.59	4.65	7	4.816
12-01-96	7	171	6.3	5.9	42.7	60	2.161	26-08-03	2	546	1.7	1.7	3.4	5	4.821
16-01-96	6	177	5.9	6.2	36.3	51	2.212	16-12-03	5	551	1.42	1.59	7.525	11	4.831
19-01-96	5	182	6	6.5	31.25	44	2.255	12-05-04	4	555	1.29	1.34	5.26	7	4.838
23-01-96	6	188	6.5	6.5	39	55	2.310	26-08-04	3	558	1.3	1.39	4.035	6	4.844
26-01-96	6	194	6.8	6.9	41.1	58	2.367	11-11-04	7	565	1.27	1.44	9.485	13	4.857
30-01-96	7	201	6.1	6	42.35	59	2.427	09-12-04	3	568	1.16	1.34	3.75	5	4.863
02-02-96	5	206	6.4	6.5	32.25	45	2.472	31-03-05	7	575	1.37	1.39	9.66	14	4.876
06-02-96	9	215	6.5	6.3	57.6	81	2.552	22-06-05	14	589	1.31	1.25	17.92	25	4.901
09-02-96	20	235	4.8	5	98	137	2.690	03-10-05	3	592	1.17	1.18	3.525	5	4.906
13-02-96	6	241	5.2	5.7	32.7	46	2.735	13-12-05	16	608	1.33	1.4	21.84	31	4.937
16-02-96	7	248	6	6.3	43.05	60	2.796	10-04-06	3	611	1.17	1.14	3.465	5	4.942
27-02-96	7	255	6.5	6.4	45.15	63	2.859	14-06-06	3	614	1.03	1.12	3.225	5	4.946
05-03-96	22	277	5.5	5.3	118.8	166	3.025	03-10-06	3	617	1.06	1.08	3.21	4	4.951
12-03-96	7	284	6.1	6.1	42.7	60	3.085	30-11-06	3	620	1.06	1.06	3.18	4	4.955
19-03-96	9	293	6.9	6.3	59.4	83	3.168	13-02-07	4	624	1.17	1.23	4.8	7	4.962
26-03-96	7	300	8.6	8.3	59.15	83	3.251	09-05-07	2	626	1.12	1.14	2.26	3	4.965
15-05-96	1	301	6.9	7	6.95	10	3.261	13-09-07	4	630	1.05	1.01	4.12	6	4.971
30-05-96	6	307	7	7.1	42.3	59	3.320	13-12-07	3	633	0.92	0.9	2.73	4	4.975
12-06-96	6	313	7.2	7.2	43.2	60	3.380	27-02-08	4	637	0.98	1.12	4.2	6	4.980
26-06-96	8	321	6.3	6.5	51.2	72	3.452	26-06-08	3	640	1	0.97	2.955	4	4.985
17-07-96	6	327	6.3	5.9	36.6	51	3.503	02-10-08	3	643	1.64	1.63	4.905	7	4.991
07-08-96	7	334	6.2	5.9	42.35	59	3.563	11-12-08	3	646	0.75	0.89	2.46	3	4.995
21-08-96	7	341	6.9	6.5	46.9	66	3.628	24-03-09	4	650	1.5	1.76	6.52	9	5.004
03-09-96	6	347	5.9	5.7	34.8	49	3.677	16-06-09	4	654	1.48	1.48	5.92	8	5.012
25-09-96	7	354	5.9	6.2	42.35	59	3.736	08-10-09	2	656	0.8	0.84	1.64	2	5.015

