

Overvågning af grundvand over Stenlille naturgaslager, 1989 - 2015

Troels Laier

DE NATIONALE GEOLOGISKE UNDERSØGELSER
FOR DANMARK OG GRØNLAND,
ENERGI-, FORSYNINGS- OG KLIMAMINISTERIET



G E U S

Overvågning af grundvand over Stenlille naturgaslager, 1989 - 2015

Troels Laier

Resumé

Grundvandet over naturgaslageret ved Stenlille er regelmæssigt blevet undersøgt for eventuel indhold af lette kulbrinter. Undersøgelserne er foretaget siden lageret blev taget i anvendelse i 1989, som et led i overvågningen af lageret. Grundvandet indeholdt små mængder naturlig methan ca. 0,05 mg/L allerede før nedpumpning af den første naturgas. Siden nedpumpning af naturgas er der kun set mindre udsving i methanindholdet i grundvand omkring 0,05 mg/L, men ingen tegn på stigning. I omegnen af naturgaslageret indeholder grundvandet op til 0,25 mg/L methan. Det drejer sig også om naturlig methan, dannet ved mikrobiel nedbrydning af organisk stof i de geologiske lag, som vandet siver gennem.

Undersøgelserne har vist, at et eventuelt udslip af naturgas pga. af lækage relativt let kan spores, da naturgas indeholder ca. 10 procent højere kulbrinter foruden methan. Overvågningen siden 1989 tyder ikke på nogen direkte lækage fra naturgaslageret. De midlertidige spor af naturgas i en vandværksboring i Nyrup omtalt i miljøovervågningsrapporten for fem år siden, har kun vist sig sporadisk ved senere målinger.

Methan i den naturgas, der pumpes ned i lageret, adskiller sig fra naturlig methan i grundvand ved at den indeholder mere af den tunge kulstofisotop, kulstof-13. Derfor er det muligt at spore et eventuelt udslip af gas fra lageret ved hjælp af isotopanalyser. Isotopanalyser har i en række tilfælde været anvendt til at afgøre om methan stammede fra naturgas eller ej, men heller ikke isotopanalyserne tydede på nogen lækage.

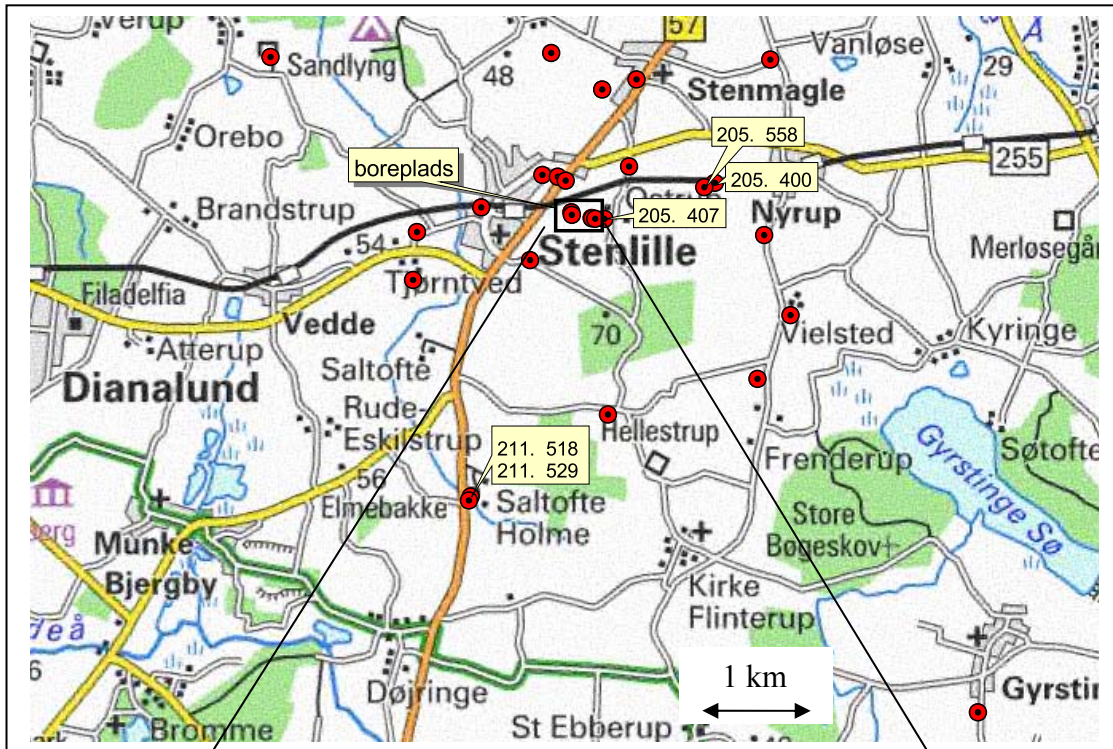
Naturgassen, der er pumpet ned i lageret siden 1989 er stort set uændret både med hensyn til sammensætning - ca. 90 procent methan og ca. 10 procent øvrige kulbrinter - og med hensyn til methans kulstof-13 isotopværdi, $\delta^{13}\text{C}$ omkring -47 promille i forhold til isotopstandard.

