DANMARKS OG GRØNLANDS GEOLOGISKE UNDERSØGELSE RAPPORT 2019/27

CRYOREM

Erfaringsopsamling

Claus Kjøller, Rasmus Jakobsen, Knud Erik Klint, Thomas Haurberg Larsen, Aikaterini Tsitonaki, Nina Tuxen & Hans Jørgen Frisesdahl

DE NATIONALE GEOLOGISKE UNDERSØGELSER FOR DANMARK OG GRØNLAND, KLIMA-, ENERGI- OG FORSYNINGSMINISTERIET



CRYOREM

Erfaringsopsamling

Claus Kjøller¹, Rasmus Jakobsen¹, Knud Erik Klint², Thomas Haurberg Larsen³, Aikaterini Tsitonaki³, Nina Tuxen⁴ & Hans Jørgen Frisesdahl⁵

> ¹De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS) ²GEO ³Orbicon ⁴Region Hovedstaden ⁵Frisesdahl AS



DE NATIONALE GEOLOGISKE UNDERSØGELSER FOR DANMARK OG GRØNLAND, KLIMA-, ENERGI- OG FORSYNINGSMINISTERIET

Forord

CRYOREM projektet er gennemført i et samarbejde mellem Orbicon, Geo, Region Hovedstaden, Frisesdahl AS og GEUS med sidstnævnte forskningsinstitution som projektleder. Projektet har været finansieret af Innovationsfonden samt af de deltagende partnere og var oprindeligt planlagt til at skulle gennemføres i perioden 01.01.2017 til 31.12.2020. Projektets overordnede formål har været at udvikle den patentansøgte Cryorem teknologi, så der ved projektets afslutning kunne gennemføres et pilot-skala forsøg med oprensning af klorerede opløsningsmidler på Region Hovedstadens testgrund i Skovlunde (Innovationsgaragen). Grundet manglende succes i projektets indledende faser afsluttes projektet før den oprindelige slutdato uden gennemførelse af det planlagte pilot-skala forsøg ved Innovationsgaragen.

Denne rapport beskriver de gennemførte forsøg i projektet og giver samtidig et samlet kortfattet overblik over den øvrige erfaring, der er opnået i projektet.

Ud over forfatterne har Helle Ugilt Sø, Christina Rosenberg Lynge og Pernille Stockmarr ydet et stort bidrag til projektet.

Indhold

Sammenfatning	
1 Introduktion	
2 Cryosuction – mekanismer	
3 Reaktanter – reaktivitet, transport, aktivering	
4 Laboratorieforsøg	
4.1 Sous Vide eksperimenter	
4.2 Øvrige analyser	
4.3 Resultater	
4.3.1 Sous Vide eksperimenter	
4.3.2 Kornstørrelsesanalyser	
5 Feltforsøg	
5.1 Baggrund	
5.2 Lokalisering og geologisk ramme	
5.3 Feltforsøg I – Forsøgsfelt A og B	
5.4 Datatyper og metoder - Feltforsøg I	
5.5 Resultater fra Feltforsøg I	89
5.5.1 Temperaturdata	89
5.5.2 Vandtilførsel	
5.5.3 Geotekniske data	
5.5.4 Geologiske data og observationer	
5.5.5 Vandkemiske data	
5.6 Feltforsøg II	102
5.6.1 Baggrund	102
5.6.2 Opsætning og observationer ved opsætning af Feltforsøg II	106
5.7 Datatyper og metoder feltforsøg II	109
5.8 Resultater fra Feltforsøg II	111
5.8.1 Temperaturdata	
5.8.2 Vandtilførsel	112
5.8.3 Geotekniske data	113
5.8.4 Geologiske observationer og data	115
5.9 Vandkemiske data	119
5.10 Generelle betragtninger om manglen på cryosuction i feltskala	
6 Generelle observationer og sammenhænge	
6.1 Laboratorieforsøg	126

6.2 Feltforsøg	127
Referencer	

Sammenfatning

Det overordnede formål med CRYOREM projektet har været at udvikle den patentansøgte Cryorem teknologi, så der kunne demonstreres oprensning af klorerede opløsningsmidler i et pilotskalaforsøg. Grundidéen i Cryorem teknologien er at tilføre vand med reaktanter til en forurenet moræneler ved etablering af såkaldt "cryosuction", der overordnet drives af det undertryk, der skabes, når vand bliver til is og sublimerer under isdannelsen. Herved har det været ønsket, at fordele reaktanter jævnt i moræneleren for herefter at kunne skabe nedbrydning af klorerede opløsningsmidler i samme moræneler. Konceptet er skitseret i Figur A.





Undervejs i projektet viste det sig – trods succesfuld demonstration af transportmekanismen i laboratorieskala - umuligt at etablere cryosuction i en række mindre feltforsøg i Kallerup Grusgrav. Det blev derfor besluttet, at afslutte projektet tidligere end oprindeligt planlagt, men at samle de opnåede erfaringer fra projektet i denne rapport.

I projektet er der overordnet udført to typer af forsøg: Laboratorieforsøg og feltforsøg.

Laboratorieforsøg

Laboratorierforsøgene er udført som såkaldte "Sous Vide" forsøg, hvor der til alle eksperimenter blev anvendt den samme generelle opstilling (Figur B).



Figur B: Principskitse af Sous Vide opstillingen, der blev anvendt i laboratoriet. Blokken af ler placeres i et temperaturreguleret vandbad (en Sous Vide). Vandbadet er isoleret med polystyren plader og placeres efterfølgende i en fryser. Kun toppen af leren eksponeres til den kolde luft i fryseren. På denne måde påtrykkes en konstant temperaturgradient fra toppen til bunden fra fx -10 grader til fx + 10 grader.

I laboratorieforsøgene blev en lerblok på ca. 20x15x25 cm (HxBxL) anbragt i et termostatreguleret vandbad (en Sous Vide). Efterfølgende blev vandbadet pakket i polystyren plader og anbragt i en fryser i en bestemt tidsperiode.

I lerblokken var der i forskellig afstand vinkelret på fryseretningen monteret termosensorer, der kontinuerligt målte temperaturen i løbet af forsøget. Temperaturen på både fryseren og vandbadet blev også overvåget og kunne reguleres.

Efter afslutning af frysningen blev lerblokken fotograferet og prøvetaget, og der blev foretaget analyse af lerens indhold af forskellige stoffer, der var tilført leren i bunden af vandbadet, fx tracere og reaktanter.

Der er gennemført i alt 17 Sous Vide eksperimenter i projektet, hvor forskellige parametres indflydelse på cryosuction er blevet undersøgt, herunder forskellige lertyper, forskellige frysegradienter og forskellige reaktanter til nedbrydning af klorerede opløsningsmidler.

Et eksempel på en lerbloks udseende efter frysning er vist i Figur C. Det ses tydeligt, at der grundet frysningen dannes en front i leren, hvor der er særligt meget is – frysefronten. Over frysefronten er lerens temperatur under 0 °C, mens temperaturen under frysefronten er over 0 °C. Det ses tydeligt, at der i den frosne dl af leren dannes en række sprækker som følge af frysningen, mens der i den ufrosne del ikke er sket nogen ændring af lerens struktur i løbet af forsøget.



Figur C: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment med moræneler fra Kallerup Grusgrav.

Et eksempel på resultater fra analyse af porevandets indhold af opløste stoffer i en lerblok efter frysning, er vist i Figur D. Det ses tydeligt, at der grundet cryosuction er trukket tritium (³H) op i lerblokken under forsøget, da den relative koncentration i lerblokken før frysning var 0%.



Figur D: Fordeling af vandindhold og ³H tracer i lerblok fra Sous Vide eksperiment med forurenet moræneler fra Engvej (Forsøg #12). Fordelingen er vist efter 521 timers frysning.

Samlet set har de udførte laboratorieforsøg genereret en række basisdata til dokumentation af cryosuction processen og vist, at cryosuction er en effektiv metode til fordeling af forskellige stoffer i lavpermeable matricer. Udfordringen i forhold til den specifikke anvendelse til nedbrydning af klorerede forureninger i moræneler er særligt, at de reaktanter, der ønskes introduceret i leren til nedbrydning af forureningen i leren bliver forbrugt af andre og lettere nedbrydelige organiske eller uorganiske komponenter.

Laboratorieforsøgene har derudover bidraget til at tydeliggøre følgende:

- Cryosuction kan etableres succesfuldt i laboratorieskala, og kan anvendes over afstande på minimum 15 cm mellem frysekilde og væskekilde
- Opløsninger med højt indhold af opløste stoffer kan transporteres ind i lavpermeabel ler ved anvendelse af cryosuction
- Opløste salte i den væske der transporteres ind i en ler ved anvendelse af cryosuction vil opkoncentreres ved frysefronten grundet "salting-out"
- Jo højere temperaturgradient, der anvendes ved etableringen af cryosuction jo hurtigere er væskeoptaget for en ler med en given hydraulisk ledningsevne
- Jo større ler+silt indhold jo langsommere er væskeoptaget og transporten af stoffer i leren. Dette er formentlig direkte koblet til sammenhængen mellem lerindhold og hydraulisk ledningsevne
- Jo længere fryseperiode jo mere stof fordeles der i lermatrice
- Jo længere fryseperiode jo større udbredelse af frysefronten ved samme temperaturgradient
- Jo større udbredelse af frysefronten jo mindre område fordeles de opløste stoffer i, da de hovedsageligt skal findes i den ufrosne del af leren
- Tilstedeværelsen af en sandslire med udbredelse parallelt med frysefrontens beliggenhed begrænser tilsyneladende udbredelsen af opløste stoffer til området mellem væskekilde og sandslire
- Kaliumpermanganat er tilsyneladende uegnet til oprensning af klorerede forureninger i moræneler grundet reaktion med lerens naturlige indhold af organisk materiale, andre naturlige reduktanter eller andre lettere nedbrydelige forueningskomponenter
- Selv ved lave temperaturer langt under 40°C sker der et forbrug af persulfat til oxidation af lerens naturligt forekommende organiske materiale, andre naturlige reduktanter eller andre lettere nedbrydelige forureningskomponenter i leren. Særligt andre forureningskomponenter synes at have en effekt, da der succesfuldt kunne fordeles persulfat i en uforurenet ler ved en koncentration af persulfat i stamopløsningen på 140 g/L, men ikke i en ler med kulbrinteforurening
- Indpakning af lerprøven synes at begrænse væskeoptaget. Det formodes derfor at en nødvendig forudsætning for at cryosuctionen etableres er at der er mulighed for at leren kan ekspandere og/eller der kan ske sublimation fra leren

Feltforsøg

Feltforsøgene har været udført i Kallerup Grusgrav. Der er i alt udført frysning i fire frysefelter med frysning i en central fryseboring og tiltænkt vandtilførsel i en række vanderboringer placeret omkring disse fryseboringer. I Figur E er skitseret opstillingen i de to første forsøgsfelter (Frysefelt A og B), hvor det bl.a. blev forsøgt at øge sublimeringen af is ved at påtrykke vakuum i den centrale fryseboring for herigennem at accelerere transporten af vand fra vanderboringerne ind i leren gennem cryosuction. I to senere forsøg (Frysefelt C og D) blev der arbejdet med forskellige modeller for etablering af "svage" zoner i frysefelterne, som skulle bidrage til, at den frysende ler kunne udvide sig og herigennem give mulighed for etablering af cryosuction.



BEMÆRK der er kun 2 vanderboringer i 0,5 m for at mindske interferensen med 1,5 meter systemet. I forsøget til opvarmning efter frysningen er der 3 forskellige afstande mellem vanderboringer og f ryseboringerne.

Figur E: Fordeling af fryseboringer, vanderboringer, prøvetagningsfiltre og sensorer i Frysefelterne A og B.

Som en del af feltforsøgene blev der gennemført geologiske beskrivelser og undersøgelser af forsøgsfeltet inden frysning i felterne. Derudover blev der under forsøgene moniteret en række parametre såsom, vandforbrug, temperatur- og trykudvikling. Endelig blev der efter afslutningen af de fire forsøg foretaget udgravning og prøvetagning af forsøgsfelterne med henblik på at vurdere spredningen af de anvendte kemiske tracere i frysefelterne.

Feltforsøgene har overordnet bidraget til at tydeliggøre følgende:

- Lateralt drevet cryosuction ved etablering af de i projektet anvendte set-up med henholdsvis fryseog vanderboringer synes ikke umiddelbart at kunne etableres
- I et enkelt tilfælde er der indikationer på, at der er sket transport af stof ind i lermatrix ved cryosuction, men kun over meget korte afstande der er sammenlignelige med laboratorieskala
- En altovervejende forudsætning for, at der kan skabes cryosuction er, at der kan etableres mulighed for at leren ekspanderer i frysefrontens udbredelsesretning
- Frysning af jorden skaber i nogle tilfælde og over lidt større afstande (30-50 cm) et tilsyneladende "cryo-skub" af opløste stoffer i frysefrontens udbredelsesretning. Hvorvidt dette er et generelt fænomen og fastlæggelse af, hvad der forårsager dette, vil kræve yderligere undersøgelser
- Ved optøning af frysefelterne og efterfølgende pumpning på fryseboringen er det sandsynliggjort, at der skabes en øget hydraulisk ledningsevne i frysefelterne. Dette kan til dels skyldes dannelsen af et tæt netværk af små sprækker i den frosne del af leren. Det kræver dog flere undersøgelser, at verificere dette
- Baggrundstilførslen af væske med opløste stoffer via advektiv strømning i sprækker og sandslirer er væsentligt højere i feltområderne, end den væsketilførsel, der forårsages af frysningen af leren. Undtagelsen er dog i tilfældet, hvor der efter optøning af et frysefelt pumpes direkte på fryseboringen.
- Under alle omstændigheder giver det anvendte set-up i feltforsøgene anledning til en meget heterogen fordeling af de stoffer, man ønsker fordelt i lermatrix

• Frysning af jorden giver anledning til "frost heave" samt til at lerens struktur nedbrydes, så leren i frysefelterne bliver "blød"

Samlet set giver feltforsøgene anledning til at konkludere, at cryosuction formentlig ikke kan udvikles som metode til på feltskala at introducere reaktanter i en ler, som efterfølgende kan nedbryde en forurening, der findes i lermatrix. Der er dog muligvis et potentiale i at skabe øget hydraulisk ledningsevne af ler ved frysning.

1 Introduktion

I perioden fra 2010 til 2015 finansierede Region Hovedstaden med bidrag fra Miljøstyrelsen en række undersøgelser, hvor forskellige muligheder for at fordele vandopløselige stoffer i en morænelermatrix gennem frysning af moræneler blev undersøgt. Disse undersøgelser benævnes under et for "CRYOFRAC projektet" /1/.

Den oprindelige idé bag CRYOFRAC projektet var at udnytte at frysning af moræneler giver anledning til dannelse af et tæt netværk af små sprækker i selve moræneleren. Herved var det ønsket at skabe en øget hydraulisk ledningsevne i moræneler, som ville muliggøre, at der i en forurenet moræneler kunne tilsættes reaktanter til nedbrydning af klorerede opløsningsmidler i moræneleren. Undervejs i CRYOFRAC projektet blev det imidlertid konstateret, at det kunne være vanskeligt at skabe den øgede hydrauliske ledningsevne gennem sprækkedannelse, men at der til gengæld kunne være et stort potentiale for transport i den ufrosne del af ler med lav hydraulisk ledningsevne ved at fryse leren i den ene ende og samtidig tilføre en vandig opløsning i den anden ende. Denne konklusion blev baseret på en række veldokumenterede laboratorieforsøg samt på mere usikre resultater fra et feltstudie i Kallerup Grusgrav /1/.

Resultaterne fra CRYOFRAC projektet pegede således på, at der var grundlag for at udvikle en ny metode, der kunne benyttes til at introducere reaktanter (kemiske eller biologiske) i moræneler med henblik på at skabe in situ nedbrydning af forureninger i leren. Særligt for forureninger med klorerede opløsningsmidler syntes den nye metode at have potentiale, da overslagsberegninger indikerede, at metoden havde potentiale til at reducere de generelle omkostninger samt energiforbruget med op mod 50% sammenlignet med gængse metoder såsom termisk oprensning. Der blev derfor af GEUS indledt en patentansøgning på metoden.

I 2017 blev et nyt projekt – CRYOREM projektet – bevilliget finansiering fra Innovationsfonden på baggrund af ovenstående. Projektets formål var at udvikle Cryorem teknologien til anvendelse i pilotskala (jf. principskitse i Figur 1.1).



Figur 1.1: Principskitse af hvordan Cryorem teknologien vil virke ved succesfuld opskalering til feltskala.

Grundidéen i CRYOREM projektet var således gennem indledende test i laboratoriet kombineret med numerisk modellering og felttest i lille skala, at danne grundlaget for en succesfuld gennemførsel af et pilotskala feltforsøg på Region Hovedstadens testgrund "Innovationsgaragen" i Skovlunde.

Trods succesfulde laboratorieforsøg viste det sig svært i de første feltforsøg at skabe den ønskede transport af vand og konservative tracere gennem moræneleren og morænesandet i forsøgsfeltet i Kallerup Grusgrav under frysning af jorden. Derudover kunne der ikke konstateres fuldstændig nedbrydning af klorerede opløsningsmidler i de første nedbrydningsforsøg, der blev udført i laboratoriet. Årsagen til dette syntes bl.a. at være, at de tilførte reaktanter blev forbrugt ved reaktion med naturligt organisk materiale i leren og ikke kun til nedbrydningen af klorerede forureningskomponenter i laboratorieforsøgene. Det blev derfor besluttet at gennemføre yderligere felt- og laboratorieforsøg, inden et egentligt pilot-skala forsøg kunne gennemføres.

De supplerende laboratorieforsøg viste stadigvæk en række udfordringer i forhold til at målrette virkningen af reaktanter til nedbrydning af klorerede forureningskomponenter. Samtidig kunne der i de supplerende feltforsøg ikke skabes den "cryosuction", der succesfuldt kunne replikkeres i laboratorieforsøgene. Dette trods det, at der blev forsøgt flere innovative feltopstillinger, baseret på fysiske overvejelser omkring fryseprocessen under forsøgene.

Grundet den manglende aktivering af cryosuction i feltforsøgene og udfordringerne i laboratorieforsøgene blev det besluttet at afslutte projektet før den oprindelige slutdato i 2020, og uden at gennemføre et egentligt pilot-skala forsøg.

Der er dog trods den manglende opfyldelse af projektets oprindelige formål gennem projektet etableret en del viden, som det er hensigten med denne rapport at opsummere og formidle.

2 Cryosuction – mekanismer

Cryosuction, eller frysesug direkte oversat, er et fænomen, der har været kendt i mange år i andre sammenhænge end i forhold til oprensning af jordforurening. Fænomenet er mest kendt fra polaregnene, hvor frysning af jord mobiliserer vand i jorden og forårsager at jorden udvider sig. Alle steder med længerevarende frostperioder kan fænomenet dog forekomme. Vandtransporten forårsaget af suget forårsager "Frost heave", hvor jord kan hæve sig i forhold til omgivelserne, pga. vandets udvidelse ved overgang fra væske til is. Dette kan give problemer ift. fundering, vejbelægninger etc., hvor materialer kan ødelægges (jf. Figur 2.1).



Figur 2.1: Eksempel på frosthævning, foto Lorranie Manz i /2/.

Større hævninger af terrænet på 0,5 m er således observeret i forbindelse med frost heave. Se fx Figur 2.1, hvor det er gået ud over asfalten på en vej i North Dakota, USA.

I det følgende er der redegjort kort for mekanismerne bag cryosuction, og de udfordringer projektet er løbet ind i er sat ind i en konceptuel forståelsesramme.

Jord består som medie af selve sedimentet (jordkornene), porevand og poreluft, hvis der er tale om den umættede zone over grundvandsspejlet. I forureningsmæssig sammenhæng kan der herudover i nogle tilfælde optræde stoffer som separat fri fase, fx olie. Dette er der set bort fra i det følgende. Fordelingen mellem de tre elementer er meget styret af kornenes størrelse. Vand kan blive tilbageholdt mellem jordkorn af de kapillære kræfter (hårrørskræfter). Kapillarkraften er normalt rettet modsat tyngdekraften, der forsøger at dræne vandet nedad. Jo grovere jorden er, desto mindre er kapillarkræfterne (tensionen). Udover kornstørrelsen er kapillarkræfternes størrelse betinget af vandindholdet i jorden. Generelt øges kapillarkræfterne, når vandindholdet i jorden mindskes.

Jordens evne til vertikalt at bortlede vand pga. tyngdekraften (den hydrauliske ledningsevne) er ligeledes styret af kornenes størrelse. Desto grovere jorden er, jo nemmere dræner vandet igennem jorden. Ud over at være styret af kornenes størrelse, er den hydrauliske ledningsevne også påvirket af vandindholdet. Jo større vandindholdet er, desto større er den relative hydrauliske ledningsevne. Matematisk beskrives disse forhold med retentionskurven og den relative hydrauliske ledningsevne som funktion af vandindholdet for en given jord. Et eksempel på sammenhængen for én bestemt jordtype er vist på Figur 2.2.



Figur 2.2: Sammenhæng mellem vandindhold, hydraulisk ledningsevne og tension (log skala) for en given jordtype, fra /3/.

Ved frysning sker der en reduktion i vandindholdet i jorden (en del af vandet bliver til is). Hermed øges tensionen, som det ses på Figur 2.2, samtidig med at den relative hydrauliske ledningsevne for vandet reduceres. Dette fænomen er helt generelt, men det er kun for helt bestemte kornstørrelsesfordelinger, at det medfører betydelig transport af vand ved frysning.

Hvis jorden er ekstremt fin, dvs. har et meget stort indhold af ler, så er den hydrauliske ledningsevne så lav, at selv en stor forøgelse af tensionen ved frysningen ikke er tilstrækkelig til, at vand af betydning bliver transporteret igennem jorden. Samtidig er der en sammenhæng mellem vands frysepunkt og tensionen. Des lavere tensionen er (bemærk den negative akse på Figur 2.2), des lavere bliver vands frysepunkt. Der skal derfor være lavere temperaturer, og fjernes mere energi før vandet fryser ved lav tension. Tilsvarende, hvis jorden er grov dvs. finsand eller derover, så er ændringen i tensionen meget begrænset og dermed ikke i stand til at modsvare tyngdekraftens påvirkning af vandet.

Dette giver et forholdsvist smalt vindue i kornstørrelsen, hvor jorden hverken er for grov eller for fin til at cryosuction kan finde sted. Siltede jorde, som moræneler (der primært består af silt trods sit navn) er i den kategori, hvor der er størst mulighed for cryosuction, se Figur 2.3, der illustrerer forskellige jordtypers følsomhed over for frosthævning.



Figur 2.3: Forskellige jordtypers evne til at blive udsat for frosthævning, figur fra /4/.

Idéen i selve konceptet til afværge af jordforurening med cryosuction er at anvende den naturlige mekanisme til vandtransport ved frysning i de relativt lavpermeable jordarter. Det rene vand erstattes med vand med et eller flere opløste stoffer, der kan bringes til at reagere med forureningen i jorden.

Frysning i naturen sker ovenfra pga. afkøling af luften over jorden. Man har dermed en energitransport rettet fra jorden ud mod atmosfæren. Vandtransporten sker i samme retning. Et nærbillede af hvordan islinser opbygges i jorden som følge af den opadrettede vandtransport er vist på Figur 2.4.



Figur 2.4: Islinser opbygget i toppen af jordkerne, billede fra /5/

I princippet kan der opbygges islinser i den øverste del af jorden så længe der er en temperaturgradient med frysning og frit vand under jorden, typisk i dybder fra under en meter og ned til 5-6 m under overfladen. I naturen vil der i perioder med tø ske en afsmeltning af linserne og vandet vil afdræne i sommerperioden.