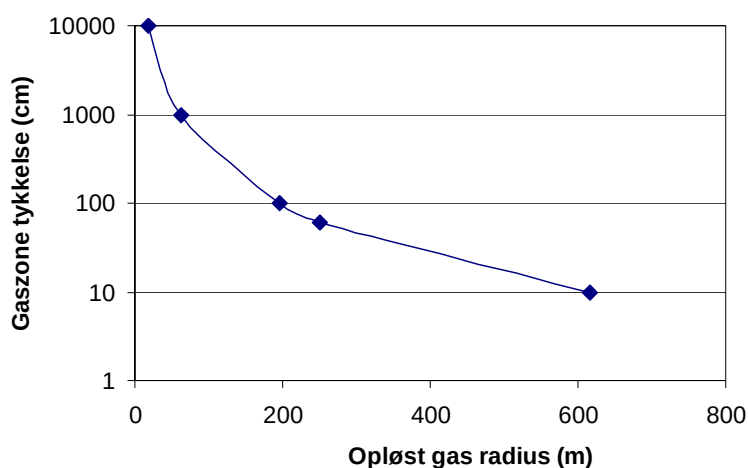
Appendiks 2. Beregning af udbredelsen af naturgas efter udslip

DONG A/S beregnede at den samlede mængde naturgas der slap ud fra boring ST-14 fra lækagen opstod til den blev observeret og stoppet en måned senere var omkring $5000 \text{ Nm}^3 / 3/$. Ændringerne i methan indhold i K1 boringen tydede på at en gasfase kan have eksisteret en måned mere før al gassen var blevet opløst i grundvandet i Lellinge Formationen. DONG A/S beregnede at zonen med gasmættet vand ville strække sig 15-20 m fra ST-14 hvis gassen blev opløst i Lellinge Formationens fulde tykkelse, ca. 100 m. Den efterfølgende miljøovervågning viste imidlertid at gassen var nået til K1 boringen 250 m derfra og måske længere. I det efterfølgende beregnes hvor langt bort gassen kunne nå under såfremt den spredtes i en tynd horisont i toppen af Lellinge Formationen under det tætte lerlag. Nedenstående beregninger er foretaget for opløst naturgas.

Methans opløselighed i rent vand ved en atmosfæres tryk er bestemt af Yamamoto et al. (1976).



Større mængder opløst salt i vandet vil nedsætte opløseligheden af methan, men for en salinitet svarende til bare 1400 mg/L klorid (ca. 0,04 mol/L) er det i denne sammenhæng uden betydning. Temperaturen i Lellinge Formation skønnes at være omkring 11,5-12 °C og trykket omkring 10 bar, og under disse betingelser vil methans opløselighed være omkring 300 mg/L. Nedenstående figur viser radius for udbredelsen af opløst gas (mættet), hvis porøsiteten af Lellinge Formationen antages at være 10 %.



Appendiks 3. Grundvandskemi for boring DGU-nr. 205.558, 1988 – 2009

Dato	tid for udtagning	CH ₄ mg/L	pH	HCO ₃ mg/L	F mg/L	Cl mg/L	SO ₄ mg/L	NO ₃ mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	NaHCO ₃ mg/L
03-12-09	+30	0.13	7.27			19.8	41.0	<0.05	18.3	2.88	9.5	110	
	+10	0.12	7.27			19.9	41.5	<0.05	18.6	2.86	9.5	111	
	før	0.12	7.27			19.8	40.8	0.14	18.6	2.85	9.6	111	
06-11-09	+40	0.14	7.29			18.1	39.6	<0.05	16.3	2.75	8.9	106	
	+10	0.16	7.35			18.4	39.0	<0.05	16.7	2.79	8.9	107	
	før	0.16	7.34			18.4	39.0	<0.05	16.6	2.69	8.7	104	
21-10-09	+110	0.14	7.09	305	0.43	19.0	42.6	0.06	17.4	2.88	9.3	107	
	+10	0.15	7.20	317	0.40	19.7	43.8	<0.05	17.9	2.85	9.5	110	
	før	0.17	7.30	319	0.40	20.0	43.3	<0.05	18.0	2.86	9.5	110	
16-10-09	+30	0.15	7.33	322	0.39	19.7	43.3	0.1	17.9	2.85	9.5	103	
		0.18	7.49	328	0.40	19.7	42.4	<0.05	18.0	2.92	9.5	110	
12-10-09	+20	0.16			0.47	20.4	43.4	1.44	19.4	2.68	10.1	112	
	+10	0.22			0.21	19.7	40.3	0.4	19.9	2.89	10.2	112	
		0.40			0.48	20.5	31.4	<0.05	19.6	2.90	10.4	112	
08-10-09		0.45											
03-03-04		0.08		320	0.31	18.0	41.0	<0.05	20.0	2.20	7.7	102	
27-09-99		0.10		322	0.31	18.9	38.9	0.75	17.4	2.34	8.4	104	
09-03-93		0.12		334	0.32	18.0	32.0	1.2	20.0	2.60	7.1	96	8
16-02-89		0.08	7.37	353			22.0	0.26					
01-01-88		<0.1		384	0.23	17.0	11.0	<0.05	30.0		10.0	97	53

