

Modelování procesů přirozené atenuace ropných látek na lokalitě Hněvice

Ondřej Šráček^{1,2}, Zbyněk Vencelides²

1 Ústav geologických věd, Přírodovědecká
fakulta, Masarykova univerzita, Brno

2 OPV s.r.o., Praha

Projekt Corona – Confidence in fORecasting Of Natural Attenuation

- Projekt financován Evropskou komisí, hlavní kordinátor D.N. Lerner z University of Sheffield,
- Hlavní cíle projektu:
 - (a) Posílení vědecké báze pro použití metody přirozené atenuace
 - (b) Příprava robustních prostředků pro posouzení přirozené atenuace jako sanační metody,
 - (c) Rozšíření těchto prostředků v hydrogeologické komunitě,

Vedlejší cíle:

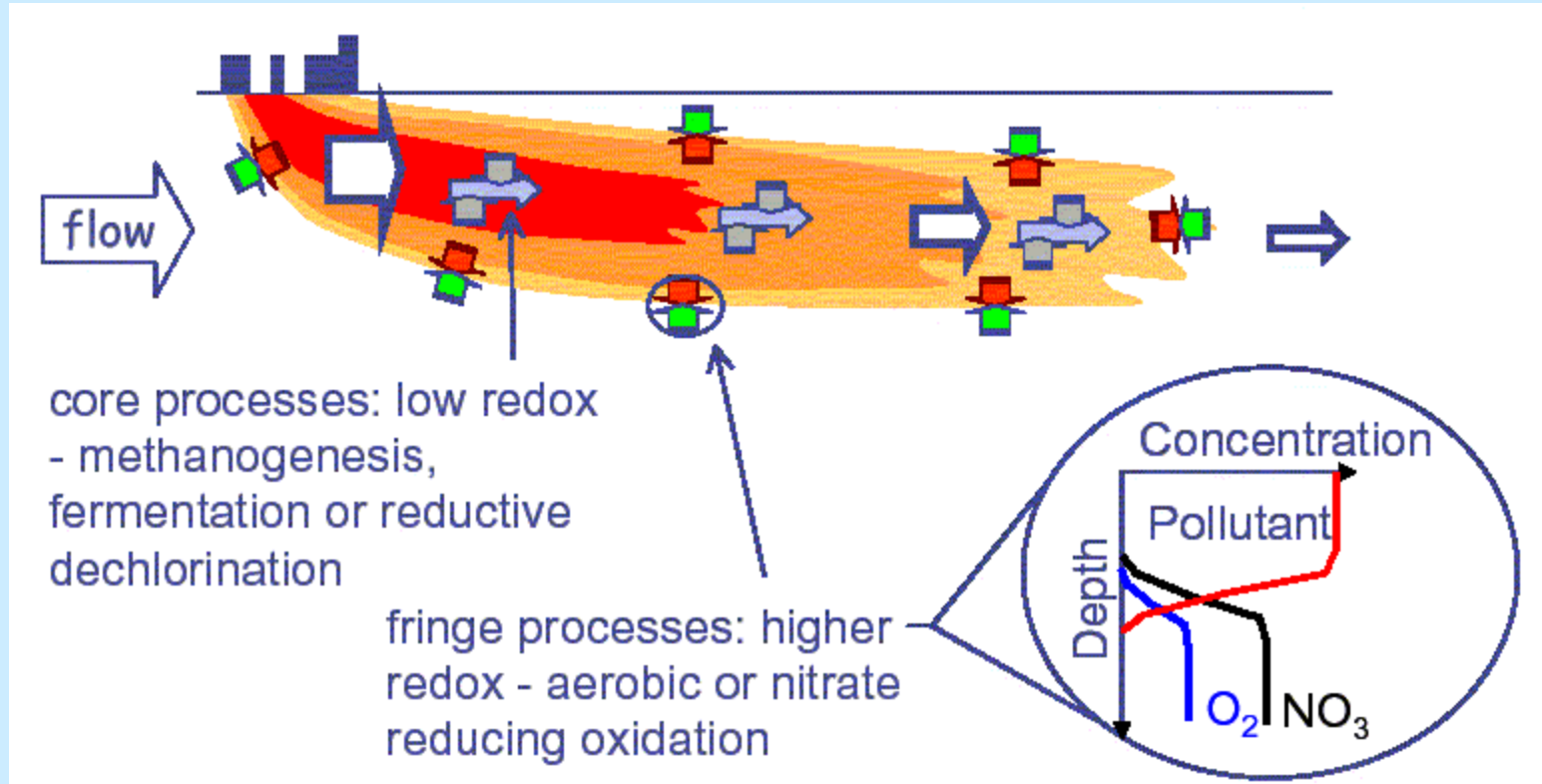
- Vyvinutí vzorkovačů s velkým rozlišením, - porovnání modelování sofistikovaným numerickým programem PHT3D s jednoduchými modely zahrnutými v programu CoronaScreen;