Den naturlige proces er efterlignet i de laboratorieforsøg, der er beskrevet i de følgende kapitler i rapporten, hvor der i stedet for rent vand er udført forsøg med forskellige opløsninger.

3 Reaktanter - reaktivitet, transport, aktivering

I projektet indgik en række laboratorieforsøg (jf. Kapitel 4) for at bidrage til at forstå de fysiske og kemiske processer, der optræder under fryseperioden, for eksempel transportprocesser for reaktanter og deres reaktion på fryseprocessen.

Den største udfordring for vellykket afværge i lav-permeable formationer er at opnå en effektiv fordeling og kontakt mellem forureningen og de tilsatte reaktanter. Typiske reaktanter kan være kemiske eller biologiske midler eller en kombination. Kriterierne for udvælgelse af reaktanter var:

- At anvende mindst en reaktant fra hver hovedkategori, dvs. kemiske og biologiske afværgemetoder
- Reaktanterne skal være effektive over for klorerede opløsningsmidler
- Reaktanterne skal tidligere have været afprøvet med rimelig succes i lavpermeable formationer
- Reaktanternes levetid bør være tilstrækkelig lang til at tillade transport i jorden gennem cryosuction

• Reaktanterne skal enten være opløst i vandet eller forekomme i suspenderet form i en størrelse, der tillader transport gennem porehalsene i leren – dvs. have en størrelse <1 μ m

Baseret på disse overvejelser blev følgende reaktanter i første omgang udvalgt:

- 1. Natriumpersulfat
- 2. Kaliumpermanganat
- 3. Nul-valent jern
- 4. Laktat (eller en anden kilde til organisk kulstof) og deklorerende mikroorganismer eks. KB-1

I praksis blev dog kun natriumpersulfat og kaliumpermanganat testet i projektet på grund af nedlukningen af aktiviteterne før tid.

Baggrunden for valg af de enkelte reaktanter uddybes i det følgende:

Natriumpersulfat blev anset for særligt lovende for CRYOREM-projektet, fordi det anses for at være meget stabilt ved lave temperaturer. Derfor var forventningen, at det ville kunne transporteres under fryseperioden uden at reagere med jordens organiske indhold. Persulfat kan aktiveres ved varme (40-45 °C) /6/. Det var således den grundlæggende idé, at fryseelementerne og tilhørende installationer kunne udnyttes optimalt ved at bruge dem til opvarmning af jorden efter fryseperiodens afslutning og derved opnå in-situ aktivering af persulfat.

Kaliumpermanganat er et andet meget anvendt oxidationsmiddel til oprensning af klorerede ethener. Permanganat har desuden den fordel, at transporten gennem jorden kan observeres med det blotte øje grundet den kraftige lilla farve. Permanganat er relativt langsomt reagerende. Desuden foreligger der et godt datagrundlag for både persulfats og især permanganatens reaktivitet med jordens organisk materiale for forskellige typer dansk jord fra DTU's tidligere forskningsprojekter /7/. For begge midler gælder det at oxidationsforbruget stiger ved stigende doseringskoncentration /6,7/. Derfor anbefales det ofte at anvende lavere koncentrationer i 2-3 behandlingsomgange for derved at minimere den oxidationsmængde, der forbruges af jorden direkte eller ved katalyse. Dette er imidlertid ikke kompatibelt med CRYOREM metoden, hvorfor det er valgt at anvende mellemhøj koncentrationer fra starten af.

Nul-valent jern er valgt som repræsentant for reaktanter, der indgår i reduktive afværgemetoder. Nul-valent jern er reaktivt overfor en lang række stoffer og er bredt anvendt til både oprensning af forureningsfaner og til kildeoprensning eksempelvis ved soil mixing /8/. Der findes flere produkter på markedet og flere variationer i forhold til partikelstørrelse og hjælpemidler (f.eks. olier hvori jernpartiklerne er suspenderet). CRYOREM projektet stoppede inden en fuldstændig gennemgang af markedet, med henblik på at finde et optimalt produkt blev gennemført.

Stimuleret, biologisk reduktiv deklorering (SRD) er ligeledes en velkendt og velafprøvet afværgeteknologi overfor klorerede opløsningsmidler. I Danmark er metoden afprøvet på enkelte danske lokaliteter med lavpermeable forhold. Senest er SRD brugt i kombination med elektrokinetisk assisteret levering (EK-BIO) i Skuldelev, en teknologi, der konceptmæssigt ligner CRYOREM. I Skuldelev blev der anvendt laktat som elektrondonor og en KB1-deklorerende bakteriekultur /9/. Samme velafprøvede kombination blev også udvalgt til CRYOREM-projektet, men blev grundet nedlukningen af projektet aldrig testet i forsøg. Den tidlige nedlukning af projektet er også årsag til, at der ikke er foretaget en fuldstændig gennemgang af markedet med henblik på at finde et optimalt produkt.

Nedenstående tabel sammenfatter de valgte reaktanter og de anbefalede doseringskoncentrationer.

Reaktant	Typiske anvendelser
Persulfat	10-25 g/l er anbefalet som målkoncentration i porevolumen under
	forudsætning af iterative applikationer /6/
	45-200 g/l er typiske koncentrationer i injektionsvæsken /11/
Permanganat	Permanganat injiceres som regel som en 0.5 til 3.0% opløsning, svarende til
	en målkoncentration på ca. 5-20 g/l i porevolumen /11/
ZVI	Emulsified ZVI, eks. Ferox plus fra Hepure
	Typiske koncentrationer er 0.5-2% w/w ZVI/jord /8/
SRD (Laktat og	Ca. 1 g/l (målkoncentration i porevolumen) for laktat
NDIJ	Målkoncentrationen for mikroorganismer i porevolumen er 10 ⁷ -10 ⁸ celler pr [.] ml /12/

 Tabel 3.1: Sammenfatning af mulige reaktanter til oprensning af klorerede forbindelser i moræneler.

4 Laboratorieforsøg

De gennemførte laboratorieforsøg kan overordnet opdeles i to typer af forsøg: Sous Vide eksperimenterne og øvrige analyser. For alle udførte laboratorieforsøg gælder at formålet med forsøgene har været at danne grundlag for designet af pilotskalaforsøget, der var planlagt til at blive udført ved Innovationsgaragen. I laboratorieforsøgene er der derfor foretaget direkte målinger eller testet betydningen af en række basale parametre såsom lerindhold, temperaturgradient under frysning og frysetid. Et vigtigt element har været at undersøge, om de ovenfor nævnte mulige reaktanter kunne anvendes sammen med Cryorem teknologien for herigennem at påvise og dokumentere teknologiens potentiale til oprensning af klorerede forureninger.

4.1 Sous Vide eksperimenter

I alle Sous Vide eksperimenterne blev den samme generelle opstilling anvendt (Figur 4.1). Hvert specifikt forsøg var en variant af denne generelle opstilling. Opstillingen blev udviklet som en del af det tidligere CRYOFRAC projekt /1/.



Figur 4.1: Principskitse af Sous Vide opstillingen, der blev anvendt i laboratoriet. Blokken af ler placeres i et temperaturreguleret vandbad (en Sous Vide), hvor vandstanden er 1-2 cm over bunden af leren. Vandbadet er isoleret med polystyren plader og placeres efterfølgende i en fryser. Kun toppen af leren eksponeres til den kolde luft i fryseren. På denne måde påtrykkes en konstant temperaturgradient fra toppen til bunden fra fx -10 grader til fx + 10 grader. Pånær i ét forsøg (Forsøg 1, Tabel 2) blev toppen af leren dækket med et lag af aluminiumkugler for at øge overførslen af varme fra lerblokken til luften i fryseren.

Opstillingen skitseret i Figur 4.1 er en let modificeret udgave af opstillingen, der blev brugt i det tidligere CRYOFRAC-projekt. En lerblok på ca. 20x15x25 cm (HxBxL) blev anbragt i et termostatreguleret vandbad (en Sous Vide). Efterfølgende blev vandbadet pakket i polystyren plader og anbragt i en fryser i en bestemt tidsperiode, indtil ca. 1 liter væske var optaget ved det sug, der skabes på grund af frysningen. I lerblokken var der i forskellig afstand vinkelret på fryseretningen monteret termosensorer, der kontinuerligt målte temperaturen i løbet af forsøget. Temperaturen på både fryseren og vandbadet blev også overvåget og kunne reguleres.

Efter afslutning af frysningen blev lerblokken taget ud af vandbadet, og der blev skåret et spor i blokken, der var parallelt med temperaturgradienten under eksperimentet (jf. Figur 4.2).



Figur 4.2: Billede visende prøvetagningen af Sous Vide prøverne.

Dybdespecifikke lerprøver blev efterfølgende udtaget fra sporet, og porevand blev ekstraheret og analyseret for indholdet af enten sporstof, reaktant eller kontaminant. Derudover blev der bestemt vandindhold i hver af de udtagne vandprøver.

Der er gennemført i alt 17 Sous Vide eksperimenter. Den eksperimentelle matrix, der er vist i Tabel 4.1, giver et overblik over de parametre, der er varieret i forsøgene, og som ved planlægning af forsøgene forventedes at have en væsentlig betydning for udvikling af Cryorem teknologien.

Tabel 4.1: Overblik over gennemførte Sous Vide eksperimenter i CRYOREM projektet. *angiver temperaturforskel på top og bund af moræneler under forsøget. I nogle tilfælde blev denne varieret under forsøget – enten ved at regulere temperaturen i vandbadet eller i fryseren.

Experiment no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Gentofte ler – sandet,																	
oxideret																	
Kallerup ler – sandet																	
reduceret																	
Keramik ler – højt																	
lerindhold							_										
Havdrup ler – leret,																	
Oxideret																	
Forurenet ler, Engvej																	
Forurenet ler, Rungstedvej		-				-	-										
Forurenet ler,																	
Temperaturforskel [*] - 14 C																	
Temperaturforskel* 17 C		-															
Temperaturforskel* 19.0																	
Temperaturforskel* 10 C																	
Temperaturforskel - 19 C	_				-	1	1										
Temperaturforskel - 20 C																	
Temperaturforskel - 22 C															-		
Temperaturforskel - 23 C																	
Temperaturforskel [*] - 24 C																	
Temperaturforskel [*] - 26 C																	
Temperaturforskel [*] - 27 C																	
Temperaturforskel [*] - 31 C																	
Temperaturforskel* - 34 C																	
Temperaturforskel [*] - 50 C																	
Tracer – Br																	
Tracer – Cl ⁻																	
Tracer – NO ₃ -																	
Tracer – indkogt (~10x)																	
vand																	
Tracer – ³ H																	
Persulfat																	
Permanganat																	
Opvarmning																	
Mætning før frysning																	
Umættet før frysning		_															

4.2 Øvrige analyser

Ud over analyser af porevandet for forureningskomponenter og tilsatte reaktanter og tracere med gængse metoder skal særligt to forhold vedrørende de øvrige analyser fremhæves:

- Der blev som en del af projektet gennemført en analyse af to forskellige metoder til bestemmelse af lerindholdet i en sedimentprøve
- Der blev i flere tilfælde anvendt deuterium og ¹⁸O som tracer, idet der blev benyttet afkølet, indkogt vand (~10x) til forsøgene. Indkogt vand er karakteriseret ved at de tunge isotoper er opkoncentreret relativt til de lettere isotoper. Ligeledes blev der anvendt tritium som tracer i nogle forsøg.

De nærmere detaljer ved forsøgene er beskrevet nedenfor under resultater for hvert af forsøgene.

4.3 Resultater

I dette afsnit præsenteres resultaterne af de laboratorieforsøg, der er udført i projektet. Præsentationen gives først for hvert af de udførte forsøg. I Kapitel 6 uddrages væsentlige observationer og sammenhænge gjort som et resultat af forsøgene.

4.3.1 Sous Vide eksperimenter

Forsøg 1 – Gentofte ler

Forsøget blev udført med en blok af moræneler der var udtaget fra en udgravning i Gentofte, hvor der blev foretaget gravning i forbindelse med lægning af nye fjernvarmerør. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.2. Formålet med forsøget var at teste forsøgsopstillingen samt at samle data til grundlag for vurdering af lerindholdets effekt på Cryorem teknologien. Endelig blev forsøget brugt til at vurdere, hvilke temperaturer der skulle fryses ved i de øvrige Sous Vide eksperimenter.

 Tabel 4.2: Basisdata for Sous Vide forsøg #1 med moræneler fra Gentofte.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Gentofte
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	17 cm (B) x 25 cm (L) x 18 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 12% (w/w)
Tracer:	0,7 g/L Bromid som NaBr
Diverse:	Plast over ler ved opstart. Fjernet efter 48 timer

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og varierende temperatur i fryseren – henholdsvis -5°C, -8°C og -10°C (jf. Figur 4.3). Det ses tydeligt af Figur 4.3, at fjernelsen af plast samt stigende temperaturgradient giver et øget væskeoptag i lerblokken.



Figur 4.3: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #1 med ler fra Gentofte.

Forsøget blev afsluttet efter 359 timers frysning. Der kunne konstateres mange små frostsprækker i de øverste 2,5 cm af lerblokken og en frosthævning på 0,3-0,6 cm svarende til en udvidelse på 2,5% (jf. Figur 4.4).



Figur 4.4: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #1 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen af bromid-tracer samt vandindholdet i lerblokken er vist i Figur 4.5. Det ses, at bromid er fordelt i hele lerblokken som et resultat af forsøget. Dette indikerer, at der er etableret cryosuction under forsøget. Koncentrationen af bromid er i den øverste halvdel af den ufrosne moræneler (fra 8 cm over bunden af lerblokken til frysefronten) konstant omkring 200 mg/L og stiger ned mod bunden jævnt til de 700 mg/L, som er koncentrationen i bunden af vandbadet. Fordelingen afspejler formentlig en høj grad af dispersion under transport af bromid op i lerblokken. Det kan konstateres, at koncentrationen af bromid i den ene prøve, der er udtaget fra den frosne del af lerblokken, er højere end umiddelbart under frysefronten. Der er ikke fundet nogen forklaring på, hvorfor dette er tilfældet.



Vandindholdet i lerblokken er efter forsøget relativt konstant omkring det initialt målte vandindhold i lerblokken.

Figur 4.5: Fordeling af vandindhold og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #1 ved afslutning af forsøget.

Forsøg 2 – Kallerup ler

Forsøget blev udført med en blok af moræneler, der var udtaget fra Kallerup Grusgrav den 3. maj 2017. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.3. Formålet med forsøget var at generere basisdata til sammenligning med de øvrige forsøg – dels med andre lertyper, dels ved frysning med andre temperaturgradienter og frysetider.

 Tabel 4.3: Basisdata for Sous Vide forsøg #2 med moræneler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017).

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	16 cm (B) x 29 cm (L) x 20 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 11% (w/w)
Tracer:	1,5 g/L Bromid som NaBr
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.6). Det ses af Figur 4.6, at den fastholdte temperaturgradient giver anledning til et stort set lineært væskeoptag på 0,095 L/(m²*time). Endvidere kan det konstateres, at der ved forsøgets afslutning var en faldende temperatur i den allerøverste del af lerblokken, mens der synes at have været konstant temperaturgradient i resten af lerblokken i en længere periode inden forsøgets afslutning.



Figur 4.6: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #2 med ler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017).

Forsøget blev afsluttet efter 188 timers frysning. Der kunne konstateres mange små frostsprækker i de øverste 5-7 cm af lerblokken samt synlige islinser i området omkring frysefronten. Desuden kunne der konstateres en frosthævning på 4-5 cm svarende til en udvidelse på 22% (jf. Figur 4.7).



Figur 4.7: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #2 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen af bromid-tracer samt vandindholdet i lerblokken er vist i Figur 4.8. Det ses, at bromid er fordelt i hele lerblokken som et resultat af forsøget. Selv over frysefronten ses et indhold af bromid i porevandet, hvilket indikerer, at der i en tidlig fase af forsøget har været transporteret bromid fra bunden af forsøgsopstillingen til toppen, inden denne del af lerblokken frøs. Samlet indikerer dette, at der er etableret cryosuction under forsøget. Lige under frysefronten ses en "koncentrationstop" af bromid på ca. 1300 mg/L. Herunder falder bromidkoncentrationen til ca. 800 mg/L og stiger næsten lineært mod bunden af lerblokken. Fordelingen af bromid i lerblokken afspejler dels, at der sker væsentlig dispersion i lerblokken under transporten af bromid via den etablerede cryosuction, og dels at der lige under frysefronten sker "salting-out" af opløste ioner i lerblokken. "Salting-out" forekommer fordi de opløste ioner kemisk ikke kan bindes i de dannede iskrystaller.

Vandindholdet i den ufrosne del af lerblokken er stort set det samme, som det initiale vandindhold på 11% (w/w), mens der over frysefronten ses et noget højere vandindhold på mellem 30% (w/w) og 45% (w/w), hvilket afspejler dannelsen af islinser i denne del af lerblokken.



Figur 4.8: Fordeling af vandindhold og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #2 ved afslutning af forsøget.

Forsøg 3 – Kallerup ler

Forsøget blev udført med en blok af moræneler, der var udtaget fra Kallerup Grusgrav den 3. maj 2017. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.4. Formålet med forsøget var at generere data til vurdering af frysetidens indflydelse på fordelingen af stoffer i lermatrix under frysningen. Forsøgstiden blev derfor fordoblet sammenlignet med frysetiden under forsøg #2.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	16 cm (B) x 24 cm (L) x 21 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	"Mættet" – initielt vandindhold ca. 10% (w/w)
Tracer:	1,5 g/L Bromid som NaBr
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser

 Tabel 4.4: Basisdata for Sous Vide forsøg #3 med moræneler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017).

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.9). Det ses af Figur 4.9, at den fastholdte temperaturgradient giver anledning til et stort set lineært væskeoptag på 0,14 L/(m²*time) de første ca. 200 timer af forsøget. Herefter aftager raten for væskeoptaget gradvist. Endvidere kan det konstateres, at der gennem hele forsøget ses en faldende temperatur i den allerøverste del af lerblokken, mens der ved forsøgets afslutning synes at have været konstant temperatur den ufrosne del af lerblokken. Sammenlignet med forsøg #2, hvor der kunne konstateres et væskeoptag på 0,095 L/(m²*time) ses det, at der trods anvendelsen af samme type ler i begge forsøg kan være en hvis variation i raten for væskeoptaget. Derudover viser dette forsøg, at der tilsyneladende er en øvre grænse for væskeoptaget i en lerblok, da væskeoptaget stagnerer mod afslutningen af forsøget. Ved sammenligning af Figur 4.6 og 4.9 ses det også, at den øgede frysetid giver anledning til at frysefronten migrerer længere ned i lerblokken. Der er ved ingen af forsøgene opnået en stationær tilstand i forhold til temperaturfordelingen i lerblokken.



Figur 4.9: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #3 med ler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017).

Forsøget blev afsluttet efter 357 timers frysning. Der kunne konstateres mange små frostsprækker i de øverste 8-9 cm af lerblokken samt synlige islinser i området omkring frysefronten, herunder en stor samlet islinse ved selve frysefronten. Desuden kunne der konstateres en frosthævning på 5-6 cm svarende til en udvidelse på 28%. Lerblokken var desuden stort set udtørret i de øverste 3-6 cm (jf. Figur 4.10).



Figur 4.10: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #3 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen af bromid-tracer samt vandindholdet i lerblokken er vist i Figur 4.11. Det ses, at bromid er fordelt i stort set hele lerblokken som et resultat af forsøget. Kun i den allerøverste del af lerblokken er bromidindholdet tæt på nul. Som det var tilfældet i forsøg #2, ses der selv over frysefronten et indhold af bromid i porevandet, hvilket igen indikerer, at der i en tidlig fase af forsøget har været transporteret bromid fra bunden af forsøgsopstillingen til toppen, inden denne del af lerblokken frøs. Igen ses lige under frysefronten en "koncentrationstop" af bromid på ca. 1400 mg/L. Herunder falder bromidkoncentrationen til ca. 800 mg/L og stiger næsten lineært mod bunden af lerblokken til omkring 1000 mg/L lige over bunden af vandet i Sous Viden. Fordelingen af bromid i lerblokken bekræfter resultatet fra forsøg #2, der viser, at der dels sker væsentlig dispersion i lerblokken under transporten af bromid via den etablerede cryosuction, og dels at der lige under frysefronten sker "salting-out" af opløste ioner i vandet i lerblokken.

Vandindholdet i den ufrosne del af lerblokken varierer mellem 10% (w/w) og 14% (w/w) og er generelt lidt højere end det initiale vandindhold på 10% (w/w). Over frysefronten ses et noget højere vandindhold på mellem 30% (w/w) og 64% (w/w), hvilket afspejler dannelsen af islinser i denne del af lerblokken. Sammenlignet med forsøg #2 ses det, at den længere fryseperiode giver anledning til et generelt højere vandindhold, hvilket stemmer overens med et samlet væskeoptag på 36 L/m² for forsøget sammenlignet med et samlet væskeoptag på ca. 20 L/m² i forsøg #2.

Generelt kan det ud fra resultaterne i forsøg #2 og forsøg #3 siges, at en øget frysetid giver anledning til større væskeoptag i en given lertype. Det øgede væskeoptag giver dog samlet set ikke anledning til væsentligt højere koncentrationer af bromid i lerblokken og høje koncentrationer ses i en mindre del af lerblokken fordi frysefronten er migreret længere ind i lerblokken, og fordi koncentrationen af opløste stoffer mindskes i den frosne del af lerblokken på grund af "salting out" ved frysefronten.



Figur 4.11: Fordeling af vandindhold og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #3 ved afslutning af forsøget.

Forsøg 4 – Kallerup ler

. . .

Forsøget blev udført med en blok af moræneler, der var udtaget fra Kallerup Grusgrav den 3. maj 2017. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.5. Formålet med forsøget var at undersøge effekten af lavere frysegradienter end ved henholdsvis forsøg #2 og forsøg #3 på transporten af vand og stoffer i ler af den samme type. Endvidere blev forsøget anvendt til at teste anvendelsen af indkogt (~10x) vand (¹⁸O og Deuterium) som tracere i stedet for bromid, som opkoncentreres ved frysefronten grundet "salting-out".

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	17 cm (B) x 24 cm (L) x 21 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initielt vandindhold ca. 11% (w/w)
Tracer:	1,5 g/L Bromid som NaBr + indkogt (~10x) vand (¹⁸ C og Deuterium tracer)
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser

 Tabel 4.5: Basisdata for Sous Vide forsøg #4 med moræneler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017).

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og henholdsvis -9°C og -11°C i fryseren (jf. Figur 4.12). Det ses af Figur 4.12, at der ved den lave temperaturgradient, hvor fryserens temperatur er -9°C ikke umiddelbart opnås at etablere temperaturer under frysepunktet i lerblokken, og der skabes derfor heller ikke cryosuction, hvilket reflekteres i et manglende væskeoptag de første knap 100 timer af forsøget. Efter temperaturen i fryseren blev justeret til -11°C ses umiddelbart en respons i temperaturen i den øverste del af lerblokken, der relativt hurtigt falder til under frysepunktet. Som et resultat af dette begynder lerblokken at optage væske via cryosuction, og der ses herefter et næsten lineært væskeoptag med tiden på 0,05 L/(m²*time) i resten af forsøget. Til sammenligning var væskeoptaget ved forsøg #2 og forsøg #3 henholdsvis på 0,095 L/(m²*time) og 0,14 L/(m²*time). Det er muligt, at den lavere rate for væskeoptaget i forsøg #4 skyldes den lavere temperaturgradient, der er anvendt i forsøget, men det kan ikke endeligt konkluderes på baggrund af de tre forsøg, at der er en sammenhæng mellem temperaturgradient og raten for væskeoptaget. Ved forsøgets afslutning var temperaturen i de øverste 2-3 cm af lerblokken stadigvæk faldende, mens der synes at have været konstant temperaturgradient i resten af lerblokken i en længere periode inden forsøgets afslutning.



