

Overvågning af grundvand over Stenlille naturgaslager, 1989 - 2018

Christian Nyrop Albers

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



GEUS

Overvågning af grundvand over Stenlille naturgaslager, 1989 - 2018

Christian Nyrop Albers

Resumé

Grundvandet over naturgaslageret ved Stenlille er regelmæssigt blevet undersøgt for eventuelt 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. I omegnen af naturgaslageret indeholder det grundvand, der anvendes til vandindvinding, op til 0,25 mg/L methan. Dette 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 kvartalsmæssige undersøgelser udført i 2018 viste ingen forhøjelser af koncentrationen af methan i grundvandet i området, og ingen spor af højere kulbrinter, bortset fra en stadig mindre rest i den dybe del af boring K1, stammende fra udslippet under ibrugtagning af ny boring i 1995.

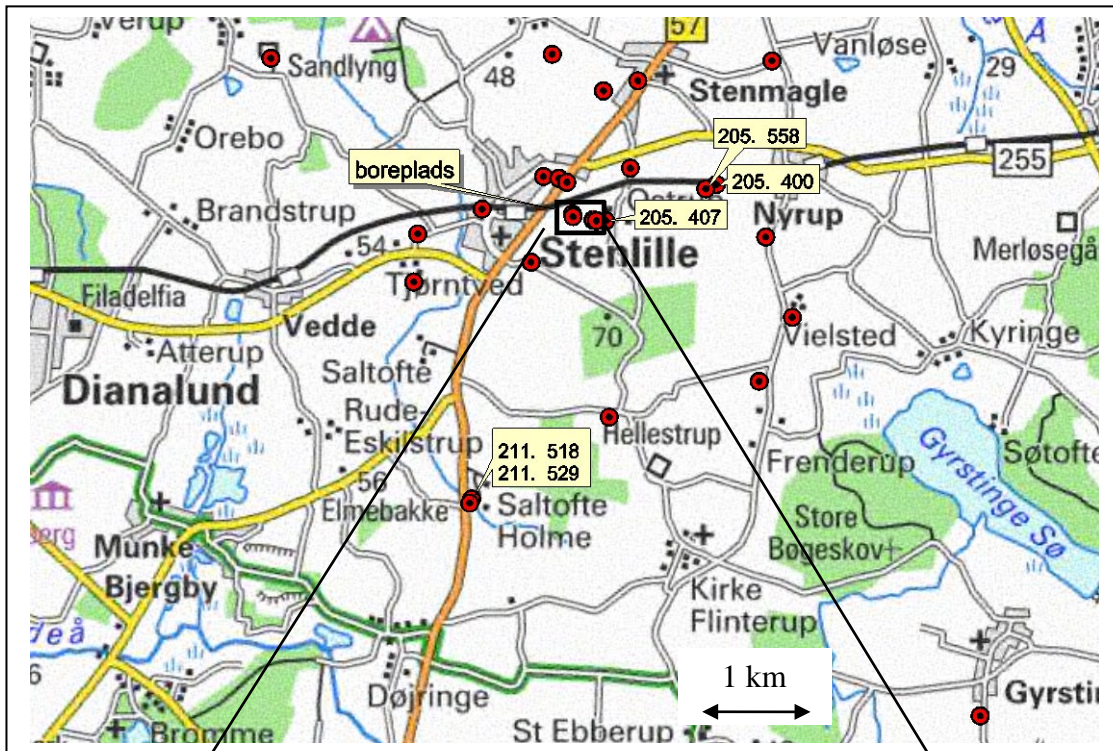
De gentagne store udsving i methan-indholdet i de allerøverste pejlefiltere i K2-boringen bør ikke give anledning til bekymring om hvorvidt methanen kan stamme fra gaslageret, da udsvingene ikke følges af en stigning i indholdet af ethan eller andre højere kulbrinter og der ikke ses en stigning i den egentlige kontrolboring.