Lokality projektu Corona:

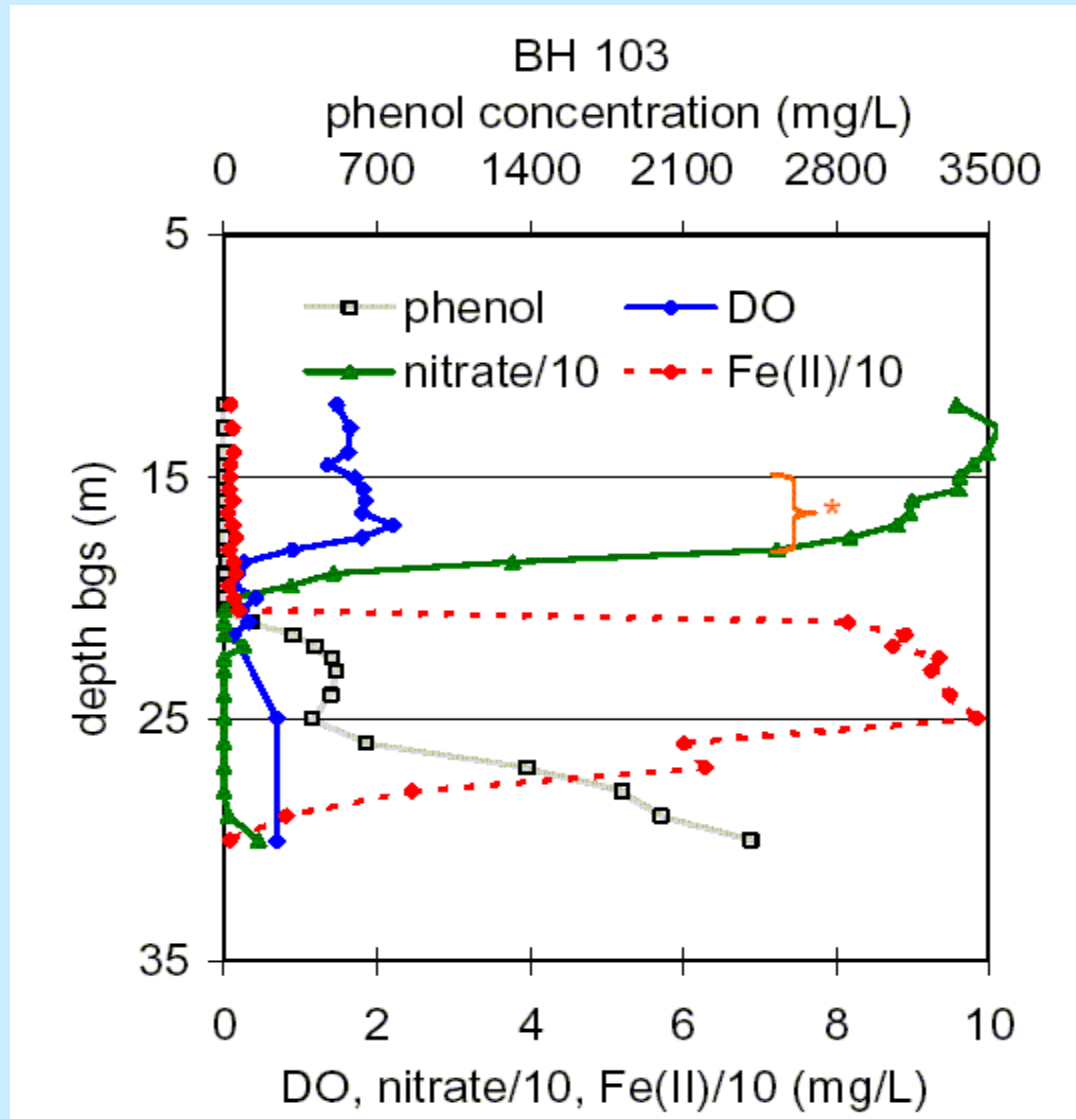
- Holandsko: kontaminace chlorovanými uhlovodíky v provincii Brabant, kombinace použití izotopů ^{13}C , modelování a mikrobiologie
- Itálie: kontaminace ropnými látkami na lokalitě se sezónními změnami směru proudění, aplikace izotopů ^{18}O a ^{13}C a modelování
- Dánsko: Sjoelund, kontaminace ze skládky, hlavní kontaminanty herbicidy MCPP a dichlorprop, opět modelování a izotopy
- Anglie: Rexco u Mansfieldu, kontaminace fenoly na lokalitě gasifikace uhlí, modelování, izotopy a mikrobiologie
- ČR: Hněvice, kontaminace ropnými látkami (viz dále), jediná lokalita, kde oblast detailní studie nebyla v čelní části kontaminačního mraku