Figur 4.12: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #4 med ler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017).

Forsøget blev afsluttet efter 575 timers frysning. Der kunne konstateres mange små frostsprækker i de øverste 5 cm af lerblokken samt synlige islinser i området omkring frysefronten. Desuden kunne der konstateres en frosthævning på 3,5 cm svarende til en udvidelse på 17% (jf. Figur 4.13).



Figur 4.13: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #4 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen af bromid-tracer samt vandindholdet i lerblokken er vist i Figur 4.14. Igen ses en karakteristisk "salting-out" top i bromidkoncentrationen lige under frysefronten. Frysefronten er ikke migreret lige så langt ned i lerblokken, som ved forsøg #2 og forsøg #3, hvilket gør, at koncentrationen af bromid i toppen er lavere, og at der også ses generelt lavere koncentrationer af bromid i den ufrosne del af lerblokken end i de to foregående forsøg. Igen ses der væsentlig dispersion i lerblokken, som giver anledning til en jævnt stigende koncentration af bromid mod bunden af lerblokken. Til sammenligning er der i Figur 4.14 vist et analytisk beregnet diffusionsprofil under antagelse af, at transporten af bromid kun skulle foregå ved diffusion. Som det ses af de målte koncentrationer af bromid, er bromid trængt væsentligt længere ind i lerblokken, end hvad der ville være tilfældet, hvis der kun var sket transport via diffusion under forsøget. Dette underbygger, at der under frysningen etableres cryosuction, som giver anledning til transport af væske ind i lerblokken.

Vandindholdet i den ufrosne del af lerblokken varierer mellem 12% (w/w) og 15% (w/w) og er generelt lidt højere end det initiale vandindhold på 11% (w/w). Over frysefronten ses et meget højt vandindhold på mellem 48% (w/w) og 100% (w/w), hvilket afspejler dannelsen af islinser i denne del af lerblokken. Sammenlignet med forsøg #2 og forsøg #3 ses i den frosne del af lerblokken således et noget højere vandindhold. Det er sandsynligt, at dette skyldes den endnu længere fryseperiode i forsøg #4. Det samlede væskeoptag på ca. 25 L/m² for forsøget er dog lavere end væskeoptaget i forsøg #3 på ca. 36 L/m².

Samlet indikerer forsøgene #2 til #4, at en høj frysegradient er af stor betydning for det totale væskeoptag, men at en lavere frysegradient og en længere fryseperiode giver anledning til en bedre fordeling af stoffer i hele lerblokken.



Figur 4.14: Fordeling af vandindhold og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #4 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen af ¹⁸O og Deuterium i lerblokken afspejler den væsentlige dispersion, der sker ved transporten af stoffer i lerblokken under forsøget (jf. Figur 4.15). Derudover ses der ingen "salting-out" effekt af disse to tracere, da de ikke indgår som opløste stoffer, men er en integreret del af vandmolekylerne.



Figur 4.15: Fordeling af dD og dO18 i lerblok fra Sous Vide eksperiment #4 ved afslutning af forsøget.

Ved krydsplot af ¹⁸O og Deuterium koncentrationerne ses en lineær sammenhæng, på nær for prøver udtaget lige omkring frysefronten (jf. Figur 4.16). Disse prøver synes at falde lidt under kurven, hvilket betyder, at ¹⁸O er opkoncentreret i disse prøver relativt til Deuterium. Dette kan være en indikation på, at der sker sublimation ved frysefronten.



Figur 4.16: Krydsplot af dD og dO18 i lerblok fra Sous Vide eksperiment #4 ved afslutning af forsøget. De indrammede prøver indikerer prøver omkring frysefronten, hvor der er en tendens til en relativt højere koncentration af ¹⁸O i forhold til Deuterium i lerblokken.

Forsøg 5 – Kallerup ler

Forsøget blev udført med en blok af moræneler, der var udtaget fra Kallerup Grusgrav den 3. maj 2017. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.6. Formålet med forsøget var som følge af resultaterne i forsøg #2 til #4 at undersøge, hvorvidt frysning i relativt kort tid ved en høj temperaturgradient vil give anledning til en anderledes fordeling af stoffer i lerblokken, end ved de tidligere forsøg.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	17 cm (B) x 24 cm (L) x 19 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 11% (w/w)
Tracer:	1,5 g/L Bromid som NaBr
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser

 Tabel 4.6: Basisdata for Sous Vide forsøg #5 med moræneler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017).

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -25°C (jf. Figur 4.17). Det ses af Figur 4.17, at den fastholdte temperaturgradient giver anledning til et stort set lineært væskeoptag på 0,3 L/(m²*time) i de første 75 timer af forsøget. Herefter falder raten for væskeoptaget til ca. 0,12 L/(m²*time) for den resterende del af forsøget. Sammenlignet med forsøg #2 til forsøg #4, hvor raten for væskeoptaget i lerblokken generelt var lavere, indikerer dette, at der sker et hurtigere væskeoptag jo større temperaturgradient, der fryses ved. Figur 4.17 viser endvidere, som ved de foregående forsøg, at der ved forsøgets afslutning var en svagt faldende temperatur i den allerøverste del af lerblokken, mens der synes at have været konstant temperaturgradient i resten af lerblokken i en længere periode inden forsøgets afslutning.



Figur 4.17: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #5 med ler fra Kallerup Grusgrav (3/5/2017).

Forsøget blev afsluttet efter 144 timers frysning. Der kunne konstateres mange små frostsprækker i den øverste frosne del af lerblokken og særligt i området fra frysefronten til ca. 5 cm over denne. Derudover kunne der observeres kraftig isdannelse i området omkring frysefronten og frosthævning på 2,5 cm svarende til en udvidelse på 13%. Der ses endvidere en vis udtørring af lerblokken i de øverste 1-2 cm (jf. Figur 4.18).



Figur 4.18: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #5 ved afslutning af forsøget.
Fordelingen af bromid-tracer samt vandindholdet i lerblokken er vist i Figur 4.19. Igen ses den karakteristiske "salting-out" top i bromidkoncentrationen lige under frysefronten. I dette tilfælde meget udtalt og med en koncentration på 1600 mg/L, hvilket er højere end de 1500 mg/L, der blev anvendt i stamopløsningen. Frysefronten er grundet den store temperaturgradient migreret langt ned i lerblokken, og der ses også over frysefronten relativt høje koncentrationer af bromid. Dispersionen i den ufrosne del er mindre udtalt end i de foregående forsøg #2 til #4, hvilket formentlig til dels skyldes, at den "kompenseres" af de høje koncentrationer i toppen lige under frysefronten og tilbagediffusion i blokken. I den del af den ufrosne zone, hvor der er relativt konstante koncentrationer af bromid, er koncentrationen på ca. 700 mg/L sammenlignelig med koncentrationerne observeret i de foregående forsøg #2 til #4.

Vandindholdet i den ufrosne del af lerblokken er stort set konstant og identisk med det initiale vandindhold på 11% (w/w). Over frysefronten ses et vandindhold på mellem 13% (w/w) og 55% (w/w), hvilket som i de foregående forsøg #2 til #4 afspejler dannelsen af islinser i denne del af lerblokken. Det samlede væskeoptag på ca. 28 L/m² er sammenligneligt med forsøg #2 og #3, men lavere end i forsøg #4, hvor fryseperioden var væsentligt længere.

I Figur 4.19 er også vist den totale masse af bromid fordelt i lerblokken (produktet af vandindholdet og koncentrationen af bromid). Det ses, at der særligt i området omkring frysefronten er et højt indhold af bromid i lerblokken mens det aftager mod toppen af lerblokken i den frosne del, da der formentlig ikke har været transporteret bromid op i denne del af lerblokken, inden porerummene stort set blev blokeret af is. I den ufrosne del af lerblokken ses et ret konstant indhold af bromid med dybden.

Som resultat af forsøgene #2 til #5 blev det besluttet at gennemføre de resterende forsøg med temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C for at have en rimelig vægtning mellem fordelingen af stoffer i lerblokken og fryseperiodens længde. Undtagelsen var dog i de tilfælde, hvor denne temperaturgradient ikke gav anledning til, at der blev initieret et væskeoptag i lerblokken.



Figur 4.19: Fordeling af vandindhold og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #5 ved afslutning af forsøget.

Forsøg 6 – Keramikler

Forsøget blev udført med en blok af keramikler med højt lerindhold sammenlignet med moræneler. Leren blev indkøbt hos Cerama (blåler, PDM slemmet, varenr. 1103). Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.7. Formålet med forsøget var at undersøge lerindholdets indflydelse på vandoptag og fordeling af stoffer i lerblokken. Desuden blev der tilsat klorid-tracer til væsken i bunden af Sous Viden halvvejs i forsøget for at undersøge koncentrationsfordelingen i lerblokken som funktion af fryseperiodens længde.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Keramikler (blåler)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	17,5 cm (B) x 24 cm (L) x 20 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initielt vandindhold ca. 21% (w/w)
Tracer:	1,5 g/L Bromid som NaBr + indkogt (~10x) vand (¹⁸ O og Deuterium tracer). Derudover tilsat 11 g/L Klorid som NaCl halvvejs i forsøget (efter 175 timers frysning)
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser

 Tabel 4.7: Basisdata for Sous Vide forsøg #6 med keramikler.

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.20). Det ses af Figur 4.20, at den fastholdte temperaturgradient giver anledning til et stort set lineært væskeoptag på 0,06 L/(m²*time). I forsøg #2 og de første 200 timer af forsøg #3 var væskeoptaget henholdsvis 0,095 L/(m²*time) og 0,14 L/(m²*time). Forsøg #2 og #3 blev begge udført ved en tilsvarende temperaturgradient og med usorteret moræneler fra Kallerup Grusgrav, der har et lavere lerindhold end den anvendte keramikler i dette forsøg. Den lavere rate for væskeoptaget i det keramiske ler indikerer derfor, at et højere lerindhold og/eller en højere sorteringsgrad er begrænsende for den hastighed, hvormed væskeoptaget foregår. Det er sandsynligt, at den væsentligste årsag til dette er, at det keramiske ler formodentligt har en hydraulisk ledningsevne, der er væsentligt lavere end den hydrauliske ledningsevne af moræneleren fra Kallerup Grusgrav. Den hydrauliske ledningsevne af det anvendte ler er ikke målt direkte, men skønnet ud fra fordelingen af ¹⁸O og Deuterium i henholdsvis forsøg #4 (Figur 4.15) og dette forsøg med keramikler (Figur 4.24). Skønnet er baseret på en antagelse om, at spredningen af tracerfronten i leren er forårsaget af dispersion. Herved kan den hydrauliske ledningsevne ved den aktuelle vandmætning af leren skønnes ud fra frysetiden og en aflæsning af afstanden for 50% gennembrud af traceren. Baseret på denne simple metode er den hydrauliske ledningsevne af moræneleren fra Kallerup omkring 6*10⁻⁸ m/s, mens den hydrauliske ledningsevne for keramikleren er ca. 3*10⁻⁸ m/s.

Igen ses ved forsøgets afslutning en svagt faldende temperatur i den allerøverste del af lerblokken, mens der synes at have været konstant temperaturgradient i resten af lerblokken i en længere periode inden forsøgets afslutning.



Figur 4.20: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #6 med keramikler.

Forsøget blev afsluttet efter 406 timers frysning. Frostsprækkerne i den øverste del af lerblokken havde et væsentligt anderledes udseende, end de sprækker, der blev observeret efter frysning af moræneler i forsøg #2 til #5. Der kunne således konstateres en række aflange frostsprækker i de øverste 6 cm af lerblokken over frysefronten samt en stor islinse i området ved frysefronten. Desuden kunne der konstateres en frosthævning på 2 cm svarende til en udvidelse på 10% (jf. Figur 4.21). Lerblokken syntes udtørret i de øverste 2-3 cm.



Figur 4.21: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #6 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen af bromid-tracer samt vandindholdet i lerblokken er vist i Figur 4.22. Sammenlignet med forsøg#2 til #5 ses der i dette forsøg ikke en "salting-out" top i bromid koncentrationen ved frysefronten, og der kan ikke måles bromid-indhold over frysefronten. Endvidere ses en væsentligt "fladere" fordeling af bromid i den ufrosne del af lerblokken end i forsøgene med moræneler. Endelig ses det, at ¹⁸O og Deuterium i den frosne del af lerblokken har samme niveau, som initialt (jf. Figur 4.24). Samlet understøtter dette at den lavere hydrauliske ledningsevne af den keramiske ler har begrænset væskeoptaget og fordelingen af tracer i lerblokken. I Figur 4.23 ses det endvidere, at klorid, som blev tilsat som tracer ca. halvvejs under frysningen (efter 175 timers frysning) er trængt omtrent halvt så langt op i lerblokken som bromid. Den endelige fordeling af stoffer i leren synes således blandt andet at være styret af fryseperiodens længde samt den hydrauliske ledningsevne af leren.

Fordelingen af vandindholdet i lerblokken svarer omtrent til det mønster der ses i forsøgene med moræneler med øget vandindhold i den frosne del af lerblokken, hvor der er dannet islinser og et vandindhold, der svarer omtrent til det initiale vandindhold i den ufrosne del af lerblokken. Dog ses der i dette forsøg med keramikler en tendens til udtørring af lerbloken i området lige under frysefronten, hvor vandindholdet efter frysning er lavere end det initiale vandindhold (jf. Figur 4.22).



Figur 4.22: Fordeling af vandindhold og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #6 ved afslutning af forsøget.



Figur 4.23: Fordeling af Cl⁻ og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #6 ved afslutning af forsøget.



Figur 4.24: Fordeling af dD og dO18 i lerblok fra Sous Vide eksperiment #6 ved afslutning af forsøget. Initialværdierne er sammenfaldende i grafen.

Forsøg 7 – Havdrup ler

Forsøget blev udført med en blok af oxideret moræneler fra Havdrup, der blev indsamlet den 8/5-2017. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.8. Formålet med forsøget var at undersøge væske- og stofoptag i en mere leret samt oxideret og fed moræneler end den moræneler, der blev anvendt i forsøg #2 til #5 fra Kallerup Grusgrav.

 Tabel 4.8: Basisdata for Sous Vide forsøg #7 med oxideret fed moræneler fra Havdrup.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Havdrup (oxideret)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	17 cm (B) x 21 cm (L) x 22 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 17% (w/w)
Tracer:	1,5 g/L Bromid som NaBr
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.25). Det ses af Figur 4.25, at den fastholdte temperaturgradient giver anledning til et stort set lineært væskeoptag på 0,06 L/(m²*time), svarende til raten for væskeoptaget i forsøget med keramikler (jf. Forsøg #6) og dermed lavere end i forsøgene med den mere sandede moræneler fra Kallerup Grusgrav. Igen indikerer dette, at et højere lerindhold og en deraf følgende lavere hydraulisk ledningsevne er begrænsende for den hastighed, hvormed væskeoptaget foregår.

Som ved de øvrige forsøg ses det at temperaturen i den frosne del af leren var konstant faldende ved forsøgets afslutning, mens der i den ufrosne del af lerblokken synes at være konstant temperaturgradient ved afslutningen af forsøget.



Figur 4.25: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #7 med moræneler fra Havdrup.

Forsøget blev afsluttet efter 431 timers frysning. Der kunne konstateres en række små frostsprækker i den frosne del af lerblokken med et anderledes udseende end i forsøgene med moræneler fra Kallerup Grusgrav (jf. Figur 4.26). Desuden kunne der konstateres massiv isdannelse i området omkring frysefronten og en frosthævning på 2-3 cm svarende til en udvidelse på 11%. Der ses en væsentlig udtørring af lerblokken i de øverste 3-4 cm (jf. Figur 4.26).



Figur 4.26: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #7 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen af bromid-tracer og vandindhold svarer i store træk til den fordeling, der kunne observeres i forsøg #5 med ler fra Kallerup Grusgrav, hvor der blev benyttet en høj temperaturgradient (+9°C i Sous Vide og -25°C i fryser) og en noget kortere fryseperiode på 144 timer. Udbredelsen af frysefronten i forsøg #5 og forsøg #7 er imidlertid sammenlignelig, idet frysefronten i forsøg #5 var migreret ca. 10 cm ned i lerblokken, mens den i dette forsøg #7 er migreret ca. 11 cm ned i lerblokken. Udbredelsen af frysefronten synes således at have væsentlig betydning for den endelige fordeling af stoffer i lerblokken efter frysning. Dette tilsyneladende uanset lerens øvrige fysiske egenskaber.



Figur 4.27: Fordeling af vandindhold og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #7 ved afslutning af forsøget.

Forsøg 8 – Havdrup ler med kunstig sandslire

Forsøget blev udført med en blok af oxideret moræneler fra Havdrup, der blev indsamlet den 8/5-2017. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.9. Formålet med forsøget var at undersøge, hvorvidt tilstedeværelsen af en sandslire i leren har en begrænsende effekt på udbredelsen af frysefronten samt fordeling af stoffer i leren.
 Tabel 4.9: Basisdata for Sous Vide forsøg #8 med moræneler fra Havdrup.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Havdrup (oxideret) – kunstig sandslire på 7-8 mm etableret i 15,5 cm fra bund af blok
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	17 cm (B) x 21,5 cm (L) x 22 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initielt vandindhold ca. 16% (w/w)
Tracer:	1,5 g/L Bromid som NaBr. Derudover 1 g/L Nitrat som NaNO₃ tilsat efter 14 dage (336 timer)
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser
	Lerblok prøvetaget efter både 336 timer og ved forsøgets afslutning

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.28). Det ses af Figur 4.28, at den fastholdte temperaturgradient giver anledning til et stort set lineært væskeoptag på 0,055 L/(m²*time). Dog ses en periode mellem 350 timer og 550 timer, hvor raten synes midlertidigt at stagnere, hvilket formentlig skyldes, at lerblokken har været taget ud af fryseren for prøvetagning efter 336 timers frysning. Den gennemsnitlige rate for væskeoptaget på 0,055 L/(m²*time) svarer til raten for væskeoptaget i forsøg #7 med Havdrup ler uden sandslire. Tilstedeværelsen af sandsliren synes således ikke umiddelbart at begrænse væskeoptaget i en ler.



Figur 4.28: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #8 med moræneler fra Havdrup.

Forsøget blev afsluttet efter 694 timers frysning. Der kunne konstateres relativt få frostsprækker i den frosne del af lerblokken over sandsliren svarende til de øverste 5-6 cm af lerblokken. Isdannelsen synes hovedsageligt at være sket i sandsliren, hvor der er dannet en meget porøs og luftfyldt is. Der kunne konstateres en frosthævning på 5,5-6,0 cm svarende til en udvidelse på ca. 26% (jf. Figur 4.29).



Figur 4.29: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #8 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen af bromid-tracer samt vandindholdet i lerblokken efter 336 timers frysning er vist i Figur 4.30. Sammenlignet med forsøg #7 (jf. Figur 4.27) ses der en noget anden fordeling af bromid i lerblokken end i forsøget uden sandslire. Særligt bemærkes det, at der tilsyneladende ikke sker "salting-out" af bromid under sandsliren, hvor frysefronten findes. Dette bevirker, at den totale mængde bromid i lerblokken med sandslire generelt er faldende med stigende afstand fra bunden af lerblokken. Til sammenligning var der i forsøg #7 uden sandslire et næsten konstant totalt indhold af bromid med dybden i den ufrosne del af lerblokken (jf. Figur 4.27). Endvidere bemærkes det, at der tilsyneladende ikke sker stoftransport hen over sandsliren, og at der ikke kan konstateres et øget vandindhold i leren over sandsliren.

Prøvetagning af lerblokken og analyse for indholdet af bromid og nitrat ved forsøgets afslutning efter 694 timers frysning bekræfter, at sandsliren tilsyneladende er begrænsende for stofudbredelsen i lerblokken (jf. Figur 4.30 og 4.31). Nitrat belv tilsat som tracer efter 336 timers frysning.



Figur 4.30: Fordeling af vandindhold og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #8 efter 336 timers frysning. Placeringen af sandsliren i lerblokken er sammenfaldende med frysefrontens placering.



Figur 4.31: Fordeling af NO₃⁻ og Br⁻ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #8. Figuren viser både fordelingen efter 336 timers frysning, hvor der ikke var NO₃⁻ i lerblokken og ved forsøgets afslutning (2nd) efter 694 timers frysning. Placeringen af sandsliren i lerblokken er sammenfaldende med frysefrontens placering.

Forsøg 9 – Havdrup ler tilsat permanganat

Forsøget blev udført med en blok af oxideret, fed moræneler fra Havdrup, der blev indsamlet den 8/5-2017. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.10. Formålet med forsøget var at undersøge muligheden for at transportere en reaktant – kaliumpermanganat (KMnO₄) – ind i lerblokken. Kaliumpermanganat er en kraftig oxidant, der har potentiale til at kunne oxidere eventuelle klorerede opløsningsmidler i en forurenet prøve (jf. også Kapitel 3). Forsøget blev dog udført med en uforurenet ler fra Havdrup for i første omgang at fokusere undersøgelsen alene på muligheden for at transportere kaliumpermanganat ind i lerblokken ved etablering af cryosuction.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Havdrup (oxideret)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	17 cm (B) x 21,8 cm (L) x 21 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initielt vandindhold ca. 15% (w/w)
Tracer:	³ Н
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser
	Tilsat 15 g/L KMnO₄ sammen med tracer. Ingen opvarmning efter frysning.

 Tabel 4.10: Basisdata for Sous Vide forsøg #9 med moræneler fra Havdrup.

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og varierende temperatur i fryseren på henholdsvis -15°C, -18°C og -22°C (jf. Figur 4.32). Det ses af Figur 4.32, at der uafhængigt af temperaturgradienten var et stort set lineært væskeoptag på 0,06 L/(m²*time) svarende til raten for væskeoptaget i de øvrige forsøg med Havdrup ler. Ved forsøgets afslutning var der som i det foregående forsøg en faldende temperatur i den frosne del af lerblokken, mens der synes at have været konstant temperaturgradient i resten af lerblokken i en længere periode inden forsøgets afslutning.



Figur 4.32: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved Sous Vide forsøg #9 med moræneler fra Havdrup.

Forsøget blev afsluttet efter 619 timers frysning. Frostsprækkerne i den frosne del af lerblokken havde et udseende tilsvarende de øvrige forsøg med Havdrup ler, dog med den undtagelse, at der synes at forekomme tre større gennemgående islinser, svarende til placeringen af frysefronten ved de tre forskellige temperaturgradienter, der blev anvendt under forsøget. Frosthævningen ved forsøgets afslutning var på 3,5 cm svarende til en udvidelse på 17% (jf. Figur 4.33).



Figur 4.33: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #9 ved afslutning af forsøget.

Fordelingen i lerblokken af tritium-tracer, kaliumpermanganat og vandindholdet ved forsøgets afslutning er vist i Figur 4.34. Der ses, som i de foregående forsøg, en jævnt faldende koncentration af tracer med stigende afstand fra bunden af lerblokken. Tritium traceren giver ikke anledning til "salting-out" ved frysefronten, da tritium indgår som en del af vandmolekylerne. Der ses endvidere, at der er sket en vis transport af tracer over frysefronten, og at vandindholdet i den frosne del af lerblokken, tilsvarende de foregående forsøg er forøget i den frosne del af lerblokken grundet dannelsen af is. På grundlag af udbredelsen af tritium i lerblokken skønnes den hydrauliske ledningsevne af Havdrup leren ved det aktuelle vandindhold at være ca. 4*10⁻⁸ m/s.