Indholdsfortegnelse

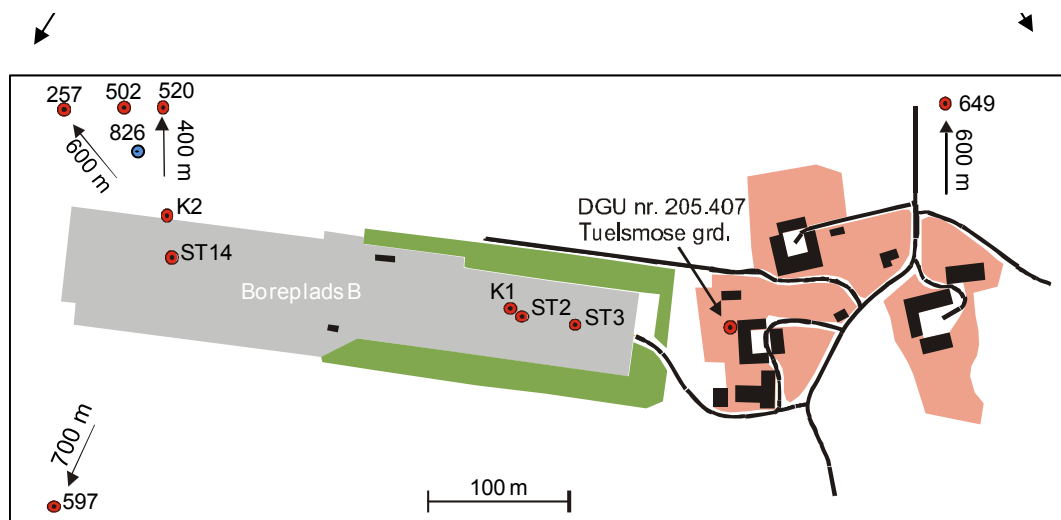
RESUMÉ	1
INDLEDNING	3
METHAN I GRUNDVAND 1989 – 2015	5
ANALYSEMETODER	5
METHAN I KONTROLBORINGER	5
METHAN I VANDVÆRKSBORINGER	7
MIDLERTIDIGE SPOR AF NATURGAS I NYRUP VANDVÆRKSBORING	8
NATURGAS I GASLAGERET	10
KONKLUSION	11
REFERENCER	12
APPENDIKS 1, METHANANALYSER 2015	FEJL! BOGMÆRKE ER IKKE DEFINERET.
APPENDIKS 2 - NATURGAS I OVERVÅGNINGSBORING K1, EFTER UDSLIP	17

Indledning

Før gaslageret i Stenlille blev taget i brug udtog GEUS vandprøver fra indvindingsboringer i området, figur 1, for at undersøge om der var naturligt forekommende metan i grundvandet. Det viste sig at være tilfældet, idet alle vandprøver, på nær 2, indeholdt små mængder metan /1/.



Figur 1. Lokalitetskort 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 markerede borer. De øvrige borer indgik i forundersøgelsen i foråret 1989.



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

To kontrolboringer, K1 og K2, blev etableret tæt ved gaslagerboringerne, hvor risikoen for en eventuel lækage blev anset for at være størst. Overvågningen af grundvandets methanindhold og eventuelle andre lette kulbrinter (C2-C6) skete ved udtagning af prøver derfra og fra de nærliggende indvindingsboringer, se figur 1 og 2.

Den første naturgas blev pumpet ned i lageret i juli 1989, og overvågningen af grundvandet har fundet sted siden. I det første år med månedlige analyser, og siden med kvartalsmæssige analyser.

Et mindre, men ikke alvorligt udslip fandt sted ved Stenlille gaslager i september 1995, i forbindelse med ibrugtagning af en ny gaslagerboring, Stenlille-14. Boringen var ført ned til Gassum Formationen ca. 1500 m under terræn, hvor gassen lagres. Udslippet fandt sted pga. en utæthed i produktionsrøret, og en udskiftning af dette stoppede lækagen. Analyse af vandprøver fra de to kontrolboringer ved Stenlille naturgaslager udtaget mindre end uge efter gasudslippet havde fundet sted, viste forhøjede gasindhold i kalk-arenit laget i 98-128 m dybde i kontrolboring K1 /2/. Sidstnævnte boring ligger ca. 250 m fra ST14. Der blev imidlertid ikke målt forhøjede methanindhold i de øverste lag, hvorfra grundvand indvindes til drikkevand.

Foruden overvågningen af indholdet af methan og eventuelle andre lette kulbrinter i grundvandet foretages også karakterisering af den naturgas, der pumpes ned i lageret. Undersøgelserne viste, at naturgassen var stort set uændret med hensyn til sammensætning - ca. 90 procent methan og ca. 10 procent andre lette kulbrinter. Også methans isotopværdi var stort set uændret sig siden 1989.