Indholdsfortegnelse

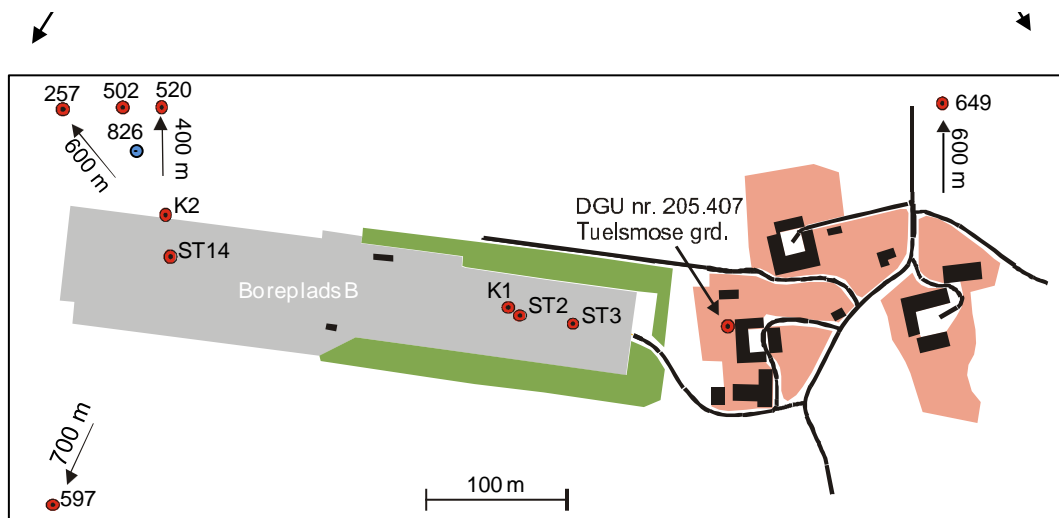
RESUMÉ	0
INDHOLDSFORTEGNELSE	2
INDLEDNING	3
METHAN I GRUNDEVAND 1989 – 2018	5
ANALYSEMETODER.....	5
METHAN I KONTROLBORINGER	6
METHAN I VANDVÆRKSBORINGER.....	9
KONKLUSION	11
REFERENCER	12
APPENDIKS 1 - NATURGAS I OVERVÅGNINGSBORING K1, EFTER UDSLIP	13
APPENDIKS 2 - SAMMENSÆTNING AF NATURGAS I GASLAGERET	14

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 /3/.



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 i 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 /4/. 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 lejlighedsvis karakterisering af den naturgas, der pumpes ned i lageret. Undersøgelserne fra 1989 til 2006 og igen i 2017 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 er stort set uændret siden 1989 /1/.

Note om isotoper: Kulstof i naturen består af 99% ^{12}C og 1% ^{13}C med atomvægtene 12 og 13. Forholdet mellem de stabile isotoper $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ i methan afhænger af dannelsesprocessen, og forholdet ændres stort set ikke når methan trænger op gennem de geologiske lag. Derfor er isotopmålinger egnede til at bestemme methanens oprindelse. Methan dannet af bakterier indeholder mindre ^{13}C end methan i naturgas og methan i den naturgas, der pumpes ned i lageret, adskiller sig derfor fra naturlig methan i grundvand, ved at den indeholder mere af den tunge kulstofisotop, ^{13}C . Isotopanalyser har i en række tilfælde været anvendt til at afgøre om methan stammede fra naturgas eller ej. Naturgassen, der pumpes ned i lageret blev fulgt relativt tæt fra 1989 til 2006 og viste ingen større ændringer i denne periode, med hensyn til ^{13}C isotopværdi, $\delta^{13}\text{C}$ omkring -47 promille i forhold til isotopstandarden PeeDe Belminite, se Appendiks 2. Der blev i januar 2017 udført en ekstraordinær prøvetagning til isotopanalyse, som bekræftede, at naturgassens sammensætning gennem de sidste godt 25 år ikke havde ændret sig meget, hverken mht. kemisk sammensætning eller methans isotopforhold /1/. Analyseresultater fra denne prøvetagning samt notat om lækagesporing ved isotopanalyse kontra højere kulbrinter blev afrapporteret i 2017 /2/. Isotopanalyserne af naturgassen (udført i samarbejde med KU, Prof. Per Ambus) er foreløbigt de sidste foretaget af GEUS, da GEUS ikke længere råder over de fornødne faciliteter og forekomst af højere kulbrinter har vist sig som en mere følsom måde at detektere spor af en evt. lækage på.