Trods det, at der tydeligvis er sket transport af vand og tracer fra bunden af lerblokken til frysefronten 14 cm fra bunden af lerblokken, kan der kun konstateres et indhold af kaliumpermanganat i de nederste 2 cm af lerblokken efter 619 timers frysning. Dette skyldes sandsynligvis, at kaliumpermanganat forbruges af lerens naturlige indhold af organisk materiale eller andre reduktanter trods det, at kaliumpermanganat er langsomt reagerende, og at der blev anvendt en kaliumpermanganat koncentration i stamopløsningen på 15 g/L svarende til, hvad der generelt anbefales som målkoncentration /10/. Der er et tilsyneladende misforhold mellem det målte indhold af kaliumpermanganat på ydersiden og lillafarvningen af lerblokken på ydersiden, som indikerer, at der findes kaliumpermanganat på ydersiden i en afstand af op til 10 cm fra bunden af lerblokken (jf. Figur 4.33). Der er dog tale om en randeffekt i forsøgsopstillingen, der har tilladt større spredning af kaliumpermanganat netop på ydersiden af lerblokken.

På grundlag af den manglende transport af kaliumpermanganat ind i lerblokken ved dette forsøg, må det konstateres, at kaliumpermanganat tilsyneladende er uegnet til anvendelse af forureningsoprensning i moræneler.



Figur 4.34: Fordeling af vandindhold, 3H og KMnO₄ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #9 ved afslutning af forsøget.

Forsøg 10 – Havdrup ler tilsat persulfat og opvarmet

Forsøget blev udført med en blok af oxideret, fed moræneler fra Havdrup, der blev indsamlet den 8/5-2017. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.11. Formålet med forsøget var at undersøge muligheden for at transportere en reaktant – natriumpersulfat (NaS₂O₈) – ind i lerblokken. Natriumpersulfat er ligesom kaliumpermanganat en kraftig oxidant, der har potentiale til at kunne oxidere eventuelle klorerede opløsningsmidler i en forurenet prøve. Fordelen ved at anvende persulfat er, at det principielt først aktiveres ved temperaturer omkring 40°C og derfor potentielt kan transporteres ind i lerblokken ved frysning og efterfølgende aktiveres ved opvarmning af lerblokken (jf. også Kapitel 3). Forsøget blev udført med en uforurenet ler fra Havdrup for i første omgang at fokusere undersøgelsen alene på muligheden for at transportere persulfat ind i lerblokken ved etablering af cryosuction og efterfølgende aktivere persulfaten ved opvarmning af lerblokken.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Havdrup (oxideret)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	16,5 cm (B) x 22 cm (L) x 20,5 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 16% (w/w)
Tracer:	³ H
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser
	Tilsat 20 g/L NaS ₂ O ₈ sammen med tracer. Blok frosset i 356 timer. Efterfølgende vendt på hovedet og opvarmet i 166 timer ved 50°C i bund af Sous Vide

 Tabel 4.11: Basisdata for Sous Vide forsøg #10 med moræneler fra Havdrup.

Fryseperioden af forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.35). Forsøget resulterede i et stort set lineært væskeoptag på 0,45 L/(m²*time), hvilket er en smule lavere end for de øvrige forsøg med Havdrup ler, der havde et væskeoptag omkring 0,6 L/(m²*time). Årsagen til den lavere rate for væskeoptaget skal formentlig findes i naturlige variationer i lerens hydrauliske ledningsevne og vurderes ikke som sådan at være relateret til anvendelsen af persulfat i forsøget.



Figur 4.35: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved frysning under Sous Vide forsøg #10 med moræneler fra Havdrup.

Frysningen blev afsluttet efter 356 timer. Der kunne konstateres en gennemgående islinse ved frsyefronten samt flere små frostsprækker i den frosne del af lerblokken. Frosthævningen var 1,5-2,0 cm svarende til en udvidelse på ca. 8% (jf. Figur 4.36).



Figur 4.36: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #10 ved afslutning af frysning.

Fordelingen af tritium-tracer, persulfat og vandindholdet i lerblokken efter frysning er vist i Figur 4.37. Det ses, at der er den forventede fordeling af tracer og vandindhold i hele lerblokken som et resultat af frysningen. Den tilsatte persulfat er tilsyneladende ikke blevet transporteret op i lerblokken i samme grad som tritium traceren. Årsagen er formentlig, at der trods forventningen om at persulfat først aktiveres ved ca. 40°C sker et vist forbrug af persulfat ved oxidation af naturligt organisk materiale eller andre

reduktanter i lerblokken under transporten ind i lerblokken. Sammenholdt med fordelingen af tritium tracer skønnes det at ca. halvdelen af det tilsatte persulfat forbruges til oxidation af reduktanter i lerblokken.



Figur 4.37: Fordeling af vandindhold, ³H og NaS₂O₈ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #10 ved afslutning af frysningen.

Opvarmningen af lerblokken foregik ved en temperatur i bunden af Sous Viden på 50°C. Det ses af Figur 4.38, at der i perioden på 166 timer, hvor der blev varmet på lerblokken, var en temperatur på 40°C eller over i det meste af lerblokken.

Som et resultat af opvarmningen af lerblokken ses det af Figur 4.39, at størstedelen af den tilsatte persulfat aktiveres ved opvarmningen og formentlig forbruges til oxidation af reduktanter i lerblokken. Ved forsøgets afslutning er der dog en lille restkoncentration af persulfat i de nederste 4 cm af lerblokken, der dels har haft lavest temperatur under opvarmningen og dels har haft de højeste koncentrationer i længst tid.



Figur 4.38: Resultater fra temperaturloggere ved opvarmningen under Sous Vide forsøg #10 med moræneler fra Havdrup.



Figur 4.39: Fordeling af NaS₂O₈ i lerblok fra Sous Vide eksperiment #10 hhv. ved afslutning af frysning i 356 timer og efterfølgende opvarmning i 166 timer ved 50°C.

Forsøg 11 – Engvej forurenet ler uden persulfat og opvarmet

Forsøget blev udført med en blok af forurenet moræneler fra en grund forurenet med klorerede opløsningsmidler beliggende på Engvej 20 i Stenløse. Leren blev indsamlet den 31/3-2018 og efterfølgende opbevaret i to lag Rilsanposer samt forseglet aluminiumkasse indtil forsøgets start. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.12. Formålet med forsøget var sammen med forsøg #12 at undersøge muligheden for at oprense en forurenet ler med projektets metode og anvendelse af natriumpersulfat. Dette forsøg udgør kontrolforsøget uden tilsætning af persulfat. Lerblokken til forsøget er taget fra samme store lerblok som lerblokken til forsøg #12, således at de to blokke i forsøg #11 og #12 hver udgør halvdelen af en "moderblok".

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Forurenet moræneler fra Engvej
Kornstørrelsesanalyse:	Nej
Størrelse af lerblok:	15,5 cm (B) x 24,5 cm (L) x 19 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 11% (w/w)
Tracer:	³ H
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser. Lerblok pakket i alufolie og plastikfilm under forsøg for at minimere fordampning.
	Ikke tilsat reaktant. Kontrolforsøg for efterfølgende forsøg #12. Blok frosset i 521 timer. Efterfølgende vendt på hovedet og opvarmet i 161 timer ved 55°C i bund af Sous Vide

 Tabel 4.12: Basisdata for Sous Vide forsøg #11 med moræneler fra Engvej.

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og varierende temperatur i fryseren på henholdsvis -15°C, -18°C og -28°C (jf. Figur 4.40). Den meget høje frysegradient, der blev anvendt i den sidste del af forsøget skyldes at væskeoptaget tilsyneladende stagnerede i perioden mellem 220 timer og 350 timer (jf. Figur 4.40). Stigningen i temperaturgradienten forårsagede tilsyneladende, som ønsket, en reaktivering af suget i lerblokken. I perioderne, hvor der skete et væskeoptag var raten for væskeoptaget på 0,02-0,025 L/(m²*time), hvilket er væsentligt lavere end raten for væskeoptaget i de foregående forsøg med uforurenet ler. Selv i den keramiske ler var raten for væskeoptaget væsentligt højere på 0,06 L/(m²*time). Hvorvidt den lavere rate for væskeoptaget skyldes tilstedeværelsen af forurening i lerblokken er uvist, men det er muligt, at den lavere rate for væskeoptaget også til dels kan være forårsaget af at lerblokken har været pakket ind og at udvidelsen af lerblokken samt sublimation fra lerens overflade har været begrænset.



Figur 4.40: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved frysning under Sous Vide forsøg #11 med moræneler fra Engvej.

Frysningen blev afsluttet efter 525 timers frysning. Da lerblokken var pakket ind i alufolie og plastfilm for at undgå fordampning af forureningskomponenter, er der ikke gjort visuelle observationer af fordelingen af islinser og sprækker efter frysning. Der er heller ikke foretaget prøvetagning efter frysning og før opvarmning.

Opvarmningen af lerblokken foregik over 170 timer, og det ses af Figur 4.41, at temperaturen i lerblokken var minimum 45°C i størstedelen af opvarmningsfasen.



Figur 4.41: Resultater fra temperaturloggere ved opvarmningen under Sous Vide forsøg #11 med moræneler fra Engvej.

Af Figur 4.42 ses det, at frysningen har resulteret i, at der er transporteret tritium tracer ind i lerblokken. Fordelingen af tritium svarer til den fordeling der kunne forventes på baggrund af de foregående forsøg. Det relativt lave væskeoptag i lerblokken under frysningen har således tilsyneladende ikke haft en væsentlig betydning for stoftransporten ind i leren under frysning.

Forureningen af leren var begrænset til et relativt beskedent indhold af TCE. Der kunne således i tre prøver ved forsøgets start måles et gennemsnitligt indhold af TCE på 1,05 mg/kg. Efter forsøgets afslutning blev der udtaget to forskellige profiler i lerblokken til analyse for indholdet af klorerede forbindelser. Som det ses af Figur 4.43 er forureningen heterogent fordelt i lerblokken, men som gennemsnitsbetragtning har frysning og opvarmning af lerblokken ikke resulteret i en væsentlig reduktion af indholdet af klorerede forbindelser.



Figur 4.42: Fordeling af vandindhold og ³H i lerblok fra Sous Vide eksperiment #11 ved afslutning af forsøget.



Figur 4.43: Fordeling af klorerede forbindelser, der kunne detekteres i lerblokken efter afslutning af Sous Vide eksperiment #11. Lerblokken blev prøvetaget i to forskellige profiler svarende til afbildning hhv uden mærkning og med mærkning "#2". I tre tilfældigt udtagne prøver før forsøgets start kunne måles en gennemsnitskoncentration af TCE på 1,05 mg/kg. Ingen øvrige klorerede forbindelser blev detekteret i prøverne udtaget ved forsøgets start.

Forsøg 12 – Engvej forurenet ler med persulfat og opvarmet

Forsøget blev udført med en blok af forurenet moræneler fra Engvej 20 i Stenløse. Leren blev indsamlet den 31/3-2018 og efterfølgende opbevaret i to lag Rilsanposer samt forseglet aluminiumkasse indtil forsøgets start. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.13. Formålet med forsøget var sammen med forsøg #11 at undersøge muligheden for at oprense en forurenet ler med projektets metode og anvendelse af natriumpersulfat. Dette forsøg udgør forsøget med tilsætning af persulfat i en koncentration på 40 g/L i stamopløsningen i bunden af Sous Viden. Lerblokken til forsøget er taget fra samme store lerblok som lerblokken til forsøg #11, således at de to blokke i forsøg #11 og #12 hver udgør halvdelen af en "moderblok".

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Forurenet moræneler fra Engvej
Kornstørrelsesanalyse:	Nej
Størrelse af lerblok:	14 cm (B) x 24 cm (L) x 19 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 11% (w/w)
Tracer:	³ Н
Diverse:	 Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser. Lerblok pakket i alufolie og plastikfilm under forsøg for at minimere fordampning. Tilsat 40 g/L Na₂SO₈. Kontrolforsøg uden reaktant er forsøg #11. Blok frosset i 521 timer. Efterfølgende vendt på hovedet og opvarmet i 171 timer ved 55°C
	i bund af Sous Vide

Tabel 4.13: Basisdata for Sous Vide forsøg #12 med moræneler fra Engvej.

Forsøget blev startet op med fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.44). Dette gav dog anledning til et meget begrænset væskeoptag i løbet af de første 220 timer. Derfor blev frysetemperaturen sænket til -18°C. Da der efter 320 timers frysning stadig var en meget langsomt væskeoptag på 0,015 L/(m²*time) blev temperaturgradienten øget yderligere ved at hæve temperaturen i Sous Viden til 22°C og sænke temperaturen yderligere i fryseren til -28°C. Denne øgede temperaturgradient resulterede i et øget væskeoptag og frem til forsøgets afslutning var væskeoptaget gennemsnitligt på 0,075 L/(m²*time).



Figur 4.44: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved frysning under Sous Vide forsøg #12 med moræneler fra Engvej.

Frysningen blev afsluttet efter 521 timers frysning. Da lerblokken var pakket ind i alufolie og plastfilm for at undgå fordampning af forureningskomponenter er der ikke gjort visuelle observationer af fordelingen af islinser og sprækker efter frysning. Der er heller ikke foretaget prøvetagning efter frysning og før opvarmning. Opvarmningen af lerblokken foregik over 170 timer, og det ses af Figur 4.45, at temperaturen i lerblokken var minimum 45°C i størstedelen af opvarmningsfasen.



Figur 4.45: Resultater fra temperaturloggere ved opvarmningen under Sous Vide forsøg #12 med moræneler fra Engvej.

Af Figur 4.46 ses det, at frysningen har resulteret i, at der er transporteret tritium tracer ind i lerblokken i større omfang end i det tilsvarende kontrolforsøg #11. Dette er umiddelbart også, hvad der kunne forventes, idet der samlet er optaget 18 L/m² i lerblokken forsøg #12 sammenlignet med kun ca. 8 L/m² ved afslutning af fryseperioden i forsøg #11. Fordelingen af tritium svarer til den fordeling der kunne forventes på baggrund af de foregående forsøg.



Figur 4.46: Fordeling af vandindhold og ³H i lerblok fra Sous Vide eksperiment #12 ved afslutning af forsøget.

Tilsvarende forsøg #11 var forureningen af leren begrænset til et relativt beskedent indhold af TCE. Der kunne således i tre prøver ved forsøgets start måles et gennemsnitligt indhold af TCE på 1,05 mg/kg. Efter forsøgets afslutning blev der udtaget to forskellige profiler i lerblokken til analyse for indholdet af klorerede forbindelser. Som det ses af Figur 4.47 er forureningen heterogent fordelt i lerblokken, dog med en tendens til et faldende indhold af TCE i bunden af lerblokken. Der kunne ved forsøgets afslutning ikke måles persulfat i lerblokken. Da der ikke blev udtaget prøver til analyse for indholdet af stoffer i lerblokken efter frysning, kan det ikke dokumenteres, at der overhovedet har været persulfat i lerblokken, under opvarmningen af lerblokken. Ved sammenligning med resultaterne fra forsøg #10 synes dette dog at være sandsynligt. Såfremt dette har været tilfældet, kan det svagt faldende indhold af TCE i bunden af lerblokken efter forsøg #12 skyldes, at der er sket oxidation af noget af det TCE, der var i lerblokken, og det er sandsynligt, at det meste persulfat er blevet forbrugt ved oxidation af naturligt organisk materiale eller andre reduktanter i lerblokken frem for til oxidation af de klorerede forbindelser, som det var ønsket.

Det er uvist om det relativt lave indhold af forureningskomponenter i lerblokken er fordelt så det er svært tilgængeligt for oxidation med persulfat.



Figur 4.47: Fordeling af TCE i lerblokken efter afslutning af Sous Vide eksperiment #12. Kun TCE kunne detekteres efter forsøgets afslutning. Lerblokken blev prøvetaget i to forskellige profiler svarende til afbildning hhv uden mærkning og med mærkning "#2". I tre tilfældigt udtagne prøver før forsøgets start kunne måles en gennemsnitskoncentration af TCE på 1,05 mg/kg. Ingen øvrige klorerede forbindelser blev detekteret i prøverne udtaget ved forsøgets start.

Forsøg 13 – Kallerup ler med persulfat - ikke opvarmet

Forsøget blev udført med en blok af moræneler fra Kallerup Grusgrav. Leren blev indsamlet den 4/7-2018. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.14. Formålet med forsøget var at undersøge transport og forbrug af persulfat i fryseperioden ved et højt indhold af persulfat (140 g/L) og i en uforurenet lerblok.

 Tabel 4.14: Basisdata for Sous Vide forsøg #13 med moræneler fra Kallerup Grusgrav (4/7/2018).

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Moræneler fra Kallerup Grusgrav (4/7/2018)
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	15 cm (B) x 21 cm (L) x 23 cm (H)
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 11% (w/w)
Tracer:	³ Н
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser.
	Tilsat 140 g/L Na ₂ SO ₈ . Ikke opvarmet efter frysning.

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.48). I størstedelen af forsøget kunne observeres et relativt konstant væskeoptag på 0,15 L/(m²*time), hvilket er sammenligneligt med raten for væskeoptaget i forsøg #3, hvor der også blev anvendt ler fra Kallerup Grusgrav og den samme temperaturgradient.



Figur 4.48: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved frysning under Sous Vide forsøg #13 med moræneler fra Kallerup Grusgrav.

Frysningen blev afsluttet efter 121 timers frysning. Der kunne konstateres mange små frostsprækker i de øverste 5-7 cm af lerblokken, som var frosset samt store synlige islinser i området omkring frysefronten. Desuden kunne der konstateres en frosthævning på ca. 4 cm svarende til en udvidelse på 17% (jf. Figur 4.49).



Figur 4.49: Billede af lerblok fra Sous Vide eksperiment #13 ved afslutning af forsøget.

Af Figur 4.50 ses det, at den relativt korte fryseperiode giver anledning til, at der transporteres både tritium tracer og persulfat ind i lerblokken som følge af cryosuction. Det øgede indhold af persulfat i stamopløsningen i bunden af Sous Viden på 140 g/L giver anledning til, at der efter frysning kan konstateres væsentligt højere koncentrationer af persulfat i lerblokken end i forsøg #10, hvor der blev anvendt en koncentration på 40 g/L i stamopløsningen. Selv om der ikke er varmet på lerblokken ses der dog stadigvæk et vist forbrug af persulfat, idet persulfat ikke er trængt lige så langt op i lerblokken, som det er tilfældet for tritium-traceren. Endvidere ses det, at persulfat tilsyneladende er heterogent fordelt i lerblokken, idet der i bunden af det prøvetagede profil er lavere koncentrationer af persulfat end længere oppe i det prøvetagede profil.

Forsøget gav anledning til, at der i de efterfølgende forsøg med forurenet ler, ved anvendelse af en koncentration af persulfat på 140 g/L i stamopløsningen kunne forventes en transport af persulfat ind i lerblokken under frysning, uden at alt denne persulfat ville blive forbrugt af naturligt organisk materiale eller andre reduktanter i lerblokken.



Figur 4.50: Fordeling af vandindhold, NaS₂O₈ (persulfat) og ³H i lerblok fra Sous Vide eksperiment #13 ved afslutning af forsøget.

Forsøg 14 – Rungstedvej forurenet ler uden persulfat og opvarmet

Forsøget blev udført med en blok af forurenet moræneler fra Rungstedvej i Hørsholm. Leren blev indsamlet den 21/5-2018 og efterfølgende opbevaret i to lag Rilsanposer samt forsøglet aluminiumkasse indtil forsøgets start. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.15. Formålet med forsøget var sammen med forsøg #15 at undersøge muligheden for at oprense en forurenet ler med projektets metode og anvendelse af natriumpersulfat i en koncentration på 140 g/L i stamopløsningen. Derudover var det formålet at forsøge oprensning af en "naturligt" forurenet prøve med en kraftigere forurening, end den der kunne observeres i de lerblokke, der var udtaget ved Engvej til forsøg #11 og #12.

Dette forsøg udgør kontrolforsøget uden tilsætning af persulfat. Lerblokken til forsøget er taget fra samme store lerblok som lerblokken til forsøg #15, således at de to blokke i forsøg #14 og #15 hver udgør halvdelen af en "moderblok".

Tabel 4.15: Basisdata for Sous Vide forsøg #14 med moræneler fra Rungstedvej.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Forurenet moræneler fra Rungstedvej
Kornstørrelsesanalyse:	Nej
Størrelse af lerblok:	10,5 cm (B) x 16,5 cm (L) x 19,3 cm (H) - – Halvdel af blok, hvor prøve til forsøg #15 også blev udtaget.
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 11% (w/w)
Tracer:	³ Н
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser. Lerblok pakket i alufolie og plastikfilm under forsøg for at minimere fordampning. Ikke tilsat reaktant. Kontrolforsøg for efterfølgende forsøg #15. Blok frosset i 260 timer. Efterfølgende vendt på hovedet og opvarmet i 20 timer ved 35°C i bund af Sous Vide

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.51). Der kunne i dette forsøg konstateres et hurtigere væskeoptag i de første 100 timer af forsøget end i den resterende del af forsøget. Væskeoptaget i de første 100 timer var således gennemsnitligt på 0,16 L/(m²*time), mens det i den resterende del af forsøgets 260 timer gennemsnitligt var på 0,06 L/(m²*time). Det er uklart, hvorfor der i denne lerblok ikke kunne konstateres et mere lineært væskeoptag med tiden, som det var tilfældet i de foregående forsøg, hvor der blev anvendt en konstant temperaturgradient gennem hele forsøget. Det kan eventuelt skyldes at den omvundne plastikfilm gør mere og mere modstand mod udvidelsen desto mere blokken udvider sig. Dertil kommer det formindskede tab af vand ved sublimation som plastfolien også må medføre.



Figur 4.51: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved frysning under Sous Vide forsøg #14 med moræneler fra Rungstedvej.

Frysningen blev afsluttet efter 260 timers frysning. Da lerblokken var pakket ind i alufolie og plastfilm for at undgå fordampning af forureningskomponenter er der ikke gjort visuelle observationer af fordelingen af islinser og sprækker efter frysning. Der er heller ikke foretaget prøvetagning efter frysning og før opvarmning. Opvarmningen af lerblokken foregik over 20 timer, og det ses af Figur 4.52, at temperaturen i lerblokken var minimum 32°C i størstedelen af opvarmningsfasen.



Figur 4.52: Resultater fra temperaturloggere ved opvarmningen under Sous Vide forsøg #14 med moræneler fra Rungstedvej.

Af Figur 4.53 ses det, at frysningen har resulteret i, at der er transporteret tritium tracer ind i lerblokken. Indholdet af tritium i bunden af lerblokken er generelt lavere, end hvad der kunne forventes ud fra væskeoptaget under frysningen og resultaterne fra de foregående forsøg. Dette kan skyldes, at der er sket fordampning af vand under opvarmningen af lerblokken (jf. det lavere vandindhold end det initiale vandindhold i Figur 4.53). Overordnet svarer fordelingen af tritium i lerblokken dog til den fordeling, der kunne forventes på baggrund af de foregående forsøg med højere indhold i bunden af lerblokken og lavere indhold mod toppen.