Na všech lokalitách byl použit program reaktivního transportu PHT3D (Prommer et al., 2003) k verifikaci hypotéz o procesech přirozené atenuace, rovněž na všech lokalitách bylo použito víceurovňové vzorkování;

Procesy v jádře versus procesy v reakčním lemu (Wilson et al., 2005):



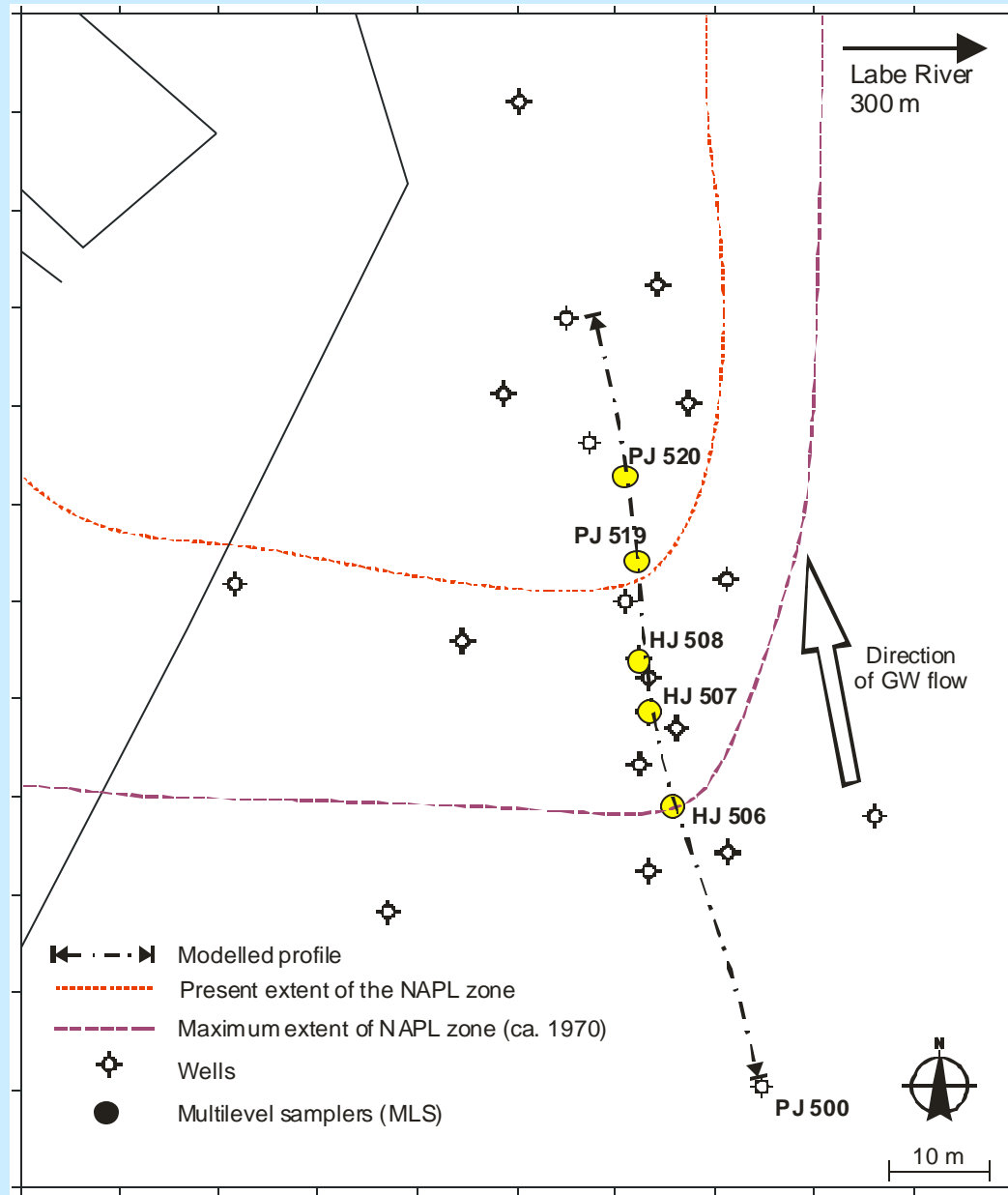
Nutnost víceúrovňového detailního vzorkování (Wilson et al., 2005):