Methan i grundvand 1989 – 2018

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.

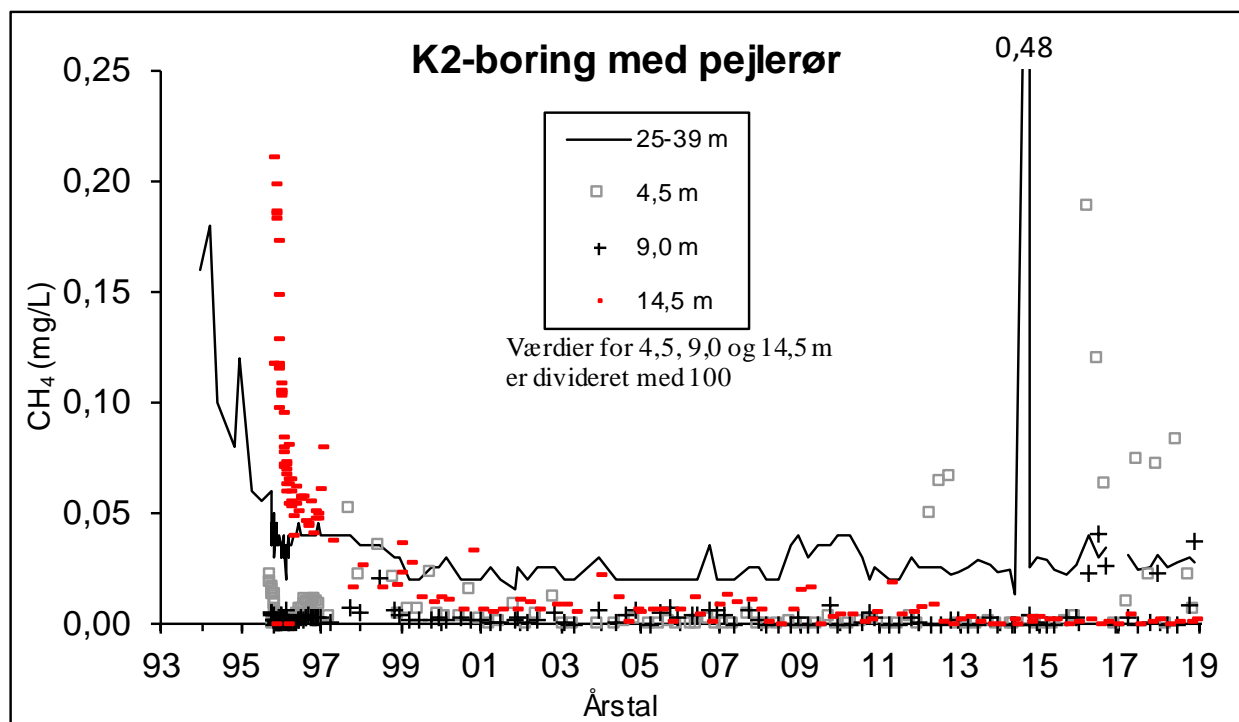
Vandprøver til methananalyse blev tidligere udtaget i enten 15 ml serumflasker eller i 12 ml Venoject[®] glas. I de senere år er prøver udelukkende udtaget i serumflasker, fordi butyl-gummi proppen i de seneste sendinger af Venoject glas afgav methan og andre lette kulbrinter.

De gaskromatografiske analyser blev indtil 2015 udført på en Shimadzu GC-9 gaskromatograf med pakket kolonne og med FID detektor. Detektionsgrænsen for methanindhold i grundvand lå omkring 0,005 mg/l og for andre lette kulbrinter på ca. 0,002 mg/l. Fra 2016 er analyserne udført på en Shimadzu GC2010 gaskromatograf med kappilarkolonne (GS-Gaspro, 60 m, 0.32 mm) med en detektionsgrænse for methan såvel som for højere kulbrinter på ca. 0,002 mg/L.