Analyserne for 1988, 1993 1999, og 2004 er udført af forskellige miljø- og levnedsmiddellaboratorier. Data findes i GEUS' Jupiterdatabase. De øvrige analyser er foretaget af GEUS.

Natriumbikarbonat beregnes som vist i nedenstående ligning.

$$\text{NaHCO}_3 \text{ mg/L} = (\text{HCO}_3/61,015 - 2*(\text{Ca}/40,08 + \text{Mg}/24,305))*84,005$$

Tallene i ligningen angiver molvægt for hhv. bikarbonat, calcium, magnesium og natriumbikarbonat. Kun positive natriumbikarbonat tal er anført i tabellen.

De kemiske analyser for 12. oktober 2009 blev udført på prøverne i 15 ml serumflasker, der normalt anvendes til methananalyse. Fra 16.oktober til 3. december blev der udtaget separate prøver i 100 ml plastflasker for grundvandskemisk analyse. Der blev ikke foretaget grundvandskemisk analyse på prøven fra 8. oktober (i 15 ml serumflaske), hvor man første gang konstaterede forhøjet methanindhold.

De grundvandskemiske analyser viser ingen signifikant forskel mellem forhøjet og ”normal” methan undtagen for sulfat, se fremhævnings for den 12. oktober.

Appendiks 4. Fotos af forholdene omkring boring DGU-nr. 205.558



Ny bro ved markvej over jernbane



Boring 205. 558 set fra syd



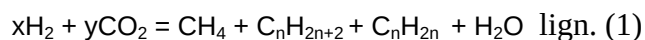
Boring 205.558



Kig ned i Boring 205.558

Appendiks 5. Rapport vedr. forhøjet kulbrinteindhold i Stenlille boring 520

Forhøjet methanindhold ledsaget af målelige mængder af højere kulbrinter kan forekomme ved en kombination af anaerob jernkorrosion og katalytisk kulbrintedannelse ved Fischer-Tropsch reaktionen ligning 1.



Fri brint dannes ved anaerob korrosion af jern. Kulstof kan stamme fra kulstof i jern eller fra bikarbonat opløst i vandet. Kulbrinter dannet ved Fischer-Tropsch reaktionen indeholder både alkaner (C_nH_{2n+2}) og alkener (C_nH_{2n}), sidstnævnte forekommer ikke i naturen. På de næste sider er den oprindelige december 1992 rapport for boringen gengivet. Alkener er ikke vist i tabellen, men kan have været tilstede, og dermed givet anledning til konklusionen ang. katalytisk dannede kulbrinter. Det har desværre ikke været muligt at genfinde de oprindelige kromatogrammer for de pågældende analyser, og dermed få bekræftet om alkener (umættede) kulbrinter var tilstede eller ej.

Miljøministeriet
Danmarks Geologiske Undersøgelse

Afdeling	Reference	Dato	Journalnr.
Geokemisk		15, 12. 1992	215-001

Dansk Naturgas A/S
Agern Allé 24-26
2970 Hørsholm
Att.: Hans Øbro

Vedr.: Miljøovervågning af Stenlille gaslager

Hermed fremsendes analyseresultaterne for lette kulbrinter i grundvandsprøver udtaget d, 8. 12. og d. 12. 12. 1992.

Analyseprogrammet er udvidet til at omfatte Nyrup og Døjringe vandværker, men prøver kunne ikke udtages fra 3 af de 5 boringer, som Miljøstyrelsen havde ønsket medtaget i den fremtidige overvågning. En af boringerne (Nyrup vandværk, 205.236) er nedlagt og kan derfor ikke indgå i programmet. De to andre boringer var ikke tilgængelige (en var under reparation og en anden var endnu ikke forsynet med en råvandshane), men efter aftale med ejerne vil der i fremtiden også blive udtaget prøver fra disse to boringer.