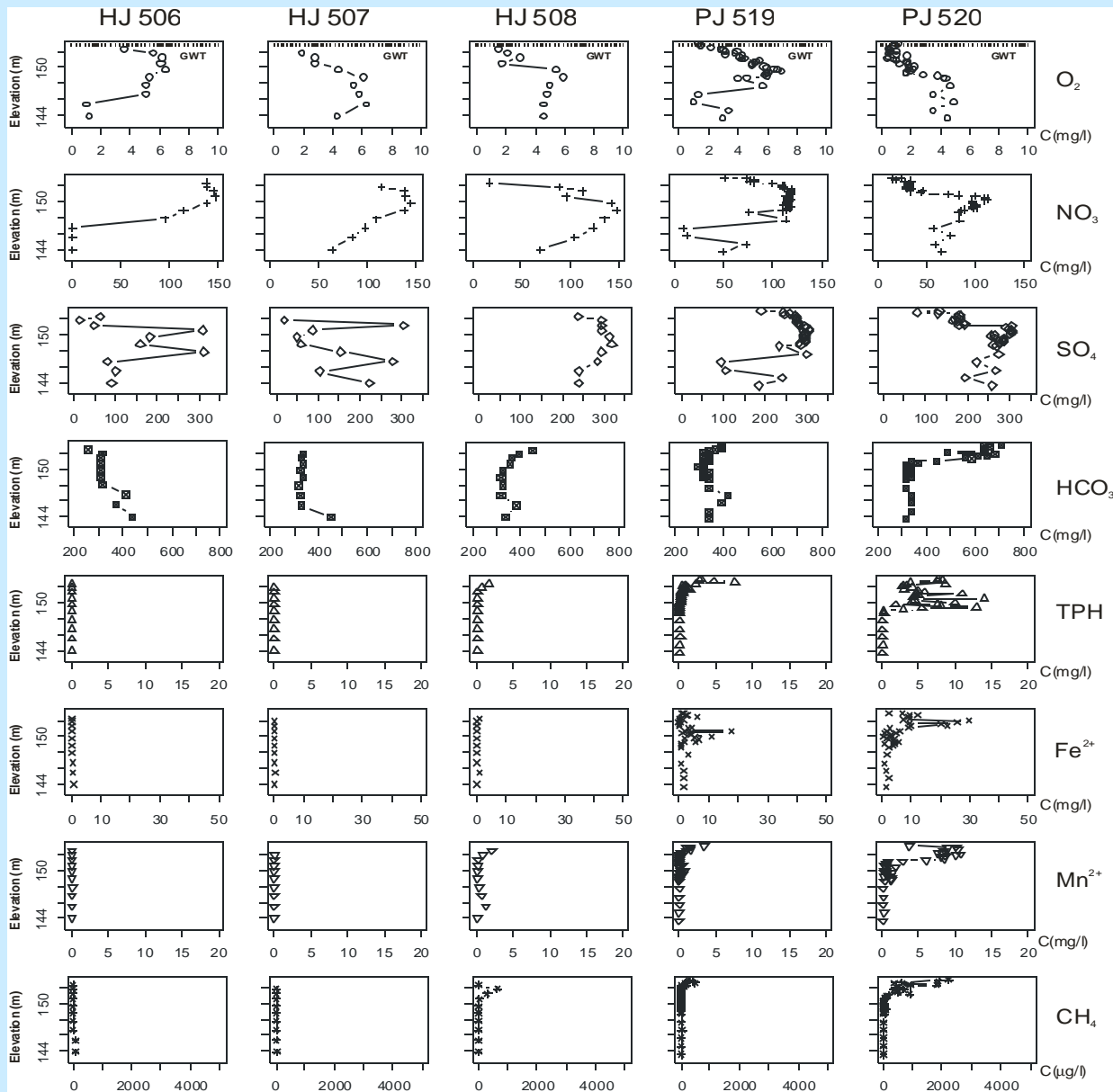
Lokalita Hněvice

- kontaminace je ve štěrkopískovém kolektoru v blízkosti Labe, vysoká hydraulická vodivost v řádu 10^{-3} m/s, rychlosti proudění okolo 1,0 m/den, směr proudění zhruba k severu paralelně s Labe,
- historie kontaminace není přesně známá, předpokládají se úniky už za 2. světové války, pak další úniky a maximální rozsah kontaminace na začátku sedmdesátých let,
- pak sanační čerpání volné fáze a přirozená atenuace, takže mrak se do roku 2004 zmenšil, tím pádem zóna původně zasažená volnou fází je nyní mimo mrak,
- studovaná oblast je v zadní části mraku, kde voda s vysokými koncentracemi NO_3 a SO_4 vtéká do původně redukované zóny;