Methan i kontrolboringer

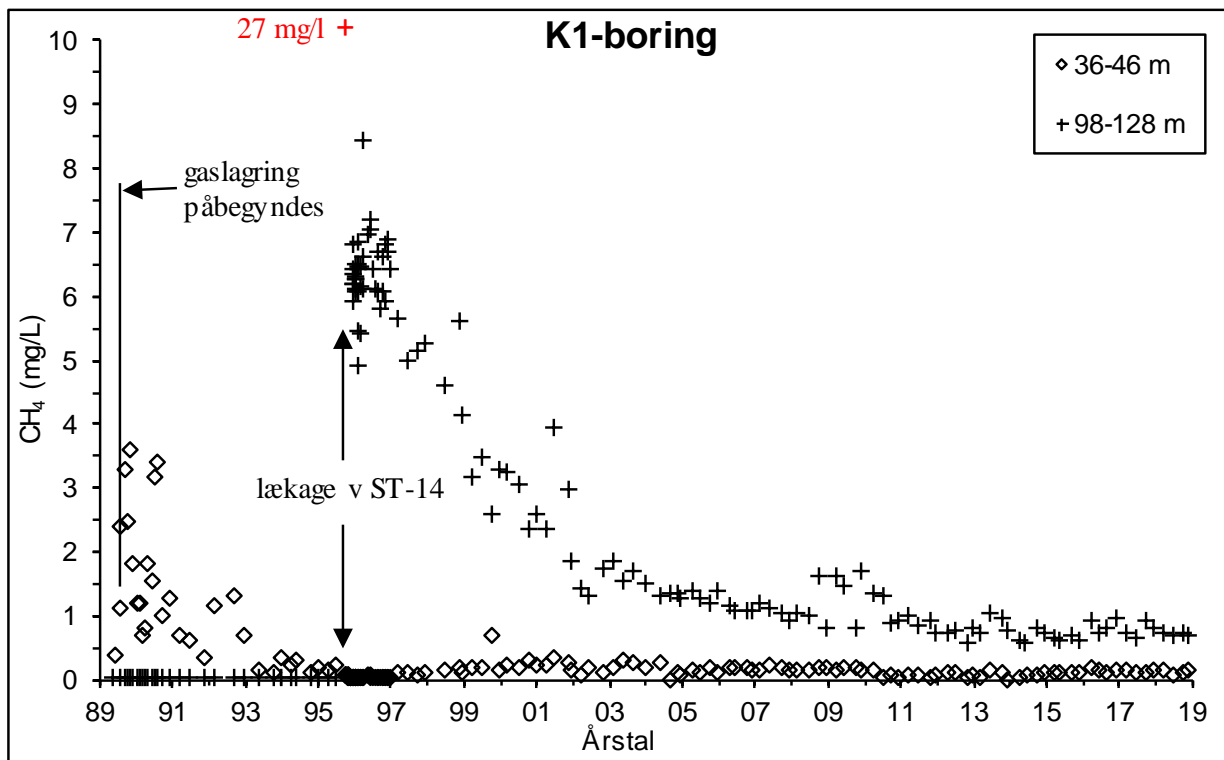
Methanindholdet i vandprøver udtaget fra de to kontrolboringer over Stenlille gaslager for hele overvågningsperioden siden 1989 er vist i figur 3 og 4. Bemærk, at skalaen på y-aksen er forskellig på de to figurer.

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, figur 3. Det er værd at bemærke, at methanindholdet i de første vandprøver fra kontrolboringerne og pejlerørene er betydeligt højere end i vandprøverne fra indvindingsboringerne (figur 3 og 4) og at methanindholdet falder med tiden, hvis man ser bort fra periodevis højere koncentrationer i de to øverste pejlefiltere. Det højere methanindhold stammer dog ikke fra udsivende naturgas fra lageret, da der er en betydelig forskel på de to typer af gas med hensyn til kemisk og isotopmæssig sammensætning, som tidligere påvist /4/. Den tidvise stigning i methan-indholdet i de allerøverste pejlefiltere (op til 19 mg/L) bør altså ikke give anledning til bekymring om, hvorvidt metanen kan stamme fra gaslageret, da den ikke følges af en stigning i indholdet af ethan eller andre højere kulbrinter, og der ikke ses en stigning i den egentlige kontrolboring.