Der er fundet spor af højere kulbrinter i Stenlille vandværks boring 205,520. For nyet prøvetagning d, 12. 12. bekræftede tilstedeværelsen af højere kulbrinter (se tabel). Jernindholdet er steget betydeligt i samme boring, sandsynligvis pga korrosion, så den pågældende boring har muligvis været ude af drift i længere tid. Ved korrosion dannes brint, som kan reagere med kulstof i stålet under dannelse af kulbrinter. Processen kendes fra den såkaldte Fischer-Tropsch syntese.

Postadresse	Telefon	Telex	Telefax
Danmarks Geologiske Undersøgelse Thoravej X 2400 København NV.	31 106600	19999 dangeo dk	31 196868

Breve bedes stilet til DGU –
ikke enkeltpersoner.
Journalnr. bedes anført
ved henvendelser.



Stenlille vandværk benytter normalt kun 2 af sine 3 boringer, og kun ved meget stor forbrug pumpes der fra den tredje boring. Da det normalt er boring 205.257, der står stille, har vi bedt vandværket om at pumpe fra denne boring ved prave tagningen. Vandværket fik ny daglig tilsynsførende kort før den forrige prave tagning, så det er ikke utænkeligt, at det er boring 205.530 der har stået stille og ikke som normalt 205.257. Ved næste prave tagning vil vi sarge for at alle tre boringer er i drift under gravet agningen.

Prøverne fra de øvrige boringer indeholdt kun spor af methan, svarende til de tidligere målte baggrundsværdier.

Med venlig hilsen

Troels Laier
Troels Laier

1. udgave af rapporten er afleveret til Stenlille Vandværk

2. udgave af rapporten er afleveret til Stenlille Vandværk
3. udgave af rapporten er afleveret til Stenlille Vandværk
4. udgave af rapporten er afleveret til Stenlille Vandværk
5. udgave af rapporten er afleveret til Stenlille Vandværk

6. udgave af rapporten er afleveret til Stenlille Vandværk
7. udgave af rapporten er afleveret til Stenlille Vandværk
8. udgave af rapporten er afleveret til Stenlille Vandværk

Højere kulbrinter målt i boring 205.520, Stenlille vandværk

Dato	C ₂ H ₆ µg/l	C ₃ H ₈ µg/l	iC ₄ H ₁₀ µg/l	nC ₄ H ₁₀ µg/l
08.12.92	3,0	3,3	0,9	2,9
08.12.92	2,6	3,1	1,0	1,9
12.12.92	3,9	4,8	0,7	2,2
12.12.92	3,9	4,6	1,0	2,7

Opløst jern i boring 205,502 og 205.520, Stenlille vandværk

Dato	205.502 Fe (mg/l)	205.520 Fe (mg/l)
25-02-89	2,0	2,4
12-12-92	2,5	6,6

Stenlille vandværk, boring 205.520, 27 m u.t.

Dato	CH4 (mg/l)		$\delta^{13}\text{C}_1$ (0/00)	
	1.	2.	1.	2.
25.02.89	0,03	-	-	-
30.10.89	0,02	-	-	-
27.11.89	0,03	-	-	-
05.01.90	0,03	0,03	-	-
01.02.90	0,05	0,05	-	-
06.03.90	0,04	0,04	-	-
02.04.90	0,05	0,05	-	-
02.05.90	0,04	0,04		
08.06.90	0,06	0,05		
02.07.90	0,04	0,04	-	-
01.08.90	0,07	0,07	-	-
06.09.90	0,06	0,07	-	-
20.11.90	0,06	0,07	-	-
22.03.91	0,03	0,03	-	-
18.06.91	0,03	0,03	-	-
15.11.91	0,03	0,03	-	-
02.03.92	0,04	0,04	-	-
10.09.92	0,04	0,04	-	-
08.12.92*	0,14	0,13	-	-
12.12.92**	0.18	0.18	-	-

* Spor af højere kulbrinter (C2-C4) fundet.