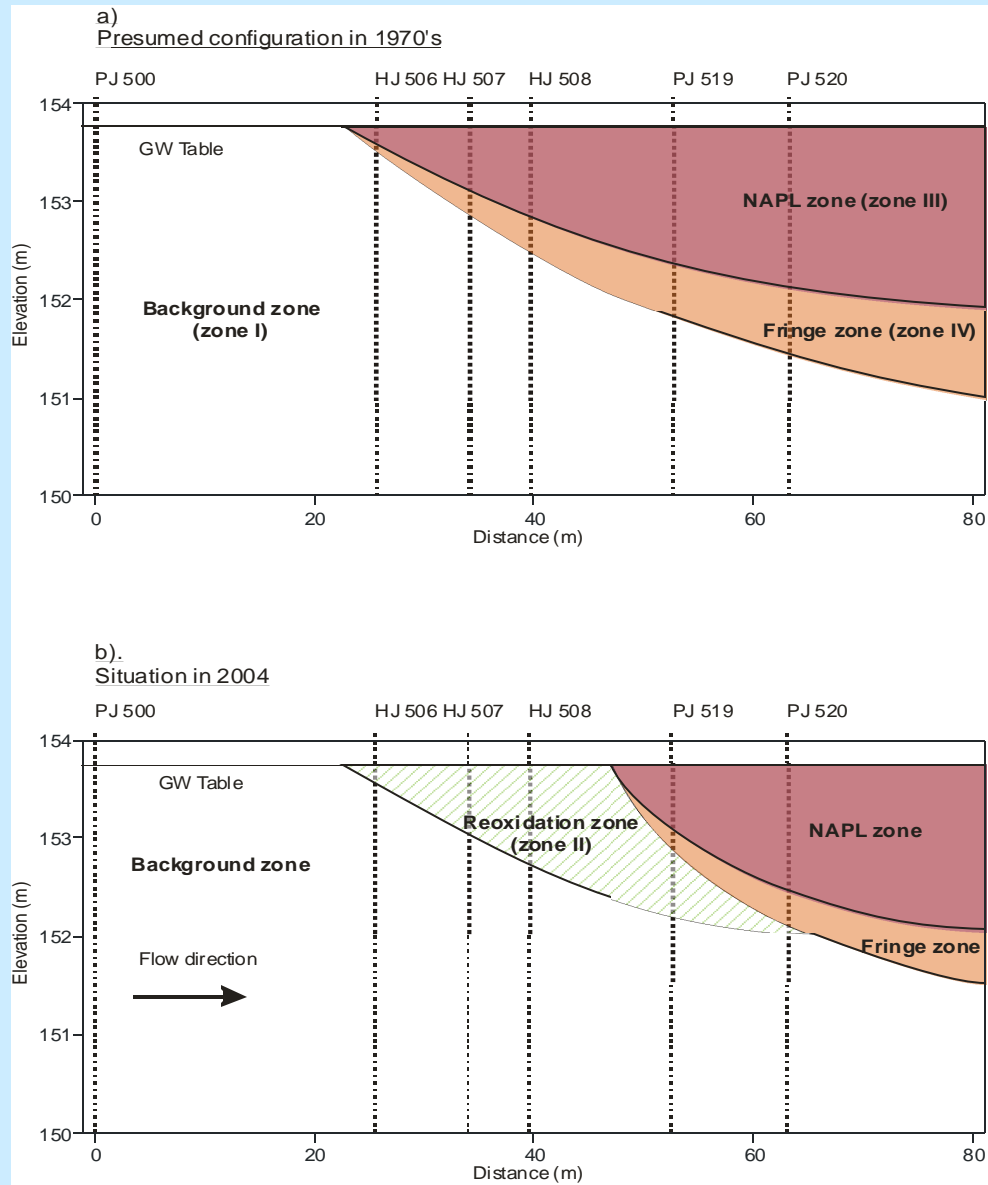
Schéma lokality a vzorkovací body (jaro 2004)



Profily vybraných parametrů v podzemní vodě



Koncepční model lokality (Šrāček a Vencelides, 2003, Ferrara)



Speciace a inverzní geochemické modelování

- voda v pozad'ové zóně mimo mrak je v rovnováze s kalcitem, voda v mraku je v rovnováze s kalcitem a sideritem a má vysoké hodnoty P_{CO_2} , to je v souladu se směsnými Ca/Fe karbonáty nalezenými mineralogickými metodami v mraku,
- bylo provedeno inverzní geochemické modelování, které bylo kalibrováno na hodnoty izotopu $^{13}\text{C}(\text{DIC})$
- výsledek pro profil PJ519 (kraj mraku) – PJ520(hluboko v mraku), koeficienty transferu jsou v mmol/l:

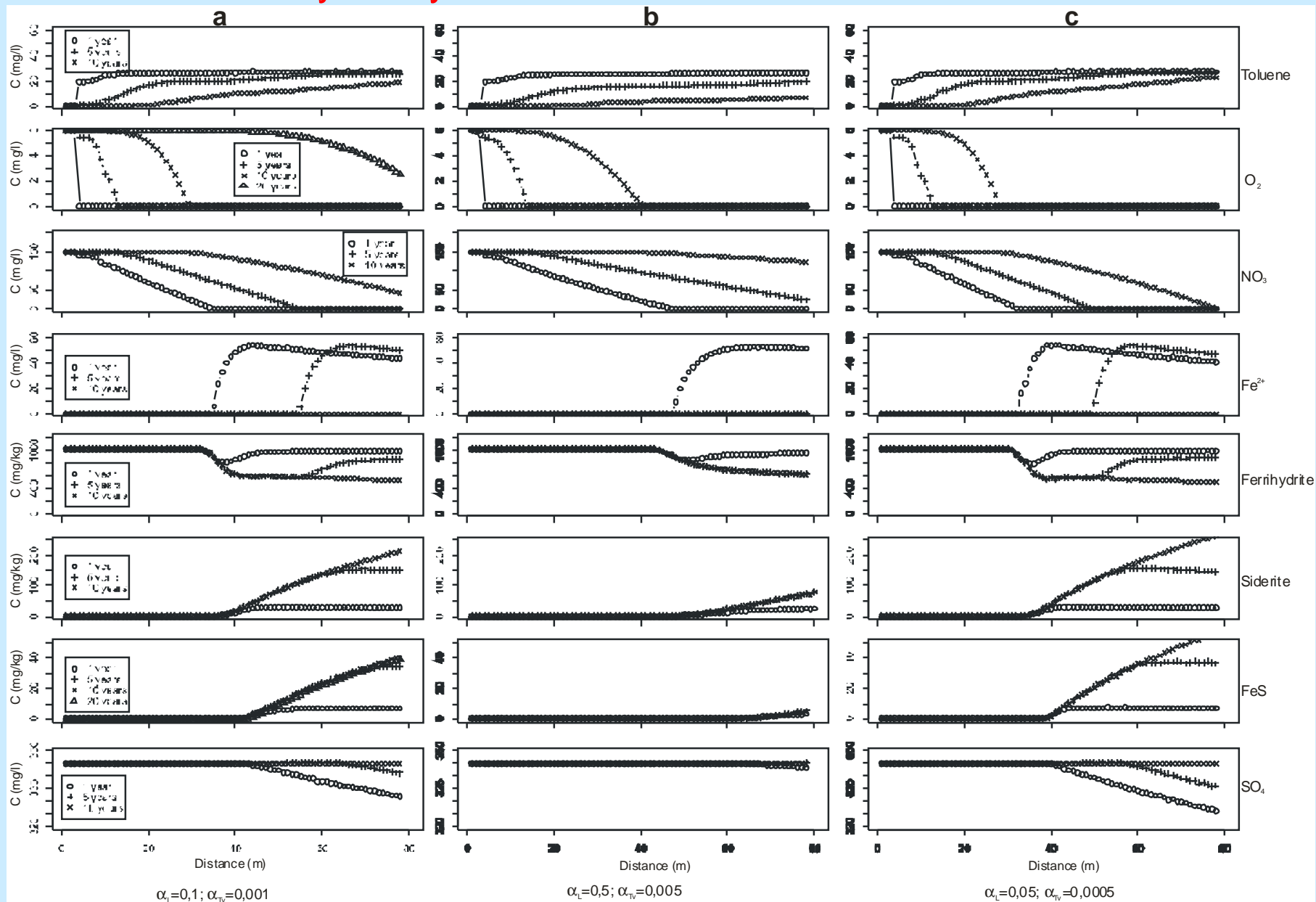
Voda PJ519 + 9,13 C_7H_8 + 3,57ferryhydrit + 0,14manganit =

Voda PJ520 + 3,01 $\text{Fe}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CO}_3$ + 1,11mackinawit + 0,46 $\text{N}_2(\text{g})$ + 2,07 $\text{CO}_2(\text{g})$ + 3,73 $\text{CH}_4(\text{g})$

Modelování reaktivního transportu

- použit program PHT3D, který používá PHREEQC v geochemickém modulu,
- modelování ve 2-D, doména o délce 80 m, horizontální diskretizace byla 1 m, vertikální diskretizace byla 0,1 m ve 20 vrstvách,
- modelovou organickou sloučeninou byl toluen ve směsi LNAPL, jejíž zbytek je nerozpustný; rozpouštění toluenu je popsáno Raoultovým zákonem, degradace toluenu je modelována jako kinetický proces,
- hydraulická vodivost o hodnotě $1,9 \times 10^{-3}$ m/s byla konstantní v celé doméně, hodnoty disperzivit pro base case byly $\alpha_L = 0,1$ m a $\alpha_V = 0,001$ m v souladu s výsledky stopovací zkoušky,
- rozpouštění/vysrážení ferrihydritu s konstantní počáteční koncentrací v celé oblasti modelování byla modelováno jako rovnovážný proces, rozpouštění/vysrážení sideritu a FeS jako kinetický proces závislý na saturačním indexu SI;