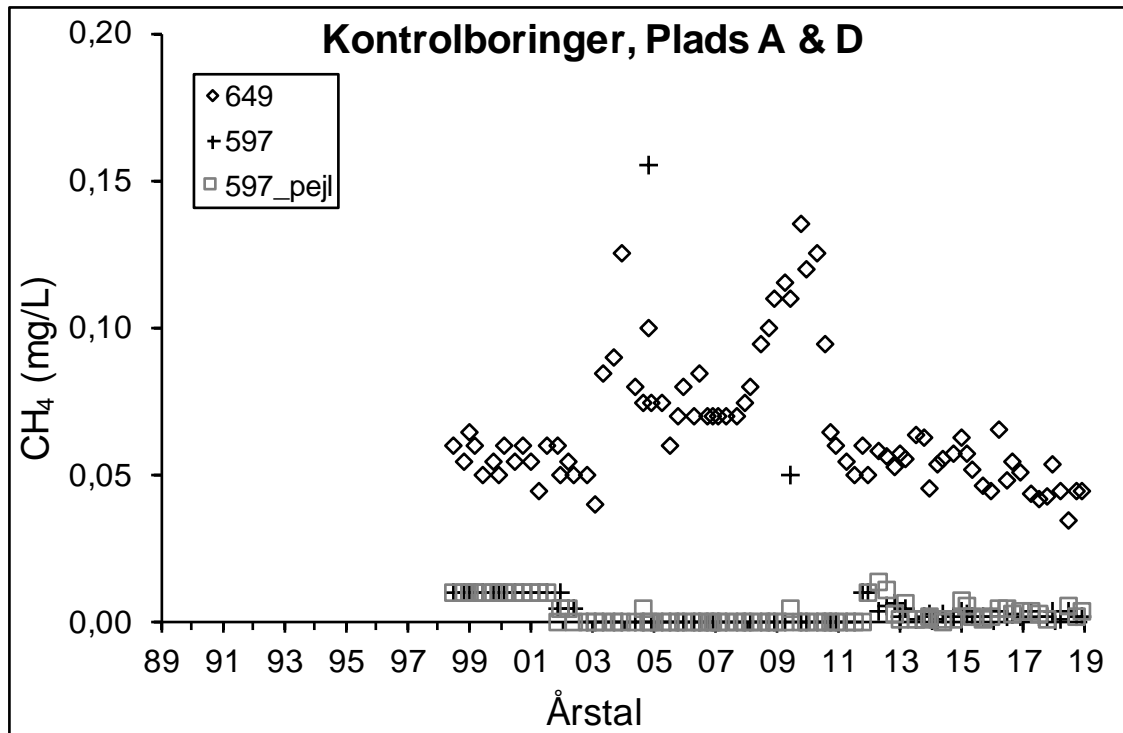
Figur 3. Methanindhold i grundvand fra kontrolboring K2 (25-39 m) og fra 3 pejlerør i forskellig dybde. Bemærk, at værdier for pejleboringerne er divideret med 100, for at kunne vises på samme graf som selve K2-boringen. Det vil med andre ord sige, at værdier for de tre øverste dybder var 100 gange højere end det man kan aflæse på y-aksen. Boring og pejlerør er placeret ca. 30 m fra ST14-boringen.

Efter lækagen ved ST14 steg methanindholdet brat i det dybe filter i K1-boringen, hvor der også blev målt andre lette kulbrinter, figur 4 og Appendiks 1. Derimod faldt methanindholdet i sandlaget (36-46 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. Efter januar 1998 skete der en lille, men signifikant, stigning i methanindholdet i vandprøverne fra det øverste filter i K1 boringen. I samme periode blev der kun udtaget én prøve per kvartal, hvilket kunne tyde på, at der er en vis sammenhæng mellem hyppigheden af prøvetagninger og methanindhold i dette indtag, figur 4.



Figur 4. 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. Ethan (C2) kan stadig måles i det dybe indtag, se appendiks 1.

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, se evt. figur 2. Methanindholdet i boring 205.649 (plads A) er en anelse højere end i det dybeste indtag i K2, men på højde med det øverste indtag i K1. Methanindholdet i de to indtag i boring 205.597 på plads D er meget lavt, < 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.