Isotoper. Kulstof i naturen består af 99% C-12 og 1% C-13 med atomvægtene 12 og 13. Forholdet mellem de stabile isotoper C-13/C-12 i methan afhænger dannelsesprocessen, og forholdet ændres stort set ikke når methan trænger op gennem de geologiske lag. Derfor er isotopmålinger egnede til at bestemme methanens oprindelse. Isotopmålinger sammenlignes med en standard, for kulstofs vedkommende med en naturlig kalk-forbindelse (PeeDe Belminite), og negative værdier betyder at prøven indeholder mindre af C-13 end standarden. Methan dannet af bakterier indeholder mindre C-13 end methan i naturgas, groft sagt fordi dannelsen vha. bakterier sker ved lavere temperatur.

Methan i grundvand 1989 – 2015

Analysemetoder

Kontrolboringerne blev renpumpet med et volumen, der var mindst 3 gange borerørets volumen, og det blev kontrolleret, at pumpen arbejdede mens prøverne blev udtaget. For indvindingsboringernes vedkommende blev det kontrolleret om boringerne havde været i normal drift, også her sikrede man sig at pumpen arbejdede mens prøverne blev udtaget.

Vandprøver til methananalyse blev udtaget enten i 15 ml serumflasker eller i 12 ml Venoject[®] glas. (Venoject[®] fremstilles til udtagning af blodprøver). I de senere år er prøver udelukkende udtaget i serumflasker, fordi butyl-gummi proppen i de nye sendinger af Venoject glas afgav methan og andre lette kulbrinter. Årsagen hertil kendes ikke, men kan have at gøre med en ændret fremstillings metode for Venoject glas.

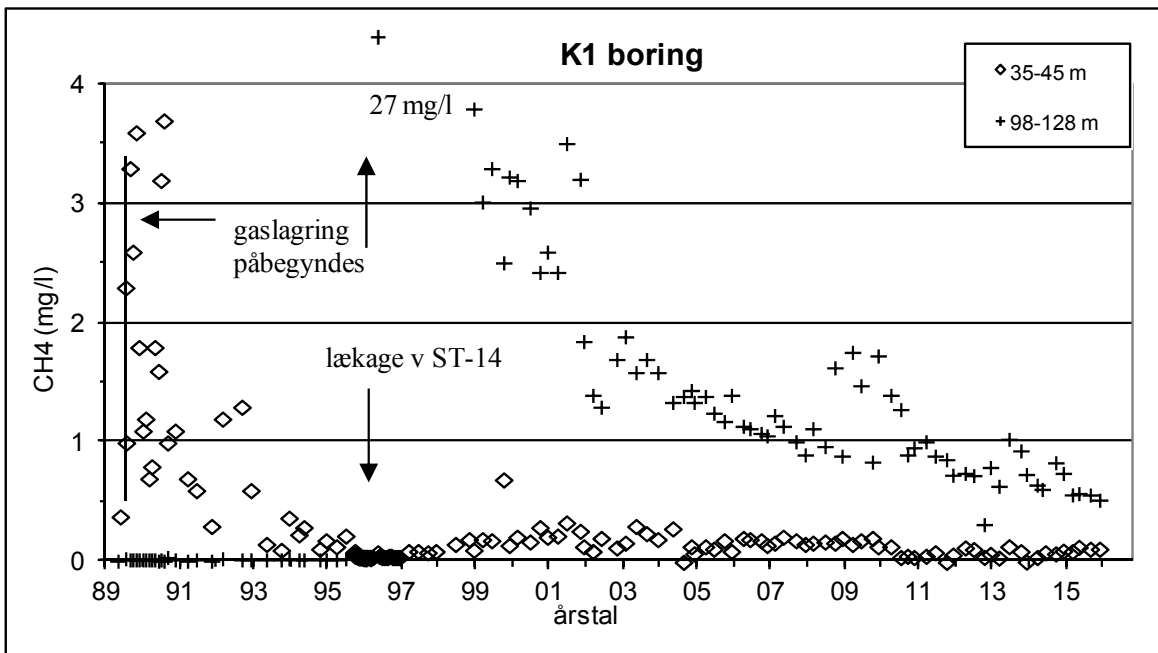
De gaskromatografiske analyser blev udført på en Shimadzu GC-9 gaskromatograf med pakket kolonne og med FID detektor. Detektionsgrænsen for methanindhold i grundvand ligger omkring 0,005 mg/l. Eventuelle andre lette kulbrinter i prøven vil vise sig ved analysen, hvis indholdet overstiger ca. 0,0002 mg/l.