Forureningen af leren var, som ventet, kraftigere end for leren fra Engvej, der blev anvendt til forsøg #11 og forsøg #12. Initialt kunne der således konstateres både cis-DCE, TCE og PCE i lerblokken i et gennemsnitligt indhold på henholdsvis 0,04, 0,14 og 11 mg/kg (jf. Figur 4.54). Det initiale forureningsniveau er bestemt ud fra koncentrationer målt i tre tilfældigt udtagne prøver ved forsøgets start. Efter forsøgets afslutning blev der udtaget et profil i lerblokken til analyse for indholdet af klorerede forbindelser. Som det ses af Figur 4.54 er forureningen heterogent fordelt i lerblokken, men som gennemsnitsbetragtning har frysning og opvarmning af lerblokken ikke resulteret i en væsentlig reduktion af indholdet af klorerede forbindelser i denne lerblok uden persulfat tilsat.



Figur 4.53: Fordeling af vandindhold og 3H i lerblok fra Sous Vide eksperiment #14 ved afslutning af forsøget.



Figur 4.54: Fordeling af klorerede forbindelser, der kunne detekteres i lerblokken efter afslutning af Sous Vide eksperiment #14. De stiplede linier angiver gennemsnittet af koncentrationer i tre prøver, der blev tilfældigt udtaget forskellige steder i lerblokken ved forsøgets opstart. Kun klorerede forbindelser, der kunne detekteres er vist.

Forsøg 15 – Rungstedvej forurenet ler med persulfat og opvarmet

Forsøget blev udført med en blok af forurenet moræneler fra Rungstedvej i Hørsholm. Leren blev indsamlet den 21/5-2018 og efterfølgende opbevaret i to lag Rilsanposer samt forsøglet aluminiumkasse indtil forsøgets start. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.16. Formålet med forsøget var sammen med forsøg #14 at undersøge muligheden for at oprense en forurenet ler med projektets metode og anvendelse af natriumpersulfat i en koncentration på 140 g/L i stamopløsningen. Derudover var det formålet at forsøge oprensning af en "naturligt" forurenet lerblok med en kraftigere forurening, end den der kunne observeres i de lerblokke, der var udtaget ved Engvej til forsøg #11 og #12.

Dette forsøg udgør forsøget med tilsætning af persulfat. Lerblokken til forsøget er taget fra samme store lerblok som lerblokken til forsøg #14, således at de to blokke i forsøg #14 og #15 hver udgør halvdelen af en "moderblok".

 Tabel 4.16: Basisdata for Sous Vide forsøg #15 med moræneler fra Havdrup.

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Forurenet moræneler fra Rungstedvej
Kornstørrelsesanalyse:	Nej
Størrelse af lerblok:	9,6 cm (B) x 15,6 cm (L) x 20,5 cm (H) – Halvdel af blok, hvor prøve til forsøg #14 også blev udtaget.
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 11% (w/w)
Tracer:	³ Н
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser. Lerblok pakket i alufolie og plastikfilm under forsøg for at minimere fordampning. Tilsat 140 g/L Na ₂ SO ₈ . Kontrolforsøg uden reaktant er forsøg #14. Blok frosset i 261 timer. Efterfølgende vendt på hovedet og opvarmet i 20 timer ved 35°C i bund af Sous Vide

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.55). Som i forsøg #14 ses også i dette forsøg en relativt høj rate for væskeoptaget i begyndelsen af forsøget. I dette tilfælde dog kun i de første 25 timer. Herefter ses et tilnærmelsesvist lineært væskeoptag på 0,06 L/(m²*time) svarende til raten for væskeoptaget i den sidste del af forsøg #14.



Figur 4.55: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved frysning under Sous Vide forsøg #15 med moræneler fra Rungstedvej.

Frysningen blev afsluttet efter 261 timers frysning. Da lerblokken var pakket ind i alufolie og plastfilm for at undgå fordampning af forureningskomponenter er der ikke gjort visuelle observationer af fordelingen af islinser og sprækker efter frysning. Der er heller ikke foretaget prøvetagning efter frysning og før opvarmning.

Opvarmningen af lerblokken foregik over 335 timer, og det ses af Figur 4.56, at temperaturen var mellem 35 og 42°C i lerblokken det meste af opvarmningsfasen.



Figur 4.56: Resultater fra temperaturloggere ved opvarmningen under Sous Vide forsøg #15 med moræneler fra Rungstedvej.

Af Figur 4.57 ses det, at frysningen har resulteret i, at der er transporteret tritium tracer ind i lerblokken i stort set samme omfang som i det tilsvarende kontrolforsøg #14. Tilsvarende forsøg #14 ses et lidt lavere vandindhold i lerblokken efter opvarmning end det initiale vandindhold. Fordelingen af tritium svarer til den fordeling, der kunne forventes på baggrund af forsøg #14.

I bunden af lerblokken ses et indhold af persulfat på under 2 g/L (jf. Figur 4.57), hvilket er væsentligt lavere end koncentrationen i stamopløsningen på 140 g/L. Der er ikke udtaget prøver af lerblokken efter frysning og inden opvarmning, så det kan ikke vurderes, om persulfat koncentrationen i lerblokken har været højere før opvarmningfasen. Det, at der kan konstateres persulfat i lerblokken efter forsøgets afslutning indikerer imidlertid, at der har været persulfat tilgængeligt for nedbrydning af forurening i lerblokken, og som minimum i de nederste ca. 5-6 cm af lerblokken.



Figur 4.57: Fordeling af vandindhold, persulfat og ³H i lerblok fra Sous Vide eksperiment #15 ved afslutning af forsøget.

Med henblik på at vurdere, om der i forsøget er sket nedbrydning af klorerede forbindelser i lerblokken, er de målte indhold af klorerede forbindelser efter afslutning af henholdsvis forsøg #14 (kontrol) og forsøg #15 (persulfat tilsat) sammenlignet i Figur 4.58. Tolkningen af resultaterne vanskeliggøres af den meget heterogene fordeling af forureningen i lerblokken. Generelt ses der dog et mindre indhold af cis-DCE og PCE i lerblokken, der er behandlet med persulfat end i kontrolprøven. I modsætning hertil ses der et generelt højere indhold af TCE i lerblokken behandlet med persulfat end i kontrolprøven. Det skal bemærkes, at PCE indholdet i lerblokkene er minimum en størrelsesorden højere end indholdet af TCE og cis-DCE. En mulig forklaring på de observerede fordelinger af forureningskomponenter i Figur 4.58 er derfor, at der i lerblokken med tilsat persulfat er sket en væsentlig nedbrydning af PCE. Da PCE nedbrydningen via oxidation ikke sker trinvist via TCE og cis-DCE er der ikke umiddelbart nogen forklaring på det højere indhold af TCE i lerblokken, der er behandlet med persulfat, kan understøtte, at der har været persulfat tilstede i lerblokken, der er behandlet med persulfat, kan understøtte, at der har været persulfat tilstede i lerblokken i en mængde, der har muliggjort nedbrydning af en del af forureningen. Der kan være en række alternative valide fortolkninger af resultaterne fra de to forsøg. Særligt den manglende dokumentation af persulfat i lerblokken efter frysning vanskeliggør en ensidig tolkning af resultaterne.

På grundlag af resultaterne fra forsøg #14 og #15 kan det imidlertid konkluderes, at såfremt der har været trængt persulfat ind i lerblokken, og der af denne grund er sket nedbrydning af særligt PCE, så er én enkelt behandling med persulfat langt fra nok til at rense selv en moderat forurenet jord som den aktuelt anvendte jord fra Rungstedvej.

Som resultat af forsøg #14 og #15 blev det besluttet at gennemføre endnu et dobbeltforsøg, hvor der skulle udtages prøver fra en kontrol lerblok inden opvarmningsfasen samt for at have flere data til at vurdere metodens potentiale for anvendelse til oprensning af klorerede forureninger i moræneler.


Figur 4.58: Fordeling af A) cis-DCE, B) TCE og C) PCE i lerprøverne efter afslutning af henholdsvis Sous Vide eksperiment #14 (kontrol uden persulfat) og Sous Vide eksperiment #15 (tilsat 140 g/L NaS₂O₈ i stamopløsning i bund af Sous Vide).

Forsøg 16 – Innovationsgaragen forurenet ler uden persulfat og opvarmet

Forsøget blev udført med en blok af forurenet moræneler fra Region Hovedstadens Innovationsgarage i Skovlunde. Leren blev indsamlet den 9/4-2019 og efterfølgende opbevaret i to lag Rilsanposer samt forseglet aluminiumkasse indtil forsøgets start. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.17. Formålet med forsøget var sammen med forsøg #17 at undersøge muligheden for at oprense en forurenet ler med projektets metode og anvendelse af natriumpersulfat i en koncentration på 140 g/L i stamopløsningen. Derudover var det formålet med forsøg #16 og #17 at undersøge, om der i en forurenet lerblok kan transporteres persulfat ind i blokken ved anvendelse af projektets metode, som det var tilfældet i forsøg #13 med en uforurenet ler.

Dette forsøg udgør kontrolforsøget uden tilsætning af persulfat. Lerblokken til forsøget er taget fra samme store lerblok som lerblokken til forsøg #17, således at de to blokke i forsøg #16 og #17 hver udgør halvdelen af en "moderblok".

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Forurenet moræneler fra Innovationsgaragen
Kornstørrelsesanalyse:	Ja
Størrelse af lerblok:	13,5 cm (B) x 24,5 cm (L) x 17,5 cm (H) - – Halvdel af blok, hvor prøve til forsøg #17 også blev udtaget.
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 14% (w/w)
Tracer:	³ Н
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser. Lerblok pakket i alufolie og plastikfilm under forsøg for at minimere fordampning. Plastfilm gennemskåret langs kant på toppen af ler efter 24 timers frysning for ikke at begrænse udvidelsen af lerblokken. Ikke tilsat reaktant. Kontrolforsøg for efterfølgende forsøg #17. Blok frosset i 1270 timer. Efterfølgende
	vendt på hovedet og opvarmet i 400 timer ved 42°C i bund af Sous Vide

 Tabel 4.17: Basisdata for Sous Vide forsøg #16 med moræneler fra Innovationsgaragen.

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.59). Det ses af Figur 4.59, at den fastholdte temperaturgradient giver anledning til et stort set lineært væskeoptag på 0,017 L/(m²*time) efter en opstartsperiode på ca. 20 timer. Dette er en væsentligt lavere rate for væskeoptaget end ved de foregående forsøg. Det er usikkert, hvad årsagen til den lave rate for væskeoptaget har været, men én mulig faktor, der kan have påvirket væskeoptaget er, at den kraftige forurening af lerblokken kan have sænket frysepunktet for væsken i lerblokken.

Der ses en mindre temperaturstigning i lerblokken i de sidste ca. 300 timer af forsøget, mens temperaturen i fryseren og i bunden af blokken forbliver konstant. Årsagen til denne temperaturstigning kendes ikke men da det ser ud til at ske ret pludseligt skyldes det formentlig at der er blevet rykket lidt på dæklaget med aluminiumkugler.



Figur 4.59: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved frysning under Sous Vide forsøg #16 med moræneler fra Innovationsgaragen.

Frysningen blev afsluttet efter 1270 timers frysning. Ved prøvetagningen efter frysning og inden opvarmning kunne ikke umiddelbart konstateres væsentlige frostsprækker selv om temperaturen i toppen af lerblokken under hele fryseperioden var under 0°C.

Opvarmningen af lerblokken foregik over 400 timer, og det ses af Figur 4.60, at temperaturen i lerblokken var over 40°C i opvarmningsfasen.



Figur 4.60: Resultater fra temperaturloggere ved opvarmningen under Sous Vide forsøg #16 med moræneler fra Innovationsgaragen.

Efter frysning ses det af Figur 4.61, at tritium-traceren er jævnt fordelt i lerblokken. Trods den lange fryseperiode er traceren således ikke trængt længere op i lerblokken, end i de foregående forsøg med ler fra andre lokaliteter. Det er ikke lykkedes at identificere den væsentlige årsag til den tilsyneladende meget lave hydrauliske ledningsevne af leren fra Innovationsgaragen.



Figur 4.61: Fordeling af vandindhold og 3H i lerblok fra Sous Vide eksperiment #16 efter frysning.

Inden opstart af forsøget blev der udtaget prøver fra et profil til analyse for indholdet af klorerede komponenter i midten af "moderblokken", der blev anvendt til forsøg #16 og #17. Som vist i Figur 4.62 var lerblokken kraftigt forurenet, visse steder med indhold af PCE på over 250 mg/kg og TCE indhold omkring 50 mg/kg. Der ses endvidere en heterogen fordeling af forureningen med lavere indhold af forureningskomponenter mod toppen af lerblokken. Analyse af jordprøver, der blev udtaget under udgravningen af lerblokkene, der blev anvendt til forsøg #16 og #17, viste endvidere forurening med en række lette kulbrinter.

Efter frysning kunne der konstateres et væsentligt lavere indhold af forurening i det prøvetagede profil med indhold af PCE på maksimalt 25 mg/kg og TCE indhold på 15 mg/kg og derunder (jf. Figur 4.63). Det meget lavere koncentrationsniveau for forureningskomponenter i lerblokken efter frysning må tilskrives fordampning fra lerblokken under den meget lange fryseperiode trods det, at det meste af lerblokken var indpakket i alufolie og plastikfilm. Af hensyn til ikke at begrænse lerblokkens mulighed for at udvide sig under frysning var det dog nødvendigt at gennemskære kanten af alufolie på toppen af lerblokken, hvilket formentlig har forårsaget fordampningen fra lerblokken.

Efter opvarmningsfasen ses et indhold af klorerede komponenter, der er sammenlignelige eller højere end indholdet, der kunne observeres i lerblokken efter frysning (jf. Figur 4.64). Det formodes derfor, at opvarmningen ikke har bidraget til yderligere fordampning fra lerblokken. De generelt meget varierende indhold af klorerede komponenter illustrerer tydeligt, at "naturligt" forurenet ler selv over meget korte afstande (cm skala) kan have en heterogen fordeling af forureningen.



Figur 4.62: Fordeling af klorerede forbindelser, der kunne detekteres i lerblokken ved opstart af Sous Vide eksperiment #16 og 17. Prøverne er udtaget midt i den blok, der blev delt til henholdsvis forsøg #16 og #17 – dvs. på grænsen mellem de to blokke, der blev brugt i de to forsøg.



Figur 4.63: Fordeling af klorerede forbindelser, der kunne detekteres i lerblokken efter frysning i Sous Vide eksperiment #16. Bemærk den ændrede skala for PCE og TCE i forhold til Figur 4.62.



Figur 4.64: Fordeling af klorerede forbindelser, der kunne detekteres i lerblokken efter opvarmning i Sous Vide eksperiment #16. Bemærk den ændrede skala for PCE og TCE i forhold til Figur 4.62.

Forsøg 17 – Innovationsgaragen forurenet ler med persulfat og opvarmet

Forsøget blev udført med en blok af forurenet moræneler fra Region Hovedstadens Innovationsgarage i Skovlunde. Leren blev indsamlet den 9/4-2019 og efterfølgende opbevaret i to lag Rilsanposer samt forseglet aluminiumkasse indtil forsøgets start. Basisdata for forsøget fremgår af Tabel 4.18. Formålet med forsøget var sammen med forsøg #16 at undersøge muligheden for at oprense en forurenet ler med projektets metode og anvendelse af natriumpersulfat i en koncentration på 140 g/L i stamopløsningen. Derudover var det formålet med forsøg #16 og #17 at undersøge, om der i en forurenet lerblok kan transporteres persulfat ind i blokken ved anvendelse af projektets metode, som det var tilfældet i forsøg #13 med en uforurenet ler.

Dette forsøg udgør forsøget med tilsætning af persulfat. Lerblokken til forsøget er taget fra samme store lerblok som lerblokken til forsøg #16, således at de to blokke i forsøg #16 og #17 hver udgør halvdelen af en "moderblok".

Variabel	Beskrivelse
Lertype:	Forurenet moræneler fra Innovationsgaragen
Kornstørrelsesanalyse:	Nej
Størrelse af lerblok:	13,5 cm (B) x 27,5 cm (L) x 17,5 cm (H) - – Halvdel af blok, hvor prøve til forsøg #16 også blev udtaget.
Vandmætning ved opstart:	Umættet – initialt vandindhold ca. 14% (w/w)
Tracer:	³ Н
Diverse:	Aluminiumkugler på top af lerblok for at øge varmeoverførsel mellem lerblok og luft i fryser. Lerblok pakket i alufolie og plastikfilm under forsøg for at minimere fordampning. Plastfilm gennemskåret langs kant på toppen af ler efter 24 timers frysning for ikke at begrænse udvidelsen af lerblokken.
	forsøg #17. Blok frosset i 1270 timer. Efterfølgende vendt på hovedet og opvarmet i 400 timer ved 42°C i bund af Sous Vide

 Tabel 4.18: Basisdata for Sous Vide forsøg #17 med moræneler fra Innovationsgaragen.

Forsøget blev udført ved fastholdt temperatur på +9°C i vandbadet og fastholdt temperatur i fryseren på -15°C (jf. Figur 4.65). Det ses af Figur 4.65, at den fastholdte temperaturgradient giver anledning til et stort set lineært væskeoptag på 0,028 L/(m²*time) gennem hele forsøget. Dette er en højere rate end i forsøg #16, men en væsentligt lavere rate for væskeoptaget end ved de foregående forsøg. Som beskrevet ovenfor under forsøg #16, er det usikkert, hvad årsagen til den lave rate for væskeoptaget har været.



Figur 4.65: Resultater fra temperaturloggere samt vandforbrug ved frysning under Sous Vide forsøg #17 med moræneler fra Innovationsgaragen.

Frysningen blev afsluttet efter 1270 timers frysning. Ved prøvetagningen efter frysning og inden opvarmning kunne ikke umiddelbart konstateres væsentlige frostsprækker selv om temperaturen i toppen af lerblokken under hele fryseperioden var under 0°C.

Opvarmningen af lerblokken foregik over 400 timer, og det ses af Figur 4.66, at temperaturen i lerblokken var over 37°C i opvarmningsfasen.



Figur 4.66: Resultater fra temperaturloggere ved opvarmningen under Sous Vide forsøg #17 med moræneler fra Innovationsgaragen.

Efter frysning ses et relativt højt indhold af tritium-tracer i lerblokken (jf. Figur 4.67). Tritium er således trængt længere ind i lerblokken, der blev anvendt til forsøg #17, end i lerblokken, der blev anvendt til det tilsvarende kontrolforsøg #16. Dette stemmer godt overens med det større totale væskeoptag i denne lerblok på 35 L/m² sammenlignet med 25 L/m² i lerblokken anvendt ved forsøg #16.

Trods det, at det på fordelingen af tritium kan konstateres, at der har været etableret cryosuction i forsøget, ses der kun et begrænset indhold af persulfat i lerblokken efter frysning (jf. 4.67). Der synes således kun at være persulfat i de nederste ca. 2 cm af lerblokken – og kun i en koncentration på omkring 20 g/L, hvilket er væsentlig lavere end den anvendte koncentration i stamopløsningen på 140 g/L. Det lave indhold af persulfat i lerblokken skyldes formentlig, at persulfat er blevet forbrugt til oxidation af lette hydrokarboner og naturligt organisk materiale i lerblokken trods det, at temperaturen har været meget lav i lerblokken under frysning.

Indholdet af klorerede forureningskomponenter i lerblokken henholdsvis efter frysning og opvarmning af lerblokken er sammenligneligt med indholdet i kontrolprøven anvendt i forsøg #16. Dette understøtter, at persulfat formentlig er blevet forbrugt til oxidation af lette hydrokarboner og naturligt organisk materiale eller andre reduktanter i lerblokken og ikke til nedbrydning af de sværere nedbrydelige klorerede forbindelser.



Figur 4.67: Fordeling af vandindhold og 3H i lerblok fra Sous Vide eksperiment #17 efter frysning.



Figur 4.68: Fordeling af klorerede forbindelser, der kunne detekteres i lerblokken efter frysning i Sous Vide eksperiment #17.



Figur 4.69: Fordeling af klorerede forbindelser, der kunne detekteres i lerblokken efter opvarmning i Sous Vide eksperiment #17.

4.3.2 Kornstørrelsesanalyser

Der er for alle lertyper anvendt i laboratorieforsøgene udført kornstørrelsesanalyse af delprøver fra enten udgravninger eller de lerblokke, som har været benyttet til de enkelte Sous Vide forsøg. Analyserne er udført ved sigteanalyse. Resultaterne af kornstørrelsesanalyserne er samlet i Figur 4.70.



Figur 4.70: Sammenstilling af kornstørrelsesanalyser på prøver anvendt til laboratorieforsøg i CRYOREM projektet. Analyserne er udført ved sigteanalyse.

Som vist i Figur 4.70 har de anvendte prøver varierende kornstørrelsesfordeling. Prøverne fra Kallerup Grusgrav varierer mest i sammensætning, men generelt ses der lavest ler+silt indhold, som typisk er mellem 40% og 45%, i disse prøver. Lidt højere ler+silt indhold kan observeres i prøverne fra Gentofte, Rungstedvej og Engvej, hvor ler+silt indholdet er mellem 45% og 50%. Endnu højere ler+silt indhold ses i prøverne fra Havdrup og Innovationsgaragen, hvor ler+silt indholdet typisk er omkring 60% med størst variation i prøverne fra Innovationsgaragen, hvor ler+silt indholdet varierer mellem 55% og 65%. Endelig ses der et meget højt ler+silt indhold på 90% i prøven med keramik ler.

I løbet af projektet blev det klart, at bestemmelsen af lerfraktionen ved den såkaldte Malvern analyse, der udføres på et Mastersizer 3000 apparat kunne give anledning til fejlbehæftede data. Dette er illustreret for to prøver fra Kallerup Grusgrav og én prøve af keramikleren, hvor der er udført analyse af lerindholdet med både Malvern analyse og hydrometeranalyse. Sammenligning af resultaterne fra de to analysemetoder viser med al tydelighed, at der for prøver med højt lerindhold sker en væsentlig underestimering af lerindholdet med Malvern metoden (jf. Figur 4.71).



Figur 4.71: Sammenligning af lerindholdsbestemmelse ved henholdsvis Malvern og hydrometeranalyse.

5 Feltforsøg

Feltforsøgene i projektet er udført i Kallerup Grusgrav. Der er i alt udført frysning i fire frysefelter med frysning i en central fryseboring og tiltænkt vandtilførsel i en række vanderboringer placeret omkring disse fryseboringer. Dette kapitel beskriver de gennemførte feltforsøg.

5.1 Baggrund

Forud for CRYOREM projektet blev der i projektet CRYOFRAC /1/ gennemført et feltforsøg, hvor der var tegn på, at der i specifikke perioder skete en øgning i vandtilførslen fra enkelte vanderboringer. Det tydede på et potentiale for anvendelse af metoden i feltskala, men vandmængderne var begrænsede uanset om de var induceret af et sug dannet pga. frysning eller fx sprækkedannelse, der ændrede adgangen til sandlag. I CRYOREM projektet skulle der derfor gennemføres en række kontrollerede forsøg til at afklare, hvorvidt der var tale om fryseinduceret vandtransport i lermatrix. Et af problemerne med CRYOFRAC lokaliteten var at det testede morænelersvolumen indeholdt en del sandlag som for mange af vanderboringerne medførte et højt baggrundsflow som gjorde det vanskeligt at se mindre variationer. Derudover var der en indflydelse af nedbør fordi feltet ikke var fuldstændig overdækket. Det nye forsøgsfelt skulle derfor være placeret et sted med færre (helst ingen) sandlag, være stort nok til at rumme flere forsøgsfelter, et overdækkende telt og ikke mindst være placeret, så det ikke kom i vejen for grusgravningen og gerne være afsidesliggende for at mindske forstyrrelser fra nysgerrige forbipasserende. Valget faldt på Kallerup Grusgrav hvor CRYOFRAC forsøget også blev gennemført, men i et afsidesliggende hjørne oven på reduceret ler.