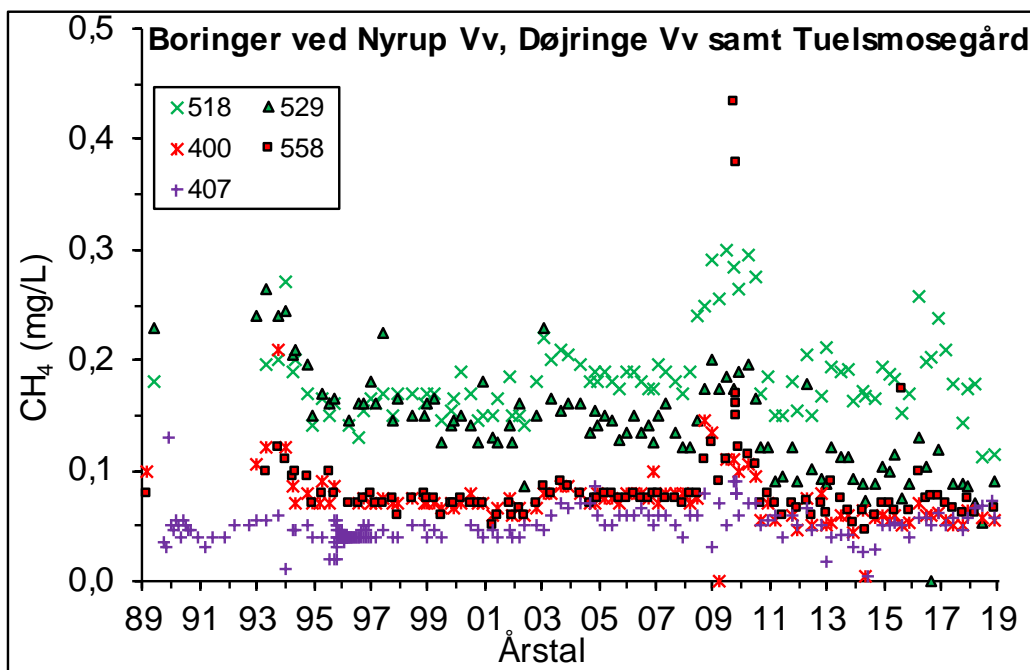
Figur 5. Methanindhold i grundvand fra kontrolboringerne på borepladserne A (205.649; 24-30 m), og D (205.597, 25-32 m og 10-12 m (pejl))

Methan i vandværksboringer

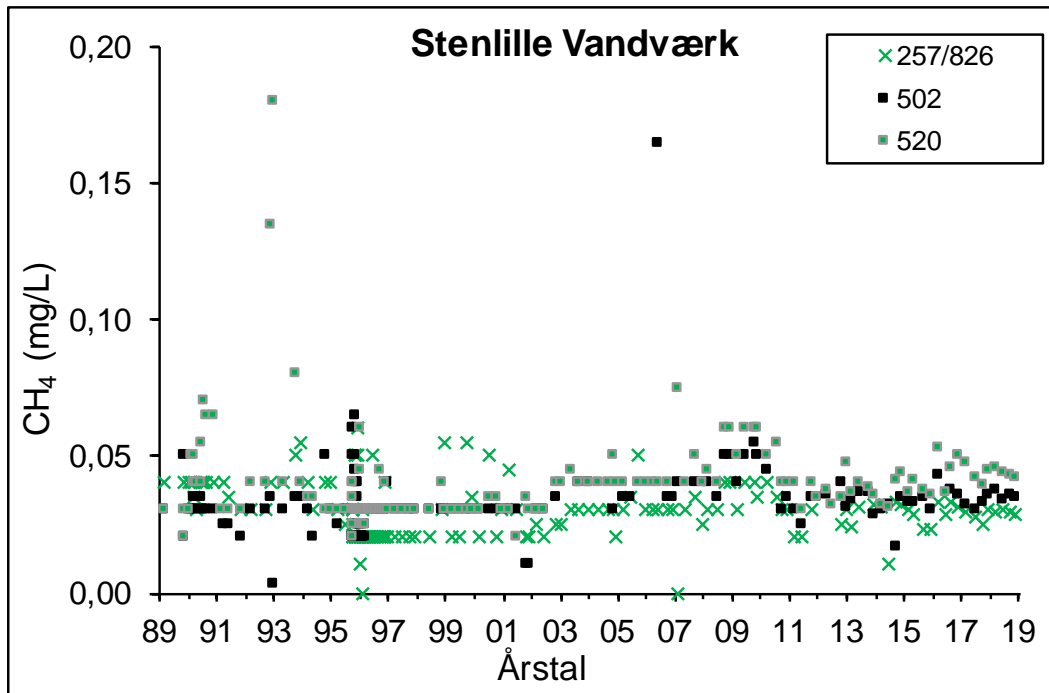
Methanindholdet i prøverne fra vandværksboringerne viser ikke store variationer for den enkelte borings vedkommende, men der er signifikante forskelle fra vandværk til vandværk, figur 6 og 7. Bemærk, at y-aksens skala er forskellig på de to figurer.