Methan i kontrolboringer

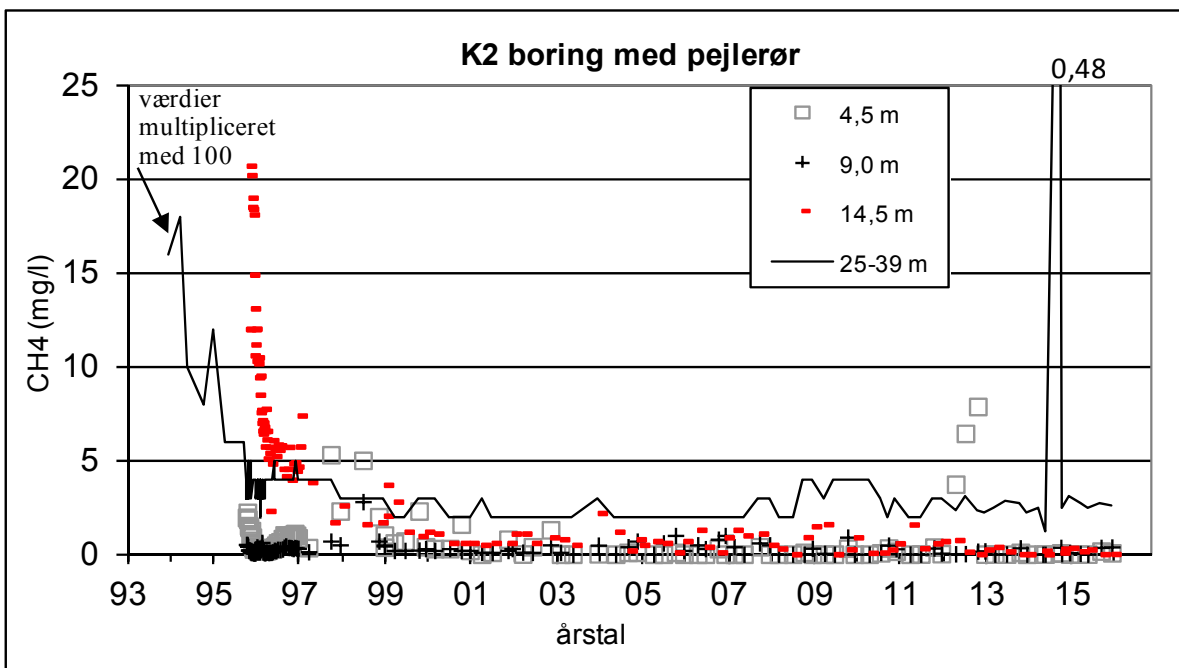
Methanindholdet i vandprøver udtaget fra de to kontrolboringer over Stenlille gaslager for hele overvågningsperioden siden 1989 er vist i figur 3 og 4. Bemærk, at skalaen på y-aksen er forskellig på de to figurer. Analyseresultaterne for 2015 er vist i tabel for alle boringer i Appendiks 1.

Vandprøverne fra pejlerørene ved K2 boringen blev frem til september 1995 kun analyseret mht. klorid for at kontrollere om der skete en forurening i forbindelse med boreaktiviteterne på pladsen. Efter gasudslippet ved ST14 ønskede DONG A/S, at vandprøverne fra pejlerørene også blev analyseret for methan. Det er værd at bemærke, at methanindholdet i de første vandprøver fra kontrolboringerne og pejlerørene var betydeligt højere end i vandprøverne fra indvindingsboringerne (figur 3 og 4), og at methanindholdet falder med tiden. Det højere methanindhold skyldes dog ikke udsivende naturgas fra lageret, da der er en betydelig forskel på to typer af gas med hensyn til kemisk og isotopmæssig sammensætning, som tidligere påvist /2/.

Efter lækagen ved ST14 steg methanindholdet brat i det dybe filter i K1 boringen, hvor der også blev målt andre lette kulbrinter. Derimod faldt methanindholdet i sandlaget (35-45 m) til baggrundsværdien, under 0,05 mg/l, i perioden efter gasudslippet i 1995. I denne periode blev der pumpet hyppigt på boringerne, normalt 2 gange om ugen. Siden januar 1998 er der sket en lille, men signifikant stigning i methanindholdet i vandprøverne fra det øverste filter i K1 boringen. I samme periode blev der kun udtaget een prøve per kvartal, hvilket kunne tyde på, at der er en vis sammenhæng mellem hyppigheden af prøvetagning og methanindhold, figur 3.



Figur 3. Methanindhold i grundvand fra 2 niveauer i kontrolboring K1 placeret ca. 10 m fra ST2 boringen. Afstand til ST14 er ca. 250 m. Efter lækagen blev der også fundet andre lette kulbrinter (C2-C6) i vandet fra det dybe indtag.