Výsledky modelování: horní řada 2-D modelu



Výsledky modelování: base case ve 2-D, simulace pro 10 let

Toluen



Siderit



Ferihydrit



FeS

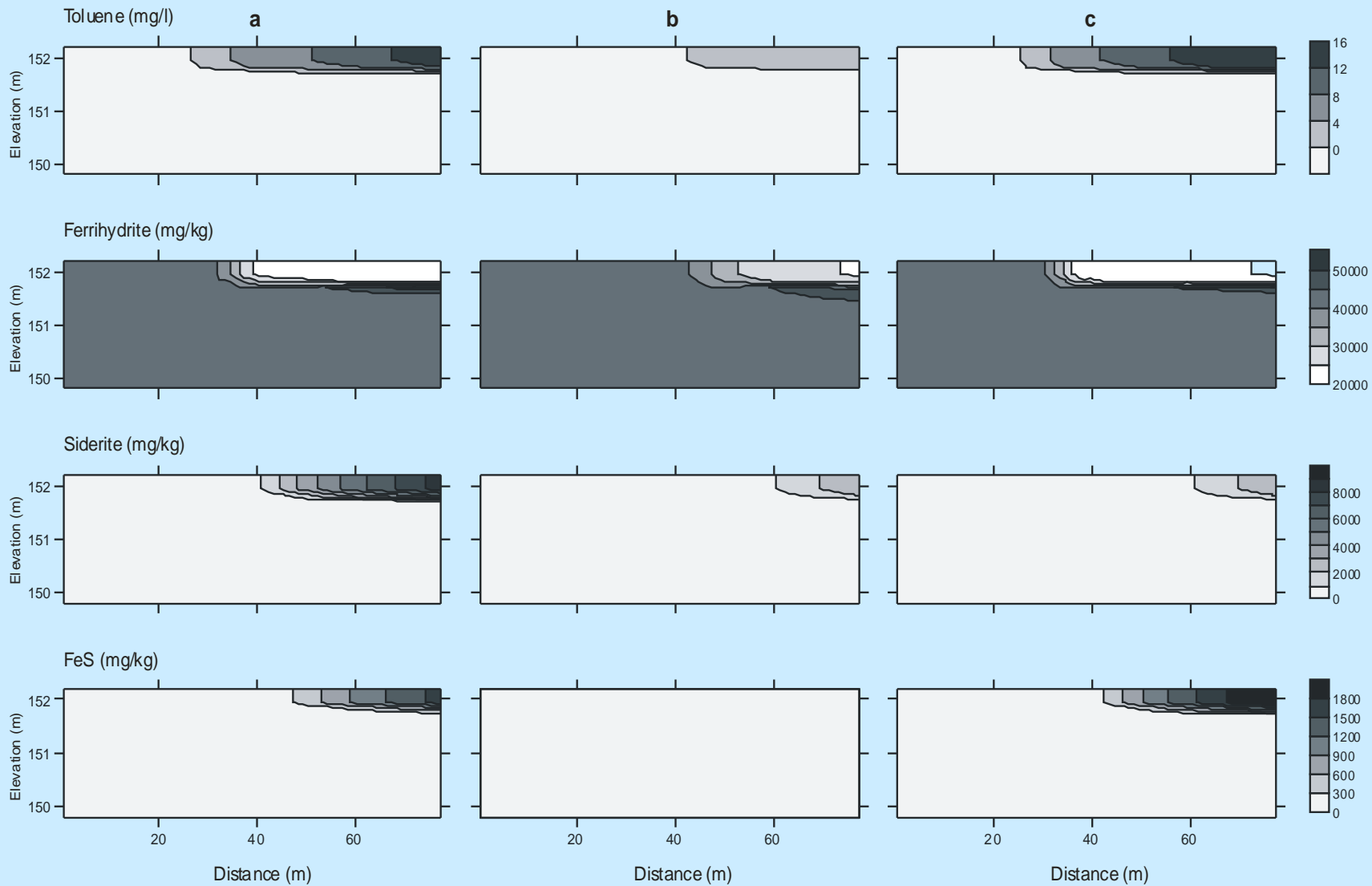


Výsledky modelování: 2-D profily, 10 let

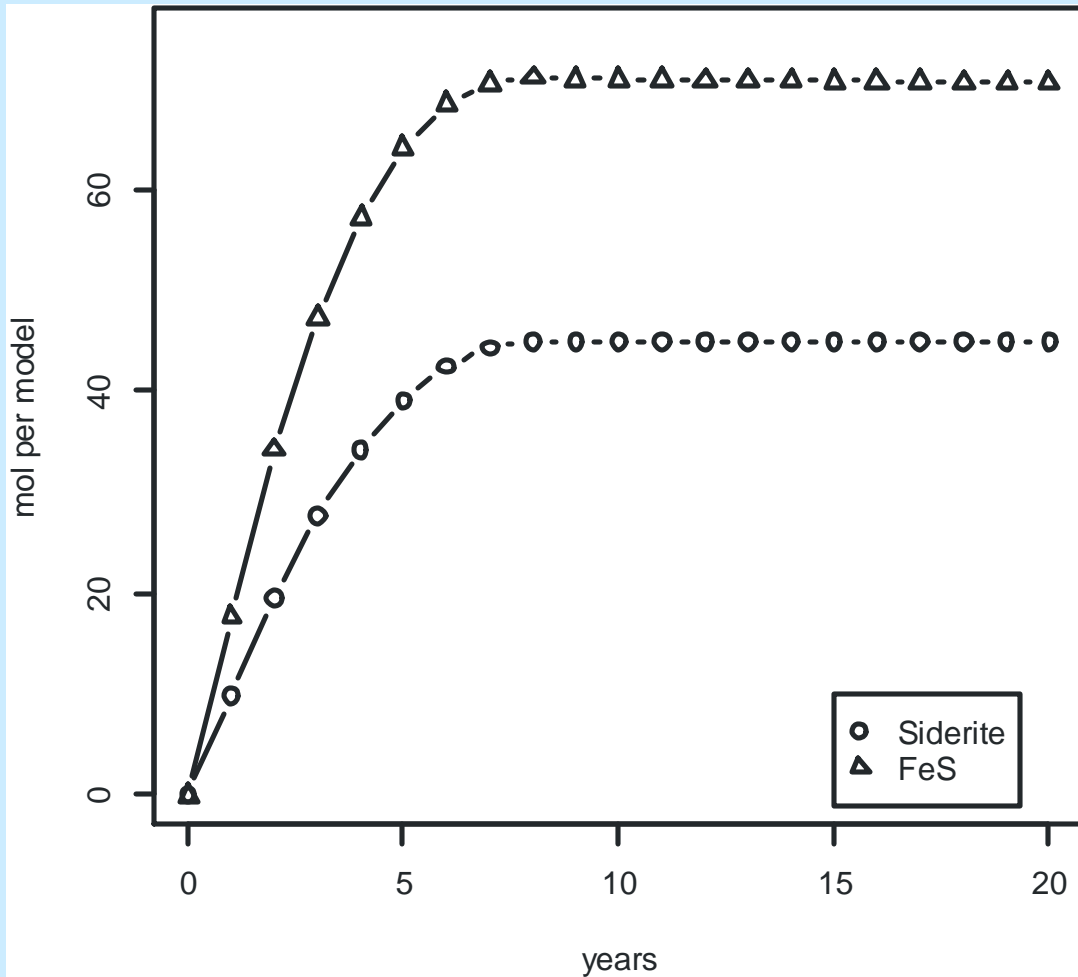
base case

vysoké hodnoty disperzivit

nízké hodnoty disperzivit



Výsledky modelování: rozpouštění a vysrážení sideritu a FeS za období 20 let pro celou oblast modelu



Bilance pro elektrony

Byla vypočtena spotřeba elektronových akceptorů v zóně re-oxidace a výsledky byly vyjádřeny ve formě elektronových miliekvivalentů (meq) pro období 20 let:

Případ	Δ siderit	Δ FeS	$(\Delta e^-)_{\text{celk}}$	$(\Delta e^-)_{\text{tok}}$
Bez Fe(II) minerálů	0	0	0	60220
Base case	45,8	4367,5	4413,3	55806
Rovnov. reakce	138704	91272	229976	0*
Kinetika 1000x rychlejší	34800	47,3	34847,3	25372
Kinetika 1000x pomalejší	0,05	1,4	1,45	60218,5

* do 16 roku, pak už je celý tok dostupný pro oxidaci LNAPL

Závěry

- na lokalitě v Hněvicích je kontaminace ropnými látkami po dobu několika desetiletí; zóna původně kontaminovaná LNAPL je nyní bez kontaminace a jsou v ní minerály Fe(II), které jsou reoxidovány,