5.2 Lokalisering og geologisk ramme

Kallerup Grusgrav er beliggende ved Hedehusene nær Roskilde. Området er kendt som Hedeland og udgør Danmarks største grusgravsområde.

På Figur 5.1 ses fordelingen af jordarter i området, og på Figur 5.2 ses den geologiske lagfølge på et tværsnit A-A' igennem området fra syd til nord. Den geologiske lagfølge i området består overordnet af én til to hedesletter (Hedelandsformationen), der blev aflejret i den sidste del af den sidste istid Weichsel. Sand- og grusforekomsterne overlejrer dels ældre glaciale aflejringer og dels prækvartære sedimenter, primært kalkbjergarter fra Kridt, Danien og Selandien.

Ved Kallerup står kalkoverfladen tæt på terræn i kote +13 - +18 m.o.h. Kalken er direkte overlejret af 10-15 m smeltevandssand/grus og øverst i lagserien overlejrer ca. 8-10 m moræneler smeltevandssandet. Stedvist optræder smeltevandssand på overfladen sammen med postglaciale ferskvandssedimenter som ferksvandsler/sand og tørv i lavninger.



Figur 5.1: Geologisk kort over området med angivelse af placeringen af forsøgsområdet (den gule plet). De blå pletter angiver boringer i området.



Figur 5.2: Tværsnit igennem feltområdet

Lokalt i Kallerup grusgrav (Figur 5.3) udvalgtes et område i gravens nordligste del til feltforsøgene. Et eksisterende plateau ca. 5 m.u.t. (meter under terræn) blev udjævnet, og de forskellige fryseforsøg blev udført på dette plateau.



Figur 5.3: Lokalisering af feltområdet og tværsnit i den lokalgeologiske model, der er vist i Figur 5.4.

Den geologiske lagfølge på dette specifikke sted blev omhyggeligt opmålt i forbindelse med udførsel af diverse boringer og udgravninger ved anlæggelsen af forsøgsfelt C og D (jf. nedenfor for beskrivelse af forsøgsfelterne).

Fra tidligere undersøgelser er en generel stratigrafi opstillet for området, der viser, at der i denne del af grusgraven optræder to basale baltiske tills og stedvist en flowtill direkte over underliggende smeltevandsgrus.

På Figur 5.4 ses et snit igennem området fra NNV mod SSØ, og som det fremgår, optræder et stort sandlegeme i de øverste 4-5 meter af lagserien præcis på dette sted. Sandforekomsten beskriver en stor såkaldt synklinal fold med en foldeakse, der stryger mod NØ og på den baggrund tolkes denne sandforekomst at være dannet i forbindelse med en fremrykkende gletsjer, der har overskredet området fra SØ, og har foldet hele underlaget inkl. de underliggende morænenheder. Placeringen af forsøgsfelterne er også skitseret i Figur 5.4.

Sandlegemet fungerer tilsyneladende som et dræn for det terrænnære grundvand og igennem hele forsøgsperioden sivede der vand ud fra bunden af sandet. Vandet blev via en rende mellem teltet og skrænten ledt uden om forsøgsfeltet og ned i bunden af grusgraven 1,5-2 meter under plateauet.

Lagserien på lokaliteten er opmålt og under sandet optræder øverst stærkt sandet moræneler. Moræneleren er systematisk opsprækket. Et sæt subvertikale sprækker med en gennemsnitsspacing (afstand) på 25-20 cm og en strygning (sprækkeplanernes kompasretning) ca. 45 grader fra N, indikerer et godt sammenfald med foldeakseretningen på synklinalen og skurestriber på større sten observeret under udgravningen. Fund af ledeblokke som Skolithos sandsten fra Østersøområdet peger ydermere på en baltisk oprindelse af moræneleren. Moræneleren er således klassificeret som en Baltisk moræne afsat under en gletsjer som en såkaldt Basal till type B.



Figur 5.4: Lokalgeologiske forhold ved forsøgsområdet. Tværsnit A–A' fra NNV mod SSØ. Placering af frysefelterne C og D er skitseret på profilet.

På Figur 5.5 ses området under etablering af frysefelterne C og D. På Figur 5.6 ses en oversigtsfigur over placering af de fire fryseforsøg, samt diverse fryseboringer, frysefelter, containere og teltet, der blev anvendt til at kontrollere, at der ikke faldt nedbør i selve forsøgsområdet.



Placering af Felt C

Placering af Felt D

Figur 5.5: Udsigt over forsøgsfeltet fra kanten af grusgraven.



Figur 5.6: Placering af de fire forsøgsfelter (A-D) i området.

5.3 Feltforsøg I – Forsøgsfelt A og B

I det feltforsøg, der blev gennemført som en del af CRYOFRAC, blev der observeret korte perioder med forøget vandtilførsel, som muligvis var et resultat af et fryseinduceret sug, cryosuction. Vandmængderne var imidlertid små set i forhold til porevolumenet, og pegede på at det ville være nødvendigt med en metode til at fjerne isen løbende under frysningen og dermed tillade en fortsat strømning ind mod fryseboringen. I det første feltforsøg blev det besluttet at forsøge med et vakuum på indersiden af en hul fryseboring for at give en afdampning af isen efterhånden, som den blev dannet.

Feltforsøget omfattede to parallelforsøg. Tanken var, at det ene felt skulle udgraves og prøvetages mens det var frosset, mens det andet forsøg skulle give mulighed for at gennemføre en opvarmning, svarende til den man ville udføre hvis den umiddelbart mest lovende reaktant, persulfat, blev anvendt. Parallelforsøget muliggjorde også, at denne optøning og eventuelle bivirkninger heraf, såsom udsivning af tilsatte stoffer i bunden af forsøgsfeltet, kunne følges. Da data fra forsøget ikke pegede på, at der havde været den ønskede effekt af frysningen, i form af en målbar cryosuction, blev dette imidlertid ikke gennemført.

Fordeling af fryseboringer, vanderboringer, prøvetagningsfiltre og sensorer, med mere er vist i Figur 5.7.



BEMÆRK der er kun 2 vanderboringer i 0,5 m for at mindske interferensen med 1,5 meter systemet. I forsøget til opvarmning efter frysningen er der 3 forskellige afstande mellem vanderboringer og f ryseboringerne.

Figur 5.7: Fordeling af fryseboringer, vanderboringer, prøvetagningsfiltre og sensorer i feltforsøg I

5.4 Datatyper og metoder - Feltforsøg I

Følgende er en kort opsummering af installationerne og de data der blev - eller blev forsøgt - opsamlet under Feltforsøg I

Temperaturdata

Under frysningen blev der opsamlet temperaturdata fra de i figur 5.7 angivne termistorer, som var Pt1000 sensorer koblet til et dataopsamlingssystem, der loggede alle sensorer hvert 5. minut. Enkelte af termistorerne faldt ud undervejs, formentlig som følge af fysiske påvirkninger under frysningen. Termistorerne blev sat ned i huller skabt ved at banke en stålstang ned til den ønskede dybde på 2,0 mut. Ledningen blev fixeret med en lerprop i toppen af hullet.

Vanderboringer

Vanderboringerne blev boret med en 4" snegl til den ønskede dybde, og der blev gruskastet med 00 filtersand omkring et 40 mm PE filterrør.

Vandtilførsel

De fleste vanderboringer var koblet til 2 palletanke indholdende postevant tilsat 1 kg NaBr pr. m³ mens enkelte var tilsluttet en palletank med ledningsvand tilsat 2,5 kg NaCl pr. m³. Vandtilførslen til de enkelte vanderboringer blev styret af niveausensorer, der kontrollerede et sæt magnetventiler. Data for vandtilførslen fra vanderboringerne blev opsamlet med en kombination af manuel aflæsning af vandure og automatisk registrering og opsamling af data for hvor tit og hvor længe, der blev åbnet for magnetventilerne.

Hydrauliske data

Inden frysningen blev startet, blev der nedsat Divere[®] (trykmåler med indbygget datalogger) i vanderboringerne til at registrere forløbet af faldet i vandspejlet efter de automatiske påfyldninger. Da

forsøget ikke helt udviklede sig, som vi forestillede os, er der ikke Diver data fra perioden efter optøningen, og data er derfor ikke vist.

Tensiometer data

Der blev nedsat små keramiske tensiometerceller påfyldt en glycerol/vand blanding for at undgå frysning. Tensiometercellerne blev sat ned i forskellig afstand fra den ene af frysesonderne og tilkoblet en datalogger. På grund af brugen af vacuum og på grund af udtørring og jordbevægelser forårsaget af frysningen, som medførte kontakt til atmosfæren, har det ikke været muligt at anvende data til at sige noget om tensionsudviklingen i systemet, og data er derfor ikke vist.

Geotekniske data

For at følge jordforskydninger forårsaget af frysningen blev der nedsat nivelleringspunkter i form af 50 cm stykker 20 mm armeringsjern, der blev banket ca. 20 cm ned i jorden. For at gøre det nemt at følge relative ændringer, blev de banket ned så toppunktet som udgangspunkt lå i samme plan. Et hjørne på containeren blev brugt som fixpunkt. Hjørnet af containerne viste sig imidlertid ikke at være stabilt som fixpunkt, så på et tidspunkt blev der etableret et nyt fixpunkt i form af et nedhamret armeringsjern i hjørnet af teltet længst væk fra frysningen.

Vandafdampning

Der blev gennemført et forsøg på at se, om det var muligt at registrere, om der skete en afdampning fra isen i boringen ved at lede den luft, der blev suget op fra boringen igennem en beholder med tørret silikagel og registrere vægtændringen. Da der ikke kunne registreres en vægtændring, er resultaterne ikke vist.

Geologiske data og observationer

Sprækker, tekstur mm blev registreret og affotograferet under udgravningen og gennemboringen af felt B i forbindelse med anlægget af forsøgsfelt C og D til Feltforsøg II. Det vil sige 8 måneder efter at frysningen af felt B var ophørt. Der blev også udtaget intakte prøver til bestemmelse af kornstørrelsesfordelingen og permeabiliteten i enkelte prøver.

Vandkemiske data

Under optøningen blev der udtaget enkelte prøver af det vand, der blev pumpet op fra fryseboringen under sidste del af forsøget. Efter optøningen blev der udtaget porevandsprøver fra to profiler boret op med snegl mellem fryseboringen og vander boring B2 og B5. Inden udgravning af feltforsøg II blev en del af felt B udgravet, og der blev taget prøver til bestemmelse af porevandskoncentrationer i to vandrette snit. Prøverne blev udtaget ved at banke et messingrør ind i moræneleret og overføre en del af kernestumpen til et 50 ml plast centrifugerør. Leret blev udrystet natten over med tilsat MilliQ vand og ud fra vejninger før og efter vandtilsætningen samt efter tørring af prøven, blev fortyndingsfaktoren beregnet. Prøverne blev analyseret for fluorid, klorid, bromid og sulfat ved hjælp af ionkromatografi.

5.5 Resultater fra Feltforsøg I

5.5.1 Temperaturdata

Temperaturforløbet fra de installerede termistorer i de to forsøgsfelter er vist i Figur 5.8. Det fremgår af temperaturforløbene, at forsøget er kørt i to faser. Jf. termistorerne placeret 10 cm fra fryseboringen i Figur 5.8 var der i forsøget en initial frysefase på 43 dage, hvor begge felter frøs med samme temperatur. I den efterfølgende fase blev temperaturen sat ned i felt A, mens frysningen ophørte i felt B. Omkring dag 53

er temperaturen hævet lidt i felt A og dag 50 bliver der udført en kortvarig opvarmning i felt B. Ved dag 57 bliver fryseren slukket og på dag 62 blev der startet en oppumpning fra fryseboringen i felt B.



Figur 5.8: Temperaturforløbet i felt A og B for hele perioden. Termistorernes afstand til fryseboringen er angivet i signaturforklaringen. B320 for afstandene 10 og 20 cm i felt B angiver at termistorerne var under frysesonden. Fluktuationerne (maksimum ca. 34 grader) i den sidste del af data for 10cm B320 og 20cm B320 hidrører fra en optøning af fryseboringen med varmt vand.

5.5.2 Vandtilførsel

Data for vandtilførslen er vist i Figur 5.9 med indikationer af tø, fryse og pumpehændelser.



Figur 5.9: Forløbet i vandtilførslen i de to forsøgsfelter for hele perioden. Data er fra vandere i forskellig afstand angivet i cm efter bindestregen i signaturforklaringen. De lodrette streger angiver tidspunktet for hændelserne angivet i signaturforklaringen. Vacuum start indikerer, at der blev oppumpet vand fra fryseboringen.

Efterhånden som frysefronten når vanderboringerne, aftager udstrømningen af vand fra disse, formentlig fordi en mindre og mindre del af formationen kan aflede vandet efterhånden som den fryser. I enkelte vandere i felt A sker der noget, der kunne ligne stigninger i vandtilførslen (jf. Figur 5.10). For tre af de vandere, hvor udstrømningen ændrer sig, gælder det imidlertid, at det er de tre, der placeret i størst afstand fra fryseboringen. Dermed er den øgede vandudstrømning fra disse vandere næppe forårsaget af cryosuction. Der sker også en lille stigning i A7-50, 50 cm fra fryseboringen i felt A efter 7 dage, men der ses ikke en tilsvarende stigning i A8-50, som står i samme afstand. Da der ikke ses nogen stigning i vandudstrømningen i nogen af boringerne i B-feltet, er det mest sandsynlige, at frysningen visse steder i frysefelterne skaber en opsprækning, der åbner en passage til andre sprækker eller sandlag i moræneleret. Der er således ikke noget i de indsamlede data, der indikerer, at der i Felforsøg I opstår cryosuction.



Figur 5.10: Det initiale forløb i udvalgte vandere fra felt A. Data er fra vandere i forskellig afstand angivet i cm efter bindestregen i signaturforklaringen.

Det er tydeligt at optøningen medfører en endog meget høj vandtilførsel fra enkelte af vanderne (Figur 5.9), både i felt A og B. De vandere, der bliver påvirket, er i alle tilfælde vandere, der ligger indenfor det volumen af forsøgsfeltet, der har været frosset. Dette indikerer, at morænelerens struktur er ændret som følge af frysningen, og at denne strukturændring giver anledning til en øget permeabilitet af leren.

Derudover ses det, at vander B5-35 reagerer med en markant stigning i vandtilførslen, da der bliver pumpet fra fryseboringen, mens B2-60 og B4-35 som reagerede på optøningen ikke bliver påvirket af oppumpningen. Baseret alene på den målte vandtilførsel fra vanderboringerne er det derfor vanskeligt, at afgøre hvad det er der forårsager den højere permeabilitet. Mulige forklaringer kan være, at der ved frysningen er skabt enkelte større sprækker med forbindelse til sandlag i leren, eller at frysningen har skabt en række nye sprækker, der giver en høj permeabilitet. Da det ikke er alle boringer inden for det frosne volumen, der viser en øget vandtilførsel efter optøningen af frysefelterne, kan det tyde på, at der er tale om enkelte større sprækker. Det er dog også muligt, at grunden til, at der ved nogle vanderboringer ikke opstår en øget vandstrømning efter optøning, er at de sprækker, der er dannet, ikke har forbindelse til sandlag.

Hvis der ved frysningen er skabt en række små hydraulisk aktive sprækker, som det kunne forventes på grundlag af laboratorieforsøgene (jf. Kapitel 4), kan det være interessant i forhold til remediering, fordi

sådanne sprækker, i modsætning til enkelte spredte sprækker, har potentiale til at fordele eventuelle reaktanter i hele lervolumenet.

5.5.3 Geotekniske data

Forskydningerne på målepunkterne under frysningen i feltforsøg 1 var meget små. De relative forskydninger er vist i Figur 5.11. På grund af forskydningen i det første fixpunkt (container) er forskydningerne lidt usikre. Når de alligevel kan angives med nogen sikkerhed, skyldes det, at nivelleringsinstrumentet ikke blev flyttet mellem målingerne, men da det stod i yderkanten af felt A, kan det i sig selv være påvirket af frysningen. Det ser imidlertid ikke ud til, at der er nogen systematisk forskel på målingerne i felt A og B, og forskydningerne ser dermed ud til at være mindre end 1 cm.



Figur 5.11: Den relative vertikale forskydning under frysningen. Tallet efter nivelleringspunktets betegnelse angiver afstanden til centrum af fryseboringen.

5.5.4 Geologiske data og observationer

Felt B blev udgravet med det formål at undersøge om, de ved frysningen dannede sprækker evt. skulle have bidraget til en større bulkhydraulisk ledningsevne i matrix, end i den massive ufrosne del af moræneleren. Feltet blev udgravet ca. 8 måneder efter afslutningen af forsøget, hvilket har betydet af smeltevandet fra de islinser, der har været dannet i forbindelse med frysning af prøverne, var drænet ud af moræneleren ved prøvetagningen.

Prøver fra felt B - geologi.

Den geologiske lagserie ved felt B er præget af reduceret stærkt sandet moræneler til stærkt leret morænesand. Moræneleren er generelt siltet, svagt gruset med enkelte sten, særligt fra ca. 1 til 1,5 m u.t. Der optræder talrige fine subhorisontale sandslirer under 1,5 m dybde og enkelte stejlt stående store sprækker. Derudover optræder moræneleren velkonsolideret og generelt massiv i en afstand større end 30-35 cm fra frysesonden.



Figur 5.12: Udgravning af felt B



Figur 5.13: Lithologisk log ved felt B

Tæt på frysesonden optrådte en zone med fine tætliggende sprækker med en primær vertikal orientering i en koncentrisk zone rundt om frysesonden/sneglen. Sprækkerne danner et fint netværk med en spacing (afstand) tæt på 2-3 mm imellem de enkelte sprækkeflader og ligner fint de naturlige fryse tø sprækker, der kan observeres mange steder i moræneler. På Figur 5.14 ses to eksempler fra felt B på henholdsvis massiv moræneler og moræneler, der har været frosset under feltforsøget. I naturfugtig tilstand optræder den tidligere frosne moræneler relativ blød, hvorimod den massive moræneler er mere fast. Der er tydeligvis sket en påvirkning af kompetencen i forbindelse med frysning af moræneleren.



Figur 5.14: Prøver fra forsøgfelt B. Prøven til venstre, som ikke har været frosset, er massiv imens prøven til højre, som har været frosset, er gennemsat af fine sprækker.

Prøver fra felt B - permeabilitet og kornstørrelsesfordeling.

Der blev udtaget i alt fire intakte prøver af moræneler fra felt B til bestemmelse af prøvernes permeabilitet. To prøver (B-A1 og B-A2) blev udtaget 1,3 og 1,9 mut i A-rør, der blev presset/banket vandret ind matrix i den opsprækkede bløde del af moræneleren, der havde været frosset. To tilsvarende prøver (B-A3 og B-A4) blev taget i samme dybder fra den del af moræneleren, som ikke havde været frosset. Prøvetagningstederne fremgår af Figur 5.15. De intakte prøver er brugt til at bestemme sedimentets bulkpermeabilitet samt kornstørrelsesfordelingen.



Figur 5.15: Udgravning af B feltet med angivelse af prøvetagningen af frostsprækket og intakt moræneler.

Prøverne er beskrevet i Tabel 5.1.

Tabel	5.1: Prøve	heskrivelse	for intaktorøver	taget i felt B	Alle prøver	er udtaget horisontalt
Tubci	J.I. 110VC	DESKINCISC	ior intuktprøver	taget i feit D.	Alle prøver	ci uutuget nonsontan

Prøve nr	Dybde	Beskrivelse	Bemærkning	Felt
B-A1	1,3 m u.t.	Sandet moræneler	Tidligere frosset	В
B-A2	1,9 m u.t.	Morænesand, leret med sandslirer	Tidligere frosset	В
B-A3	1,3 m u.t.	Sandet moræneler	intakt	В
B-A4	1,9 m u.t.	Morænesand, leret med sandslirer	intakt	В

Kornstørrelsesfordelingen for de fire prøver er vist i Figur 5.16. Kornstørrelsesanalysen for disse prøver er udført ved Malvern-analyse.



Figur 5.16: Kornstørrelsesfordelingen i de fire intaktprøver udtaget i felt B under udgravningen.

Kornstørrelsesfordelingen underbygger, at der er tale om moræneler med et relativt lavt indhold af korn i silt- og lerfraktionen.

Permeabiliteten for prøverne er både målt direkte på den intakte prøve og beregnet ud fra kornstørrelsesfordelingen. Resultaterne er vist i Figur 5.17. Der ser ikke ud til at være nogen karakteristisk forskel i permeabiliteten på de sprækkede og de intakte prøver, og det er også værd, at bemærke at de beregnede K værdier, selv om de er højere end den målte, viser samme variation mellem prøverne, som de målte permeabiliteter. Dette ville ikke forventes, hvis sprækkerne havde bidraget med permeabilitet under målingen, da der ikke indgår et mål for sprækkerne ved beregningen af permeabiliteten ud fra kornstørrelsesfordelingen. Da sprækkerne var visuelt meget tydelige i prøven da prøverne blev udtaget, tyder dette mest af alt på, at sprækkerne lukker sig sammen under målingen, hvor prøven - for at undgå strømning omkring prøven - er pålagt et omslutningstryk. Lignende konklusioner blev også draget i CRYOFRAC projektet /1/.



Figur 5.17: Permeabiliteten i de fire intaktprøver udtaget i felt B under udgravningen. Bemærk at bjælkerne går mod lavere K-værdier jo længere de går ud mod venstre og at skalaen er logaritmisk med endepunkter 1*10⁻¹⁰ m/s til venstre i figuren og 1 m/s til højre i figuren. De røde bjælker angiver målte permeabiliteter mens de blå bjælker angiver beregnede værdier på grundlag af kornstørrelsesanalysen.

5.5.5 Vandkemiske data

Under den allersidste fase af optøningen blev der pumpet på fryseboringen i felt B, og der blev udtaget enkelte vandprøver fra starten af pumpningen for at se, om det kunne give informationer om, hvor vandet der blev pumpet op i fryseboringen kom fra. Pumpningen fortsatte til forsøget blev afsluttet på dag 66. I Figur 5.18 er resultaterne vist som fraktioner af koncentrationerne i vandet i tankene/vanderboringerne fra dag 57. De absolutte koncentrationer og koncentrationerne, der tilføres de enkelte boringer er angivet i Tabel 5.2. Alle vanderboringerne i felt B er blevet tilført en bromid koncentration på ca. 800 mg/l frem til dag 57. Fra dag 57 blev der tilført en opløsning med 1800 mg/l klorid og 194 mg/l sulfat til boring B2 og B4, mens de resterende boringer (B1+3+5+6) i felt B blev tilført en opløsning med 1270 mg/l klorid og 115 mg/l bromid. Indholdet af fluorid er 0.5 mg/l og stammer fra ledningsvandet, der er brugt til traceropløsningerne. **Tabel 5.2:** Koncentrationer i tanke/vanderboringer og i prøverne af det oppumpede vand fra fryseboringen i felt B. På dag 57 efter frysestart er opløsningerne ændret fra at alle vanderboringerne har fået tilført 800 mg/l bromid til at de er blevet tilført de angivne koncentrationer.