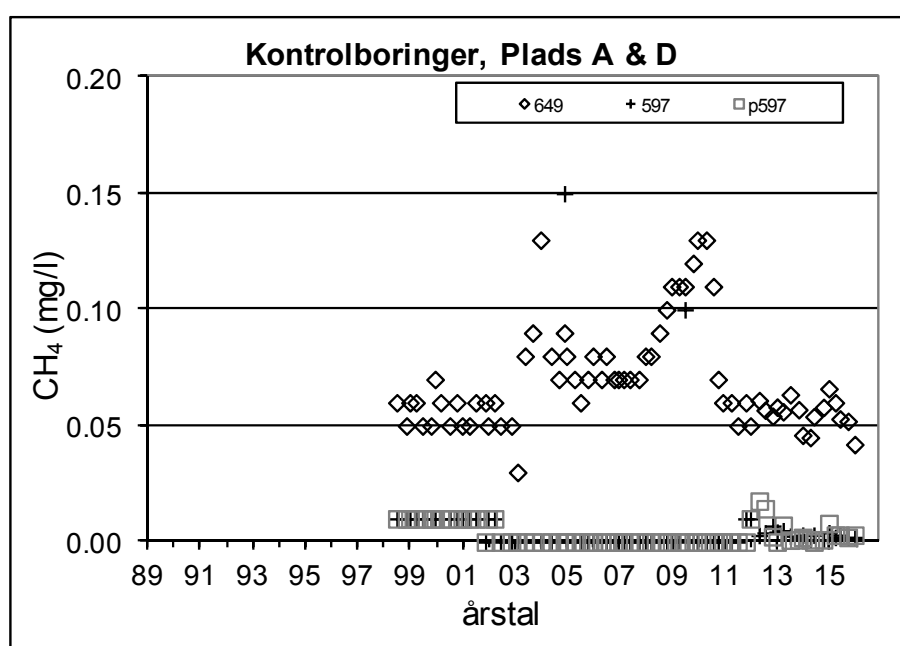


Figur 4. Methanindhold i grundvand fra kontrolboring K2 (25-39 m) og fra 3 pejlerør i forskellig dybde. Boring og pejlerør er placeret ca. 30 m fra ST14 boringen.

Stigningen i methanindhold med faldende prøvetagnings-hyppighed, ses kun for K1 og ikke for K2 boringen, figur 4. Da der ikke er målt ethan eller andre lette kulbrinter i prøver fra øverste filter i K1

er det mest sandsynligt, at det svagt stigende methanindhold skyldes lokal dannelse af methan ved mikrobiel aktivitet /2/.

Siden juni 1998 er også methanindholdet i grundvand fra kontrolboringerne på borepladserne A og D blevet analyseret, se figur 5. De to borepladser ligger godt 0,6 km fra plads B, figur 2. Methanindholdet i boring 205.649 (plads A) er en anelse højere end i det dybde indtag i K2, men lavere end i det øverste indtag i K1. Methanindholdet i de to indtag i boring 205.597 på plads D er meget lavt, mellem 0,00 og 0,01 mg/l. Grundvandet fra det øverste indtag indeholder nitrat, ca. 10 mg/l, hvilket udelukker lokal methandannelse. Grundvandskemien i det dybe indtag afspejler også mindre reducerende forhold, markant højere sulfatindhold, end tilfældet er for de øvrige overvågningsboringer. Derfor er lokal methandannelse omkring denne boring også mindre sandsynlig.

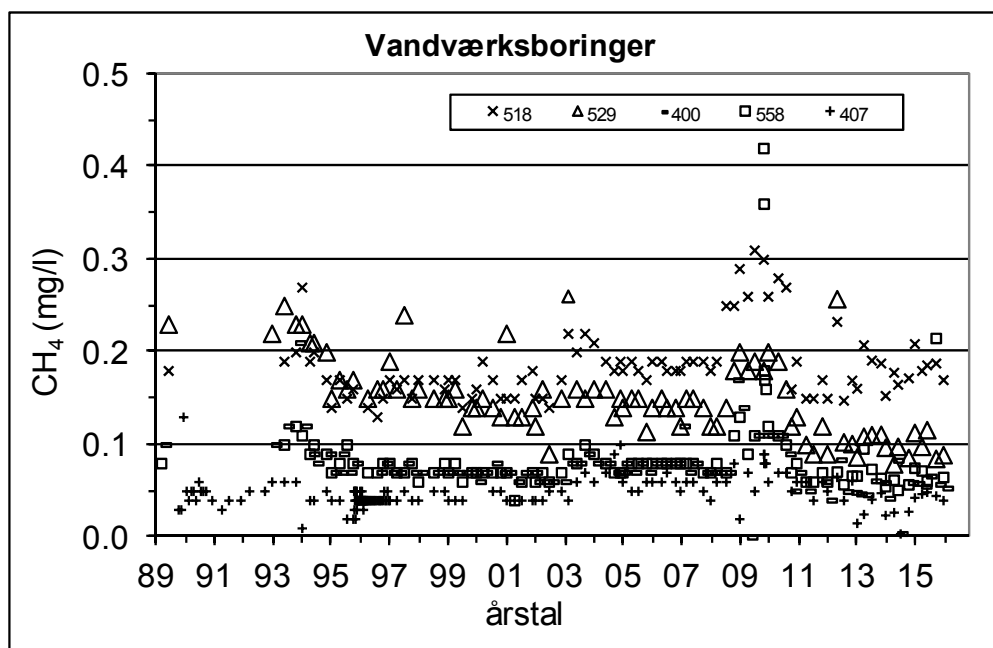


Figur 5. Methanindhold i grundvand fra kontrolboringerne på borepladserne A (205.649; 24-30 m), og D (205.597, 25-32 m & p 10-12 m)