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.

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 /5/. På baggrund af undersøgelserne konkluderede man, at naturgassen stammede fra det begrænsede underjordiske gasudslip, der fandt sted i efteråret 1995. Der har ikke i 2018 været registreret forhøjet methanindhold i boring 205.558 eller andre af vandindvindingsboringerne og der har heller ikke været spor af ethan i nogen af disse.



Figur 6. Methanindhold i grundvand fra 5 vandindvindingsboringer over eller ved Stenlille gaslager. Boringerne 518 & 529 tilhører Døjringe Vv.; 400 & 558 Nyrup Vv.; 407 Tuelsmosegård.



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

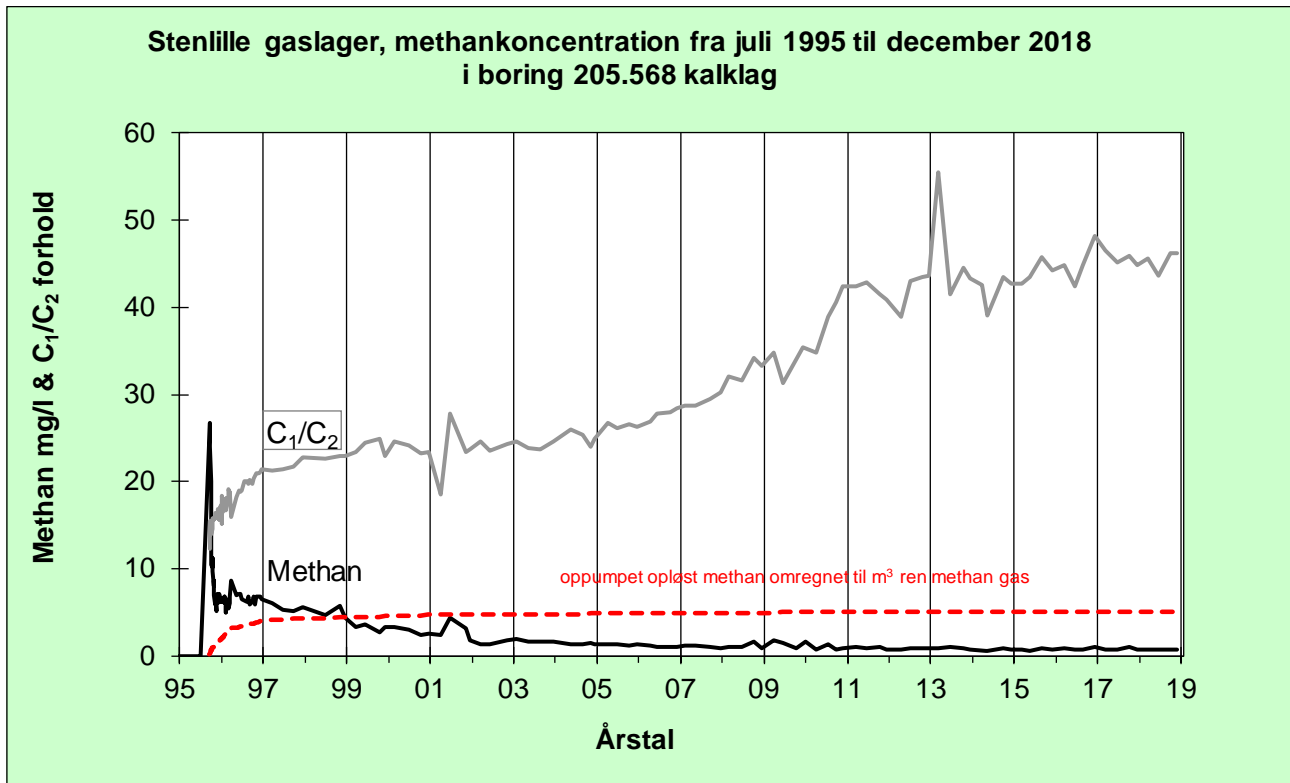
Konklusion

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, som benyttes til vandindvinding har et lidt højere methanindhold, op til 0,25 mg/l, men har kun vist ubetydelige variationer i hele overvågnings-perioden, når der ses bort fra det midlertidige fund af naturgas-spor i Nyrup-boringen i 2009. Den kvartalsvise overvågning i 2018 har således heller ikke vist tegn på lækage fra gaslageret.

Referencer

- /1/ Analyse af naturgas fra Stenlille naturgaslager 31. januar 2017. Christian N. Albers. Rapport af 14. september 2017, 2 pp.
- /2/ Lækagesporing i forbindelse med grundvandsovervågning over Stenlille naturgaslager. GEUS notat nr. 05-VA-17-07 (2017), 3 pp. Christian N. Albers & Troels Laier.
- /3/ Stenlille Gas Storage – Study of naturally occurring hydrocarbon gases before injection. Geological Survey of Denmark. DGU report No. 15, (1989). 53 pp.
- /4/ Overvågning af metan i grundvand over Stenlille naturgaslager, 1989-2001. GEUS rapport 2002/31, 36 pp.
- /5/ Spor af naturgas i Nyrup vandværksboring, oktober 2009. GEUS rapport 2010/1, 26 pp.

Appendiks 1 - Naturgas i overvågningsboring K1, efter udslip



Mængde af opløst methan, som er oppumpet i forbindelse med den kvartalsvise overvågning samt forhold mellem methan (C₁) og ethan (C₂). Stigning i dette forhold indikerer et mindre indhold af gas fra udslippet i forhold til indhold af mikrobiel gas dannet i området.