	Fluorid	Klorid	Bromid	Sulfat
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Vander B2+B4	0.5	1800	0	194
Vander B1+3+5+6	0.5045	1270	115	55
Fryseboring - dage fra start af feltforsøg				
62.81	0.39	130	670	60
62.85	0.34	260	580	100
62.86	0.31	760	500	100
63.86	0.26	1200	190	70

Af Figur 5.18 ses det, at der sker en kortvarig stigning i koncentrationen af sulfat, som sammenholdt med Figur 5.9 tyder på, at der kortvarigt strømmer vand med en høj sulfatkoncentration fra vanderboring B4 (B2 modtager meget lidt vand), men at forbindelsen derefter bliver mindre åben, så koncentrationen falder. Der sker også et tydeligt fald i den vandmængde, som B4 modtager. Der sker under pumpning i fryseboringen en markant og hurtig stigning i klorid, som må skyldes en hurtig transport fra vanderboringerne til fryseboringen (jf. Figur 5.18). Da koncentrationen efter mere end et døgn ikke er nået højere end 1200 mg/l, må der ske en udveksling med vandet i matrix, eller blot en tilstrømning fra områder mellem vanderboringerne der ikke har modtaget kloridopløsningerne. Tilsvarende falder bromidkoncentrationen markant og når ned i nærheden af koncentrationen i tanken, der fører vand til vanderboringerne B1+3+5+6. Igen tyder det på en udveksling med matrix eller tilstrømning fra områder mellem vanderboringerne. Fluorid koncentrationen falder under pumpningen til koncentrationer, der er lavere end koncentrationen i tankene, hvilket tyder på, at der sker en udveksling med porevand i matrix med en lavere fluoridkoncentration.



Figur 5.18: Fraktioner af koncentrationerne i tankene med tracervand af anioner i pumpevandet fra fryseboringen til forskellig tid. Pumpningen er startet 62.8 timer efter frysestarten.

Før opsætningen af Feltforsøg II, lidt mere end fire måneder efter feltforsøg I var stoppet, blev der udført to snegleboringer i felt B, hvorfra der blev udtaget sediment, som blev brugt til bestemmelse af porevandskoncentrationen i matrix. Den ene snegleboring (Figur 5.19, Profil1) blev udført 30 cm fra fryseboringen på en linje mellem fryseboringen og vanderboring B2, mens den anden (Figur 5.19, Profil2) tilsvarende lå 30 cm fra fryseboringen på en linje mod vanderboring B5. Resultaterne fra de to porevandsprofiler er vist i figur Figur 5.19.



Figur 5.19: Porevandsprofiler fra morænelersprøver udtaget fra snegleboringer, der blev udført lidt mere end fire måneder efter feltforsøg I blev stoppet. Profilerne er udtaget i forsøgsfelt B.

På grundlag af resultaterne i Figur 5.19 synes der at være en sammenhæng mellem klorid og bromid koncentrationerne. Klorid- og bromidholdigt vand er tilført vanderne til forskellig tid, men fra de samme vandere, så måske skyldes den tilsyneladende sammenhæng, at moræneleren styrer fordelingen. Den tilsyneladende sammenhæng kan dog formentlig også skyldes, at de målte koncentrationer i laboratoriet bliver ganget med en stor fortyndingsfaktor (op til ca. 50x), fordi prøverne indeholdt meget lidt porevand.

Uanset årsagen til den tilsyneladende ens fordeling af bromid og klorid i de prøvetagede profiler er koncentrationerne af både klorid og bromid i profilerne af samme størrelse, som koncentrationerne i det vand, der blev pumpet op fra fryseboringen (jf. Tabel 5.2). Derudover varierer koncentrationerne ikke væsentligt med dybden. Det kunne tyde på, at der under pumpningen er sket en udveksling mellem et fint netværk af sprækker, som har gennemsat hele pakken af ler fra 1-3 m.u.t. Dette indikerer, at den tilsyneladende høje permeabilitet, som giver anledning til øget vandtilførsel fra flere vanderboringer i en periode efter optøningen, kan skyldes netværket af fine sprækker, der er dannet ved frysning snarere end tilstedeværelsen af enkelte sprækker eller sandlag.

I forbindelse med udgravningen af forsøgsfelterne i Feltforsøg II blev der foretaget en udgravning af en del af felt B, hvor der blev prøvetaget fra to horisontale snit i 1,4 og 2,0 mut, for at se, om det var muligt at kortlægge den horisontale udbredelse af sporstofferne. Resultaterne er vist i Figur 5.20 og 5.21.



Figur 5.20: Bromid og klorid fordeling i 1,4 mut i felt B ved udgravningen af fryseforsøg II. Prøvetagningspunkterne er angivet med "+" og de tilhørende værdier i magenta. Vanderboringerne er angivet som røde ringe med gråt fyld, frysesonden er den lyseblå cirkel.



Figur 5.21: Bromid og klorid fordeling i 2,0 mut i felt B ved udgravningen af fryseforsøg II. Prøvetagningspunkterne er angivet med "+" og de tilhørende værdier i magenta. Vanderboringerne er angivet som røde ringe med gråt fyld, frysesonden er den lyseblå cirkel.

For bromid i 1,4 m.u.t. (jf. Figur 5.20) ses et mere eller mindre jævnt fald i koncentrationen fra B3, B4 og B5 over mod B1. Vanderboring B1 tilførte forholdsvis lidt vand under frysningen i forsøget, og det kan formentlig forklare en del af mønstret. Vanderboring B3 tilførte dog også relativt lidt vand under frysningen af forsøgsfelt B, hvorfor de højere bromidkoncentrationer ved denne boring derfor er i modstrid med denne argumentation. Tolkningen af den observerede bromidfordeling kompliceres yderligere når man betragter fordelingen af bromid i 2,0 m.u.t. (jf. Figur 5.21), hvor de højeste koncentrationer findes omkring B1 og B3. Her ses også et tydeligt minimum i den nederste del af figuren. Det passer til gengæld godt med, at B6 er placeret ret langt væk i den retning. De lave koncentrationer i dette område kan derfor skyldes, at området ikke har modtaget ret meget bromid under forsøget.

Fordelingen af klorid er et resultat af tilførslen af klorid fra vanderne i perioden med optøning, som påbegyndes dag 57, hvor sporstoffet blev skiftet til klorid. I 1,4 m.u.t. (jf. Figur 5.20) ser det ud til, at der er en høj koncentration af klorid omkring fryseboringen, som der blev pumpet fra i den allersidste del af forsøget. Det tyder på at pumpningen har transporteret en del klorid mod pumpeboringen fra boringerne nærmest denne. Det er vanskeligere at forstå fordelingen af klorid i 2,0 m.u.t. (jf. Figur 5.21). Her ses en meget høj koncentration i et lille område, der ligger ret langt fra vanderboringerne. Det tyder på, at der er sket en markant omfordeling af kloridtraceren, formentlig gennem de sandlag, som ligger i de dybere dele af forsøgsvolumenet. Alt i alt tyder data fra forsøgsfelt B på, at frysningen danner sprækker i moræneleret, som kan transportere tracer ud i det meste af volumenet inklusiv matrix på relativ kort tid ved pumpning. Der er imidlertid tydelige tegn på at fordelingen bliver heterogen, hvis mediet er heterogent.

5.6 Feltforsøg II

5.6.1 Baggrund

Feltforsøg I gav ingen indikationer på at fjernelsen af is/vand ved afdampning via påtrykning af vacuum på fryseboringerne var en farbar vej i forhold til at etablere transport via cryosuction i feltopstillingerne. Derfor blev der i feltforsøg II gennemført to forskellige forsøg, hvor hensigten i begge tilfælde var at give moræneleret og/eller den dannede is mulighed for at bevæge sig og give plads til fortsat isdannelse og dermed fortsat transport af vand ind mod frysningen (Jf. også Kapitel 2).

Under frysning ekspanderer vandmættet ler normalt vinkelret på frysefronten. Ved frysning fra en boring vil ekspansionen derfor typisk ske vinkelret på boringen. Denne ekspansion vil i dårligt konsoliderede sedimenter resultere i, at der sker en kompaktion af sedimentet, men på grund af modstanden fra den kompakte allerede konsoliderede moræneler der vanskeliggøreekspansion i vandret retning, sker der normalt et vertikalt opløft, når det frysende vand i sedimentet udvider sig ca. 10%. Dette fænomen kendes fra permafrostområder som soil-heave (jf. Kapitel 2).

For at give bedre mulighed for, at jorden kan udvide sig horisontalt og derved indeholde større mængder væske, blev de to ekspansionsforsøg C og D designet, så jorden kunne bevæge sig horisontalt. Indad i forsøgsfelt C, ved at bore en skakt fyldt med sand, der kunne presses op mod overfladen og udad i forsøgsfelt D, ved at anlægge en gravet rende hele vejen rundt om forsøgsfelt D.

I forsøgsfelt C var tanken altså, at den is, der måtte samle sig i sandet omkring frysesonden, i kraft af at den frosne moræneler ville være langt hårdere end sand+is, ville skubbe sig selv opad, og i princippet ud af hullet (som en tandpastatube). For at gøre dette så let som muligt, blev der fremstillet en glat frysesonde, der blev højglanslakeret og forankret i bunden af det etablerede hul med et jordanker. Et tværsnit gennem det planlagte felt C er vist i Figur 5.22.



Figur 5.22: Felt C, de lilla rør er vanderboringerne og de orange streger temperatursonder med sensorerne i 1,65 mut. Begge dele er projiceret ind i samme plan som tværsnittet gennem frysesonden.

I forsøgsfelt D var det, som nævnt, hensigten, at moræneleren skulle have mulighed for at udvide sig lateralt væk fra frysesonden, og det blev derfor anlagt en udgravning med en bredde på ca. 20 cm omkring fryseboringen i en afstand af ca. 1 meter. For at undgå at udgravningen blev fyldt med nedfald, blev den fyldt op med bentonit på ydersiden af en plade placeret i midten af udgravningen og filtersand på indersiden. Idéen var, at bentonitten ville kunne komprimeres efterhånden som moræneleret udvidede sig, mens sandet kunne bruges til at fordele vand fra en vander i hele udgravningen. Et tværsnit gennem det planlagte forsøgsfelt D er vist i Figur 5.23.



Figur 5.23: Felt D, de lilla rør er vanderboringerne projiceret ind i samme plan som tværsnittet gennem frysesonden. Alle vanderboringerne er placeret 50 cm fra centrum af frysesonden.



De to forsøg samt placeringen i forhold til forsøgsfelt A og B er angivet i Figur 5.24.

Figur 5.24: Forsøgsfelt C og D og deres relation til de to tidligere forsøgsfelter A og B.

5.6.2 Opsætning og observationer ved opsætning af Feltforsøg II

Ved opsætningen af Feltforsøg II blev der gennemført en detaljeret beskrivelse af den geologi, der kunne observeres under installationen af de to forsøgsfelter C og D.

Geologi og anlæg af forsøgsfelt C



Figur 5.25: Udførelse af central snegleboring i forsøgsfelt C med kranbor og 600 mm snegl.

Boringen til frysesonden i forsøgsfelt C blev udført med en 600 mm snegl monteret på en borekran (Figur 5.25). Under installering af fryseboringen og vanderboringerne i forsøgsfelt C blev den geologiske lagfølge opmålt. I Figur 5.26 er en lithologisk log konstrueret sammen med en detaljeret beskrivelse af de geologiske enheder. Planen var at fryseboringen skulle være et lodret cylindrisk 600 mm hul ned til en dybde af 2,4 m.u.t. En brolægning med store sten ca. 1 m.u.t. vanskeliggjorde imidlertid processen, og boringen kom derfor ikke til at stå helt skarp.

Generelt består moræneaflejringerne i området af stærkt sandet moræneler eller stærkt leret morænesand. De fleste kornstørrelsesanalyser viser et lerindhold på 10-12%, der ligger tæt på grænsen imellem moræneler og morænesand. Moræneler/-sandet optræder generelt, velkonsolideret, massiv til båndet med mange små sandslirer. Derudover optræder mange kalk- og flintesten og skurestriber på stenene viser en entydig retning mod sydøst, hvilket peger på at morænen er afsat under et såkaldt baltisk isfremstød fra Sydøst. Der optræder ligeledes sprækker ned i morænen og på den baggrund er den klassificeret som en såkaldt bund moræne eller Basal Till type B.


Figur 5.26: Geologisk lagserie ved observeret ved udførsel af fryseboring C.

Geologi og anlæg af forsøgsfelt D

Det primære formål med forsøgsopstilling D var at undersøge, om man ved at trykaflaste i periferien omkring en fryseboring kunne optimere den horisontale transport fra vanderboringerne mod fryseboringen, idet aflastningen ville tillade området inden for periferien at udvide sig lateralt. Det blev besluttet at foretage trykaflastningen ved at grave en rende rundt om forsøget. Af gravetekniske årsager blev renden kvadratisk med en indvendig sidelængde på 2 m.

I første omgang blev selve frysonden skruet ned til en dybde mellem 0,7 og 2,2 mut efter at have boret for med en 4" snegl. Derefter blev der installeret fem vanderboringer (jf. Figur 5.27). Under boringen blev der udtaget jordprøver, og den geologiske lagserie blev omhyggeligt opmålt, ligesom der blev taget prøver til kornstørrelsesanalyser. Det viste sig hurtigt, at der ca. 1,5-1,6 mut optrådte en gennemgående horisont af smeltevandssand med mange sandslirer. For at undgå at alle vanderboringerne blev kortsluttet og forbundet i bunden af sandlaget, blev det besluttet at to af vanderboringerne (D5 og D1) afsluttedes over sandhorisonten, hvorimod de resterende boringer gennemsatte sandhorisonten. For at mindske baggrundsudstrømningen fra disse blev der hældt en tyk suspension af silikamel i rørene for at gøre sandlagene mindre permeable lige omkring boringerne.



Figur 5.27: Installering af fryse og vanderboringer i forsøgsfelt D.

Efterfølgende blev perimeterrenden rundt om forsøgsopstillingen gravet ud (jf. Figur 5.28). Geologien i renderne blev beskrevet og grundet forekomst af mange store sten ca. 1 m.u.t. afsluttedes udgravningen ca. 1,2 m.u.t. Perimeterrenden blev tætnet ved at installere en væg med bentonit på ydersiden og filtersand på indersiden.



Figur 5.28: Udgravning af perimeterende rundt om felt D. Naturlige sprækker opmåltes i samme omgang.

Den geologiske lagserie i forsøgsfelt D består øverst af stærkt sandet moræneler ned til ca 1,5 m.u.t. Fra ca. 1,0 til 1,7 m.u.t. optræder mange store sten, svarende til den brolægning, der også optræder i felt C. Under brolægningen optræder stærkt sandet moræneler til stærkt leret morænesand. I denne moræne optræder mange tynde sandslirer og ca. 1,5 til 1,6 m.u.t. optræder en zone med cm tykke sandslirer (jf. Figur 5.29).



Figur 5.29: Geologisk log ved felt D og placering af sandlinse ca. 1,5-1,6 m.u.t.

Det tolkes, at det drejer sig om to basale tillbænke, der er adskilt af en stenbrolægning. Begge tills er tolket aflejret som basale tills under baltiske isfremstød fra SØ. Den øvre till optræder systematisk opsprækket med to subvertikale sprækkesæt der stryger SØ-NV og NØ-SV. Sprækkerne har en gennemsnitsafstand (spacing) tæt på 20 cm. Sprækkeorientering og skurestriberetninger på stenene er sammenfaldende og sprækkerne tolkes derfor dannet som glacialtektoniske sprækker.

5.7 Datatyper og metoder feltforsøg II

Følgende er en kort opsummering af installationerne og de data, der blev - eller blev forsøgt - opsamlet under Feltforsøg II

Temperaturdata

Som ved Feltforsøg I blev der under frysningen opsamlet temperaturdata fra de angivne Pt1000 termosensorer koblet til et dataopsamlingssystem. Ved Feltforsøg II blev data opsamlet hvert 10. minut. Som i Feltforsøg I var der enkelte af termistorerne, der faldt ud undervejs, formentlig som følge af fysiske påvirkninger under frysningen.

Vandtilførsel

Som i Feltforsøg I var de fleste vanderboringer koblet til 2 palletanke med ledningsvand tilført 1 kg NaBr pr. m³ mens enkelte var tilsluttet en palletank med ledningsvand tilført 2,5 kg NaCl pr. m³. Vandtilførslen til de enkelte vanderboringer blev styret af niveausensorer, der kontrollerede magnetventiler. Data for vandtilførslen fra vanderboringerne blev opsamlet med en kombination af manuelt aflæste vandure og automatisk registrering og opsamling af data for hvor tit og hvor længe, der blev åbnet for ventilerne.

Geotekniske data

I Feltforsøg II kunne det forventes, at der ville være en betydelig lateral udvidelse, så der blev designet et målesystem, så både laterale og horisontale forskydninger kunne moniteres. For at gøre det nogenlunde nemt og passende følge de relative ændringer nøjagtigt, blev der nedsat armeringsjern langs to diagonaler. Armeringsjernene var spidset til i enden og sat ned så toppunktet som udgangspunkt flugtede med en retskinnes underkant. Nivelleringspunkternes bevægelser blev moniteret ved hjælp af to retskinner, hvor udgangspunktet var markeret. Uden for udgravningen omkring feltet blev der monteret holdere så retskinnen lå fixeret i samme position ved hver opmåling.

Tensiometer data

Der blev nedsat små keramiske tensiometerceller påfyldt en glycerol/vand blanding for at undgå frysning. Tensiometercellerne blev sat ned i forskellig afstand fra den ene af frysesonderne og tilkoblet en datalogger. Selv om der i forsøgsfelterne C og D ikke blev brugt vacuum, var der stadig en effekt af udtørring og jordbevægelser forårsaget af frysningen, som gav anledning til kontakt med atmosfæren og dermed har det ikke været muligt at anvende data til at sige noget om tensionsudviklingen i systemet. Data er derfor ikke vist.

Geologiske data og observationer

Sprækker, tekstur, mv. blev registreret og affotograferet under udgravningen af forsøgsfelt C, som stadig var frosset og forsøgsfelt D, som var optøet. Der blev også udtaget intakte prøver til bestemmelse af kornstørrelsesfordelingen og permeabiliteten.

Vandkemiske data

Ved opgravningen blev flere vertikale profiler gravet frem i begge felter. De fleste profiler blev placeret langs radiære linjer fra frysesonden og ud forbi de vanderboringer der så ud til at have reageret under frysningen, eller sammenlignelige vanderboringer der ikke havde reageret. I de fleste af disse blev der udtaget prøver i 2D snit. Der blev også udtaget prøver til et enkelt 1D profil mellem to vanderboringer. Prøverne blev udtaget ved at hamre et messingrør ind i moræneleren og overføre en del af kernestumpen til et 50 ml plast centrifugerør. Leret blev udrystet natten over med tilsat MilliQ vand og ud fra vejninger før og efter vandtilsætningen samt efter tørring af prøven, blev fortyndingsfaktoren beregnet. Prøverne blev analyseret for fluorid, klorid, bromid og sulfat ved hjælp af ionkromatografi.

5.8 Resultater fra Feltforsøg II

5.8.1 Temperaturdata

Temperaturforløbet fra de installerede termistorer i de to forsøgsfelter er vist i Figur 5.30.



Figur 5.30: Temperaturforløbet i felt C og D. Tallet i signaturforklaringen angiver afstanden fra frysesondens centrum.

Kurverne viser et generelt faldende forløb, bortset fra de angivne hændelser i figuren. På dag 102 blev der slukket for frysningen i forsøgsfelt D for at se om optøningen ville medføre en fase med høj vandtilførsel til vanderboringerne i lighed med den effekt, der blev observeret for enkelte boringer i Feltforsøg I. Ved dag 102 var frysefronten et stykke længere ude end 60 cm og alle vanderboringerne i forsøgsfelt D var dermed frosne. Samtidigt blev temperaturen sat ned i fryseboringen i forsøgsfelt C for at se om dette gav øget vandoptag i nogle af vanderboringerne ved cryosuction, da der var indikationer fra det tidligere CRYOFRAC projekt samt fra laboratorieforsøgene (jf. Kapitel 4) på, at en lavere temperatur kunne give mere cryosuction.

5.8.2 Vandtilførsel

Data for vandtilførslen er vist i Figur 5.31 med indikation af hvornår optøningen af forsøgsfelt D og sænkningen i temperaturen i forsøgsfelt C blev påbegyndt.





Der er ingen indikationer i data på at optøningen af forsøgsfelt D giver anledning til forhøjet vandtilførsel via vanderboringerne. En mulig forklaring kan være, at selvom temperaturen var steget til omkring nul grader, så var der ved forsøgets afslutning stadig smeltende is i sprækkerne, som dels holder temperaturen omkring nul, dels stadig fylder sprækkerne ud. Derudover er det muligt, at de sprækker, der skabt ved frysningen, ikke har kontakt til et sandlag, der kan fungere som dræn. Derfor er det sandsynligt, at det smeltevand, der dannes, bliver liggende. Da der i dette forsøg endvidere ikke blev pumpet fra fryseboringen, som det var tilfældet i afslutningsfasen for forsøgsfelt B i Feltforsøg I, bliver smeltevandet heller ikke fjernet ved pumpning.

Der er heller ikke tegn på at sænkningen af temperaturen i forsøgsfelt C giver anledning til forøget cryosuction. De mest markante hændelser i forsøgsfelt C er de to perioder i mellem dag 7 og 27 og 89 og 114, hvor vandtilførslen i vanderboring C3-52cm er meget høj omkring 10 L pr. dag. Den første periode ser ikke ud til at hænge sammen med temperaturforløbet, da temperaturen falder ret langsomt grundet den dårlige varmeledning i det umættede sand, der omgiver frysesonden. Til gengæld passer den anden periode nogenlunde med, at frysefronten er nået ud i moræneleret på det tidspunkt, og stigningen i vandtilførslen kunne muligvis skyldes cryosuction. Hvis det er tilfældet initieres cryosuctionen før temperaturen bliver sænket i området ved vanderboringen, men forlænges muligvis af temperatursænkningen. Hvis der er tale om cryosuction, ser det ud til at rækkevidden af cryosuction effekten er ret kort, idet vandtilførslen via vanderboring C4-57cm ikke ændres på det tidspunkt. Da vandtilførslen via C4-57cm, heller ikke senere i forløbet, selvom frysefronten har bevæget sig ud til 40 cm, stiger, kunne det tyde på at den øgede vandtilførsel til C3-52cm kan skyldes andre årsager end cryosuction.

I forsøgsfelt D sker der en kortvarig stigning i vandtilførslen i D1-53cm omkring dag 50 og i D2-50 cm dag 77. På det tidspunkt er frysefronten meget tæt på de to vanderboringer og en cryosuction effekt burde have vist sig tidligere så effekterne skyldes nok snarere den kraftige opsprækning relateret til frysningen som kunne ses i forsøgsfelt D (jf. Figur 5.32).

5.8.3 Geotekniske data

Målingerne til registrering af jordbevægelserne i de to forsøgsfelter skete som beskrevet langs to diagonaler henover forsøgsfeltet som vist på Figur 5.32 for forsøgsfelt D. I forsøgsfelt C var forskydningerne meget små i størrelsesordenen 1-2 mm. Det centrale punkt, i form af et rør hamret ned i sandet omkring frysesonden var ved første opmåling 20 dage efter frysestarten faldet med 19 mm, som formentlig skyldes at det løse sand har sat sig i forbindelse med den tidlige del af frysningen. Derefter skete der en langsom hævning af røret i sandet med i alt 10 mm frem til forsøgets afslutning.



Figur 5.32: Måling af jordbevægelser ved hjælp af en retskinne i forhold til de nedsatte målepinde. De tilspidsede pinde der ikke er i brug er markeret og beskyttet med en stump hvid slange. Bemærk de stor åbne sprækker der er dannet ved forskydninger i jorden.

Resultaterne fra målingerne er plottet i Figur 5.33 for de enkelte målepunkter til forskellig tid under frysning og optøning.