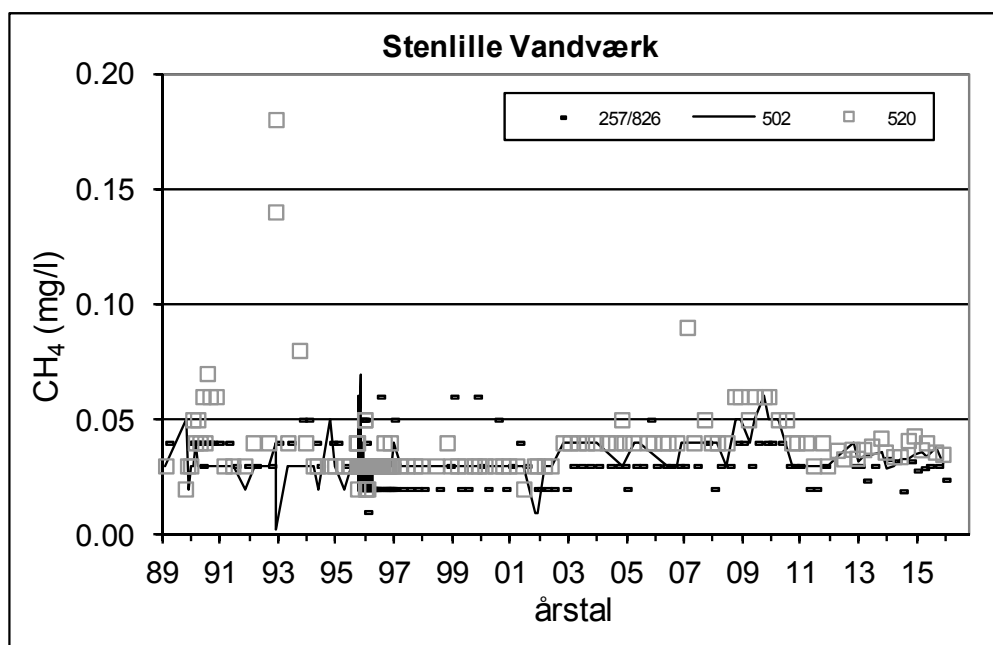
Methan i vandværksboringer

Methanindholdet i prøverne fra vandværksboringerne viser ikke store variationer for den enkelte borings vedkommende, men der er signifikante forskelle fra vandværk til vandværk, figur 6 og 7. Bemærk at y-aksens skala er forskellige på figurerne. Der synes at være et generelt fald i grundvandets methanindhold i perioden fra januar 1994 til januar 1996, et fald der muligvis kan skyldes variationer i nedbørsforholdene, der var markante i den pågældende periode.

Forskellene i methanindhold fra vandværk til vandværk skyldes sandsynligvis at grundvandet stammer fra forskellige oplande, og forskellene synes at være nogenlunde stabile igennem hele overvågningsperioden.



Figur 6. Methanindhold i grundvand fra 5 vandværksboringer over eller ved Stenlille gaslager. Boringernes placering er vist på figur 1. 518 & 529 tilhører Døjringe Vv.; 400 & 558 Nyrup Vv. Og 407 Tuelsmosegård.



Figur 7. Methanindhold i grundvand fra Stenlille vandværk, 257 erstattet af 826 i oktober 2012.

Midlertidige spor af naturgas i Nyrup vandværksboring

Overvågningsrapporten for 2009 omtalte spor af naturgas i den ene af Nyrup vandværks indvindingsboringer, DGU nummer 205.558. Forekomsten af naturgas i vandet viste sig at være af midlertidig karakter, ca. 2 måneder, og faldt sammen med en periode med lav indvindingsrate for den pågældende boring. Problemerne med lav indvindingsrate blev opklaret i forbindelse med detailundersøgelser omkring Nyrup vandværk /3/. På baggrund af undersøgelserne konkluderede

man, at naturgassen stammede fra det begrænsede underjordiske gasudslip, der fandt sted i efteråret 1995.

På grund af vandets naturlige methanindhold i Stenlille området, er methan knap så følsom en indikator for meget ringe spor af naturgas i grundvand. Ethan, der ikke findes naturligt i grundvandet, er en mere følsom indikator for eventuelle spor af naturgas. Analysemetoden tillader bestemmelse af ethan ned til 0,0002 mg/L. Med den følsomme metode er ringe spor af ethan fundet i tre af de boringer, der indgår i overvågningen af naturgaslageret, se tabel 1. Målingerne viser, at ethan kun er påvist i 2 ud af fire gange i løbet af 2015 i de tre boringer. At ethanindholdet i boringerne kun af og til ligger over detektionsgrænsen, viser at sikker sporing af naturgas i så ringe koncentration vanskeliggøres af små variationer i andre forhold, f. eks. vandindvindingen.