- v mraku dochází k překrytu redoxních zón a nelze tedy ani při detailním vzorkování vymezit oddělené zóny spotřeby elektronových akceptorů,
- za použití výpočtů speciace, inverzního geochemického modelování a mineralogických analýz pevné fáze byly identifikovány hlavní procesy, které pak byly zahrnuty v modelu reaktivního transportu,
- k modelování reaktivního transportu ve 2-D byl použit program PHT3D na profilu, který zahrnoval jak zónu reoxidace, tak i zónu současné kontaminace,

Závěry (pokračování)

- v modelu bylo zahrnuto rozpouštění a kinetická degradace toluenu, rovnovážné rozpouštění/vysrážení ferrihydritu a kinetické rozpouštění/vysrážení sideritu a FeS,
- při modelování pro časový úsek 20 let bylo zjištěno vysrážení ferrihydritu na spodním lemu mraku v místech, kde je Fe(II) oxidováno na Fe(III),
- množství vysrážených minerálů (ferrihydrit, siderit, FeS) závisí na hodnotách disperzivity a hlavně na hodnotách kinetických konstant,
- reoxidace Fe(II) minerálů v zóně, ve které dříve byla volná fáze LNAPL, může konzumovat značnou část oxidační kapacity podzemní vody, která pak není dostupná pro degradaci ropných látek;

Děkuji za pozornost.