Figur 5.33: Forløbet af de relative laterale og vertikale forskydninger af de 11 målepunkter sat langs de to diagonaler i forsøgsfelt D. Hver kurve starter ved udgangspunktet, hver prik repræsenterer en måling, og den enkelte kurve beskriver bevægelsen opad og udad under frysningen og typisk indad og nedad efter optøningen. For at undgå en fortegning af en af bevægelsesretningerne i forhold til den anden er akserne i samme skala.

Udvidelsen af jorden skaber overordnet set en dome, der vokser både opad og udad med tiden under frysningen. Den største målte lodrette bevægelse er 129 mm, mens den største laterale bevægelse er 82 mm.

Forskydningerne som funktion af tid er plottet for to punkter i forskellig afstand fra frysesonden i Figur 5.34.





Figuren viser, at de relative forskydninger mod centrum er større end de laterale, mens det i periferien af feltet er omvendt. Væksten er ret konstant efter dag 20 frem til dag 75 nær centrum, og til dag 81 i punktet længere fra centrum. Målingerne for den laterale bevægelse nær centrum viser et maksimum i forskydningerne ca. fire uger før der bliver slukket for fryseboringen. Der ses en tydelig effekt når fryseren slukkes, formentlig fordi isen i sprækkerne tør og dræner af gennem sprækkenetværket og ikke længere holder sedimentet oppe.

5.8.4 Geologiske observationer og data

Resultater fra udgravningen af felt C

Ved forsøgsfelt C blev der først slukket for frysningen lige før udgravningen, og det var derfor muligt at opmåle helt friske fryse/tø sprækker. Sprækkerne var som i forsøgsfelt D og B subvertikale vinkleret på frysefronten med en gennemsnitsafstand på ca. 3 mm (jf. Figur 5.35).



Figur 5.35: Nye blottede islinser i moræneleren ved felt C, sandet til højre er sandet fyldt i hullet omkring frysesonden

Efter 24 timers optøning er isen i sprækkerne smeltet og sprækkerne optræder tydeligere. Som det fremgår af Figur 5.36 er morænen opsprækket op til 15 cm fra den grusfyldte skakt i centrum. Spacingen er ret konstant, og det virker som også aperturen (sprækkeåbningen) er ret konstant i hele det frosne område.



Figur 5.36: Udgravning af forsøgsfelt C og kortlægning af sprække, efter noget tid hvor isen er ved at smelte. Frysesonden med det omlejrende sand ses midt i billedet til venstre.

Kornstørrrelsesfordelinger og permabilitetsmålinger på A-rørsprøve fra forsøgsfelt C

Der blev udtaget tre intakte prøver af moræneler fra forsøgsfelt C i den ikke-frosne del af profilet gennem vanderboring C4 (jf. beskrivelsen i Tabel 5.3). Prøverne er taget i A-rør, der blev presset/banket vandret ind i væggen. Kornstørrelsesfordelingen for de tre prøver er vist i Figur 5.37.

Prøve nr	Dybde	Beskrivelse	bemærkning	Felt
C-A1	0,6 mut	Morænesand	intakt	С
C-A2	1,35 mut	Moræneler st. sandet	intakt	С
C-A3	1,6 mut	Moræneler st. sandet	intakt	С

Tabel 5.3: Beskrivelse af intaktprøverne fra forsøgsfelt C. Alle prøver er udtaget horisontalt



Figur 5.37: Kornstørrelsesfordelingen i de 3 intaktprøver udtaget i felt C under udgravningen.

Kornstørrelsesfordelingen underbygger, at der er tale om moræneler med et relativt lavt indhold af korn i silt og ler fraktionen.

Permeabiliteten for prøverne er både målt direkte på den intakte prøve og beregnet ud fra kornstørrelsesfordelingen. Resultaterne er vist i Figur 5.38. Alle prøver er taget i den del af moræneleret der ikke har været frosset.



Figur 5.38: Permeabiliteten i de 3 intaktprøver udtaget i felt C under udgravningen. Bemærk at bjælkerne går mod lavere K-værdier jo længere de går ud mod venstre og at skalaen er logaritmisk med endepunkter 1*10⁻¹⁰ m/s til venstre i figuren og 1 m/s til højre i figuren. De røde bjælker angiver målte permeabiliteter mens de blå bjælker angiver beregnede værdier på grundlag af kornstørrelsesanalysen

Resultater fra udgravningen af felt D

Forsøgsfelt D blev efter fryseforsøget udgravet med henblik på dokumentation af fryseforsøget. Udgravningen er foretaget 14 dage efter at frysningen af forsøgsfelt D blev afsluttet og på dette tidspunkt var der stadigvæk frosset i en ca. 60 cm bred zone rundt om fryseboringen. Den optøede del optræder stærkt vandmættet og blød og adskiller sig tydeligt fra den intakte moræneler uden for det tidligere frosne område Figur 5.39.



Figur 5.39: Udgravning og prøvetagning på tværs af den stadig frosne kerne og den optøede tidligere frosne område samt det intakte ufrosne område.



Figur 5.40: Billede viser isfyldte frostsprækker med en spacing på ca 2-3 mm imellem hver sprække.

På Figur 5.40 ses et nærbillede af den frosne del af moræneleren. Som det fremgår, er der dannet et tæt netværk af koncentriske sprækker rundt om fryseboringen. Sprækkerne er isfyldte og har en gennemsnitlig afstand på 2-3 mm. Det samlede volumen af is i forhold til ler har forårsaget den kraftige udvidelse af hele blokken. Der blev i alt udtaget prøver fra fem tracéer. P1-P2-P3-P4-P5 imellem vanderboringer D1-D2-D5.

På Figur 5.41 ses placeringen af tracéerne samt en liste over prøvetagningspunkterne og deres placering på tracéerne.



Figur 5.41: Tværsnit langs udgravet profil på tværs af felt D. Prøvetagningspunkter markeret. Prøvetagningstracéer og punkter i felt D.

5.9 Vandkemiske data

Forsøgsfelt C

Under udgravningen af forsøgsfelterne C og D blev der udtaget prøver i 1D og 2D i de fritgravede lodrette profiler. Figur 5.42 og 5.43 viser resultaterne fra bromidanalyser fra to profiler i forsøgsfelt C. Profilerne går fra frysesonden igennem henholdsvis vanderboring C3 og C4. Under frysningen var der indikationer på, at C3 reagerede på frysningen, muligvis pga. cryosuction, mens C4 som var placeret i lidt større afstand ikke viste tegn på cryosuction - heller ikke senere hvor frysefronten, bedømt ud fra temperaturkurverne, havde bevæget sig mindst lige så tæt på C4.



Figur 5.42: Kontureret 2D fordelingen af bromid (mg/l) langs et tværsnit igennem frysesonden og vanderboring C3, 52 cm fra frysesonden. De magenta farvede tal angiver de målte koncentrationer i punkterne markeret med **+**.

Fordelingen af bromid omkring vanderboring C3 tyder på, at der er sket en større transport af bromid ind mod frysesonden end i den modsatte retning, hvor det formodes, at transporten har været domineret af diffussion. Den formodede større trasnport ind mod frysefronten begrundes i at koncentrationerne af bromid er markant højere ind mod frysesonden.



Figur 5.43: Kontureret 2D fordelingen af bromid (mg/l) langs et tværsnit igennem frysesonden og vanderboring C4, 57 cm fra frysesonden. De magenta farvede tal angiver de målte koncentrationer i punkterne markeret med **+**.

Fordelingen af bromid omkring vanderboring C4 tyder ikke som i tilfældet med C3 på, at der er sket en større transport ind imod frysesonden. Dels er det kun nederst i profilet, at der er en stigning ind mod frysesonden, og den gennemsnitlige koncentration af bromid på den side af vanderboringen, der vender væk fra frysesonden, er højere. Set sammen med data for vandtilførslen til vanderboring C3 og C4 (jf. Figur 5.31) indikerer det, at der har været aktiv cryosuction med tilhørende vand og stoftransport fra C3 mod frysesonden, men ikke fra C4 mod frysesonden. Ved udgravningen var der ikke nogen synlig forskel på moræneleren i de to tværsnit, den mest åbenlyse forskel er den lille forskel i afstanden til frysesonden, og formentlig også en forskel i, hvor stor en del af denne afstand, der bestod af det grus, der var rundt om frysesonden. Denne andel blev ikke registreret. Resultaterne indikerer, at der er en grænse for, hvor langt væk fra frysekilden, det er muligt at opnå transport ved cryosuction. Noget tyder på, at grænsen kun ligger lidt ud over den transportlængde, der er aktuel i Sous Vide laboratorieforsøgene.

Forsøgsfelt D

Ved udgravningen af forsøgsfelt D blev der både taget prøver i nogle 1D og 2D profiler. Figur 5.44 viser de to 1D profiler i form af koncentrationsfordelingen langs en linje gennem vanderboringerne D1 og D5 (1,25 m.u.t.), samt fordelingen mellem D2 og frysesonden (0,96 m.u.t.).



Figur 5.44: Koncentrationsfordelingen i 1D mellem vanderboringerne D1 og D5 og mellem frysesonden og vanderboring D2.

Koncentrationsfordelingen mellem vander D5 og D1 er relativt symmetrisk, som man ville forvente, da profilet er placeret vinkelret på en radian ind mod frysesonden. Koncentrationen omkring D1 er lidt højere end ved D5, hvilket stemmer overens med, at der var vandtilførsel via D1 i meget længere tid end via D5. Dette skyldes formentlig at D1 er placeret 53 cm fra frysesonden, mens D5 er placeret 44 cm fra denne og dermed blev omgivet af is på et tidligere tidspunkt. Koncentrationsfordelingen omkring vanderboring D2 minder om koncentrationsfordelingen omkring C4, idet det ser ud til at den største stofmængde ligger på den side af vanderboringen, der ligger længst fra frysesonden.

Der blev endvidere opsamlet data til to 2D profiler fra forsøgsfelt D (jf. Figur 5.45 og 5.46. Koncentrationsfordelingen af bromid omkring vanderboring D5 (Figur 5.45) er forholdsvis symmetrisk og tyder på, at der ikke har været nogen cryosuction effekt. Dette er i overenstemmelse med data for vandtilførslen, som viser en aftagende kurve for vanderboring D5 indtil frysefronten når ud til den (jf. Figur 5.31).



Figur 5.45: Kontureret 2D fordelingen af bromid (mg/l) langs et tværsnit igennem frysesonden og vanderboring D5, 44 cm fra frysesonden. De magenta farvede tal angiver de målte koncentrationer i punkterne markeret med **+**. Frysefrontens beliggenhed er estimeret ud fra temperaturmålingerne.

Koncentrationsfordelingen omkring vanderboring D1 er derimod ikke symmetrisk (Figur 5.46), men minder om fordelingen omkring C4 (Figur 5.43) og D2 (Figur 5.44), det vil sige med den største bromidmængde på den side af vanderboringen, der ligger fjernest fra frysesonden.



Figur 5.46: Kontureret 2D fordelingen af bromid (mg/l) langs et tværsnit igennem frysesonden og vanderboring D1, 53 cm fra frysesonden. De magenta farvede tal angiver de målte koncentrationer i punkterne markeret med **+ .** Frysefrontens beliggenhed er estimeret ud fra temperaturmålingerne.

Da flere profiler viser en fordeling med en større bromidmængde på den side af vanderboringen, der ligger længst væk fra frysekilden, kunne det tyde på, at frysningen kan forårsage en advektiv strømning væk fra frysefronten. Data tyder på, at det er en effekt, der opstår når vanderboringen ligger i en vis afstand fra frysekilden. Ved korte afstande ser det ud til at vanderboringen bliver indefrosset, før der opstår en assymmetrisk fordeling, ved intermediære afstande opstår der cryosuction i en periode, og ved større afstande ser det ud til at der opstår noget man kunne kalde et cryo-push, hvor udvidelsen giver anledning til en advektiv strømning væk fra frysefronten. Det kræver dog flere undersøgelser, hvis dette skal verificeres.

5.10 Generelle betragtninger om manglen på cryosuction i feltskala

Den grundlæggende idé bag udnyttelsen af cryosuction som afværgemetode er at sprede reaktanter ind i morænelerens porevolumen med vand, der tilføres via vanderboringer. Dette betyder, at man skal udskifte vandet, der i forvejen er tilstede i det jordvolumen, der findes mellem vander- og fryseboring, så man får fordelt reaktanterne i hele porevolumenet. Typisk er vandindholdet i mættet jord i størrelsen 300-400 l pr. m³ jord. Forestiller man sig, at der er fx 3 m jord i tykkelsen, som vandet skal udskiftes i, svarer det til ca. 1 m³ vand, der skal blive til is. Is har en massefylde på ca. 0,92 kg/l svarende til, at der dannes omkring 1,1 m³ is ved fortrængningen af vandet. Udvidelsen svarer dermed til ca. 1/3 af det volumen man skal rense.

Der er væsentlige udfordringer i dannelse af så meget is, der i langt de fleste tilfælde vil skulle fjernes løbende. Opbygningen af is øger trykket i jorden, og vil kunne give skader på overliggende strukturer som bygninger, belægninger, ledninger i jorden osv. (jf. fx Figur 2.1). Der er i løbet af projektet vurderet forskellige metoder til fjernelse af den dannede is, ligesom der blev testet flere forskellige metoder i pilotforsøget i Kallerup Grusgrav.

Mekanisk fjernelse af isen er kun en mulighed, hvis der ikke er strukturer på overfladen, der er i vejen. Dette vil oftest være tilfældet fx ved oprensninger under bygninger. Der er derfor forsøgt med andre metoder som påtrykning af vakuum. Som beskrevet, viste det sig imidlertid meget vanskeligt at opnå så lavt vakuum på systemet, at isen sublimerede (som ved frysetørring) i pilotskala forsøget i Kallerup Grusgrav.

En anden erkendelse, der blev gjort under pilotskalaforsøget i Kallerup Grusgrav, var, at vandtransporten stoppede ret hurtigt i modsætning til de vertikale laboratorieforsøg (jf. Kapitel 4). Den overordnede forskel er relateret til muligheden for is-opbygningen/is-fjernelsen i systemet. I Figur 5.47 er vist princippet i hhv. laboratorieskala opstillingen og pilotskalaopstillingens andet forløb (forsøgsfelterne C og D). I første forløb (forsøgsfelterne A og B) blev der ikke arbejdet med svage zoner i moræneleren.



Figur 5.47: Laboratorieopstilling (til venstre) og pilotskala principper (fra højre mod venstre: Forsøgsfelt C og Forsøgsfelt D). Se i øvrigt hovedtekst for uddybning.

I laboratorieforsøgene var overfladen fri, dvs. at det opstigende vand ved frysning kunne fortrænge den relativt lille jordvægt over islinsen, da isen for at kunne dannes, skal have et tryk højere end omgivelserne. Trykket i toppen af forsøget svarer til vægten af den overliggende jord. Hvis islinsen dannes fx 5 cm nede i blokken er trykket, der skal overvindes, omkring 1 kPa.

I første afdeling af feltforsøget (forsøgsfelterne A og B) var der ikke skabt de "svage" zoner i jorden, som er illustreret ved sandindfyldningen i leren vist på Figur 5.47. Efter afviklingen af første forsøgsrunde blev den manglende vandtransport evalueret. Erkendelsen er, at lerjordens konsolideringsmodul er så stort, at islinserne kun meget dårligt kan udbrede sig på tværs af aksen for vand- og energitransport. Dette skyldes det høje tryk, der kræves for at komprimere lerjorden yderligere. Det nødvendige tryk skal således regnes i millioner af kPa for at kompaktere leren yderligere horisontalt. Erkendelsen åbnede for det alternative design, der blev anvendt i anden runde af pilotforsøget og vist i Figur 5.47 (forsøgsfelterne C og D). Formålet var at muliggøre en ekspansion af isen, der kunne skubbe et ikke sammenhængende jordmateriale ud/op. I praksis viste hverken systemet med en central sandfyldning eller systemet med de svage randzoner sig dog i stand til at levere den nødvendige vandtransport.

6 Generelle observationer og sammenhænge

Selv om projektet afsuttes før den planlagte projektafslutning grundet manglende udsigt til en succesfuld gennemførsel af et pilot-skala feltforsøg ved Innovationsgaragen, hvor Cryorem teknologien kunne demonstrere oprensning af en forurenet grund, er der i projektet gjort en række erfaringer og observationer, der kan være anvendelige i andre sammenhænge. Der gives derfor i dette kapitel en kort opsummering af de opnåede erfaringer og observationer ved henholdsvis laboratorie- og feltforsøg.

6.1 Laboratorieforsøg

Laboratorieforsøgene har overordnet bidraget til at tydeliggøre følgende:

- Cryosuction kan etableres succesfuldt i laboratorieskala, og kan anvendes over afstande på minimum 15 cm mellem frysekilde og væskekilde
- Opløsninger med højt indhold af opløste stoffer kan transporteres ind i lavpermeabel ler ved anvendelse af cryosuction
- Opløste salte i den væske der transporteres ind i en ler ved anvendelse af cryosuction vil opkoncentreres ved frysefronten grundet "salting-out"
- Jo højere temperaturgradient, der anvendes ved etableringen af cryosuction jo hurtigere er væskeoptaget for en ler med en given hydraulisk ledningsevne
- Jo større ler+silt indhold jo langsommere er væskeoptaget og transporten af stoffer i leren. Dette er formentlig direkte koblet til sammenhængen mellem lerindhold og hydraulisk ledningsevne
- Jo længere fryseperiode jo mere stof fordeles der i lermatrice
- Jo længere fryseperiode jo større udbredelse af frysefronten ved samme temperaturgradient
- Jo større udbredelse af frysefronten jo mindre område fordeles de opløste stoffer i, da de hovedsageligt skal findes i den ufrosne del af leren
- Tilstedeværelsen af en sandslire med udbredelse parallelt med frysefrontens beliggenhed begrænser tilsyneladende udbredelsen af opløste stoffer til området mellem væskekilde og sandslire
- Kaliumpermanganat er tilsyneladende uegnet til oprensning af klorerede forureninger i moræneler grundet reaktion med lerens naturlige indhold af organisk materiale, andre naturlige reduktanter eller andre lettere nedbrydelige forueningskomponenter
- Selv ved lave temperaturer langt under 40°C sker der et forbrug af persulfat til oxidation af lerens naturligt forekommende organiske materiale, andre naturlige reduktanter eller andre lettere nedbrydelige forureningskomponenter i leren. Særligt andre forureningskomponenter synes at have en effekt, da der succesfuldt kunne fordeles persulfat i en uforurenet ler ved en koncentration af persulfat i stamopløsningen på 140 g/L, men ikke i en ler med kulbrinteforurening
- Indpakning af lerprøven synes at begrænse væskeoptaget. Det formodes derfor at en nødvendig forudsætning for at cryosuctionen etableres er at der er mulighed for at leren kan ekspandere og/eller der kan ske sublimation fra leren

Samlet har de udførte laboratorieforsøg genereret en række basisdata til dokumentation af cryosuction processen og vist, at cryosuction er en effektiv metode til fordeling af forskellige stoffer i lavpermeable matricer. Udfordringen i forhold til den specifikke anvendelse til nedbrydning af klorerede forureninger i moræneler er særligt, at de reaktanter, der ønskes introduceret i leren til nedbrydning af forureningen i leren bliver forbrugt af andre og lettere nedbrydelige organiske eller uorganiske komponenter.

6.2 Feltforsøg

Feltforsøgene har overordnet bidraget til at tydeliggøre følgende:

- Lateralt drevet cryosuction ved etablering af de i projektet anvendte set-up med henholdsvis fryseog vanderboringer synes ikke umiddelbart at kunne etableres
- I et enkelt tilfælde er der indikationer på, at der er sket transport af stof ind i lermatrix ved cryosuction, men kun over meget korte afstande der er sammenlignelige med laboratorieskala
- En altovervejende forudsætning for, at der kan skabes cryosuction er, at der kan etableres mulighed for at leren ekspanderer i frysefrontens udbredelsesretning
- Frysning af jorden skaber i nogle tilfælde og over lidt større afstande (30-50 cm) et tilsyneladende "cryo-skub" af opløste stoffer i frysefrontens udbredelsesretning. Hvorvidt dette er et generelt fænomen og fastlæggelse af, hvad der forårsager dette, vil kræve yderligere undersøgelser
- Ved optøning af frysefelterne og efterfølgende pumpning på fryseboringen er det sandsynliggjort, at der skabes en øget hydraulisk ledningsevne i frysefelterne. Dette kan til dels skyldes dannelsen af et tæt netværk af små sprækker i den frosne del af leren. Det kræver dog flere undersøgelser, at verificere dette
- Baggrundstilførslen af væske med opløste stoffer via advektiv strømning i sprækker og sandslirer er væsentligt højere i feltområderne, end den væsketilførsel, der forårsages af frysningen af leren. Undtagelsen er dog i tilfældet, hvor der efter optøning af et frysefelt pumpes direkte på fryseboringen.
- Under alle omstændigheder giver det anvendte set-up i feltforsøgene anledning til en meget heterogen fordeling af de stoffer, man ønsker fordelt i lermatrix
- Frysning af jorden giver anledning til "frost heave" samt til at lerens struktur nedbrydes, så leren i frysefelterne bliver "blød"

Samlet set giver feltforsøgene anledning til at konkludere, at cryosuction formentlig ikke kan udvikles som metode til på feltskala at introducere reaktanter i en ler, som efterfølgende kan nedbryde en forurening, der findes i lermatrix. Der er dog muligvis et potentiale i at skabe øget hydraulisk ledningsevne af ler ved frysning.

Referencer

/1/ Klint, K.E., Kjøller, C., Jakobsen, R., Lorentzen, H.J. og Storgaard, A. (2017): Cryoremediering -Oprensning af forurening i ler ved hjælp af frysestimuleret frakturering. Miljøprojekt nr. 1948. Miljøstyrelsen. 62 pp.

/2/ Maiz, L. (2011): Frost heave. Geo News July 2011.

/3/ Dingman, S.L. (ed.) (2002): Physical Hydrology, Waveland Press, Long Grove, II, USA.

/4/ NHI National Highway Institute (2006): NHI Course No. 132040. Geotechnical Aspects of Pavements. Reference Manual / Participant Workbook. Publication No. FHWA NHI-05-037.

/5/ Matteo D. (2009): Water and heat transfer in Alpine permafrost modeling. Ph.D. Thesis, University of Trento, Faculty of Engineering.

/6/ Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R.L. og Bjerg, P.L. (2010): In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 40: 1, 55 — 91

/7/ Honning J. (2007): <u>Use of in situ chemical oxidation with permanganate in PCE-contaminated clayey till</u> with sand lenses, Ph.D. thesis –2007, DTU Environment

/8/ Case Studies med ZVI fra Hepure's hjemmeside https://hepure.com/product-list/case-studies/

/9/ Riis, C. (2008): Full-scale ek-bio treatment of a pce dnapl in clay till - Results and perspectives after 3 years of operation <u>http://www.renaremark.se/filarkiv/konferens/2018/Varmote2018/EK-</u> <u>BIO_treatment_PCE_clay-Riis_Niras.pdf</u> Presentation at Renare Mark, 21. March 2018

/10/ Navfac Technology guide –ISCO-Permanganate

https://www.navfac.navy.mil/navfac_worldwide/specialty_centers/exwc/products_and_services/ev/erb/te ch/rem/isco-permang.html

/11/ Treatment of Contaminated Sites with In Situ Chemical Oxidation, Brant Smith, Peroxychem <u>https://www.epoc.org/resources/Documents/In-Situ%20Technologies%205-10-</u>16/2016%20ISCO%20Work%20Shop.pdf

/12/ Personlig kommunikation med Sirem