Note: 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.

Appendiks 2 - Sammensætning af naturgas i gaslageret

Metode: Prøver af naturgas udtages på hovedanlægget fra enten produktions- eller injektions-siden. Prøven opbevares ved 5 bars tryk i en 300 ml stålcylinder forsynet med 2 haner. Gassen analyseres med hensyn til sammensætning og methans kulstof-13 isotopværdi.

Resultaterne viser, at den naturgas der pumpes ned stort set ikke har ændret sig fra lageret blev taget i brug i 1989 og indtil 2017, Tabel 2.

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

Kulbrinte	30-10-89	11-05-93	21-06-93	21-10-94	29-09-95	13-08-97	15-07-99	04-01-01	16-12-03	02-09-04	30-11-06	31-01-17
	injektion	injektion	produktion	injektion	injektion	injektion	injektion	injektion	produktion	injektion	injektion	produktion
CH ₄	91,4	91,5	91,8	91,5	91,5	91,5	88,7	89,3	88,8	89,5	89,1	89,2
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	6,11
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	2,32
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	0,31
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	0,41
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	0,07
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	0,05
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	0
C ₃ H ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ‰	-46,6	-47,5	-47,5	-47,3	-47,0	-47,2	-46,5	-46,6	-46,5	-46,5	-46,3	-45,3
$\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ ‰	-184											

Indholdet af hver komponent er angivet i volumenprocent.

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

Note om Isotopanalyse. Resultaterne er angivet i den sædvanlige delta notation: $\delta^{13}\text{C}_{\text{prøve}} = (R_{\text{prøve}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000$ ‰, hvor $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ i prøve og standard.