Tabel 1. Ethan i grundvand fra Nyrup Vv (558), Tuelsmosegård (407), og plads A (649)

Dato	205.558	205.407	205.649
08-10-09	0,0093	0,0008	
12-10-09	0,0084	0,0004	
16-10-09	0,0015	<0,0002	
21-10-09	0,0008	<0,0002	
06-11-09	0,0011	<0,0002	
03-12-09	<0,0002		
08-04-10	<0,0002	0,0006	0,0002
15-07-10	0,0002	0,0002	0,0002
20-09-10	<0,0002	<0,0002	<0,0002
23-11-10	<0,0002	<0,0002	<0,0002
22-03-11	<0,0002	0,0003	<0,0002
21-06-11	<0,0002	0,0003	<0,0002
11-10-11	<0,0002	<0,0002	<0,0002
13-12-11	<0,0002	0,0003	<0,0002
13-04-12	<0,0002	0,0003	<0,0002
05-07-12	<0,0002	0,0002	<0,0002
18-10-12	<0,0002	<0,0002	<0,0002
18-12-12	<0,0002	<0,0002	<0,0002
12-03-13	0,0003	<0,0002	<0,0002
20-06-13	<0,0002	0,0002	0,0002
15-10-13	<0,0002	<0,0002	<0,0002
09-12-13	<0,0002	<0,0002	<0,0002
25-03-14	<0,0002	<0,0002	<0,0002
13-06-14	<0,0002	<0,0002	<0,0002
25-09-14	<0,0002	0,0002	<0,0002
09-12-14	<0,0002	<0,0002	<0,0002
09-03-15	<0,0002	<0,0002	<0,0002
12-06-15	<0,0002	<0,0002	<0,0002
02-09-15	0,0030	0,0008	<0,0002
03-12-15	<0,0002	0,0006	<0,0002

Koncentrationerne er angivet som mg/L C₂H₆

Ingen ethan, og dermed spor af naturgas har kunnet påvises i andre af de boringer, der indgår i miljøovervågningen af det underjordiske naturgaslager (figur 1-2).

Naturgas i gaslageret

Prøver af naturgas udtages på hovedanlægget fra en hane, der er placeret tæt ved udstyret for dugpunktsmålinger. Prøven opbevares ved 5 bars tryk i en 300 ml stålcyliner forsynet med 2 haner. Gassen analyseres med hensyn til sammensætning og methans kulstof-13 isotopværdi, som beskrevet nedenfor. Resultaterne viser, at den naturgas der pumpes ned stort set ikke har ændret sig siden lageret blev taget i brug i 1989, Tabel 2.

Isotopanalyse. Methan blev separeret fra højere kulbrinter i en præparativ gaskromatograf og derefter oxideret over kobberoxid ved 900 °C. Oxidationsprodukterne kuldioxid og vand blev adskilt og opsamlet i glasampuller ved hjælp af et vakuumsystem forsynet med diverse frysefælder. Isotopmålingerne på kuldioxid i glasampul blev foretaget på et Finnigan MAT 251 massespektrometer. Resultaterne er angivet i den sædvanlige delta notation: $\delta^{13}\text{C}_{\text{prøve}} = (\text{R}_{\text{prøve}}/\text{R}_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \text{ ‰}$, hvor $\text{R} = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ i prøve og standard. PeeDee Belminite (PDB) blev anvendt som standard.

Tabel 2. Naturgas i Stenlille gaslager - sammensætning og isotopværdier af methan

Kulbrinte	30-10-89 injektion	11-05-93 injektion	21-06-93 produktion	21-10-94 injektion	29-09-95 injektion	13-08-97 injektion	15-07-99 injektion	04-01-01 injektion	16-12-03 produktion	02-09-04 injektion	30-11-06 injektion
CH ₄	91,4	91,5	91,8	91,5	91,5	91,5	88,7	89,3	88,8	89,5	89,1
C ₂ H ₆	5,48	5,08	5,32	5,40	5,77	5,40	6,93	6,96	6,92	6,90	6,95
C ₃ H ₈	1,96	1,69	1,80	1,82	1,60	1,80	3,08	2,68	3,02	2,67	2,60
iC ₄ H ₁₀	0,37	0,37	0,42	0,37	0,29	0,37	0,50	0,38	0,48	0,38	0,40
nC ₄ H ₁₀	0,49	0,50	0,58	0,48	0,32	0,49	0,61	0,51	0,58	0,57	0,55
iC ₅ H ₁₂	0,12	0,21	0,25	0,21	0,14	0,22	0,11	0,07	0,24	0,10	0,15
nC ₅ H ₁₂	0,09	0,16	0,19	0,16	0,10	0,17	0,08	0,08	0,17	0,08	0,09
C ₆ H ₁₄		0,09	0,11	0,09	0,08	0,09	0,01	0,05	0,10	0,05	0,06
C ₂ H ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₃ H ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \text{ ‰}$	-46,6	-47,5	-47,5	-47,3	-47,0	-47,2	-46,5	-46,6	-46,5	-46,5	-46,3
$\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4} \text{ ‰}$	-184										

Indholdet af hver komponent er angivet i volumenprocent.

Udover kulbrinter indeholder naturgassen en smule CO₂ (mindre end 1 pct.)

Konklusion

Det naturlige methanindhold i grundvandet over gaslageret er ca. 0,05 mg/l og har stort set været konstant siden overvågningen påbegyndtes i 1989. Grundvandet i omegnen af gaslageret har et lidt højere methanindhold, op til 0,25 mg/l, men viste kun ubetydelige variationer i hele overvågningsperioden, når der ses bort fra det midlertidige fund af naturgas-spor i Nyrup-boringen i 2009.

Naturgassen, der pumpes ned i lageret, har stort set ikke ændret sammensætning siden lageret blev taget i brug i 1989, dvs. forudsætningerne for skelne mellem naturlig "sumpgas" og naturgas fra eventuel lækage er stadig opfyldt.

Referencer

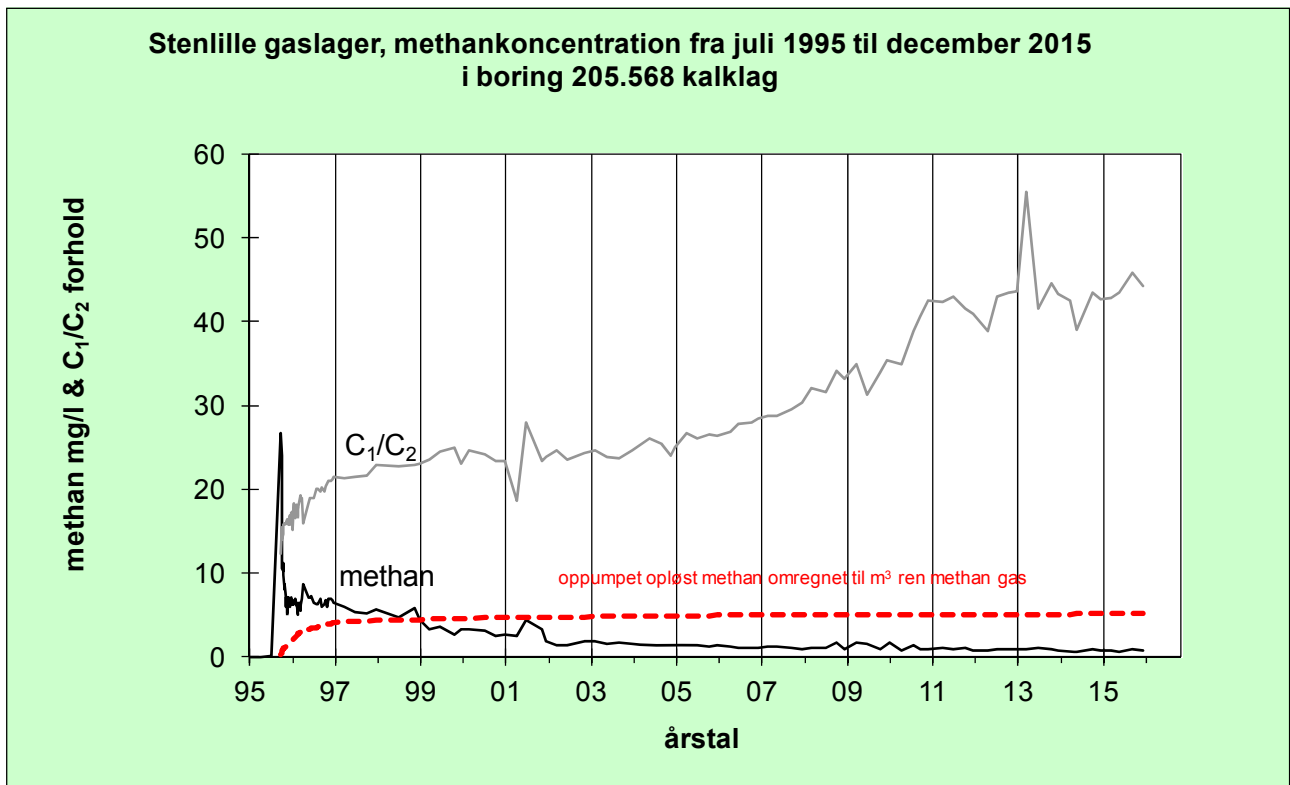
/1/ Stenlille Gas Storage – Study of naturally occurring hydrocarbon gases before injection. Geological Survey of Denmark. DGU report No. 15, (1989). 53 pp.

/2/ Overvågning af methan i grundvand over Stenlille naturgaslager, 1989-2001. GEUS rapport 2002/31, 36 pp.

/3/ Spor af naturgas i Nyrup vandværksboring, oktober 2009. GEUS rapport 2010/1, 26 pp.

/4/ Grundvandskemiske og hydrauliske forhold i miljøkontrolboring K2, Stenlille Gaslager. GEUS Rapport 2004/46, 31 pp

Appendiks 2 - Naturgas i overvågningsboring K1, efter udslip



DONG A/S har beregnet, at ca. 5000 nM³ naturgas slap ud i undergrunden som følge af den midlertidige utæthed ved den ny gaslagerboring ST-14. Heraf er ca. 5 nM³ oppumpet i form af opløst gas med grundvand fra K1 boringen, beregnet ud fra det oppumpede volumen og vandets gasindhold.